Содержание

Введение.....7
1 Общая часть.....8
1.1 Минералы и руды вольфрама.....9
1.2 Физические и химические свойства вольфрама и его соединений.....15
1.3 Применение вольфрама.....17
2 Технологическая часть.....20
2.1 Обзор способов переработки вольфрамовых концентратов (литературный обзор).....20
2.1.1 Разложение вольфрамовых концентратов гидрометаллургическими способами.....21
2.1.2 Разложение вольфрамовых концентратов пирометаллургическими способами.....26
2.2 Выбор и технико-экономическое обоснование предлагаемой технологической схемы переработки.....29
2.3 Выделение соединений вольфрама из растворов.....37
3 Специальная часть.....40
3.1 Металлургические расчеты.....40
3.1.1 Расчет рационального состава концентрата.....40
3.1.2 Расчет процесса спекания.....42
3.1.3 Расчет процесса дробления спека.....47
3.1.4 Расчет процесса выщелачивания спека водой.....47
3.1.5 Расчет процесса очистки раствора вольфрамата натрия от примесей 50
3.1.6 Осаждение искусственного шеелита и расчет необходимого количества хлористого кальция.....54
3.1.7 Расчет необходимого количества соляной кислоты для разложения искусственного шеелита.....55
3.1.8 Расчет необходимого количества водного раствора аммиака для растворения вольфрамовой кислоты.....57
3.1.9 Расчет процесса выпарки и разделения кристаллов ПВА.....57
3.1.10 Расчет процесса сушки и прокаливания.....58

3.2 Расчет суточной и годовой производительности процесса переработки вольфрамитового концентрата.....59
3.3 Расчет оборудования по технологической схеме.....68
4. Охрана труда и окружающей среды.....73
4.1 Анализ промышленных загрязнении окружающей среды.....73
4.2 Природоохранные мероприятия по защите атмосферы, гидросферы....73
4.3 Охрана труда.....74
4.3.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов.....75
4.3.2 Технические и организационные мероприятия по технике безопасности.....76
Заключение.....79
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....80

Введение

Роль вольфрама в современной технике остается по-прежнему значительной, несмотря на некоторое снижение мирового потребления этого металла в последнее время, без него не обходятся такие отрасли промышленности, как производство твердых сплавов, электровакуумная техника, радиоэлектроника, электротехника и многие другие.

В промышленности используются такие свойства вольфрама, как высокая плотность металла, тугоплавкость, относительно высокое сопротивление и низкая скорость испарения.

Получение металлического вольфрама усложняется много-стадийностью и сложностью схемы переработки его сырья, также тем, что получают его в виде порошка. Выбор схемы зависит от типа и состава концентратов, масштабов производства, требования к чистоте продукта. Соединения вольфрама, часто встречающиеся в технологии – оксиды, кислоты, соли, хлористые и фтористые соединения, карбиды и сульфиды.

Существенные изменения в распределении потребления вольфрама, происшедшие в последние десятилетия, состоят в уменьшении доли, используемой в производстве сталей, за счет возрастания потреблений вольфрама в производстве твердых сплавов, а также изделий из металлического вольфрама. Вольфрам является легирующим металлом в производстве сталей, компонентом жаропрочных и коррозионностойких сплавов.

Наибольшее значение из соединений вольфрама имеет оксид вольфрама (VI). Триоксид вольфрама является основным продуктом переработки вольфрамового концентрата.

Бакалаврская работа выполнена в соответствии с СТО 4.2-07-2014 [1] и посвящена выбору и обоснованию способа переработки вольфрамитового концентрата с целью получения триоксида вольфрама.

1 Общая часть

В 1781 году шведский химик К.В. Шееле, разлагая кислотой минерал тунгстен (в последствии названный шеелитом), выделил кислоту нового элемента. Два года спустя, в 1783 году, было установлено, что новый элемент входит в состав другого минерала – вольфрамита, который часто встречался в оловянных рудах.

Происхождение названия «вольфрам» связано с трудностями, которые возникали у металлургов при выплавки олова из руды, содержавшей минералы вольфрама. Возможно, название происходит от немецких слов Wolf Rahrn (что означает «волчья слюна», или «волчья пена»). При выплавке олова «пена» (шлак) «пожирала» олово, уменьшая выход металла из руды. На Урале вольфрамовые минералы были известны под названием «волчец», а термин «волчецовая кислота» встречается в русских документах 1824 года. В 50-х годах девятнадцатого века было открыто влияние вольфрама на свойства сталей. Однако начало производства и широкого применения вольфрамовых сталей относится к концу девятнадцатого и началу двадцатого веков. В России вольфрамовая сталь была выплавлена в 1896 году на Путиловском заводе, исследование ее механических свойств было описано В. Липиным [2].

Интенсивное развитие вольфрамодобывающей промышленности связано с изобретением быстрорежущей стали, впервые демонстрировавшейся в 1900 году на всемирной выставке в Париже. Появление этой стали знаменовало большой технический прогресс в области обработки металлов резанием. Вольфрам становится важнейшим легирующим элементом. Использование вольфрама в электроосветительных лампах впервые было предложено русским изобретателем А.Н. Ладыгиным в 1900 году. Однако массовое применение вольфрама в электроосветительной, а затем в электровакуумной технике стало возможным после разработки в 1909 году Кулиджем промышленной технологии производства ковкого металла, основанной на использовании метода порошковой металлургии.

Важным этапом в истории вольфрама явилось создание (1927÷1928 годах) спеченных твердых сплавов, основным компонентом которых служит карбид вольфрама. Эти сплавы, превосходящие по свойствам лучшие инструментальные стали, широко используются в современной технике. Разработка вольфрамовых месторождений в Росси была начата в годы первой мировой войны, однако добыча была в то время незначительной. Развитие добычи и переработки вольфрамовых руд, освоение производства металла и его сплавов относится к годам первого пятилетнего плана развития народного хозяйства СССР: в 1927 году было освоено производство ковкого вольфрама, в 1929 году – твердых сплавов, в 1931 году – ферровольфрама [2].

1.1 Минералы и руды вольфрама

Вольфрам – малораспространённый элемент, в земной коре – $1 \cdot 10^{-4}$ % по весу, в природе в самородном состоянии не встречается. Найдено около 15 минералов вольфрама. Наиболее распространённые – это вольфрамит и шеелит [2]. Вольфрамит – $(Fe,Mn)WO_4$, представляет собой изоморфную смесь вольфрамата железа $FeWO_4$ и вольфрамата марганца $MnWO_4$. Если $MnWO_4 < 20\%$, то минерал называется ферберитом, когда $MnWO_4 > 80\%$ – гюбнеритом. Смеси, лежащие по составу между этими пределами, называются вольфрамитами. Вольфрамит - минерал черно-коричневого цвета, плотность (7,1÷7,9) г/см3, слабомагнитен. Шеелит $CaWO_4$ цвет белый, желтый, серый или бурый; не магнитен, плотность (5,9÷6,1) г/см3, часто содержит примесь повеллита $CaMoO_4$. К другим минералам, не имеющим промышленного значения, относятся: тунгстит ($WO_3 \cdot H_2O$), купротунгстит ($CuWO_4 \bullet H_2O$), штольцит ($PbWO_4$), тунгстенит (WS_2).

По минералогическому составу различают два типа месторождений – вольфрамитовые и шеелитовые. Все вольфрамовые месторождения имеют магматическое или гидротермальное происхождение.

В процессе охлаждения магмы происходит дифференциальная кристаллизация, поэтому шеелит и вольфрамит часто обнаруживаются в виде жил, там, где магма проникала в трещины земной коры. Большая часть вольфрамовых месторождений сосредоточена в молодых горных цепях – Альпах, Гималаях и Тихоокеанском поясе. По данным Американской геологической службы за 2003 (U.S. Geological Surveys) в Китае находится порядка 61% мировых запасов вольфрама. Значительные залежи этого элемента разведаны также в США (Калифорния, Колорадо), Канаде, России, Южной Корее, Боливии, Бразилии, Австралии и Португалии [3]. Мировые запасы вольфрамовых руд оцениваются в $2{,}9 \cdot 10^6$ тонн в пересчете на металл. Наибольшими запасами обладает Китай ($1{,}8 \cdot 10^6$ тонн), распределение запасов вольфрама в мире представлено на рисунке 1 [4].

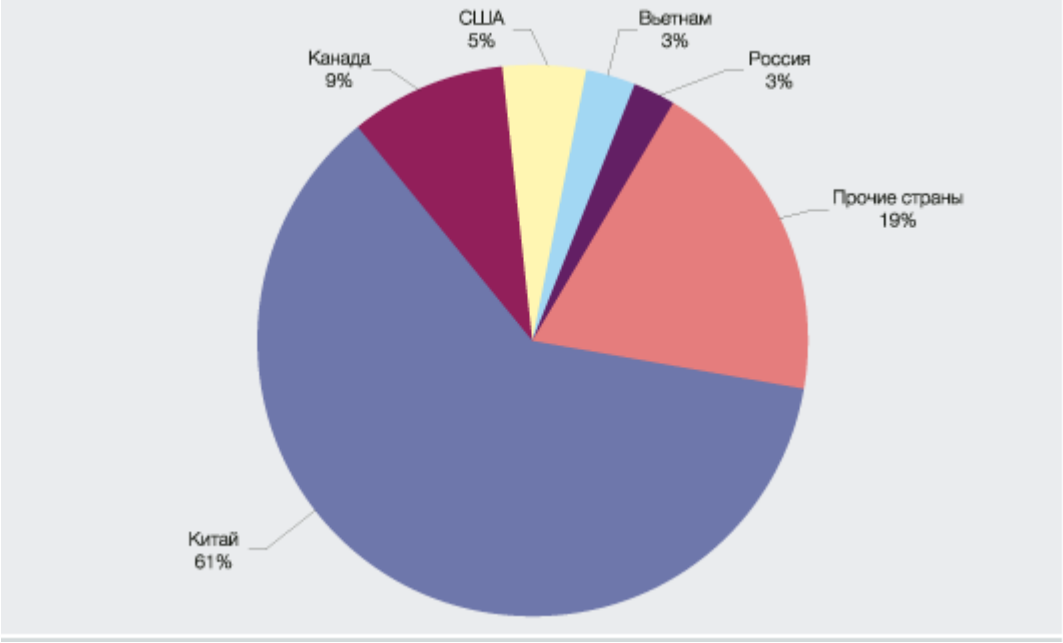


Рисунок 1 ─ Распределение запасов вольфрама в мире

Ежегодная мировая добыча вольфрамовых руд составляет $5{,}95 \cdot 10^4$ тонн в пересчете на металл, из которых $4{,}95 \cdot 10^4$ тонн (83%) извлекается в Китае. В России добывается 3400 тонн, в Канаде 3000 тонн. На Кинг-Айленде в Австралии добывается (2000÷2400) тонн вольфрамовой руды в год. В Австрии шеелит добывается в Альпах (провинции Зальцбург и Штайермарк). В северо-восточной Бразилии разрабатывается совместное месторождение вольфрама, золота и висмута (шахты Канунг и

месторождение Кальзас в Юконе) с предполагаемым запасом золота 1 млн. унций и 30 000 т оксида вольфрама. Мировым лидером в разработке вольфрамового сырья является Китай (месторождения Жианьши (60% китайской добычи вольфрама), Хуньань (20%), Юннань (8%), Гуаньдонь (6%), Гуаньжи и Внутренняя Монголия (2% каждое) и другие). Объемы ежегодной добычи в Португалии (месторождение Панасхира) оцениваются в 720 т вольфрама в год [3]. В России основные месторождения вольфрамовых руд расположены в трех регионах: на Дальнем Востоке (Лермонтовское месторождение, 1700 т концентрата в год) , на Северном Кавказе (Кабардино-Балкария, Тырныауз) и Уральское месторождение, распределение добычи вольфрама в мире показано на рисунке 2 [4].

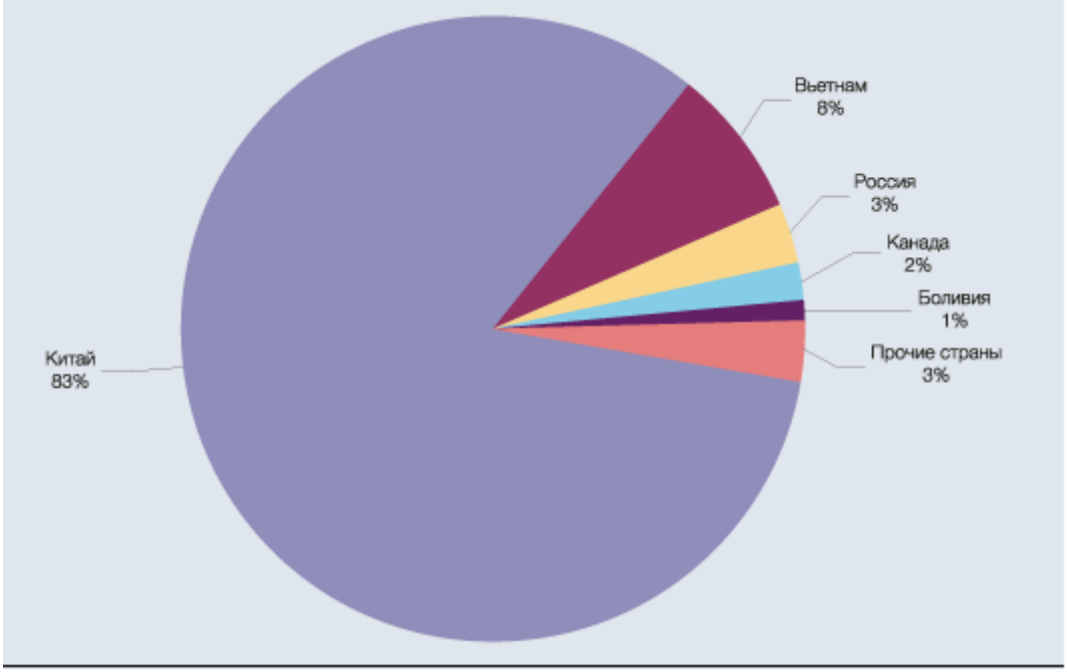


Рисунок 2 ─ Распределение добычи вольфрама в мире

Крупнейшим потребителем вольфрама является Западная Европа – ее доля на мировом рынке составляет 30%. По 25% от общего потребления приходится на Северную Америку и Китай, а (12÷13)% на долю Японии. Спрос на вольфрам в странах СНГ оценивается в 3000 тонн металла в год. Более половины (55%) всего потребляемого металла используется в производстве карбида вольфрама, почти четверть (23%) – в виде различных сплавов и сталей. На изготовление вольфрамового «проката» (нитей для ламп

накаливания, электрических контактов и т.д.) приходится 8% произведенного вольфрама, а оставшиеся 9% используются при получении пигментов и катализаторов [3].

