

## **Комплексная переработка отвальных шламов**

### **вольфрамового производства**

В.Б.Чернышов, О.П.Побединская

УрФУ, г. Екатеринбург

К ценным техногенным отходам относятся отвальные вольфрамсодержащие шламы, которые образуются в процессе переработки вольфрамитовых концентратов для получения триоксида вольфрама ( $WO_3$ ) на Кировградском заводе твердых сплавов (КЗТС). Вольфрамитовые шламы следует рассматривать как ценное полиметаллическое сырьё, содержащее, наряду с вольфрамом, ниобий, тантал и скандий, а также железо, марганец, олово, висмут.

При переработке вольфрамитовых концентратов в шихту сплавления с содой добавляют кремнийсодержащие материалы (песок или отработанную футеровку) для связывания кальция в малорастворимый двухкальциевый силикат и предотвращения потерь вольфрама в составе вторичного шеелита.

В технологической схеме комплексной переработки отвальных вольфрамсодержащих шламов, разработанной в УрФУ предусмотрено проведение кислотной обработки при условиях, когда кремний остается в жидкой фазе, из которой его можно относительно легко выделить.

При кислотной обработке двухкальциевый силикат взаимодействует с соляной кислотой с переводом кремния в раствор в виде кремниевой кислоты, которая в зависимости от условий может оказывать вредное влияние на технологию.

Решающее значение в процессе кислотной обработки играет фильтруемость пульпы. Наибольшая скорость фильтрации наблюдается при концентрации соляной кислоты 10 – 15%.

При использовании 10%-ной HCl хорошо идет обескремнивание, но недостаточно полно и медленно - выщелачивание (перевод в раствор железа, марганца и других кислоторастворимых элементов).

При концентрации HCl 20% происходит пептизация  $\text{SiO}_2$  (образование золя кремнекислоты) и затем быстрая коагуляция кремнегеля, при этом скорость фильтрации резко уменьшается, а при большей концентрации кремнекислоты получается практически нефилтруемая пульпа в виде студня. Если же использовать 15%-ную HCl, ограничить продолжительность процесса 5 – 7 минутами и проводить процесс при охлаждении (термостатировании), то в раствор переходят достаточно полно и кремнезем и железо с марганцем.

Предложенная технология комплексной переработки отвальных шламов, полученных после извлечения вольфрама из вольфрамитовых концентратов, включает двухстадийное солянокислотное выщелачивание.

Сущность способа заключается в том, что кислотное выщелачивание на первой стадии проводят при условиях, когда кремниевая кислота переходит в раствор в виде золя (коллоидного раствора) и сравнительно легко отфильтровывается вместе с раствором, основная масса оксидов железа и марганца также растворяется. При этом наблюдается хорошая фильтруемость пульпы, значительное сокращение массы твердого остатка (по сравнению с переводом кремниевой кислоты в осадок) и соответствующее повышение содержания вольфрама, ниобия и тантала. Потери вольфрама с растворами кислотной обработки сравнительно не велики (5–10%), поэтому можно отказаться от предварительного автоклавно-содового доизвлечения вольфрама из шламов.

Кремниевую кислоту из раствора после ее последующей коагуляции можно отделить фильтрацией, и после сушки и промывки от хлоридов Fe и Mn получить в виде чистого диоксида кремния. Расход кислоты на первой стадии выщелачивания ниже стехиометрически необходимого количества, поэтому

оставшиеся железо и марганец довыщелачивают на второй стадии, где концентрация кислоты не ограничена.

Одним из методов утилизации растворов, получаемых в результате переработки вольфрамитовых шламов, может служить их ступенчатая нейтрализация известью (известковым «молоком») с выделением на первой стадии кремнегипсового осадка, а затем железомарганцевого концентрата, поскольку в раствор при обескремнивании переходит часть железа и марганца.

Твердый остаток второй стадии выщелачивания, после извлечения из него вольфрама известными методами, представляет собой черновой танталониобиевый концентрат, содержащий также скандий, гафний, цезий, иттербий и другие редкие металлы.

Первые порции осадков нейтрализации можно направить на предприятия строительных материалов, танталониобиевый концентрат на извлечение редких металлов. Смесь оксидов железа и марганца может быть использована для выплавки ферромарганца или использована как сырьё для получения диоксида марганца.

