

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОЕКЦИИ ИЗОБАРНО-ПОЛИТЕРМИЧЕСКОЙ ДИАГРАММЫ РАСТВОРИМОСТИ $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$ (Na_2MOO_4) – H_2O ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ РЕГЕНЕРАЦИИ СОДЫ ИЗ АВТОКЛАВНЫХ РАСТВОРОВ

Кяров А.А., Мукожева Р.А.*, Хочуев И.Ю., Машуков Н.И., Борукаев Т.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

***karashaeva@mail.ru**

Показано, что внедрение данного способа регенерации соды в производство позволит значительно интенсифицировать процесс автоклавно-содового выщелачивания вольфрамовых продуктов, особенно бедных и трудно выщелачиваемых концентратов, путем увеличения содового эквивалента.

Ключевые слова: изобарно-изотермическая диаграмма растворимости, дробная кристаллизация, мольное отношение, упаривание, равновесие, регенерация соды, вольфраматы (молибдаты).

THE USE OF ISOBARIC-POLYTHERMAL SOLUBILITY DIAGRAM PROJECTION OF $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$ (Na_2MOO_4) – H_2O SYSTEM FOR DEVELOPMENT OF SODA REGENERATION TECHNOLOGY FROM AUTOCLAVE SOLUTIONS

Kyarov A.A., Mukozheva R.A., Khochuev I.Y., Mashukov N.I., Borukaev T.A.

Kabardino-Balkarian State University

It is shown that the introduction of this method of soda regeneration in production will significantly intensify the process of autoclave soda leaching of tungsten products, especially of poor and difficult to leach concentrates, by increasing the soda equivalent.

Keywords: isobaric-isothermal solubility diagram, fractional crystallization, mole ratio, evaporation, equilibrium, soda regeneration, tungstate (molybdate).

Известно, что наиболее прогрессивными и эффективными способами переработки вольфрамомолибденовых концентратов являются гидрометаллургические процессы. Для вскрытия этих концентратов применяется высокоэффективный процесс автоклавно-содового выщелачивания, обеспечивающий высокое извлечение в раствор вольфрама из концентратов любого состава. Существенным недостатком данного процесса является высокий расход соды, в 2,5–4 раза превышающий теоретически необходимое количество. Интенсификация процесса автоклавно-содового выщелачивания вольфрамомолибденового сырья невозможна без регенерации избыточной соды из автоклавных щелоков [1–3].

Был предложен целый ряд способов решения данной проблемы [4–8]. Следует отметить, что в этих работах установлена только качественная характеристика процесса, не установлена определенная количественная выражаемая закономерная связь между основными параметрами (температурной, составом раствора и другими факторами), определяющими процесс регенерации соды. Это можно объяснить тем, что авторы этих работ в своих исследованиях не опирались на знания о фазовых равновесиях в водно-солевых системах, составляющих основу автоклавных растворов.

Первая работа, которая может являться прочной научной основой технологии регенерации соды из автоклавных щелоков методом дробной кристаллизации, выполнена Пиллотоном Р.Л. и Кроули Г.Е. [9]. Результаты этих работ позволили Р.Л. Пиллотону предложить и запатентовать [10] способ регенерации соды из растворов, содержащих хорошо растворимые соли вольфрама, молибдена, хрома, ванадия и других металлов VB- и VIB-подгрупп периодической системы химических элементов.

Авторы работы [11] интересовались изучением растворимости лишь в низкотемпературной области (от -8 до 20 °С). Это не позволило им установить необходимую для практики строго количественную зависимость степени регенерации соды от различных факторов.

Все известные способы регенерации соды методом дробной кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ становятся малоэффективными при уменьшении в автоклавных растворах концентрации соды (до 50 – 60 г/л и ниже) и мольного соотношения $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{WO}_4 < 1$.

Решение данного вопроса связано в первую очередь с необходимостью глубокого познания фазовых равновесий в соответствующих довольно сложных водно-солевых системах, отвечающих по составу производственным автоклавным растворам.