Вольфрамовые руды обогащают, получая стандартные концентраты, содержащие от 55 до 65 % WO_3. Поскольку руды чаще всего содержат от 0,2 до 2 % WO_3, степень обогащения составляет от 30 до 120. Высокую степень концентрирования можно достичь, применяя следующие методы: флотации, гравитационного обогащения, химического обогащения, магнитной и электростатической сепарации.

Как правило, схемы обогащения руд обычно включают в себя следующие операции: сортировку, дробление (крупное и среднее), предварительное обогащение в тяжелых суспензиях, отсадку крупновкрапленной рудной фракции и выделение хвостов, обогащение на винтовых сепараторах, измельчение в стержневых или шаровых мельницах и классификацию: концентрацию на столах и шлюзах или флотацию, доизмельчение промежуточных продуктов, доводку черновых концентратов флотогравитацией, электромагнитной и электростатической флотогравитацией, доводку методами химического обогащения [5].

Сортировка руды после крупного дробления проводится на движущихся плоских транспортерных лентах после предварительной промывки рудных кусков. Свойство шеелита флуоресцировать голубым светом при облучении ультрафиолетовыми лучами иногда используется для сортировки шеелитовой руды. Для достижения этой цели используют специальные лампы. Схемы обогащения (число и сочетание операций) зависят главным образом от минералогического состава руд, размера вкрапленности минералов вольфрама, комплексности руды.

Гравитационные методы являются основными при обогащении вольфрамитовых руд. По плотности минералы, встречающиеся в вольфрамовых рудах, представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Плотность минералов в вольфрамовых рудах

Минерал	Плотность, г/см^3
вольфрамит	7,1-7,5
касситерит	7,0
арсенопирит	6,0
шеелит	5,8-6,1
пирит	5,0
молибденит	4,8
пирротин	4,6
барит	4,5
халькопирит	4,2
сфалерит	4,0
сидерит	3,9
гранат	3,5-4,2
флюорит	3,1
слюды	2,8 – 3,1
полевые шпаты	2,5-2,8
кальцит и кварц	2,5-2,8

Вольфрамит имеет высокую плотность, что дает возможность его отделения гравитационными методами от ряда минералов, имеющих плотность ниже вольфрамита, к таким минералам можно отнести: кварц, карбонаты, полевые шпаты и др [6].

Для крупновкрапленных вольфрамитовых руд применяют предварительное гравитационное обогащение. В тяжелых суспензиях обогащения в качестве суспензоида используют сферический (гранулированный) порошок ферросилиция. После измельчения полученный грубый концентрат поступает на дальнейшее обогащение гравитационными методами (на столах, шлюзах).

Отделение вольфрамита от касситерита осуществляется магнитной сепарацией (вольфрамит слабомагнитен, касситерит немагнитен). Магнитную сепарацию используют также для отделения от вольфрамита магнитных минералов (магнетита, пирротина). Магнитной сепарации иногда предшествует обжиг с целью перевода пирита в магнетит, отделяемый затем магнитной сепарацией. Если касситерит покрывает пленка оксидов железа,

то отделение касситерита от вольфрамита магнитной сепарацией затрудняется. В таком случае необходимо провести предварительную обработку вольфрамитово-касситеритового концентрата горячими растворами серной кислоты для растворения оксидов железа [6]. Чтобы произвести отделение сульфидных минералов от вольфрамита используют флотацию или флотогравитацию (флотация на концентрационных столах) в кислой среде, используя в качестве реагентов ксантогенат и керосин. Для доведения до кондиционных содержаний по примеси мышьяка применяют обжиг вольфрамитового концентрата при 800 °С.

При обогащении шеелитовых руд применяют сочетание гравитационных методов с флотацией или только флотацию.

Шеелит легкофлотируемый минерал, характеризующийся большой шламуемостью. Извлечение шеелита значительно возрастает при флотационном обогащении по сравнению с гравитационным.

Флотация шеелита из руд с кальцийсодержащими минералами (кальцит, флюорит, апатит) проводится анионными жирнокислотными собирателями. Отделение шеелита от кальцийсодержащих минералов возможно лишь с применением таких регуляторов как жидкое стекло, кремнефтористый натрий, сода.

Содержание фосфора, входящего в состав апатита, в шеелитовых концентратах не должно превышать сотых долей процента. Поэтому апатит, а также барит должны удаляться из концентрата.

В связи с большим разнообразием типов шеелитовых руд и их вещественного состава каждая обогатительная фабрика имеет свои особенности в технологической схеме.

В скарновых рудах шеелит ассоциирован с породами, состоящими из крупнокристаллического гранита. Рудные минералы представлены шеелитом, пиритом, молибденитом, магнетитом. Размер зерен шеелита колеблется от 0,05 до 6 мм.

Чтобы не переизмельчать отдельные крупные зерна шеелита, при гравитации осуществляется многократная отсадка крупных классов. Извлечение шеелита начинается при крупности зерен 6,4 мм.

Из мелких классов шеелит выделяется обогащением на концентрационных столах. Флотации подвергаются только шламы [7].

1.2 Физические и химические свойства вольфрама и его соединений

Вольфрам относится к VI группе периодической системы, принадлежит к переходным металлам. По внешнему виду компактный вольфрам похож на сталь, по температуре плавления превосходит все элементы, кроме углерода. Температура плавления W $(3395 \pm 15)^{\circ}C$, а у углерода на $100^{\circ}C$ больше. Температура кипения W $5900^{\circ}C$, плотность $(19{,}3 \pm 0{,}4)$ $г/см3$, он обладает малым термическим коэффициентом расширения, электросопротивление W приблизительно втрое выше электросопротивления меди. Вольфрам на воздухе стоек. Заметное его окисление начинается при $(400 \div 500)^{\circ}C$. Вольфрам на холоду не поддаётся механической обработке. Ковку, прокатку и волочение ведут при нагревании в инертной или восстановительной атмосфере. С водородом вольфрам не взаимодействует до температуры плавления. Азот реагирует с вольфрамом лишь при температурах выше $2000^{\circ}C$, образуя WN_2. Углерод и углеродсодержащие газы (CO, CH_4, C_2H_6, C_2H_2 и др.) при $(800 \div 1000)^{\circ}C$ реагируют с вольфрамом, образуя карбиды вольфрама WC, W_2C. Вольфрам стоек при комнатной температуре в соляной, серной, азотной и плавиковой кислотах, царской водке, но при $(80 \div 100)^{\circ}C$ слабо реагирует с ними. В смеси царской водки и HF вольфрам быстро растворяется на холоду. Растворы щелочей действуют на вольфрам при нагревании. Расплавленные щёлочи и щелочные металлы при доступе окислителей окисляют его, образуя вольфраматы [2].

Оксиды. В системе W–O известны 4 оксида: WO_3 – триоксид W (вольфрамовый ангидрид), WO_2 – диоксид W и промежуточные оксиды WO_x, где x=2,66÷2,9 или состава W_4O_{11} ($\sim WO_{2,72}$) и $W_{10}O_{29}$ ($\sim WO_{2,9}$). Триоксид вольфрама (WO_3) – кристаллический порошок лимонно-жёлтого цвета. Плотность (7,2÷7,4) г/см3, температура плавления 1470°C, температура кипения (1700÷2000)°C. Мало растворим в воде и минеральных кислотах, кроме HF. В растворах едких щелочей и соды растворяется с образованием солей вольфрамовой кислоты – вольфраматов:

$$WO_3 + 2NaOH = Na_2WO_4 + H_2O. \qquad (1.1)$$

Диоксид вольфрама (WO_2) – порошок темно-коричневого цвета. Плотность (10,9÷11,1) г/см3, $T_{пл.} \approx 1270$°C, $T_{кип.} \approx 1700$°C. Диоксид вольфрама получают при восстановлении WO_3 водородом при температуре (575÷600)°C. Диоксид вольфрама не растворим в воде, растворах щелочей, соляной и серной кислот. Азотная кислота окисляет WO_2 до WO_3. Промежуточные оксиды. $WO_{2,9}$ и $WO_{2,72}$ образуются при восстановлении триоксида вольфрама водородом в пределах (300÷550)°C или при нагревании смеси вольфрама с WO_3 (или WO_3 с WO_2) в инертной атмосфере. $WO_{2,9}$ – порошок синего цвета, а $WO_{2,72}$ – фиолетового, плотность $WO_{2,9}$ (7,1÷7,2) г/см3, а $WO_{2,72}$ (7,7÷8) г/см3. Эти оксиды малорастворимые в воде, в минеральных кислотах и разбавленных растворах щелочей [5].

Вольфрамовая кислота. Различают две формы вольфрамовой кислоты: желтую кислоту, осаждающуюся кислотами из нагретых растворов вольфраматов и белую коллоидную форму, выделяющуюся на холоду. Желтая кислота H_2WO_4; белая – это гидратированный триоксид вольфрама ($WO_3 \cdot nH_2O$). При температуре выше 188°C H_2WO_4 отщепляет воду с образованием триоксида вольфрама. Белая кислота переходит в желтую при длительном кипячении. H_2WO_4 растворяется в растворах едких щелочей,

соды и аммиака с образованием вольфраматов – солей типа Me_2WO_4. Вольфрамовая кислота (H_2WO_4) способна присоединять различное число молекул WO_3. При этом образуются поликислоты, состав которых выражается общей формулой:

$$xH_2O•yWO_3 • nH_2O, \quad \text{где } y>x. \qquad (1.2)$$

В свободном состоянии они не выделены, за исключением метавольфрамовой кислоты – $H_2W_4O_{13}•9H_2O$, но соли их существуют и носят название поливольфраматов [8].

Поливольфраматы. Общая формула поливольфраматов

$$xMe_2O•yWO_3 • nH_2O, \qquad (1.3)$$

где y>x, а при x=y=1, соль соответствует нормальному вольфрамату. Известны следующие поливольфраматы: дивольфрамат ($Me_2O•2WO_3$), паравольфрамат ($3Me_2O•7WO_3$, $5Me_2O•12WO_3$), тривольфрамат ($Me_2O•3WO_3$), метавольфрамат ($Me_2O•4WO_3$).

Из других соединений вольфрама, которые мало используются в технологии, известны сульфиды, хлориды, фториды [2].

1.3 Применение вольфрама

Вольфрам широко применяют в современной технике в виде чистого металла и в ряде сплавов. Используются также некоторые химические соединения вольфрама, диаграмма использования вольфрама в промышленности представлена на рисунке 3 [4].

Вольфрам используется в качестве одного из основных компонентов или легирующего элемента при производстве быстрорежущих сталей и инструментальных сталей.

Сплавы на основе вольфрама. Большая часть добываемого вольфрама используется в сплавах с особыми свойствами. Например, W–Mo, W–Ta–Nb, W–Re–Mn–Cr, W–Ni–Cu, W–Ag, ферросплавы. Серебровольфрамовые сплавы, или, точнее, смеси, которые получают методами порошковой металлургии, применяются для электрических контактов, выключателей,

стартеров двигателей, подвергающихся действию сильного искрового разряда. Вольфрамоникелевомедные сплавы, содержащие примерно 90% вольфрама, 6% никеля и 4% меди, широко применяются в качестве материала для защиты контейнеров для радиоактивных материалов. Эти сплавы, которые обычно относят к группе «тяжелых сплавов», нашли применение также для роторов гироскопов, противовесов для самолетов и в других областях. В виде стержней или проволоки чистый вольфрам применяется для изготовления термопар, измеряющих температуру до 3000°, электродов дуговых ламп, электродов для сварки в защитной среде или атомно-водородной сварки и электрохимических электродов. Из чистого вольфрама изготовляют контактные шайбы для электрических прерывателей и пусковых устройств. Благодаря высокой проникающей способности рентгеновых лучей, испускаемых вольфрамом, вольфрамовые шайбы применяются в качестве мишеней для рентгеновских установок. Высокий модуль упругости вольфрама позволяет использовать его в качестве креста нитей для оптических труб, нитей для хирургических швов и пружин для различных приборов. Пружины из вольфрама устойчивы при температурах до 650°С и не дают большой остаточной деформации.

