

А.Т. Шоинбаев

ПЕРЕРАБОТКА РАСТВОРОВ ВОЛЬФРАМАТА НАТРИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ПОСЛЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ПРОДУКТОВ СПЕКАНИЯ ВОЛЬФРАМИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА С КАРБОНАТОМ НАТРИЯ

Приводятся результаты физико-химического анализа вольфрамовых продуктов, полученных после гидролитического осаждения триоксида вольфрама из растворов вольфрамата натрия подкисленными растворами минеральных кислот.

С целью максимального перевода вольфрама из полученных сплавов в раствор определены условия водного выщелачивания и отработан технологический режим процесса.

По результатам исследований рекомендуется следующий режим водного выщелачивания спеков: температура 90–95 °С, продолжительность 2 ч, скорость перемешивания 600–650 об/мин, Т:Ж=1:4. Эти условия позволяют достигнуть извлечения вольфрама в раствор на 99,7–99,8% при концентрации 86–135 г/дм³.

По данным спектрального полуколичественного анализа кек от выщелачивания содержит, %: натрия – 0,4; марганца – интенсивные линии; алюминия ~1; висмута >0,3; кальция >0,3; железа >1; кремния >0,1; меди >0,1; скандия ≥0,001; молибдена <0,001; никеля <0,001. Не обнаружен вольфрам, ванадий, мышьяк.

Гидролитический способ выделения вольфрама из растворов в последние годы привлекает все большее внимание гидрометаллургов. Этот способ в ряде случаев позволяет достаточно полно и селективно отделить основной металл от многих ему сопутствующих. Достаточно эффективен способ гидролитического осаждения вольфрама из различных растворов, при котором возможно решение важных вопросов отделения вольфрама от фосфора, мышьяка и других примесей.

В целях снижения нагрузки на сорбционный передел, сокращения расхода ионообменной смолы и продолжительности процесса был исследован вариант гидролитического осаждения вольфрама из растворов вольфрамата натрия, полученного после щелочного выщелачивания вольфрамовой кислоты.

Известно, что дестабилизирующими факторами, влияющими на процесс выделения вольфрама в виде малорастворимых соединений, являются кислотность растворов, тип минеральной кислоты, температура процесса и присутствие комплексообразующих и затравочных компонентов.

При исследовании осаждения вольфрама из промышленных растворов вольфрамата натрия обнаружены некоторые различия в скорости, полноте осаждения и качестве осадков при подкислении исходных растворов той или иной минеральной кислотой. Названные параметры определяют рентабельность и эффективность этого способа выделения вольфрама из

раствора, поэтому определение причин, обуславливающих различия, очень важно при выборе условий осаждения и описания его механизма.

Сочетание методов рентгеноструктурного анализа, термогравиметрии и ИК-спектроскопии позволило провести исследования, на основании которых сделаны выводы о влиянии природы кислоты и ее количества, а также температуры раствора на состав и структуру соединений в фазе осадка.

Воздействие соотношения вольфрам:кислота на молекулярный состав осадка исследовали, подкисляя раствор кислотой. Солянокислые растворы в отличие от серно- и азотнокислых готовили растворением вольфрамовой кислоты в растворе гидроксида натрия при соотношении $\text{NH}_4^+ : \text{W} = 4:1$, Т:Ж=1:10 – 1:5, $t \leq 60$ °С. Получали устойчивые в течение нескольких дней растворы, которые нейтрализовали соляной кислотой до рН 3,5 и осаждали вольфрам, вводя вновь концентрированную соляную кислоту; осадки промывали водой и просушивали на воздухе.

При осаждении вольфрама использовали раствор вольфрамата натрия, который подкисляли концентрированной азотной кислотой, выдерживая соотношение $\text{HNO}_3:\text{W} = 12:1$. Для выявления влияния температуры раствора на состав и структуру осадка исследовали осадки, полученные из азотнокислых растворов при температуре от 0 до 95 °С. При подкислении серной кислотой раствора вольфрамата аммония варьировали температуру и соотношение вольфрам : кислота.

Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре ДРОН-3 на трубке с кобальтовым излучателем, термогравиметрические исследования – на дериватографе И. Паулик, Л. Паулик, И. Эрдеи. Термическое разложение осадков проведено в интервале температур 20–500 °С в условиях самогенерируемой атмосферы направленным отводом паров из зоны реакции. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20.