В связи с этим нами были поставлены следующие задачи:

– как можно полнее изучить в интервале температур от -8 до 100 °С диаграммы состояния системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 (\text{Na}_2\text{MoO}_4) - \text{H}_2\text{O}$;

– проанализировать на основании литературных и экспериментальных данных, полученных при изучении указанных систем, существующих способов регенерации соды и выявление скрытых и до сих пор нереализованных возможностей увеличения степени извлечения соды из автоклавных растворов методом дробной кристаллизации;

– разработать на основе экспериментальных данных новые, более эффективные способы регенерации соды.

В научную основу технологии регенерации соды указанным методом легли результаты исследования фазовых равновесий в указанных системах [12–16] в широком интервале температур.

Геометрический анализ проекции изобарно-политермической диаграммы растворимости в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 (\text{Na}_2\text{MoO}_4) - \text{H}_2\text{O}$ показывает, что возможны различные пути регенерации соды дробной кристаллизацией.

Не останавливаясь на анализе известных способов регенерации избыточной соды [2–10], остановимся на основных недостатках этих путей селективного извлечения соды из автоклавных щелоков:

1) недостаточно высокая и сильно колеблющаяся степень извлечения соды, малая эффективность для растворов, в которых в настоящее время получают мольное отношение $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{WO}_4 \leq 1$ и малое содержание (до 60 г/л) соды;

2) необходимость создания низкой температуры (до -8 °С) и связанный с этим большой расход энергии. Строго изотермические низкотемпературные условия регенерации соды вызывают технические затруднения в проведении таких операций, как фильтрация и отмывка твердых фаз (смеси льда и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) от конечного маточного раствора;

3) многостадийность, многократная повторяемость одних и тех же операций, что значительно усложняет и делает более трудоемкой технологию регенерации соды.

С целью изыскания новых, более эффективных способов регенерации соды, не обладающих указанными недостатками, мы изучили фазовые равновесия в вышеуказанных водно-солевых системах в широком интервале температур (от -8 до 100 °С). В результате этих исследований были установлены новые специфические особенности изменения растворимости с изменением температуры в тройных системах, которые могут быть успешно использованы для извлечения соды из растворов.

Наибольший интерес представляют три новых способа, которые иллюстрируются на *рис. 1*. Первый способ: предварительное упаривание исходного раствора до (P_3P_2) эвтонической кривой и последующая однократная кристаллизация соды из упаренного раствора при $5,6$ – 6 °С. Особенностью фазового процесса на этом участке P_3P_2 эвтонической кривой является то, что при охлаждении насыщенного эвтонического раствора кристаллизуется только сода (от P_2 до $P_1 - \beta\text{-Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, а от P_1 до $P_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), вольфрамат натрия полностью остается в насыщенном растворе. При нагревании этой системы происходит обратный процесс, т.е. вольфрамат натрия кристаллизуется, а карбонат натрия остается в растворе и не кристаллизуется вплоть до эвтонической точки P_2 , в котором достигается насыщение раствора этим компонентом. При указанных условиях степень извлечения соды зависит только от мольного отношения $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{WO}_4$ в исходном растворе.