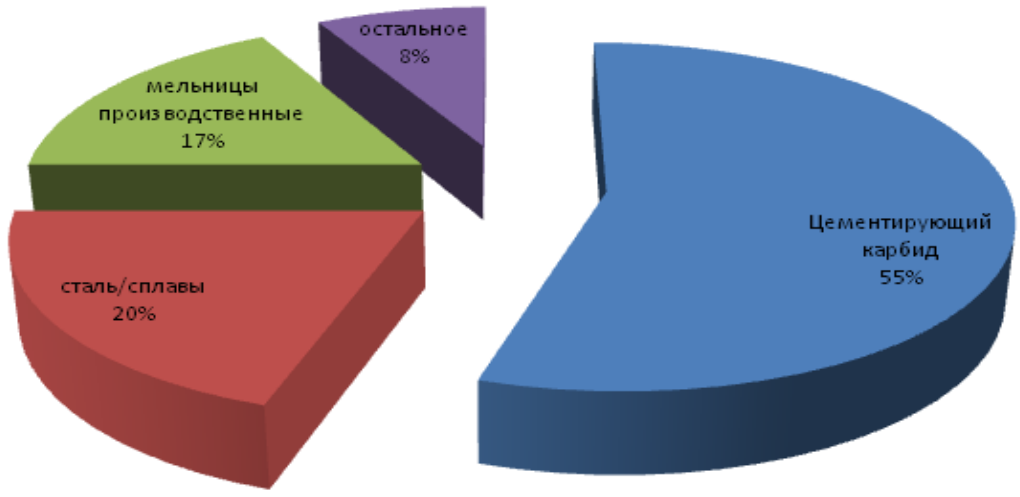


Рисунок 3 ─ Диаграмма использования вольфрама в промышленности

Карбид вольфрама. За последние 10 лет применение цементированного карбида вольфрама приобретает все большее значение. Он заменил до некоторой степени вольфрамовые сплавы и быстрорежущую сталь в инструментальной промышленности и производстве штампов. Чрезвычайно высокая твердость карбида вольфрама как при обычной, так и при повышенных температурах делает его превосходным материалом для режущих инструментов. Плавленый карбид вольфрама нашел широкое применение в виде твердосплавных наплавок для придания износостойкости. Самым значительным в этой области является применение его для изготовления инструментов глубокого бурения. Кроме того, из плавленого карбида вольфрама можно отливать детали, стойкие к истиранию, например сопла пескоструйных аппаратов, режущий инструмент, седла клапанов. Также вольфрам является сугубо стратегическим металлом. Из вольфрамовой стали и других сплавов, содержащих вольфрам или его карбиды, изготовляют танковую броню, оболочки торпед и снарядов, наиболее важные детали самолетов и двигателей. Вольфрам нашел свое применение для изготовления нитей накаливания. Незаменимость вольфрама в этой области объясняется не только его тугоплавкостью, но и пластичностью. Из одного килограмма вольфрама вытягивается проволока длиной 3,5 км, т.е. этого килограмма достаточно для изготовления нитей накаливания 23 тыс. 60-ваттных лампочек. Именно благодаря этому свойству мировая электротехническая промышленность потребляет всего около 100 т вольфрама в год. В последние годы важное практическое значение приобрели химические соединения вольфрама. В частности, фосфорно-вольфрамовая гетерополикислота применяется для производства лаков и ярких, устойчивых на свету красок. Раствор вольфрамата натрия Na_2WO_4 придает тканям огнестойкость и водонепроницаемость, а вольфраматы щелочноземельных металлов, кадмия и редкоземельных элементов применяются при изготовлении лазеров и светящихся красок [4].

2 Технологическая часть

2.1 Обзор способов переработки вольфрамовых концентратов (литературный обзор)

В промышленной практике применяют различные технологические схемы переработки вольфрамовых концентратов для получения триоксида вольфрама, служащего исходным материалом для производства вольфрама, карбида вольфрама и т д. Схему переработки выбирают, исходя от типа и состава концентратов, объемов производства, требований к чистоте металла. Известные способы разложения можно подразделить на три группы:

1) Конечный результат разложения – растворы вольфрамата натрия. В эту группу относятся разложение с использованием соды, щелочей, нейтральных солей. Из растворов выделяют малорастворимые соединения вольфрама или извлекают вольфрам методами экстракции или ионного обмена.

2) Конечный результат разложения – осадки технической вольфрамовой кислоты. В эту группу относятся способы разложения концентратов минеральными кислотами. Полученную техническую вольфрамовую кислоту растворяют в аммиачной воде и выделяют из аммиачного раствора (паравольфрамат аммония) ПВА или вольфрамовую кислоту.

3) Конечный результат разложения – конденсат летучих хлоридов и оксихлоридов вольфрама. В эту группу относятся способы, основанные на хлорировании сырья хлором или его соединениями. Гидролитическим разложением конденсата хлоридов и оксихлоридов получают вольфрамовую кислоту [7].

Во всех технологических схемах получения металлического вольфрама можно выделить следующие общие стадии:

- разложение концентрата с целью перевода вольфрама в такие соединения, которые последующими операциями могут быть отделены от основных сопровождающих элементов;
- получение технической вольфрамовой кислоты;

- очистка технической кислоты от примесей и получение необходимого товарного продукта (обычно WO_3);

- получение металлического вольфрама из триоксида вольфрама.

Различие существующих пирометаллургических и гидрометаллургических технологических схем переработки вольфрамитовых и шеелитовых концентратов касается преимущественно стадии разложения. Последующие операции выделения вольфрамовой кислоты и способы ее очистки однотипны.

2.1.1 Разложение вольфрамовых концентратов гидрометаллургическими способами

Наиболее распространенные гидрометаллургические способы разложения вольфрамовых концентратов:

- автоклавно-содовый способ;
- разложение вольфрамитовых концентратов растворами едкого натра;
- разложение шеелита растворами фторида натрия;
- разложение шеелитовых концентратов кислотами (HCl).

Автоклавно-содовый способ был предложен в СССР в 1932 г. В.С. Сырокомским в последующем детально разработан И.Н. Масленицким и сотрудниками института "Механобр" применительно к переработке шеелитовых концентратов и промпродуктов. Преимущества автоклавно-содового разложения вольфрамового сырья перед способом спекания состоят в исключении печного процесса, предшествующего выщелачиванию, и несколько меньшем содержании примесей (особенно фосфора и мышьяка) в вольфраматных растворах. Кроме того, способ применим к вскрытию не только стандартных концентратов, но и низкосортных промпродуктов и хвостов обогащения, содержащих (4÷5) % WO_3 [2].

Процесс разложения шеелита растворами соды основан на обменной реакции [8]:

$$CaWO_{4\ (тв)} + Na_2CO_{3\ (раств)} \rightarrow Na_2WO_{4\ (раств)} + CaCO_{3\ (тв)}. \qquad (2.1)$$

С достаточной скоростью и полнотой реакция протекает при большом расходе соды (250÷300) % от СНК и температурах (200÷225)°С, что требует осуществления процесса в автоклавах. Высокий расход соды обусловлен относительно малыми значениями концентрационной константы равновесия реакции разложения Кс, которая возрастает с повышением температуры и зависит от содового эквивалента (отношение количества молей соды к 1 молю $CaW0_4$), значительно понижаясь по мере его увеличения. Таким образом, необходимость проведения процесса при (200÷225)°С (в автоклаве) определяется и термодинамическими показателями (более высокие значения константы равновесия), и увеличением скорости взаимодействия при повышенных температурах. Для полного извлечения вольфрама из шеелита в раствор при 200°С минимальный содовый эквивалент должен быть равен 2,5, а при 225°С 2,0. Для реальных концентратов, содержащих примеси других минералов, эта величина выше и зависит от содержания в них WO_3[2]. Для снижения расхода соды проводят двустадийное противоточное выщелачивание. В этом случае хвосты после первого выщелачивания, в которых мало вольфрама (15 ÷ 20)% от исходного, обрабатывают свежим раствором, содержащим большой избыток соды. Получаемый раствор, являющийся оборотным, поступает на первую стадию выщелачивания.

Основной недостаток этого способа - большой расход, а также высокая концентрация избыточной соды в растворах до (80÷130) % влечет за собой повышенный расход минеральных кислот на нейтрализацию раствора и большую концентрацию солей в сточных водах.

Разложение вольфрамитовых концентратов растворами едкого натра. При действии раствора едкого натра на тонкоизмельченный вольфрамит

протекают реакции обменного разложения с образованием вольфрамата натрия и гидрооксидов железа и марганца:

$$FeWO_4 + 2\ NaOH == Na_2WO_4 + Fe(OH)_2, \qquad (2.2)$$

$$MnWO_4 + 2\ NaOH == Na_2WO_4 + Mn(OH)_2. \qquad (2.3)$$

Этот способ разложения вольфрамитовых концентратов наряду со способом спекания (сплавления) с содой используется в производственной практике. Преимущества его по сравнению со спеканием с содой состоят в устранении печного процесса и связанных с ним затрат. Недостатком способа является необходимость весьма тонкого измельчения концентрата и применения значительного избытка едкого натра, который является более дорогим реагентом, чем сода, при обработке низкосортных концентратов получают сильно загрязненные растворы и труднофильтруемые осадки. Достаточно полное разложение (98÷99%) достигается при измельчении концентрата до размеров частиц меньше 0,04 мм, обработке его раствором едкого натра концентрации (35÷40)% при температуре (100÷110)°С и избытке едкого натра 50% и выше по отношению к теоретически необходимому. Разложение осуществляется в стальных чанах, снабженных мешалками. По одному из описанных производственных режимов измельченный концентрат первоначально смешивают в механическом агитаторе с разбавленным раствором едкого натра. Затем пульпу подают насосом в чаны для разложения, где к ней добавляется необходимое количество щелочи. Нагревание пульпы до кипения производится глухим паром. Процесс длится (4÷5) час. при перемешивании, после чего раствор разбавляют до удельного веса 1,3, отстаивают (8÷14) час., декантируют осветленный раствор и передают его в сборники. Осадок промывают водой в чане-декантаторе до содержания в промывной воде (2÷5) г/л NaOH и не более 5 г/л WO_3.

Промывные воды используют для репульпации концентрата. Осадок, отфильтрованный на фильтрпрессе или барабанном вакуум-фильтре, не должен содержать более 4% WO_3. В случае более высокого содержания WO_3 он подвергается повторной обработке [5].

Шеелитовые концентраты не разлагаются растворами NaOH.

Разложение шеелита растворами фторида натрия. Вскрытие шеелитового концентрата растворами фтористого натрия основано на реакции:

$$CaWO_4 + 2NaF_{(раств)} \longrightarrow Na_2WO_4 + CaF_2. \quad (2.4)$$

Преимущества автоклавного вскрытия шеелитовых концентратов растворами NaF по сравнению со вскрытием растворами соды заключается в повышении скорости разложения и уменьшении расхода реагента.

Разложение шеелитовых концентратов кислотами (HCl). Минерал шеелит сравнительно легко разлагается соляной кислотой при температуре (80÷90)°С по реакции:

$$CaWO_4 + 2HCl = H_2WO_4 + CaCl_2, \quad (2.5)$$

В результате разложения вольфрам остается в осадке в виде вольфрамовой кислоты, загрязненной кремнеземом и неразложившимся шеелитом. Кальций и некоторые другие примеси переходят в раствор. Полученная техническая вольфрамовая кислота затем подвергается очистке по аммиачному способу. Способ разложения шеелитовых концентратов кислотами отличается от щелочных способов меньшим числом технологических операций. Дополнительным его преимуществом является возможность частичного отделения молибдена при разложении концентрата кислотой. Содержание молибдена в шеелитовых концентратах в среднем составляет (0,5÷1)%, а иногда достигает 5%. При разложении шеелитового концентрата

соляной кислотой наряду с вольфрамовой кислотой образуется молибденовая кислота, которая частично растворяется в избытке соляной кислоты. В осадке вольфрамовой кислоты остается (25÷50)% молибдена от первоначального количества. Более полное отделение молибдена достигается, если разложение концентрата производить в присутствии восстановителя. Так, при добавлении к шеелиту ферросилиция (75% Si) в процессе разложения кислотой происходит медленное растворение ферросилиция с выделением водорода. Последний восстанавливает шестивалентный молибден до низших соединений синего цвета, которые переходят в раствор. Вольфрамовая кислота при этом восстанавливается в незначительной степени. Разложение соляной кислотой производят в железных чанах, выложенных твердой резиной или кислотоупорной плиткой и снабженных мешалками. Шеелитовый концентрат предварительно измельчают до крупности (0,1÷0,04)мм. В реактор загружают концентрированную соляную кислоту, взятую из расчета (150÷200)% избытка сверх теоретического количества и добавляют небольшое количество (0,2÷0,5)% азотной кислоты. Затем загружают концентрат. Процесс ведется при нагревании до (70÷80)°С в течение (6÷8) часов. Раствор нагревают острым паром, вводимым через фаолитовую трубку. Возможно применение паровых нагревателей с защитной рубашкой из листового тантала. В процессе нагревания значительное количество соляной кислоты испаряется. Это увеличивает общий расход кислоты и удорожает процесс, что является одним из его недостатков. По окончании процесса разложения осадок, состоящий из вольфрамовой кислоты, неразложившегося остатка и кремнезема, тщательно промывают (5÷6) раз горячей водой. Для предотвращения перехода вольфрамовой кислоты в коллоидную форму к промывным водам, начиная с третьей промывки, добавляют 1% соляной кислоты. Тщательная промывка необходима для удаления хлористого кальция, образовавшегося в процессе разложения. При последующих операциях, связанных с переводом вольфрамовой кислоты в раствор,

оставшийся хлористый кальций свяжет часть вольфрама в вольфрамат кальция, что поведет к уменьшению извлечения вольфрама в раствор. Из отработанной кислоты, содержащей некоторое количество вольфрама, известью осаждают вольфрамат кальция, который возвращают в процесс. Промытый осадок технической вольфрамовой кислоты, содержащей (2÷3)% примесей, поступает на очистку. Степень разложения концентрата кислотой сильно колеблется для концентратов, полученных из руд различных месторождений и составляет от 90 до 99% [7].

2.1.2 Разложение вольфрамовых концентратов пирометаллургическими способами

Наиболее широко распространенным пирометаллургическим способом является разложение вольфрамовых концентратов спеканием (сплавлением) с содой, которое основывается на реакциях образования водорастворимых вольфраматов натрия. Два наиболее важных промышленных способа разложения вольфрамовых концентратов спеканием с содой из основных минералов представлены на рисунке 4.