При осаждении вольфрама из растворов, подкисленных соляной кислотой, варьировали ее содержание от 4–5 молей на моль вольфрама до 25 молей на моль, процесс вели при температуре 95 °С, первый осадок получен при комнатной температуре. Результаты рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о наличии в составе осадков хлорида аммония (8–10%), количество которого снижается до 1% при увеличении кислотности раствора.

Результаты ТА-исследований показывают, что осадки разлагаются в две стадии при непрерывном испарении воды, в зависимости от условий получения осадков глубина термического эффекта той или иной стадии превалирует [1]. Для первой стадии температуры эндоэффекта 120 °С, вторая стадия характеризуется эндоэффектом при температуре 270 °С (рис. 1). В осадках 1–6 преимущественно присутствует первый эндоэффект, в остальных глубина первого и второго эндоэффектов соизмерима. Кроме того, в осадках, полученных из менее кислых растворов (табл. 2, №1, 3, 4), содержится больше влаги, чем в остальных (табл. 1). Все вышеизложенное позволяет предполагать, что объекты состоят из двух фаз, первая из которых формируется при соотношении $\text{W}:\text{HCl} \leq 1:7$, содержит до 20% влаги, удаляющейся при температуре 120 °С. Для формирования второй фазы

необходимо затратить большее количество кислоты, эти объекты характеризуются низким содержанием влаги, которая удаляется при температуре 250–270 °С. Сравнимая глубина эндоэффектов в образцах с высоким содержанием кислоты свидетельствует об одновременном и равнозначном присутствии обеих фаз в осадке.

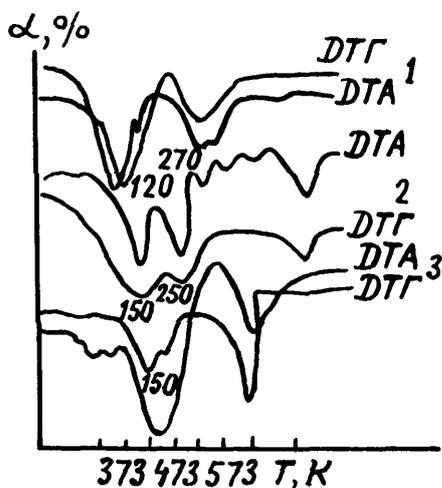


Рис. 1. Термограммы разложения осадков при нагревании в диапазоне температур 20–500 °С. Подкисление вольфрамсодержащих растворов кислотами: 1 – соляной, 2 – азотной, 3 – серной

Таблица 1. Характеристика осадков, полученных при подкислении вольфрамсодержащих растворов соляной кислотой ($C_{\text{WO}_3} = 50$ г/л)

| № п/п | Соотношение HCl:W | T, °C | Степень осаждения η , % | Цвет осадка | Масса воды, % | Фазовый состав |
|-------|-------------------|-------|------------------------------|-------------|---------------|------------------------------------|
| 1 | 5:1 | 29 | 74 | Белый | 20,0 | WO ₃ ·2H ₂ O |
| 2 | 14:1 | 95 | 67 | Желтый | 21,3 | WO ₃ ·H ₂ O |
| 3 | 4:1 | 95 | 54 | Белый | 11,3 | WO ₃ ·2H ₂ O |
| 4 | 7:1 | 95 | 77 | Кремовый | 20,0 | WO ₃ ·2H ₂ O |
| 5 | 12:1 | 95 | 96 | Желтый | 23,0 | WO ₃ ·H ₂ O |
| 6 | 19:1 | 95 | 100 | « | 13,0 | WO ₃ ·H ₂ O |
| 7 | 25:1 | 95 | 100 | « | 12,0 | WO ₃ ·H ₂ O |

Результаты рентгеноструктурного анализа также показывают присутствие двух фаз в объектах – одноводного гидроксида вольфрама с хорошо раскристаллизованными кристаллами и двухводного – с аморфизированной структурой. При соотношении HCl:W=25:1 из раствора выпадают кристаллы одноводного триоксида вольфрама, в остальных случаях смесь одно- и двухводного гидроксида вольфрама.