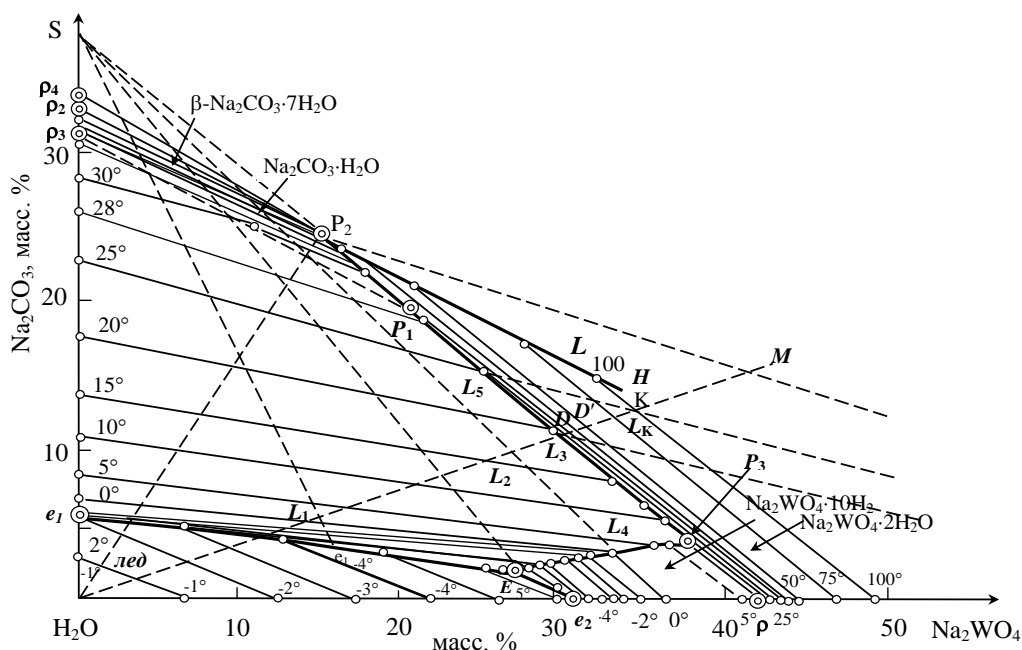


Рисунок. Проекция изобарно-политермической диаграммы растворимости в системе вольфрамат натрия – карбонат натрия – вода (температура – в °С)

Как показывает таблица, чем меньше молярное отношение, тем ниже степень извлечения соды, что позволяет использовать этот способ для автоклавных растворов, где молярное отношение $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{WO}_4 \geq 2,5$. Преимущества предложенного способа в сравнении с известными:

- кристаллизация соды происходит при относительно более высокой температуре (на 14 °С выше), что является значительно более благоприятным условием для технического осуществления всего процесса регенерации соды, особенно охлаждения, отделения осадка от маточного раствора и его промывки и т.д.;

- значительно меньше расход энергии, т.к. отпадает необходимость охлаждения большого объема растворов до низкой температуры, близкой к –8 °С. При этом способе охлаждению до 5,6 °С подвергается значительно меньшее количество и объем растворов, чем при всех других способах.

Таблица

Зависимость максимального извлечения соды от молярного отношения $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{WO}_4$ исходных растворов (предварительное упаривание)

Исходный раствор		Состав раствора после упаривания при 100 °С, масс. %		Состав конечного маточного раствора при 5,6 °С, масс. %		Максимальное извлечение, %				
Молярное отношение $\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{Na}_2\text{WO}_4}$	Состав, масс. %					воды		Na_2CO_3	всего	В том числе
		Na_2CO_3	Na_2WO_4	Na_2CO_3	Na_2WO_4	При упаривании раствора	В составе $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$			
5	12,87 7,13	24,919	13,805	3,92	37,72	94,24	86,21	60,44	25,77	
4	11,81 8,19	23,099	15,966	3,92	37,72	92,79	84,16	60,88	23,28	
3	10,39 9,61	20,440	18,906	3,92	37,72	90,39	81,41	61,46	19,96	
2	8,38 11,62	16,700	23,160	3,92	37,72	85,59	77,53	62,29	15,24	
1	5,30 14,70	10,786	29,900	3,92	37,72	71,19	71,19	63,58	8,02	
0,5	3,06 16,94	6,486	34,800	3,92	37,72	42,47	67,24	64,48	2,76	

Примечание: во всех исходных растворах содержится одинаковое количество суммы солей (20 масс. %) и воды (80 масс. %)

Второй способ: исходный раствор упаривается при 100-106 °С до его насыщения одним из двух

основных компонентов (Na_2CO_3 и Na_2WO_4) и затем охлаждается до тех пор, пока фигуративная точка охлаждаемого раствора не дойдет до участка P_3P_2 эвтонической кривой. При этом кристаллизуется только $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а карбонат натрия, наоборот, растворяется, практически полностью сосредотачиваясь в растворе. По достижении полного равновесия осадок $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отделяется от маточного раствора при той же температуре, при которой достигнуто равновесие в системе, а затем маточный раствор охлаждается дальше до 5,6–6 °С. При этом кристаллизуется только карбонат натрия в виде кристаллогидратов: $\beta\text{-Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на участке P_2P_1 и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ на участке P_1P_3 эвтонической кривой.