Спекание шеелита с содой и кварцевым песком. При (800÷900)° С взаимодействие шеелита с содой может протекать по реакции:

$$CaWO_4 + Na_2CO_3 \leftrightarrow Na_2WO_4 + CaO + CO_2\uparrow. \quad (2.6)$$

Присутствие оксида кальция в спеке приводит при выщелачивании его водой к образованию малорастворимого вольфрамата кальция, что снижает извлечение вольфрама в раствор:

$$Na_2WO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaWO_4\downarrow + 2NaOH, \quad (2.7)$$

При большом избытке соды в шихте эта реакция в значительной мере подавляется взаимодействием Na_2CO_3 с $Ca(OH)_2$ с образованием $CaCO_3$. С целью снижения расхода соды и предотвращения образования свободного

оксида кальция в шихту добавляют кварцевый песок для связывания оксида кальция в труднорастворимые силикаты:

$$2CaWO_4 + 2Na_2CO_3 + SiO_2 \rightarrow 2Na_2WO_4 + Ca_2SiO_4 + 2CO_2\uparrow. \quad (2.8)$$

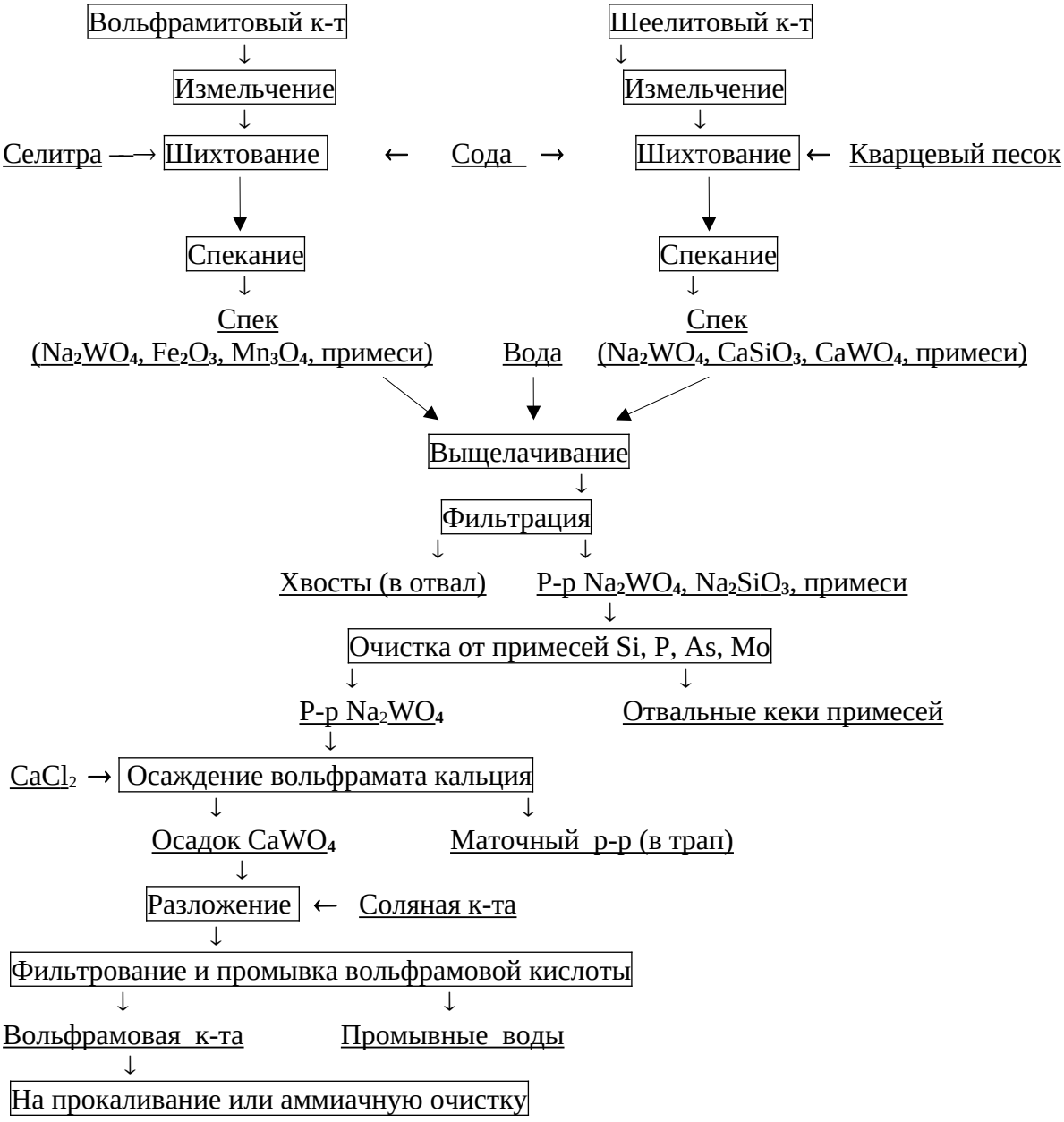


Рисунок 4 – Схема переработки вольфрамовых концентратов по способу спекания с содой

Однако в данном случае для обеспечения высокой степени извлечения вольфрама в раствор приходится вводить в шихту значительный избыток соды (50 ÷100)% от стехиометрически необходимого количества (СНК).

Содовые спеки, полученные после стадии спекания вольфрамового концентрата в трубчатых вращающихся печах отправляются на выщелачивание. При выщелачивании спека водой в раствор переходят вольфрамат натрия и растворимые соли примесей: силикат натрия Na_2SiO_3, молибдат натрия Na_2MoO_4, фосфат и арсенат натрия Na_2HPO_4 и Na_2HAsO_4 сульфат натрия Na_2SO_4 и др. В осадке остаются нерастворимые соединения: Fe_2O_3, Mn_3O_4 и др. Выщелачивание проводится при температуре (80÷90) °С. После выщелачивания в течение (3÷4) часов достигается достаточно полное извлечение в раствор водорастворимого вольфрама. После фильтрации нерастворимых примесей отходы должны содержать не более (0,02÷0,03)% растворимого вольфрама. Следующей стадией является очистка растворов вольфрамата натрия от растворимых натриевых солей кислот кремния, фосфора, мышьяка, молибдена и серы, содержание которых зависит от характера перерабатываемого сырья. Очищенный от примесей раствор вольфрамата натрия отправляется на стадию осаждения хлористым кальцием, в результате чего получается искусственный шеелит в виде кристаллического, легко отстаивающегося осадка и маточный раствор. Полученный вольфрамат кальция промывают водой, затем в виде пасты или пульпы он поступает на разложение. Разложение вольфрамата кальция производится горячей концентрированной соляной кислотой с небольшой добавкой (до 1%) HNO_3 . В процессе разложения растворяются содержащиеся в осадке примеси фосфора, мышьяка, частично молибдена и кремния. Полученная вольфрамовая кислота тщательно отмывается декантацией от ионов кальция и хлора. Отфильтрованная и высушенная вольфрамовая кислота имеет следующий примерный состав: 99,53% H_2WO_4, 0,02% FeO, 0,05% $A1_2O_3$, 0,2% CaO, 0,2% SiO_2. Кислота такого состава является техническим продуктом, поэтому необходимо ее очищать. Наиболее эффективным является

аммиачный метод очистки вольфрамовой кислоты. Последняя легко растворяется в аммиаке с образованием раствора вольфрамата аммония. При этом большая часть примесей остается в осадке: SiO_2, гидроксид железа и марганца и кальций в виде $CaWO_4$. Из аммиачных растворов вольфрам выделяется в виде вольфрамовой кислоты или паравольфрамата аммония Далее эти продукты отправляется на прокаливание с целью получения триоксида вольфрама [2].

2.2 Выбор и технико-экономическое обоснование предлагаемой технологической схемы переработки

В настоящее время в стране дефицит сырья, поэтому разработка новых месторождений и переработка сырья является экономически обоснованной, способной обеспечить высокие производственные показатели. Способ спекания с содой имеет преимущества перед другими способами получения вольфрама.

Во-первых, упрощается аппаратурное оформление по причине того, что для печных процессов используются стандартные типовые печи, которые занимают мало места на производстве, в отличие от автоклавов.

Во-вторых, небольшие затраты реагентов на нейтрализацию сточных вод, минимальный расход воды и соды дает экономическое преимущество перед гидрометаллургическими способами.

К недостаткам можно отнести: использование дорогостоящего топлива, выброс печных газов и установка оборудования для пылеулавливания.

Таким образом, для производства WO_3 следует выбрать способ «Спекание вольфрамита с содой».

В настоящее время единственным крупным месторождением в России является Уральское месторождение, находящееся не далеко от города Кировград, представлено вольфрамитом следующего состава: 67% WO_3; 15% Mn; 0,01% Mo; 1,7% CaO; 3% SiO_2; 0,05% Cu; 0,5% S; 0,05% P; 0,9% Sn; 0,07% As; 1,36% Fe; 1,2% H_2O; прочие.

Предлагаемая принципиальная технологическая схема переработки вольфрамитового концентрата представлена на рисунке 5.

В данной схеме предложена переработка сырья, целью которой является получение триоксида вольфрама в качестве конечного продукта, поскольку в последние годы металлический вольфрам становится менее востребованным. Об этом говорят данные, представленные примерно 60 американскими потребителями в промышленности. Согласно этим данным более половины всего вольфрама использовалось в виде WO_3 в производстве деталей для режущего и износостойкого оборудования, применяемого в основном в металлообработке, горном деле и т.д.

При спекании вольфрамит взаимодействует с кальцинированной содой в присутствии кислорода по следующим реакциям:

$$2FeWO_4 + 2Na_2CO_3 + {}^1/_2O_2 \longrightarrow 2Na_2WO_4 + Fe_2O_3 + 2CO_2\uparrow , \quad (2.9)$$

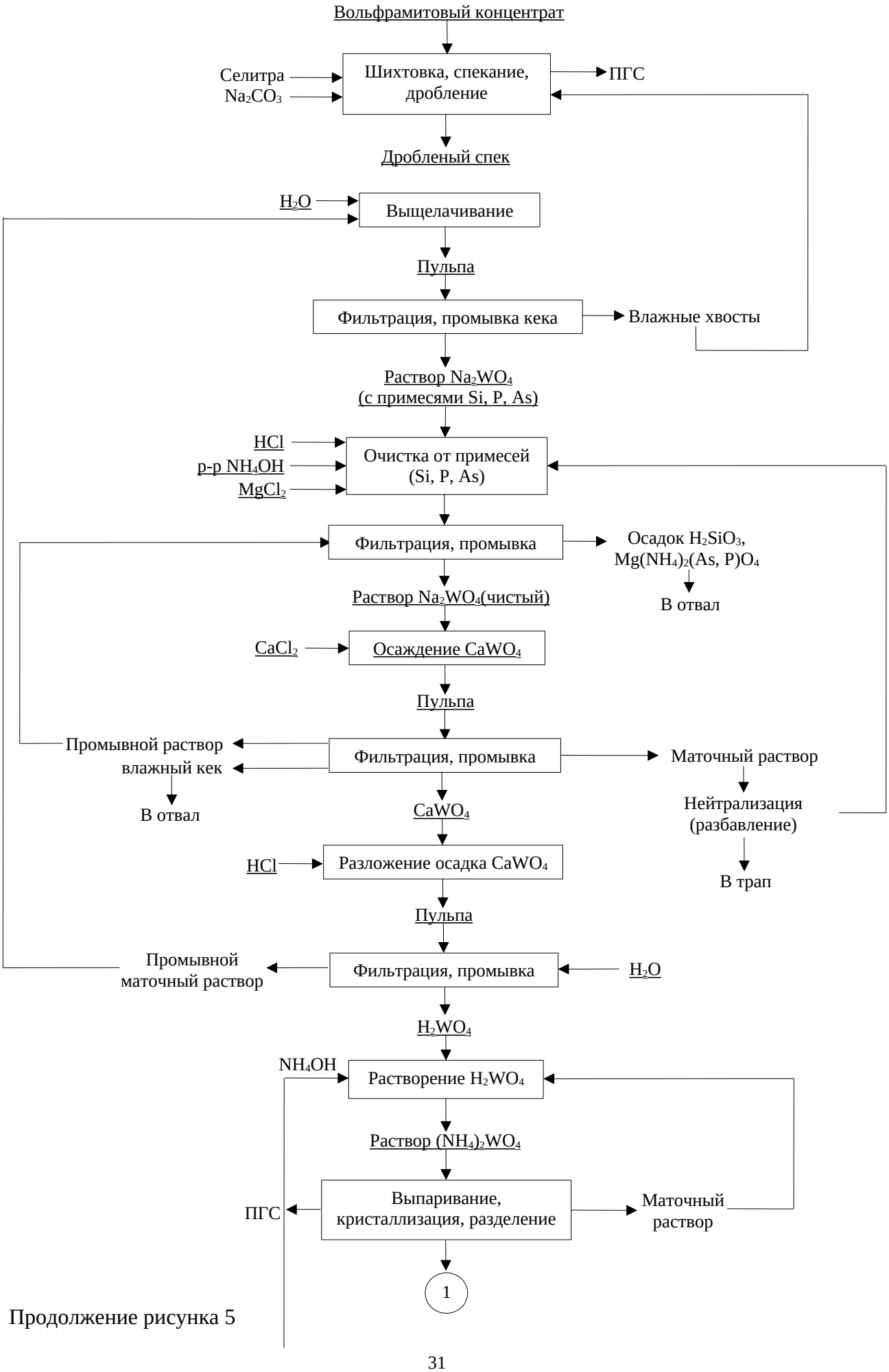
$$3MnWO_4 + 3Na_2CO_3 + {}^1/_2O_2 \longrightarrow 3Na_2WO_4 + Mn_3O_4 + 3CO_2\uparrow . \quad (2.10)$$

Реакции практически необратимы, поскольку удаляется CO_2 и окисляются двухвалентные Fe и Mn. Для более полного окисления Fe и Mn в шихту добавляют $NaNO_3$ и $Ca(NO_3)_2$ в количестве (1 ÷ 4)% от веса концентрата. Процесс протекает при температуре (800 ÷ 900)˚С с избытком соды (10 ÷ 15)% от теоретического. Степень разложения концентрата (98 ÷ 99,5)% [8].