Другим источником получения вольфрама являются шеелитовые концентраты, содержащие 45 –65 % триоксида вольфрама.

Вольфрам из шеелитовых концентратов извлекают автоклавным содовым выщелачиванием. Достоинством этого способа является применимость его как для переработки высокосортных концентратов, так и промпродуктов и хвостов обогащения.

Несмотря на довольно высокое извлечение вольфрама из шеелита при автоклавно-содовом выщелачивании (98-99%), часть его остается в твердом остатке (шламе). Эти шламы в настоящее время являются отвальными и складировются на шламовых полях. Содержание триоксида вольфрама в них колеблется в широких пределах, например, шламы Нальчикского гидрометаллургического завода содержат 0,9-1,2%  $WO_3$ , а шламы Узбекского комбината тугоплавких и жаропрочных металлов – 1-3%  $WO_3$ , это в десятки раз

больше, чем содержание триоксида вольфрама в вольфрамовых рудах, поступающих на обогащение. Кроме того, имеются данные, что в шламах присутствуют в значительных количествах другие ценные компоненты.

Известные в настоящее время способы переработки таких шламов сводятся, в основном, только к доизвлечению вольфрама.

Наиболее простым способом достижения этой цели является повторное автоклавное выщелачивание. Поскольку вольфрам в шламе находится в виде недовыщелоченных зерен шеелита, покрытого оболочкой вторичного карбоната кальция, необходимо для выщелачивания применять растворы с 10-13 кратным избытком соды при продолжительности в два раза большей, чем при выщелачивании исходного концентрата. Однако даже при таких условиях извлечение вольфрама из шлама не превышает 90%. Кроме того, получаются низкоконцентрированные растворы вольфрамата натрия, что усложняет их дальнейшую переработку.

Так как содержание вольфрама в шламах сравнительно низкое (0,5-3%), перед выщелачиванием целесообразно их обогащение.

В одной из работ предложено проводить обогащение шламов по вольфраму гравитационными методами, включая классификацию в гидроциклонах, концентрацию на шлюзах и концентрационных столах, при этом материал крупностью менее 20 мкм теряется безвозвратно.

Гравитационно-флотационные схемы переработки шламов включают выделение вольфрамового продукта в центробежных концентраторах, доводку его на концентрационных столах и флотационное выделение молибденового продукта из гравитационного концентрата и слива центробежных концентраторов.

Основной задачей обогащения шламов автоклавно-содового выщелачивания шеелитовых концентратов является разделение вольфрамсодержащих минералов и вторичного карбоната кальция, составляющего до 90% от массы шлама.

Для карбонатных материалов целесообразно использовать методы химического обогащения, поскольку карбонаты сравнительно легко разлагаются кислотами, например серной или сернистой, а также щавелевой.

Известен также ряд термохимических методов и методов прямой возгонки триоксида вольфрама в плазменных печах.

Наибольший интерес представляет технология переработки отвальных вольфрамсодержащих шеелитовых шламов, предусматривающая, наряду с извлечением вольфрама, получение в качестве побочной продукции нитрата кальция – ценного удобрения.

Изучен процесс азотнокислотной обработки отвальных шеелитовых шламов. Поскольку обработка карбонатсодержащих материалов растворами кислот связана с большим выделением углекислого газа, что создает определенные сложности, предложено аппаратное оформление этого процесса. Кислотную декарбонизацию шлама целесообразно совместить с процессом фильтрации пульпы после автоклавно-содового выщелачивания на вакуумных фильтрах или фильтр-прессах.

Дорогую азотную кислоту можно заменить более дешевой – соляной кислотой. В этом случае растворы после кислотной обработки шламов можно регенерировать с получением строительного материала – алебастра.

Кроме того, в остатках кислотного выщелачивания после доизвлечения вольфрама содержатся другие ценные компоненты, которые можно извлечь.

УДК 669.85/86

### **Вольфрам – производство и потребление**

С.С. Бельский, О.Е. Бельская

ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный технический университет»,  
г.Иркутск

Вольфрам – малораспространенный элемент, среднее его содержание в земной коре  $10^{-4}$  % (по массе). Из пятнадцати известных его минералов промышленное значение имеют лишь минералы группы вольфрамита