ИК-спектры исследованных осадков подразделяются на две группы – от образцов 1, 3, 4 и 2, 5, 6, 7 табл. 1; первая группа спектров характеризуется широкой полосой поглощения с нечеткими максимумами в интервале 700–

1000 см^{-1} , вторая имеет дискретные полосы поглощения с максимумами при 760 и 960 см^{-1} . По данным [2], спектры 1, 3, 4 коррелируются со спектром белой вольфрамовой кислоты $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а спектры 2, 5, 6, 7 ближе к спектру желтой вольфрамовой кислоты $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Однако в последних, вероятно, имеется примесь белой вольфрамовой кислоты (рис. 2).

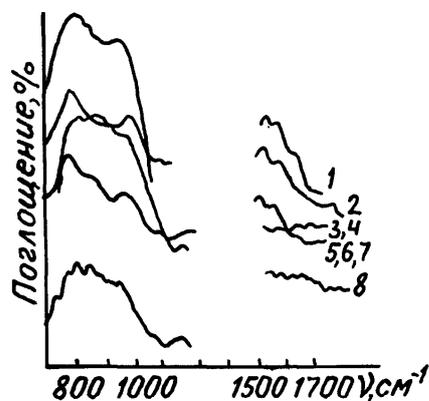


Рис. 2. ИК-спектры осадков, полученных при подкислении вольфрамсодержащего раствора соляной кислотой.

$T, ^\circ\text{C}$: 1 – 20; 2-7 – 95. Соотношение HCl (моль): W (моль): 1 – 5:1; 2 – 14:1; 3 – 4:1; 4 – 7:1; 5 – 12:1; 6 – 19:1; 7 – 15:1; 8 – отожженных при 500°C

Отжиг всех осадков при температуре 500°C приводит к переходу гидроксида в безводный триоксид вольфрама, по результатам рентгеноструктурного анализа остается незначительное количество молекул $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

При исследовании осадков, полученных из азотнокислых сред, пытались проследить за изменением фазового состава при варьировании температуры растворов от 0 до 95°C . Было отмечено, что по мере повышения температуры растворов объем осадков уменьшается, например осадок, полученный из раствора при температуре 15°C , в 3,5 раза объемнее осажденного при температуре 95°C (табл. 2).

Для определения фазового состава и структуры соединений, выделяющихся из растворов, целесообразно исследовать непромытые образцы, так как при контакте осадка с водой снижается кислотность в его фазе, что влияет на состав и структуру. При нагревании осадков в диапазоне температур $100\text{--}300^\circ\text{C}$ происходит термическое разложение двух структурных групп, первой – при температуре $100\text{--}150^\circ\text{C}$ и второй – при температуре $200\text{--}250^\circ\text{C}$ (см. рис. 1). При низких температурах превалирует эндоэффект при $120\text{--}150^\circ\text{C}$, с повышением температуры глубина его уменьшается, тогда как эндоэффект при температуре 250°C становится более заметным, а впоследствии сравнимым с первым.

Результаты рентгеноструктурного анализа показали присутствие незначительного количества (1,5–2,9%) нитрата аммония в объектах. При температурах от 0 до 55°C в осадках присутствуют две фазы – одно- и

двуводный триоксид вольфрама. Повышение температуры до 55 °С приводит к росту количества одноводного триоксида за счет снижения двуводного, при температуре 95 °С молекулы $WO_3 \cdot H_2O$ доминируют.

Таблица 2. Влияние температуры вольфрамсодержащих растворов, подкисленных азотной кислотой, на состав и структуру осадков (соотношение $HNO_3:W=12:1$)

| № п/п | T, °С | η, % | Цвет осадка | Масса воды, % | Фазовый состав |
|-------|-------|------|-------------|---------------|--|
| 1 | 0 | 99,2 | Белый | 30,0 | Смесь ПВ*, $WO_3 \cdot H_2O$, $WO_3 \cdot 2H_2O$ |
| 2 | 15 | 98,5 | » | 20,8 | ПВ, $WO_3 \cdot H_2O$, $WO_3 \cdot 2H_2O$ |
| 3 | 25 | 91,1 | » | 20,0 | ПВ, $WO_3 \cdot H_2O$, $WO_3 \cdot 2H_2O$ |
| 4 | 35 | 91,0 | Кремевый | 13,0 | ПВ, $WO_3 \cdot H_2O$, $WO_3 \cdot 2H_2O$ |
| 5 | 45 | 89,7 | » | 12,8 | ПВ, $WO_3 \cdot H_2O$, $WO_3 \cdot 2H_2O$ |
| 6 | 55 | 88,8 | Желтый | 15,5 | $WO_3 \cdot H_2O$ |
| 7 | 65 | 87,7 | » | 14,0 | $WO_3 \cdot H_2O$ |
| 8 | 75 | 92,2 | Ярко-желтый | 10,0 | $WO_3 \cdot H_2O$ |
| 9 | 85 | 96,3 | » | 11,2 | $WO_3 \cdot H_2O$ |
| 10 | 95 | 98,0 | » | 14,7 | $WO_3 \cdot H_2O$ |

*ПВ – поливольфрамат.