Обычные примеси в вольфрамитовом концентрате – соединения Si, P, As, Mo, Al и др. Они образуют растворимые в воде натриевые соли.

$$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow, \quad (2.11)$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3Na_2CO_3 = 2Na_3PO_4 + 3CaCO_3, \quad (2.12)$$



Продолжение рисунка 5

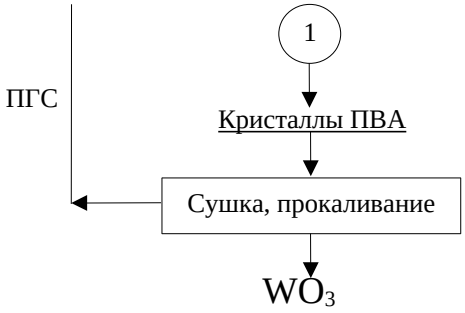


Рисунок 5 – Технологическая схема переработки вольфрамитового концентрата

$$As_2S_3 + 6Na_2CO_3 + 7O_2 = 2Na_3AsO_4 + 3Na_2SO_4 + 6CO_2\uparrow, \quad (2.13)$$

$$MoS_2 + 3Na_2CO_3 + 4^1/_2O_2 = Na_2MoO_4 + 2Na_2SO_4 + 3CO_2\uparrow. \quad (2.14)$$

Касситерит (SnO_2) практически не взаимодействует с содой. Оксид железа реагирует с избыточной содой с образованием феррита натрия

$$Na_2CO_3 + Fe_2O_3 == 2NaFeO_2 + CO_2\uparrow, \quad (2.15)$$

который разлагается при выщелачивании плава водой

$$2NaFeO_2 + H_2O = 2NaOH + Fe_2O_3. \quad (2.16)$$

Реакционная масса (спек) в зависимости от температуры представляет собой тестообразный материал или жидкотекучий плав, состава: вольфрамат натрия (Na_2WO_4), оксиды Fe и Mn, феррит натрия, натриевые соли примесей, избыточная сода, неразложившийся вольфрамит.

Практика процесса. Спекание (сплавление) вольфрамитовых концентратов и последующее выщелачивание продукта водой может быть осуществлено периодическим или непрерывным способом. Периодический процесс целесообразен при относительно небольшом масштабе производства. В этом случае сплавление или спекание шихты,

состоящей из смеси вольфрамита и соды, производится в небольших отражательных печах с площадью пода (6÷8) $м^2$. Вольфрамит, измельченный до крупности (0,1÷0,15) мм, смешивается с кальцинированной содой и селитрой в барабанных, конусных или лопастных смесителях с периодической загрузкой и выгрузкой. Шихта загружается равномерным слоем на под печи, выполненный из шамотного кирпича (70÷100) кг на 1 $м^2$ пода. Печи этого типа отапливаются генераторным газом или мазутом. Процесс ведется при температуре (850÷900)°С в течение (2÷3) часов при частом перегребании шихты для обеспечения доступа к ней кислорода воздуха. В зависимости от температуры в конце операции получают полурасплавленную (тестообразную) или жидкотекучую массу, которую выгребают с пода лопатами вручную. Застывшая масса (спек) после дробления поступает на водное выщелачивание, осуществляемое в железных чанах с механическими мешалками. Нагревание раствора до (80÷90)°С производится с помощью паровой рубашки или змеевиков. Двух или трехкратного выщелачивания, осуществляемого по принципу противотока, обычно достаточно для полного извлечения в раствор воднорастворимого вольфрама. Общее извлечение вольфрама в раствор составляет (98÷99,5)%. Фильтрование пульпы при периодическом процессе производится на рамных фильтрпрессах с чугунными рамами. Крепкие щелоки имеют в зависимости от принятого производственного режима удельный вес от 1,20 до 1,40. Это приблизительно отвечает содержанию в растворе (200÷270) г/л WO_3. К ним обычно добавляют первые промывные воды, что приводит к разбавлению раствора до содержания WO_3 (110÷150) г/л. Последующие промывные воды поступают на выщелачивание свежих порций спека. Вес сухих хвостов (отвалов) достигает (30÷40)% от веса взятого концентрата. В зависимости от степени извлечения в хвостах содержится от 2 до 5% WO_3. При высоком содержании вольфрама хвосты подвергают дополнительной переработке, которая может производиться путем повторного спекания их с содой или иным способом.

При непрерывном производственном процессе (рисунок 6) спекание или сплавление концентрата с содой производится во вращающейся печи. Операция может осуществляться по двум вариантам.

1). Труба печи, изготовленная из жароустойчивого сплава, не футеруется изнутри [11]. Внутри трубы, установленной в огнеупорной нагревательной камере, поддерживается температура (980÷1000)°С. При этой температуре шихта, состоящая из тонкоизмельченного вольфрамита, соды и селитры, плавится и, медленно стекая к разгрузочному отверстию, попадает в выщелачиватель.

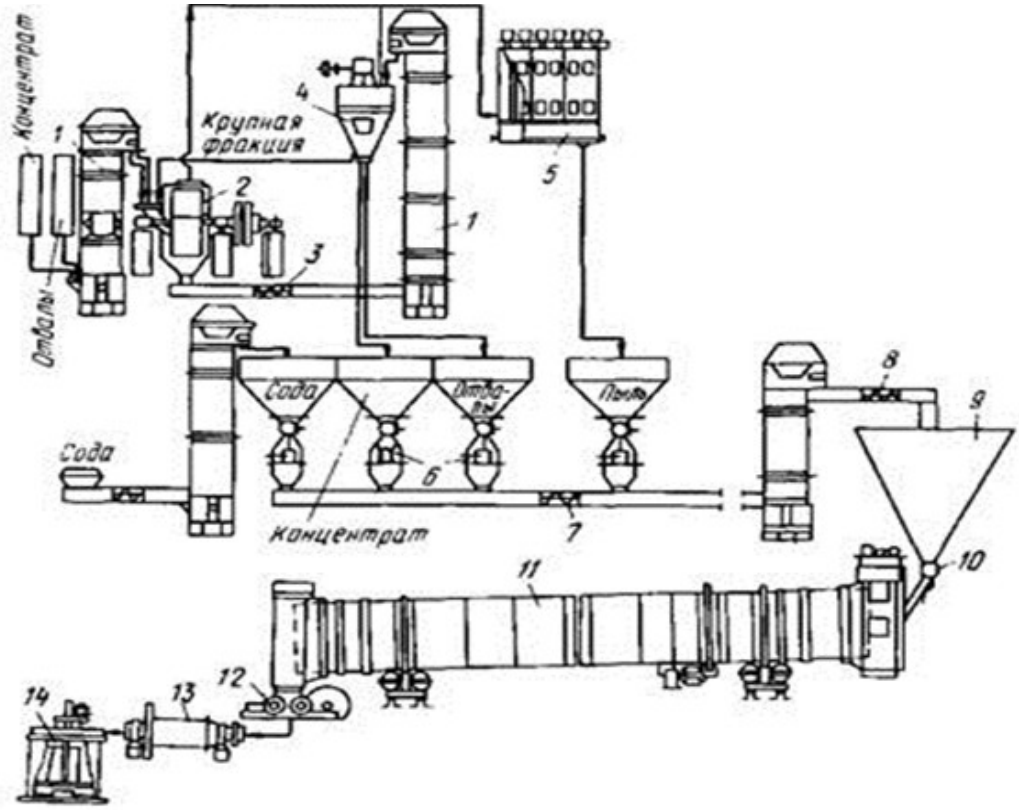


Рисунок 6 – Схема цепи аппаратов непрерывного спекания вольфрамитовых концентратов с содой

1 - элеватор, подающий концентрат в мельницу; 2 - шаровая мельница, работающая в замкнутом цикле с воздушным сепаратором; 3 - шнек; 4 - воздушный сепаратор; 5 - рукавный фильтр; 6 - автоматические весовые дозаторы; 7 - транспортирующий шнек; 8 - шнековый смеситель; 9 - бункер шихты; 10 - питатель; 11 - барабанная печь; 12 - валковая дробилка; 13 - стержневая мельница- выщелачиватель; 14 - реактор с мешалкой.

При диаметре трубы 350 мм, длине 4500 мм, угле наклона к горизонту 6° и скорости вращения 4 об/мин через печь проходит 126 кг шихты в час, что соответствует получению 1500 кг триоксида вольфрама в сутки. Однако существенным затруднением при этом варианте ведения процесса является быстрое разъедание трубы печи. Труба из сплава железа с хромом при толщине стенки 25 мм служит около 40 суток. Кроме того, для успешного протекания процесса необходимо обеспечить поддержание температуры (980÷1000)°С вдоль трубы печи вплоть до выгрузочного отверстия для предотвращения застывания сплава (образования настылей) в отдельных зонах.

2). По второму варианту, разработанному в России (Е.П. Богомильская, И.М. Семеновых, Ш.И. Матусевич и др.), операция производится в обычной вращающейся барабанной печи, футерованной изнутри огнеупорным кирпичом, причем шихта при температуре (850÷900)°С не плавится, а лишь спекается, оставаясь сыпучей. В этом случае устраняются затруднения, связанные с быстрым выходом из строя барабана печи [12]. Предотвращение плавления шихты достигается добавками в шихту хвостов после выщелачивания спёка. Степень вскрытия концентрата при этом достаточно высокая (98÷99,5%).

Недостатком процесса является разубоживание шихты хвостами, что ведет к понижению производительности печи. Однако возможность применения стандартных вращающихся печей, барабан которых изготовлен из обычной стали, и длительность службы печи компенсируют эти недостатки. Из печи куски спёка поступают через дробильные валки в мельницу мокрого размола непрерывного действия, из которой пульпа передается в выщелачиватель с мешалкой. Для обеспечения непрерывности процесса фильтрацию целесообразно производить на барабанных или дисковых вакуумных фильтрах.

При выщелачивании спека водой в раствор переходят вольфрамат натрия (Na_2WO_4) и растворимые соли примесей: силикат натрия (Na_2SiO_3), фосфат и арсенат натрия (Na_2HPO_4, Na_2HAsO_4), молибдат натрия (Na_2MoO_4) и непрореагировавшая сода. Феррит натрия разлагается с образованием щёлочи:

$$2NaFeO_2 + H_2O = Fe_2O_3 + 2NaOH. \quad (2.17)$$

В хвостах остаются оксиды и гидроксиды железа и марганца, неразложившийся концентрат, касситерит (SnO_2) и другие нерастворимые примеси. Выщелачивание ведут при $(80 \div 90)^{\circ}C$ в стальной аппаратуре периодического или непрерывного действия. Для полного извлечения вольфрама в раствор применяют двух- или трёхстадийное выщелачивание. Нагрев осуществляют острым паром. В раствор извлекается $(98 \div 99)\%$ вольфрама, содержание триоксида вольфрама в растворе примерно $(190 \div 270)$ г/л. Далее пульпа идет на фильтрацию и промывку, а влажный кек отправляется в отвал [2].

Очистка от кремния. Отфильтрованный раствор подвергается очистке от Si. При содержании SiO_2 в растворе > 0,1% от содержания WO_3, необходима очистка от Si. Процесс очистки основан на гидролитическом осаждении кремниевой кислоты при нейтрализации раствора до pH $=(8 \div 9)$:

$$Na_2SiO_3 + 2H_2O = H_2SiO_3\downarrow + 2NaOH. \quad (2.18)$$

При кипячении раствора кремниевая кислота коагулирует и выпадает в виде объёмистого осадка. Для нейтрализации щелочей используется соляная кислота. Во избежании местных перекислений процесс ведут при перемешивании, нейтрализацию контролируют с помощью pH-метра со стеклянным электродом [6]. После удаления примеси кремния раствор направляется на фильтрацию и промывку, а затем на очистку от P и As.

Очистка от фосфора и мышьяка. Эти примеси осаждаются из растворов в виде фосфатов и арсенатов магния в присутствии аммиака. При этом протекают следующие реакции (с образованием малорастворимых солей):

$$Na_2HPO_4 + MgCl_2 + NH_4OH = Mg(NH_4)PO_4\downarrow + 2NaCl + H_2O, \quad (2.19)$$

$$Na_2HAsO_4 + MgCl_2 + NH_4OH = Mg(NH_4)AsO_4\downarrow + 2NaCl + H_2O. \quad (2.20)$$

Аммонийно-магниевые соли могут гидролизоваться с образованием растворимых кислых фосфатов и арсенатов магния

$$Mg(NH_4)PO_4 + H_2O = MgHPO_4 + NH_4OH \quad (2.21)$$

Из этой реакции видно, что для исключения гидролиза в растворе должен быть избыток аммиака. Аммонийно-магниевые фосфаты и арсенаты осаждают на холоду. Затем полученная пульпа отправляется на фильтрацию и промывку, а осадок в отвал [6].

2.3 Выделение соединений вольфрама из растворов

Осаждение в виде вольфрамата кальция является наиболее распространенным методом выделения соединений вольфрама из растворов. Преимуществом способа является получение более грубодисперсной вольфрамовой кислоты, менее склонной к коллоидообразованию по сравнению с кислотой, непосредственно осажденной из растворов. Малая растворимость вольфрамата кальция, понижающаяся с повышением температуры, обеспечивает достаточно полное его осаждение. Извлечение на данной операции полезного продукта доходит до 99,5%. Осаждение обычно осуществляют хлористым кальцием, водный раствор которого вливают в раствор вольфрамата натрия. При этом выпадает $CaWO_4$ в виде кристаллического, легко отстаивающегося осадка:

$$Na_2WO_4 + CaC1_2 \rightarrow CaWO_4\downarrow + 2NaCl. \quad (2.22)$$

Реакцию рекомендуется проводить в растворах, нагретых до кипения и содержащих (120÷150) г/л WO_3. Вместе с вольфраматом кальция выпадают другие нерастворимые кальциевые соли: $CaCO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$, $CaMoO_4$, $CaSO_4$. Путем предварительной очистки растворов можно значительно снизить содержание примесей кремния, фосфора, мышьяка и молибдена в осадке $CaWO_4$. Полученный вольфрамат кальция промывают водой, затем в виде пасты или пульпы он поступает на разложение. Разложение вольфрамата кальция производится горячей концентрированной соляной кислотой

$$CaWO_4 + 2HC1 \rightarrow H_2WO_4\downarrow + CaC1_2. \quad (2.23)$$

Разложение длится (3÷4) часа при постоянном нагреве. В процессе разложения растворяются содержащиеся в осадке примеси фосфора, мышьяка, частично молибдена и кремния. Полученная вольфрамовая кислота тщательно отмывается от ионов кальция и хлора. Промытая вольфрамовая кислота фильтруется. Отфильтрованная вольфрамовая кислота имеет следующий примерный состав: 99,53% H_2WO_4, 0,02% FeO, 0,05% Al_2O_3, 0,2% CaO, 0,2% SiO_2. Кислота такого состава является техническим продуктом, поэтому необходимо ее очищать. Наиболее эффективным является аммиачный метод очистки вольфрамовой кислоты. Последняя легко растворяется в аммиаке с образованием раствора вольфрамата аммония. При этом большая часть примесей остается в осадке: SiO_2, гидроксид железа и марганца, и кальций в виде $CaWO_4$. Растворение протекает по уравнению:

$$H_2WO_4 + 2NH_4OH \rightarrow (NH_4)_2WO_4 + 2H_2O. \quad (2.24)$$

Аммиачные растворы свободны от основной массы примесей, содержавшихся в технической вольфрамовой кислоте. Однако они содержат

молибден, соли натрия, магния и примесь железа. Из аммиачных растворов вольфрам выделяется в виде паравольфрамата аммония. Триоксид вольфрама получают прокаливанием паравольфрамата аммония:

$$(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}\cdot 5H_2O \rightarrow 12WO_3+10NH_3\uparrow+10H_2O\uparrow. \quad (2.25)$$

Паравольфрамат аммония разлагается полностью при температуре выше 250°С. Выбор температуры прокаливания зависит от требований, предъявляемых к зернистости порошка. Следует учитывать, что при (800÷850)°С возможны заметные потери вследствие улетучивания вольфрамового ангидрида. После прокаливания полученный триоксид вольфрама отправляется на двухстадийное восстановление [7].