Например, при упаривании раствора L_1 (рисунок) при температуре около 100 °С состав этого раствора меняется по прямой линии ОК от точки L_1 до точки К, где становится насыщенным вольфраматом натрия. При охлаждении этого раствора (L_k) его состав изменится по прямой линии KL_5 , которая является продолжением прямой, соединяющей фигуративные точки твердой фазы $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и насыщенного (упаренного) раствора L_k , до пересечения с эвтонической кривой в точке L_5 (при температуре около 25 °С). Если же при этой температуре (≈ 25 °С) отделить маточный раствор от осадка и охладить до 5,6–6 °С, то из него будет кристаллизоваться только $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. В полученном конечном растворе будет содержаться около 3,92 масс. % Na_2CO_3 и 37,72 масс. % Na_2WO_4 .

Этим способом достигается более высокая степень извлечения соды из растворов, где $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{WO}_4 < 2,5$, поэтому при регенерации соды из автоклавных растворов, где $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{WO}_4 \approx 1$, этим способом достигается больше эффекта, чем при всех других известных способах. Он обладает теми же преимуществами, что и первый способ, однако, недостатком этого способа является двухступенчатое охлаждение упаренного раствора, что несколько усложняет технологию регенерации соды.

Третий способ: полное селективное извлечение соды и вольфрамата натрия путем глубокого упаривания исходного раствора до насыщения карбонатом натрия и последующего двухступенчатого охлаждения системы (упаренного раствора с равновесным осадком) до 5,6 °С на второй ступени.

Этот способ основан на использовании вышеуказанной специфической особенности характера изменения растворимости в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, а именно того, что при медленном равновесном охлаждении насыщенного раствора в присутствии обеих равновесных твердых фаз от 100–106 до 36 °С на участке HP_2 эвтонической кривой (рисунок) происходит инконгруэнтный процесс растворения твердой фазы $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и кристаллизация $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а от 36 до 5,6 °С на участке P_2P_3 эвтонической кривой, наоборот, вольфрамат натрия полностью остается в растворе и кристаллизуется из него только карбонат натрия (в виде $\beta\text{-Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ от 36 до 28,5 °С и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ от 28,5 до 5,6 °С).

Предлагаемый нами новый способ регенерации соды дробной кристаллизацией отличается от всех других известных способов тем, что при нем достигается стабильно постоянное, самое высокое извлечение соды из исходных растворов вплоть до полного разделения растворов. При этом степень извлечения соды (при однократной кристаллизации – до 93,9 %, при двукратной – 99,6 %) делается не зависимой от концентрации и количественного соотношения солей в исходных растворах. Это является важным фактором, обеспечивающим стабильность технологического режима процесса регенерации соды из растворов, что делает способ значительно более универсальным.

Данный способ позволяет варьировать содовый эквивалент в процессе автоклавно-содового выщелачивания до любой желаемой величины и тем самым интенсифицировать его, переходить от двухстадийного к одностадийному варианту выщелачивания вольфрама из вольфрамсодержащего сырья, так как, чем больше соды в автоклавных растворах, тем легче и полнее извлекается она из них.

Предложенный способ позволяет проводить одновременно с извлечением соды и очистку автоклавных растворов от примесей других солей, мешающих дальнейшей гидрометаллургической переработке. При этом способе очень резко сокращается количество промышленных сточных вод и выбрасываемых с ними минеральных солей, уменьшается расход воды в 5–10 раз, практически полностью исключается использование минеральных кислот на нейтрализацию соды в автоклавных растворах.

Выявленные особенности изменения растворимости карбоната натрия в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4(\text{Na}_2\text{MoO}_4) - \text{H}_2\text{O}$ и геометрический анализ построенной проекции изобарно-политермической диаграммы стали прочной научной основой разработанного способа регенерации соды из автоклавных щелоков.