Результаты ИК-спектроскопического исследования предполагают иной фазовый состав – до температуры 40–50 °С из растворов выпадает осадок, являющийся смесью одно- и двуводного триоксида, а также поливольфраматов. Об этом свидетельствуют ИК-спектры соответствующих осадков (рис. 3). В ИК-спектрах осадков, полученных из растворов с температурой от 0 до 45 °С, присутствуют полосы поглощения с максимумами при 940–960 и 1010 cm^{-1} , которые авторы [3] отмечают в спектрах поливольфраматов. Спектры осадков, полученных из растворов при температурах выше 55 °С, коррелируются со спектром одноводного триоксида вольфрама [2]. ИК-спектры отожженных осадков содержат полосы поглощения в области 700–1000 cm^{-1} , характерные для вольфрамовой кислоты и триоксида вольфрама.

Осаждение вольфрама из растворов, подкисленных серной кислотой, приводит к получению аморфных сметанообразных продуктов ярких цветов.

Увеличение соотношения $W:H_2SO_4$ от 1:4 до 1:25 сопровождается повышением степени осаждения и обеспечивает получение монофазы – $WO_3 \cdot H_2O$. Увеличение содержания кислоты в растворе более эффективно влияет на формирование однородного осадка – триоксида вольфрама, чем повышение температуры (табл. 3). Так, в осадке 6 даже при температуре 95 °С присутствуют и триоксид вольфрама, и поливольфрамат.

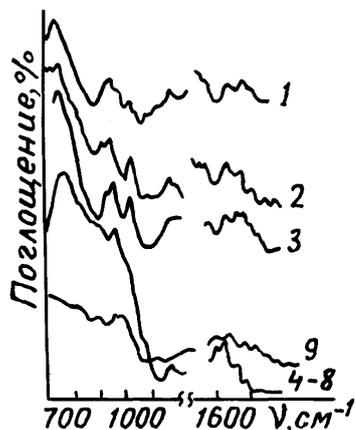


Рис. 3. ИК-спектры осадков, полученных при подкислении вольфрамсодержащего раствора азотной кислотой (соотношение $\text{HNO}_3:\text{W}=12:1$).

$T, ^\circ\text{C}$ раствора: 1 – 0; 2 – 25; 3 – 45; 4-8 – 55, 65, 75, 85, 95; 9 – отожженных при 500°C

Таблица 3 – Влияние температуры и соотношения вольфрам:кислота в вольфрамсодержащих растворах при подкислении их серной кислотой на состав и структуру осадков ($C_{\text{W}} = 50$ г/л)

| № п/п | $\text{W}:\text{H}_2\text{SO}_4$, моль | $T, ^\circ\text{C}$ | Масса воды, % | Степень осаднения, $\eta, \%$ | Цвет осадка | Фазовый состав |
|-------|---|---------------------|---------------|-------------------------------|-------------|--|
| 1 | 1:5 | 95 | 15,4 | 58 | Ярко-желтый | $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| 2 | 1:5 | 50 | 34,0 | 48 | Кремовый | ПВ, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| 3 | 1:5 | 10 | 22,0 | 77 | Белый | ПВ |
| 4 | 1:25 | 95 | 20,0 | 90 | Желтый | $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| 5 | 1:10 | 95 | 22,0 | 71 | « | $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| 6 | 1:4 | 95 | 20,0 | 55 | Кремовый | ПВ, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |

Количество влаги в осадках порядка 20–30%, причем определить это можно только при нагреве в условиях направленного отвода паров, так как в естественных условиях обжига на воздухе испаряющаяся влага вновь поглощается осадком. Это обстоятельство так же, как и эндоэффект при 350°C , который обусловлен кипением серной кислоты [4], подтверждает факт ее присутствия в осадках.