Также для получения, при восстановлении вольфрама водородом, более качественного вольфрамового порошка можно порекомендовать проводить прокалку ПВА в отсутствии доступа воздуха, тогда вместо желтого триоксида вольфрама (WO_3) образуется продукт синего цвета ($WO_{2,9}$) имеющий название синий оксид вольфрама (СОВ).

Синий оксид вольфрама состоит из WO_3 и $WO_{2,9}$ в разных соотношениях, что подтверждают опыт работы предприятий Китая и научно-исследовательскими работами.

Материалом для получения СОВ является ПВА ─ основной продукт химической переработки вольфрамового сырья. Химический состав и структура ПВА определяют состав и структуру СОВ, а также качество вольфрамового порошка.

СОВ получают в результате прокалки ПВА в автогенной атмосфере, которая образуется за счет распада ПВА, при температуре (600÷650)°С. Навеску ПВА (500÷600) г загружают в лодочку размером 300х65х50 мм и отправляют в печь, скорость движения лодочек (8,4÷8,5) мм/мин, время нахождения лодочек в зоне прокаливания 2 часа. После завершения прокаливания необходимо, чтобы полученный порошок СОВ остыл, далее СОВ отправляется на одностадийное восстановление [2].

3 Специальная часть

3.1 Металлургические расчеты

3.1.1 Расчет рационального состава концентрата

Для расчета принимаем вольфрамитовый концентрат Уральского месторождения следующего химического состава, в %: 67 WO_3; 15 Mn; 0,01 Mo; 1,7 CaO; 3 SiO_2; 0,05 Cu; 0,5 S; 0,05 P; 0,9 Sn; 0,07 As; 1,37 Fe; 1,2 H_2O; прочие.

Минералогический состав концентрата: весь триоксид вольфрама связан в вольфрамит, Mo находится в молибдените, Cu в виде халькопирита, P в виде апатита, As в виде скородита, Fe, не связанное в халькопирите и скородите, находится в пирите, CaO в кальците, Sn в касситерите.

Расчет ведем на 100 кг концентрата [10].

Количество WO_3 в гюбнерите составит:

$$MnWO_4 - WO_3$$

54,93 231,80

15 x_1 $x_1 = 63,3$ кг.

А количество всего гюбнерита равно: $(302,74 \cdot 63,3)/231,80=82,67$ кг, кислорода составит: 82,67 - 63,3-15 = 4,37 кг.

Количество WO_3 в ферберите составляет: 67- 63,3 = 3,7 кг,

тогда количество ферберита:

$$FeWO_4 - WO_3$$

303,7 231,8

x_1 3,7 $x_1 = 4,85$ кг.

Количество Fe равно: $(3,7 \cdot 55,8)/231,8=0,89$кг, а количество кислорода составит: 4,85-3,7-0,89=0,26 кг.

Количество молибденита составляет:

$$MoS_2 - Mo$$

159,94 95,94

x_1 0,01 $x_1 = 0,02$ кг.

Серы содержится: 0,02-0,01=0,01 кг.

Количество скородита составляет:

$FeAsO_4 – As$

194,77 74,92

x_1 0,07 $x_1 = 0,18$ кг.

Количество Fe составит: (55,8·0,18)/194,77=0,05 кг, кислорода будет равно: 0,18-0,07-0,05=0,06 кг.

Количество касситерита составляет:

$SnO_2 – Sn$

150,71 118,71

x_1 0,9 $x_1 = 1,142$ кг.

Кислорода будет равно: 1,142-0,9=0,242 кг.

Количество халькопирита составляет:

$CuFeS_2 – Cu$

183,4 63,5

x_1 0,05 $x_1 = 0,14$ кг.

В нем: Fe содержится: (0,14·55,85)/183,4=0,04 кг, серы содержится: (0,14·63,5)/183,4=0,05кг.

Количество пирита составляет:

$FeS_2 – Fe$

119,85 55,85

x_1 0,39 $x_1 = 0,84$ кг.

В нем серы: 0,84-0,39=0,45 кг.

Количество апатита составляет:

$Ca_3(PO_4)_2 – 2P$

310,24 62

x_1 0,05 $x_1 = 0,25$ кг.

CaO в апатите содержится: (3·56,1·0,25)/310=0,14 кг, а кислорода равно: 0,25-0,14-0,05=0,06 кг.

Количество кальцита составляет:

$CaCO_3 – CaO$

100,1 56,1

x_1 1,56 x_1 = 2,78 кг.

В нем CO_2: 2,78-1,56=1,22 кг.

Рациональный состав вольфрамитового концентрата представлен в таблице 3.1

Таблица 3.1- Рациональный состав вольфрамитового концентрата

Соед-ие	WO_3	Mn	Fe	Mo	P	S	As	Sn	CaO	O_2	Cu	H_2O	SiO_2	CO_2	прочие	Итого
$MnWO_4$	63,3	15								4,37						82,67
$FeWO_4$	3,7		0,89							0,26						4,85
MoS_2				0,01		0,01										0,02
$FeAsO_4$			0,05				0,07			0,06						0,18
SnO_2								0,9		0,242						1,142
$CuFeS_2$			0,04			0,05					0,05					0,14
FeS_2			0,39			0,45										0,84
$Ca_3(PO_4)_2$					0,05				0,14	0,06						0,25
$CaCO_3$									1,56					1,22		2,78
SiO_2													3			3
H_2O												1,2				1,2
прочие															2,938	2,938
Итого	67	15	1,37	0,01	0,05	0,5	0,07	0,9	1,7	4,992	0,05	1,2	3	1,22	2,938	100

3.1.2 Расчет процесса спекания

Химизм процесса спекания проходит по реакциям:

$$3\ MnWO_4 + 3\ Na_2CO_3 + 0{,}5\ O_2 = 3\ Na_2WO_4 + Mn_3O_4 + 3\ CO_2, \quad (3.1)$$

$$2\ FeWO_4 + 2\ Na_2CO_3 + 0{,}5\ O_2 = 2\ Na_2WO_4 + Fe_2O_3 + 2\ CO_2, \quad (3.2)$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\ Na_2CO_3 = 2\ Na_3PO_4 + 3\ Ca_2CO_3, \quad (3.3)$$

$$2\ FeAsO_4 + 3\ Na_2CO_3 = 2\ Na_3AsO_4 + Fe_2O_3 + \ 3\ CO_2, \quad (3.4)$$

$$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2, \quad (3.5)$$

$$MoS_2 + Na_2CO_3 + 3{,}5\ O_2 = Na_2MoO_4 + CO_2 + 2SO_2. \quad (3.6)$$

Соединения $CuFeS_2$, FeS_2, SnO_2, $CaCO_3$ и прочие с содой не реагируют.

По данным работы «Кировоградского завода тяжелых сплавов» (КЗТС), принимаем следующие степени разложения соединений содой: 99 % для $(Fe,Mn)WO_4$; 100 % для MoS_2; 65 % для SiO_2; 78 % для $Ca_3(PO_4)_2$; 100 % для $FeAsO_4$ [9].

По реакции (3.1). Количество $MnWO_4$, не разлагающегося равно 82,67 · 0,01 = 0,8267 кг (0,19 кг MnO и 0,63 кг WO_3). Количество $MnWO_4$, разлагающегося содой, 82,67 · 0,99 = 81,84 кг (62,66 кг WO_3 и 19,18 MnO).

Тогда:

$$\underset{81,84}{3\ MnWO_4} + \underset{28,65}{3\ Na_2CO_3} + \underset{1,44}{0{,}5\ O_2} = \underset{79,48}{3\ Na_2WO_4} + \underset{20,64}{Mn_3O_4} + \underset{11,08}{3\ CO_2}$$

(3·302,74 = 229; 3·105,98; 0,5·32; 3·294; 3·44)

Na_2CO_3 = 28,65 кг (16,76 кг Na_2O и 11,89 кг CO_2), Na_2WO_4 = 79,48 кг (16,76 кг Na_2O и 62,68 кг WO_3), Mn_3O_4 = 20,64 кг (14,86 кг Mn и 5,78 кг O_2).

Аналогичными расчетами определяем количества расходуемых и образующихся соединений для последующих реакций.

По реакции (3.2). Количество $FeWO_4$, не разлагающегося равно 4,85 · 0,01 = 0,0485 кг (0,011 кг FeO и 0,0375 кг WO_3). Количество $FeWO_4$, разлагающегося содой, 4,85 · 0,99 = 4,8 кг (3,66 кг WO_3 и 1,14 FeO).

Тогда:

$$\underset{4,8}{2\ FeWO_4} + \underset{1,675}{2\ Na_2CO_3} + \underset{0,126}{0{,}5\ O_2} = \underset{4,65}{2\ Na_2WO_4} + \underset{1,26}{Fe_2O_3} + \underset{0,695}{2\ CO_2}$$

(2·303,7 = 159,7; 2·105,98; 16; 2·294; 2·44)

Na_2CO_3 = 1,675 кг (0,98 кг Na_2O и 0,695 кг CO_2), Na_2WO_4 = 4,65 кг (0,98 кг Na_2O и 3,67 кг WO_3), Fe_2O_3 = 1,26 кг (0,88 кг Fe и 0,38 кг O_2).

По реакции (3.3). Количество $Ca_3(PO_4)_2$, не разлагающегося равно 0,25·0,22 = 0,055 кг. Количество $Ca_3(PO_4)_2$, разлагающегося содой, 0,25 · 0,78 = 0,195 кг. Тогда:

$$\overset{310,24}{\underset{0,195}{Ca_3(PO_4)_2}} + 3\,\overset{3\cdot105,98}{\underset{0,2}{Na_2CO_3}} = 2\,\overset{2\cdot163,97}{\underset{0,206}{Na_3PO_4}} + 3\,\overset{3\cdot100,1}{\underset{0,19}{CaCO_3}}$$

Na_2CO_3 = 0,2 кг (0,12 кг Na_2O и 0,080 кг CO_2), Na_3PO_4 = 0,206 кг (0,12 кг Na_2O, 0,039 кг P и 0,05 кг O_2), $CaCO_3$ = 0,19 кг (0,106 кг CaO и 0,084 кг CO_2).

По реакции (3.4). Количество $FeAsO_4$, разлагающегося 0,18 кг (0,05 кг As, 0,07 кг Fe и 0,06 кг O_2). Тогда:

$$\overset{2\cdot194,77}{\underset{0,18}{2\,FeAsO_4}} + \overset{3\cdot105,98}{\underset{0,147}{3\,Na_2CO_3}} = \overset{2\cdot207,92}{\underset{0,19}{2\,Na_3AsO_4}} + \overset{159,7}{\underset{0,07}{Fe_2O_3}} + \overset{3\cdot44}{\underset{0,006}{3\,CO_2}}$$

Na_3AsO_4 = 0,147 кг (0,066 кг Na_2O, 0,053 кг As и 0,028 кг O_2), Fe_2O_3 = 0,07 кг (0,049 кг Fe, 0,02 кг O_2).

По реакции (3.5). Количество SiO_2, не разлагающегося 3 · 0,35 = 1,05 кг. Количество SiO_2, разлагающегося содой 3 · 0,65 = 1,95 кг. Тогда:

$$\overset{60,1}{\underset{1,95}{SiO_2}} + \overset{105,98}{\underset{3,44}{Na_2CO_3}} = \overset{122,1}{\underset{3,96}{Na_2SiO_3}} + \overset{44}{\underset{1,43}{CO_2}}$$

Na_2CO_3 = 3,44 кг (2,01 кг Na_2O и 1,43 кг CO_2), Na_2SiO_3 = 3,96 кг (2,01 кг Na_2O и 1,95 кг SiO_2).

По реакции (3.6). Количество MoS_2, разлагающегося, 0,02 кг. Тогда:

$$\overset{159,94}{\underset{0,02}{MoS_2}} + \overset{105,98}{\underset{0,013}{Na_2CO_3}} + \overset{3,5\cdot32}{\underset{0,014}{3,5\,O_2}} = \overset{205,94}{\underset{0,026}{Na_2MoO_4}} + \overset{44}{\underset{0,006}{CO_2}} + \overset{2\cdot64}{\underset{0,016}{2\,SO_2}}$$

Na_2CO_3 = 0,013 кг (0,0076 кг Na_2O и 0,0054 кг CO_2), Na_2MoO_4 = 0,26 кг (0,0078 кг Na_2O, 0,012 кг Mo и 0,006 кг O_2), SO_2 = 0,016 кг ,CO_2 =0,006 кг.

CaO (спек) = 1,56 (конц) + 0,106 (спек) = 1,666 кг.