Библиография

1. Масленицкий И.Н., Доливо-Добровольский В.В., Доброхотов Г.И. Автоклавные процессы в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1969. С. 87–95.
2. Малахов Д.А. Автоклавное выщелачивание вольфрамитовых продуктов // Сборник материалов по применению автоклавных процессов в металлургии цветных и драгоценных металлов. М.: ЦИИИЦМ, 1960. С. 72–80.

3. Малахов Д.А., Тараканов Б.Н. Регенерация соды из растворов автоклавного выщелачивания вольфрамовых полупродуктов // Бюллетень ЦИИН ЦМ. 1961. № 1. С. 38–40.
4. Фортунатов Н.С., Садыков В.Г., Юркевич Ю.Н. Непрерывная кристаллизация соды из щелочных вольфрамовых растворов // Химическая технология. Киев, 1975. Т. 81. № 3. С. 8–9.
5. Масленицкий И.Н., Беликов В.В. Удаление избыточной соды из растворов после автоклавного выщелачивания вольфрамовых концентратов // Бюллетень ЦИИН ЦМ. 1965. № 13. С. 25–28.
6. Максин В.М., Фортунатов Н.С., Стандритчук О.З., Садыков В.Г. Кристаллизация гидрокарбоната натрия из вольфраматно-содовых щелоков // Химическая технология. Киев, 1985. № 5. С. 37–38.
7. Погорелый А.Д., Тыш Г.М., Левич В.Б., Кумахов В.Х., Агноков Т.Ш. Регенерация избыточной соды из растворов автоклавно-содового выщелачивания вольфраматного сырья методом электролиза // Известия вузов. Цветная металлургия. 1982. № 1. С. 16–23.
8. Садыков В.Г., Фортунатов Н.С., Пашенко А.М., Степанов А.М. Опытнo-промышленная проверка регенерации соды из вольфрамовых растворов. Химия и технология молибдена и вольфрама // Тезисы докладов IV Всесоюзного совещания. Ташкент, 1980. С. 212–216.
9. Pilloton R.L., Crowley C.E. A phase equilibrium study of the system $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--H}_2\text{O}$ // J. Electrochem. Soc. 1960. V. 107, N 2. P. 122–126.
10. Патент США № 2963363. Sodium Carbonate-recovery / R.L. Pilloton.
11. Кяров А.А., Хочуев И.Ю., Мирзоев Р.С. Методы извлечения избыточной соды из автоклавных растворов, содержащих вольфрамат и молибдат натрия // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2017. Т. VII, № 1. С. 43–47.
12. Каров З.Г., Кяров А.А., Лепешков И.Н., Эльмесова Р.М. Гетерогенные равновесия и свойства насыщенных растворов в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 100 °С // Журнал неорганической химии. 1987. Т. 32, № 2. С. 467–472.
13. Кяров А.А., Каров З.Г., Урусова Р.Х., Афаунова Р.З. Изотерма (30 °С) растворимости и некоторые свойства насыщенных растворов в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ // Журнал неорганической химии. 1988. Т. 33, № 11. С. 2923–2929.
14. Кяров А.А., Хочуев И.Ю., Мирзоев Р.С., Балахов Э.С., Андриянова Л.А., Казиев А.С. Гетерогенное равновесие и свойства насыщенных растворов в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 20 °С // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2017. Т. VII, № 1. С. 38–42.
15. Кяров А.А., Хочуев И.Ю., Кочкаров Ж.А. Физико-химические свойства насыщенных растворов в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 35 °С // Сборник трудов Международ. научно-практической конф. «Новая наука: Проблемы и перспективы». Стерлитамак, 2016. Т. 3. С. 211–213.
16. Кяров А.А., Хочуев И.Ю., Кочкаров Ж.А. Политерма растворимости тройной системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ // Сборник трудов Международ. научно-практической конф. «Новая наука: Опыт, традиции, инновации». Стерлитамак, 2017. № 3. С. 128–132.