ИК-спектры образца 1 (рис. 4) коррелируются со спектром гидратированного триоксида вольфрама, спектры осадков 2 и 3, вероятно, ближе к спектру поливольфраматов [3]. В спектрах осадков из азотнокислых растворов при температурах от 0 до 45°C присутствует высокочастотный компонент с максимумом выше 1000 см^{-1} , в соответствующих спектрах осадков из сернокислых растворов – максимум полосы поглощения – при 980 см^{-1} , общий вид спектра также различен (рис. 4). По интерпретации авторов

[3] можно сделать вывод о том, что осаждение из азотнокислых растворов способствует формированию более полимеризованных соединений, чем из сернокислых.

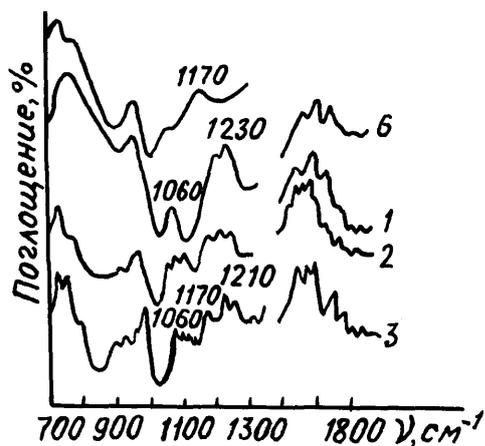


Рис. 4. ИК-спектры осадков, полученных при подкислении вольфрамсодержащего раствора серной кислотой. Соотношение $W:H_2SO_4$: 6 – 1:4; спектры совпадают (1) – 1:5; 1:10. Т, °С раствора: 1, 6 – 95; 2 – 50; 3 – 10

Сульфат-ион в осадках присутствует в составе кислоты (максимумы полос поглощения валентных колебаний S=O-связи 1060 и 1170 cm^{-1}), а также в составе соли (максимумы при $1150-1170$ cm^{-1}). В осадках 1 и 2 (см. табл. 3) можно констатировать наличие молекул серной кислоты, в осадке 3 – смесь кислоты и сульфатной или бисульфатной соли. В осадке 6, полученном из раствора при соотношении вольфрам:кислота=1:4 полосы поглощения, соответствующие колебаниям S=O-связи в свободной кислоте, отсутствуют, можно только отметить полосу поглощения с максимумом при 1170 cm^{-1} , относящуюся к колебаниям S=O-связи в ионах SO_4^{--} в сульфатной соли.

Серная кислота и ее кислая соль отличаются способностью поглощать пары воды, видимо, поэтому осадки, полученные из сернокислых растворов, содержат много влаги.

Таким образом, на промышленных растворах исследован процесс гидротермального осаждения вольфрама. Показано, что применение азотной кислоты для подкисления вольфрамсодержащих растворов позволяет достичь высокой степени осаждения вольфрама при температуре $75-95^{\circ}C$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юхневич Г.В. Состав продуктов термического разложения некоторых аква- и полисоединений // Журнал неорганической химии. 1960. №9. С. 123-134.
2. Харитонов Ю.Я., Буслаев Ю.А., Кузнецова А.А. и др. Инфракрасные спектры поглощения некоторых соединений вольфрама // Неорганические материалы. 1966. Т.2, №2. С. 321-324.
3. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М., 1973. 207 с.
4. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М., 1972, 404 с.
5. Деркач Л.В., Полищук С.Я., Клоссе Г.А. и др. Изучение ванадо-вольфрамовых гетерополикислот теллура IV // Журнал неорганической химии. 1984. Т.29, №6. С. 1473-1475.

РГП «Центр наук о Земле, металлургии
и обогащения» КН МОН РК

Резюме

Вольфрам жкне оныг Һосылыстарына деген клемдик сцранысты есепке алсаг, сонымен Һатар ҺазаҺстандасы вольфрам □ндірісініг отандыг шикізат базасыныг даму Һажетілігін есепке алатын болсаг, цсынылып отырсан жцмыс белсенді жкне республикамызда вольфрам гидрометаллургияныныг дамуына магызы зор. Сондай-аг, Һцрамында вольфрамы бар ерїтінділерді □гдеу технологиясын жкне теориялыг негїзін Һурпса гидрометаллургиялыг кдіс арҺылы смоланыг ионалмасуса кететін шызынды азайтуса жкне лрдїстіг одан крі жльргїзілуїн ҺысҺартуса басытталсан.