CO_2 = 0,084 (спек) + 1,22 (конц) = 1,304 кг.

Для разложения 100 кг вольфрамитового концентрата теоретический расход соды составит 34,125 кг. По данным работы «КЗТС», принимаем избыток соды 15 % [9]. В этом случае практический расход соды составит 34,125 · 1,15 = 39,24 кг.

Принимаем состав технической соды 97 % Na_2CO_3 , 3 % прочие. Тогда потребуется технической соды: 39,24 / 0,97 = 40,46 кг. (избыток соды составляет - 5,125 кг, примеси = 1,21 кг).

Общее количество O_2: 1,58 кг;

Общее количество газов: CO_2 = 13,3 кг и SO_2 = 0,016 кг.

По данным работы «КЗТС», принимаем что расход селитры равен 3 % от массы концентрата. В результате разложения селитры выделится следующее количество кислорода:

$NaNO_3 = NaNO_2 + 0{,}5\ O_2$ (3.7)

85 16

3 0,56

Тогда с воздухом необходимо ввести кислорода: 1,58 – 0,56 = 1,02 кг, Поступит азота с воздухом: 1,02 · 0,79/0,21=3,84 кг. Общее количество воздуха составит: 3,84 + 1,02 = 4,86 кг

Обозначим за х кг количество добавляемых в шихту хвостов. Тогда количество шихты будет равно:

Шихта = концентрат + сода + селитра + хвосты=100 + 40,46 + 3 + х = =(143,46+х)кг

Состав добавляемых в шихту спекания хвостов выщелачивания входят 2 % WO_3, 4 % CaO, 12 % SiO_2. Причем шихту разубоживают хвостами выщелачивания до содержания в ней WO_3 до 22 %, тогда:

$$0{,}22(143{,}46+X)=67+0{,}02X$$

$$31{,}56+0{,}22X=67+0{,}02X$$

$$0{,}2X=35{,}44$$

$$X=177{,}2 \text{ кг}$$

Общее количество шихты составляет 100+177,2+3+40,46=320,66 кг.

Количество образующихся газов.

В газах будет содержаться CO_2 ,SO_2 ,H_2O и N_2 воздуха. Количество выделившегося CO_2 = 13,3 кг по реакциям 1,2,3,4,5. и в результате термического разложения $CaCO_3$.

$Na_2CO_3 – CO_2$ (3.8)

105,98 44

4,023 1,67 кг

Часть избыточной соды (1,35 кг) свяжет WO_3, содержащийся в хвостах выщелачивания, в вольфрамат натрия (5,125– 1,35= 3,775 кг) из которой выделится 1,57 кг CO_2. Всего количество CO_2 выделится 14,87 кг. Количество SO_2 = 0,016 кг. Влаги из концентрата выделится 1,2 кг, N_2 в газовой фазе содержится 3,84 кг. Всего газов = 19,93 кг.

$M_{спека}$= 320,66 - 16,09 + 1,02 = 305,59 кг.

Таблица 3. 4 – Материальный баланс процесса спекания вольфрамитового концентрата с содой

	Количество			Количество	
Поступило	кг	W	Получено	кг	W
1)Концентрат, в нём:	**100**		1)Спёк, в нём:	**305,59**	
MoS_2	0,02		Na_2WO_4	87,63	55,94
$MnWO_4$	82,67	50,2	Fe_2O_3	1,33	
$FeWO_4$	4,85	2,94	Mn_3O_4	20,64	
$CuFeS_2$	0,14		Na_2MoO_4	0,0258	
$Ca_3(PO_4)_2$	0,25		Na_3AsO_4	0,147	
$FeAsO_4$	0,18		SnO_2	1,142	
FeS_2	0,84		$CuFeS_2$	0,14	
$CaCO_3$	2,78		FeS_2	0,84	
SiO_2	3		Na_3PO_4	0,21	
SnO_2	1,142		CaO	8,754	
H_2O	1,2		Na_2O	2,51	
Прочие	3,18		Na_2SiO_3	3,96	
2)Сода техническая, в ней:	**40,46**		SiO_2	22,314	
Сода по расчёту	34,125		$NaNO_2$	3,23	
Избыток соды	5,125		Прочие	152,96	
Примеси в соде	1,21		2)ПГС, в них:	**19,926**	
3)Селитра	**3**		CO_2	14,87	
4)Хвосты, в них:	**177,2**		SO_2	0,016	
WO_3	3,54	2,8	N	3,84	
CaO	7,088		H_2O	1,2	
SiO_2	22,26				
Прочие	152,96				
5)Воздух, в нём:	**4,86**				
N_2	3,84				
O_2	1,02				
Итого	**325,52**	**55,94**	**Итого**	**325,52**	**55,94**

3.1.3 Расчет процесса дробления спека

В результате дробления по данным работы заводов – аналогов потери составляют 7%. После этого дробленый спек отправляется на операцию выщелачивания в H_2O. Результаты расчета процесса дробления представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Материальный баланс процесса дробления вольфрамитового спека

	Количество			Количество	
Поступило	кг	W	Получено	кг	W
1)Спёк, в нём:	**305,59**		1)Дроблёный спёк, в нём:	**284,2**	
Na_2WO_4	**87,63**	**55,94**	Na_2WO_4	**81,5**	**50,96**
Fe_2O_3	1,33		Fe_2O_3	1,24	
Mn_3O_4	20,64		Mn_3O_4	19,2	
Na_2MoO_4	0,0258		Na_2MoO_4	0,021	
Na_3AsO_4	0,147		Na_3AsO_4	0,136	
SnO_2	0,9		SnO_2	0,83	
$CuFeS_2$	0,14		$CuFeS_2$	0,13	
FeS_2	0,84		FeS_2	0,78	
Na_3PO_4	0,21		Na_3PO_4	0,195	
CaO	8,754		CaO	8,14	
Na_2O	2,51		Na_2O	2,33	
Na_2SiO_3	3,96		Na_2SiO_3	3,68	
SiO_2	22,314		SiO_2	20,75	
$NaNO_2$	3,23		$NaNO_2$	3	
Прочие	152,96		Прочие	142,25	
			2)Потери	**21,41**	**4,98**
Итого	**305,59**	**55,94**	**Итого**	**305,59**	**55,94**

3.1.4 Расчет процесса выщелачивания спека водой

По данным работы «КЗТС», принимаем, что выщелачивание спека проводится в одну стадию. Извлечение W в раствор 99 %, в раствор полностью переходят Na_2MoO_4, Na_3AsO_4, Na_3PO_4, Na_2SiO_3, Na_2CO_3.

При этом фосфат и арсенат натрия в воде гидролизуют с образованием кислых солей Na_2HPO_4 и Na_2HAsO_4:

$$\underset{0,195}{Na_3PO_4} + \underset{0,02}{H_2O} = \underset{0,169}{Na_2HPO_4} + \underset{0,048}{NaOH} \quad (3.9)$$

(163,97 над Na_3PO_4, 18 над H_2O, 141,97 над Na_2HPO_4, 40 над $NaOH$)

$$\underset{0,136}{Na_3AsO_4} + \underset{0,012}{H_2O} = \underset{0,12}{Na_2HAsO_4} + \underset{0,026}{NaOH} \quad (3.10)$$

$$\underset{8,14}{CaO} + \underset{2,61}{H_2O} = \underset{10,74}{Ca(OH)_2} \quad (3.11)$$

По двум реакциям выделится NaOH 0,074 кг, а $Ca(OH)_2$ 10,74 кг и израсходуется 2,642 кг воды. При отношении Т:Ж, при выщелачивании, равном 1:2, воды потребуется 569,9 кг, а останется воды 569,9 – 2,61 – 0,02 – – 0,012 = 565,76 кг.

Таблица 3.6 – Материальный баланс процесса выщелачивания

Поступило	Количество		Получено	Количество	
Наименование	кг	W	Наименование	кг	W
1)Дроблёный спёк, в нём:	**284,182**		1)Пульпа, в ней	**854,09**	
Na_2WO_4	81,5	50,96	Раствор:	**654,287**	
Fe_2O_3	1,24		Na_2WO_4	80,685	50,45
Mn_3O_4	19,2		Na_2HPO_4	0,169	
Na_2MoO_4	0,021		Na_2SiO_3	3,68	
Na_3AsO_4	0,136		H2O	565,76	
SnO_2	0,83		Na_2MoO_4	0,024	
$CuFeS_2$	0,13		Na_2HAsO_4	0,12	
FeS_2	0,78		Na_2CO_3	3,775	
Na_3PO_4	0,195		NaOH	0,074	
CaO	8,14		Твёрдое:	**199,805**	
Na_2O	2,33		Fe_2O_3	1,24	
Na_2SiO_3	3,68		Mn_3O_4	19,2	
SiO_2	20,75		SnO_2	0,9	
$NaNO_2$	3		$CuFeS_2$	0,13	
Прочие	142,25		FeS_2	0,78	
2)H_2O	**569,9**		$Ca(OH)_2$	10,74	
			$NaNO_2$	3	
			SiO_2	20,75	
			Na_2WO_4	0,815	0,51
			Прочие	142,25	
Итого	**854,09**	**50,96**	**Итого**	**854,09**	**50,96**

Полученная пульпа, состоящая из раствора 654,287 кг и влажного кека 199,803 кг, поступает на фильтрацию и промывку. Потери при фильтрации составляют 0,5 %, т.е. потери кека: 199,803 · 0,005 = 0,999 кг;

потери раствора: 654,287 · 0,005 = 3,27 кг. Промывной воды понадобится: (199,805 – 0,999) = =198,804 кг.

Таблица 3.7 – Материальный баланс процесса фильтрации и промывки

Поступило	Количество		Получено	Количество	
Наименование	кг	W	Наименование	кг	W
1)Пульпа, в ней	**854,09**		Пульпа, в ней:	**1048,613**	
Раствор:	**654,287**		1)Раствор:	**790,173**	
Na_2WO_4	80,685	50,45	Na_2WO_4	80,28	50,2
Na_2HPO_4	0,169		Na_2HPO_4	0,1682	
Na_2SiO_3	3,68		Na_2SiO_3	3,662	
H_2O	565,76		H_2O	702,09	
Na_2MoO_4	0,024		Na_2MoO_4	0,0238	
Na_2HAsO_4	0,12		Na_2HAsO_4	0,119	
Na_2CO_3	3,775		Na_2CO_3	3,756	
NaOH	0,074		NaOH	0,074	
Твёрдое:	**199,803**		2)Кек влажный:	**258,44**	
Fe_2O_3	1,24		Fe_2O_3	1,23	
Mn_3O_4	19,2		Mn_3O_4	19,1	
SnO_2	0,9		SnO_2	0,896	
$CuFeS_2$	0,13		$CuFeS_2$	0,129	
FeS_2	0,78		FeS_2	0,776	
$Ca(OH)_2$	10,74		$Ca(OH)_2$	10,69	
$NaNO_2$	3		$NaNO_2$	2,985	
SiO_2	20,75		SiO_2	20,646	
Na_2WO_4	0,815	0,51	Na_2WO_4	0,811	0,507
Прочие	142,25		Прочие	141,54	
2)Промывная вода	**198,804**		Влага	59,64	
			3)Потери, в них:	**4,269**	
			Твёрдое:		
			Fe_2O_3	0,0062	
			Mn_3O_4	0,0096	
			SnO_2	0,0045	
			$CuFeS_2$	0,0006	
			FeS_2	0,0039	
			$Ca(OH)_2$	0,0537	
			$NaNO_2$	0,015	
			SiO_2	0,104	
			Na_2WO_4	0,004	0,0025
			Прочие	0,71	
			Раствор:		
			Na_2WO_4	0,405	0,253
			Na_2HPO_4	0,0008	
			Na_2SiO_3	0,018	
			H_2O	2,83	
			Na_2MoO_4	0,0001	

Продолжение таблицы 3.7

			Na_2HAsO_4	0,0006	
			Na_2CO_3	0,019	
			NaOH	0,0004	
Итого	**1052,9**	**50,96**	**Итого**	**1052,9**	**50,96**

Полученный после фильтрации раствор поступает на очистку от примесей.

3.1.5 Расчет процесса очистки раствора вольфрамата натрия от примесей

Принимаем плотность раствора равной 1,24 кг/дм^3. Тогда объем раствора после выщелачивания будет 790,173:1,24 = 637,24 л.

Значит состав раствора следующий, в г/л: Na_2WO_4 (80,28·1000)/637,24 – 125,98 (в нем WO_3 99,35), Na_2MoO_4 – 0,037 (в нем Mo – 0,017), Na_2HPO_4 – 0,264 (в нем P – 0,058), Na_2HAsO_4 – 0,187 (в нем As – 0,075), Na_2SiO_3 – 5,75 (в нем SiO_2 - 2,83), Na_2CO_3 – 5,89, NaOH – 0,116.

Очистка от Si. Очистка проводится нейтрализацией раствора соляной кислотой. При этом необходимо снизить отношение SiO_2: WO_3 до (0,1÷0,2)%. В растворе это соотношение составляет (2,83/99,35) · 100=2,85%. Принимаем остаточное содержание SiO_2 в растворе равным 0,1 г/л. Тогда отношение SiO_2: WO_3 составит (0,1:99,35) · 100=0,1%. Необходимо убрать из раствора SiO_2 2,83-0,1=2,73 г/л, что в пересчете на Na_2SiO_3 составит 5,55 г/л.

Гидролиз силиката натрия протекает по реакции:

$$\underset{5,55}{\overset{122,1}{Na_2SiO_3}} + 2\,\underset{1,64}{\overset{2\cdot18}{H_2O}} = \underset{3,55}{\overset{78,1}{H_2SiO_3}}\downarrow + 2\,\underset{3,64}{\overset{2\cdot40}{NaOH}} \qquad (3.12)$$

Всего щелочи в растворе будет 3,64 + 0,116 = 3,756 г. Поскольку гидролиз ведут при щелочности раствора 4 г/л, а в растворе всего 3,756 г/л NaOH, то нейтрализацию раствора вести не требуется.

Также HCl необходима для нейтрализации соды:

106 73 117 44 18

$$\underset{5,89}{Na_2CO_3} + 2\ \underset{4,06}{HCl} = 2\ \underset{6,5}{NaCl} + \underset{2,44}{CO_2} + \underset{1,0}{H_2O} \qquad (3.13)$$

Следовательно, HCl необходимо 4,06 г.

Кислота берется концентрации 36,23 % (плотность ее 1,18 г/см^3). Ее потребуется (4,06:36,23) · 100 = 11,2 г.

Материальный баланс процесса очистки раствора Na_2WO_4 от кремния представлен в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Материальный баланс очистки раствора Na_2WO_4 от кремния

Поступило	Количество			Получено	Количество		
Наименование	г	кг	W	Наименование	г	кг	W
1)Раствор, в нём:	**1240**	**790,17**		1)Пульпа, в ней:	**1269,9**	**809,25**	
Na_2WO_4	125,98	80,28	50,2	Раствор:	**1266,3**	**806,95**	
Na_2HPO_4	0,264	0,1682		Na_2WO_4	125,98	80,28	50,2
Na_2SiO_3	5,75	3,662		Na_2MoO_4	0,037	0,0236	
Na_2MoO_4	0,037	0,0238		Na_2HPO_4	0,264	0,1682	
Na_2HAsO_4	0,187	0,119		Na_2HAsO_4	0,187	0,1192	
Na_2CO_3	5,89	3,756		Na_2SiO_3	0,2	0,1274	
NaOH	0,116	0,074		NaOH	3,756	2,3935	
H_2O	1101,77	702,09		NaCl	6,5	4,1421	
2)HCl, в ней	**32,5**	**20,75**		H_2O	1108,92	719,7	
HCl	11,2	7,1371		Твёрдое:	**3,55**	**2,2941**	
H_2O	21,3	13,61		H_2SiO_3	3,6	2,2941	
				2)Газы CO_2	**2,44**	**1,5549**	
Итого	**1272,55**	**810,92**	**50,2**	**Итого**	**1272,55**	**810,92**	**50,2**

Полученная пульпа направляется на фильтрацию и промывку.

Материальный баланс процесса фильтрации и промывки представлен в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Материальный баланс процесса фильтрации и промывки раствора

Поступило	Количество			Получено	Количество		
Наименование	г	кг	W	Наименование	г	кг	W
1)Пульпа, в ней:	**1269,9**	**809,25**		1)Раствор:	**1260**	**802,92**	
Раствор:	**1266,3**	**806,95**		Na_2WO_4	125,35	79,878	49,94
Na_2WO_4	125,98	80,28	50,2	Na_2MoO_4	0,037	0,0236	
Na_2MoO_4	0,037	0,0236		Na_2HPO_4	0,263	0,1676	
Na_2HPO_4	0,264	0,1682		Na_2HAsO_4	0,186	0,1185	

Продолжение таблицы 3.9

Na_2HAsO_4	0,187	0,1192		Na_2SiO_3	0,199	0,1286	
Na_2SiO_3	0,2	0,1274		NaOH	3,74	2,3833	
NaOH	3,756	2,3935		NaCl	6,468	4,1217	
NaCl	6,5	4,1421		H_2O	1123,75	716,1	
H_2O	1129,4	719,7		2)Влажный кек:	**4,657**	**2,9676**	
Твёрдое:	**3,6**	**2,2941**		H_2SiO_3	3,582	2,2826	
H_2SiO_3	3,6	2,2941		H_2O	1,075	0,685	
2)Промывная вода	**3,582**	**2,2826**		3)Потери, в них:	**8,86**	**5,6459**	
				Раствор	8,84	5,6332	0,25
				Твёрдое	0,018	0,0115	
Итого	**1273,5**	**811,53**	**50,2**	**Итого**	**1273,5**	**811,53**	**50,2**

Очистка от As и P. Принимаем остаточную концентрацию фосфора и мышьяка после очистки равной 0,05 г/л. Следовательно, из раствора надо удалить:

P: 0,058 – 0,05 = 0,008 г/л. (Na_2HPO_4 – 0,0367 г)

As: 0,075 – 0,05 = 0,025 г/л. (Na_2AsPO_4 – 0,062 г)

По реакциям (3.14) и (3.15) рассчитываем расход $MgCl_2$ и NH_4OH:

$$\underset{0,0367}{Na_2HPO_4} + \underset{0,025}{\overset{95,3}{MgCl_2}} + \underset{0,009}{\overset{35}{NH_4OH}} = \underset{0,03}{\overset{137,27}{Mg(NH_4)PO_4}} + \underset{0,0046}{\overset{2\cdot 58,5}{2\ NaCl}} + \overset{18}{H_2O} \quad (3.14)$$

$$\underset{0,062}{\overset{185,92}{Na_2HAsO_4}} + \underset{0,03}{\overset{95,3}{MgCI_2}} + \underset{0,00001}{\overset{35}{NH_4OH}} = \underset{0,06}{\overset{181,22}{Mg(NH_4)AsO_4}} + \underset{0,04}{\overset{117}{2\ NaCl}} + \overset{18}{H_2O} \quad (3.15)$$

Всего потребуется $MgCl_2$ 0,031 г и NH_4OH 0,00901 г.

Материальный баланс процесса очистки 1 л или 1,24 кг раствора от P и As представлен в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Материальный баланс очистки раствора Na_2WO_4 от P и As

Поступило	Количество			Получено	Количество		
Наименование	г	кг	W	Наименование	г	кг	W
1)Раствор, в нём:	**1260**	**802,92**		1)Пульпа, в ней	**1260,1**	**802,98**	
Na_2WO_4	125,35	79,878	49,94	Раствор:	**1260**	**802,92**	
Na_2MoO_4	0,037	0,0236		Na_2WO_4	125,35	79,878	49,94
Na_2HPO_4	0,263	0,1676		Na_2MoO_4	0,037	0,0236	
Na_2HAsO_4	0,186	0,1185		Na_2HPO_4	0,226	0,144	

Na_2SiO_3	0,199	0,1268		Na_2HAsO_4	0,124	0,079	

Продолжение таблицы 3.10

NaOH	3,74	2,3833		Na_2SiO_3	0,199	0,1268	
NaCl	6,468	4,1217		NaOH	3,74	2,3833	
H2O	1123,75	716,1		NaCl	6,538	4,1663	
2)$MgCl_2$	**0,031**	**0,0198**		H_2O	1123,79	716,12	
3)NH_4OH:	**0,036**	**0,0229**		Твёрдое:	**0,095**	**0,0605**	
NH_4OH	0,009	0,0057		$Mg(NH_4)PO_4$	0,035	0,0223	
H_2O	0,027	0,0172		$Mg(NH_4)AsO_4$	0,06	0,0382	
Итого	**1260,1**	**802,98**	**49,94**	**Итого**	**1260,1**	**802,98**	**49,94**

Полученная пульпа направляется на фильтрацию и промывку. Потери при фильтрации составляют 0,5%. Промывной воды принимаем 1:1 по отношению к твердому. Получаем влажный кек (30% влаги). Материальный баланс процесса фильтрации и промывки представлен в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Материальный баланс процесса фильтрации и промывки раствора

Поступило	Количество			Получено	Количество		
Наименование	г	кг	W	Наименование	г	кг	W
1)Пульпа, в ней:	**1260,1**	**802,98**		1)Раствор, в нём:	**1253,77**	**798,96**	
Раствор:	**1260**	**802,92**		Na_2WO_4	124,72	79,48	49,7
Na_2WO_4	125,35	79,878	49,94	Na_2MoO_4	0,0368	0,0235	
Na_2MoO_4	0,037	0,0236		Na_2HPO_4	0,225	0,1434	
Na_2HPO_4	0,226	0,144		Na_2HAsO_4	0,123	0,0784	
Na_2HAsO_4	0,124	0,079		Na_2SiO_3	0,198	0,1262	
Na_2SiO_3	0,199	0,1268		NaOH	3,721	2,3712	
NaOH	3,74	2,3833		NaCl	6,51	4,1484	
NaCl	6,538	4,1663		H_2O	1118,24	712,59	
H_2O	1123,79	716,12		2)Влажный кек:	**0,123**	**0,0784**	
Кек:	0,095	0,0605		$Mg(NH_4)PO_4$	0,0348	0,0222	
$Mg(NH_4)PO_4$	0,035	0,0223		$Mg(NH_4)AsO_4$	0,0597	0,038	
$Mg(NH_4)AsO_4$	0,06	0,0382		H_2O	0,028	0,0178	
2)Промывная вода	**0,0945**	**0,0602**		3)Потери:	**6,3**	**4,0146**	
				Раствор:	6,3022	4,0159	
				Na_2WO_4	0,63	0,4015	0,25
				Na_2MoO_4	0,0002	0,0001	
				Na_2HPO_4	0,001	0,0006	
				Na_2HAsO_4	0,001	0,0006	
				Na_2SiO_3	0,001	0,0006	
				NaOH	0,019	0,0121	

				NaCl	0,03	0,0191	

Продолжение таблицы 3.11

				H_2O	5,62	3,5813	
				Твёрдое:	0,0005	0,0003	
				$Mg(NH_4)PO_4$	0,0002	0,0001	
				$Mg(NH_4)AsO_4$	0,0003	0,0002	
Итого	**1260,19**	**803,04**	**49,94**	**Итого**	**1260,19**	**803,04**	**49,94**

Очистку от молибдена проводят, если содержание его в растворе более чем 0,1 г/л. А так как его содержится уже 0,017 г/л, то очистку от него не проводим.

3.1.6 Осаждение искусственного шеелита и расчет необходимого количества хлористого кальция

При осаждении искусственного шеелита из вольфрамата натрия протекает следующая реакция:

$$\underset{79,48}{\overset{294}{Na_2WO_4}} + \underset{30}{\overset{111}{CaCl_2}} = \underset{97,8}{\overset{287,95}{CaWO_4}}\downarrow + 2\underset{39,73}{\overset{116,98}{NaCl}} \qquad (3.16)$$

По реакции (3.16) прореагирует 79,48 кг Na_2WO_4 и 30 кг $CaCl_2$, в результате осаждения образуется 77,84 кг $CaWO_4$ и 31,62 кг NaCl. Принимаем, что осаждение шеелита протекает на 100%. Далее осажденный шеелит отправляется на процесс фильтрации и промывки.

Результаты расчетов операций осаждения, фильтрации и промывки искусственного шеелита представлены в таблицах 3.12 и 3.13.

Таблица 3.12 – Материальный баланс процесса осаждения искусственного шеелита

Поступило	Количество		Получено	Количество	
Наименование	кг	W	Наименование	кг	W
1)Раствор, в нём:	**798,96**		1)Пульпа, в ней:	**828,96**	
Na_2WO_4	79,48	49,7	Раствор:	**751,11**	
Na_2MoO_4	0,0235		Na_2MoO_4	0,023	
Na_2HPO_4	0,1434		Na_2HPO_4	0,143	
Na_2HAsO_4	0,0784		Na_2HAsO_4	0,078	
Na_2SiO_3	0,1262		Na_2SiO_3	0,126	
NaOH	2,3712		NaOH	2,371	
NaCl	4,1484		NaCl	35,77	
H_2O	712,6		H_2O	712,6	

2)$CaCl_2$	**30**		Твердое:	**77,84**	

Продолжение таблицы 3.12

			$CaWO_4$	77,84	49,7
Итого	**828,96**	**49,7**	**Итого**	**828,96**	**49,7**

Таблица 3.13 – Материальный баланс процесса фильтрации и промывки искусственного шеелита

Поступило	Количество		Получено	Количество	
Наименование	кг	W	Наименование	кг	W
1)Пульпа, в ней:	**828,96**		1)Раствор, в нём:	**797,54**	
Раствор:	**751,11**		Na_2MoO_4	0,0228	
Na_2MoO_4	0,023		Na_2HPO_4	0,1416	
Na_2HPO_4	0,143		Na_2HAsO_4	0,0772	
Na_2HAsO_4	0,078		Na_2SiO_3	0,1247	
Na_2SiO_3	0,126		NaOH	2,347	
NaOH	2,371		NaCl	35,412	
NaCl	35,77		H_2O	782,54	
H_2O	712,6		2)Влажный кек	**100,18**	
$CaWO_4$	**77,84**	**49,7**	$CaWO_4$	77,062	49,2
2)Промывная вода	**77,84**		H_2O	23,119	
			3)Потери:	9,06	
			Na_2MoO_4	0,0002	
			Na_2HPO_4	0,0014	
			Na_2HAsO_4	0,0008	
			Na_2SiO_3	0,0013	
			NaOH	0,0237	
			NaCl	0,3577	
			H_2O	7,126	
			$CaWO_4$	0,7784	0,49
			Влага	0,7784	
Итого	**906,8**	**49,7**	**Итого**	**906,8**	**49,7**

После стадий осаждения, фильтрации и промывки искусственный шеелит отправляется на стадию разложения с получением вольфрамовой кислоты.

3.1.7 Расчет необходимого количества соляной кислоты для разложения искусственного шеелита

При разложении искусственного шеелита HCl протекает следующая реакция:

$$\underset{77,062}{CaWO_4}+\underset{19,51}{HCl}=\underset{66,86}{H_2WO_4}\downarrow+\underset{29,7}{CaCl_2} \quad (3.17)$$

По реакции (3.17) прореагирует 77,062 кг $CaWO_4$ и 19,51 кг HCl, в результате разложения образуется 66,86 кг H_2WO_4 и 29,7 кг $CaCl_2$.

В технологии предполагается использование концентрированной соляной кислоты, но с учетом особенностей соляной кислоты (образование азеотропной смеси с водой) принимается концентрация HCl 31 %. Далее полученный раствор отправляется на промывку и фильтрацию [10].

Результаты расчетов указаны в таблице 3.14, операции фильтрации и промывки показаны в таблице 3.15.

Таблица 3.14 – Материальный баланс процесса разложения искусственного шеелита соляной кислотой

Поступило	Количество		Получено	Количество	
Наименование	кг	W	Наименование	кг	W
1)Влажный кек, в нем:	**100,18**		1)Пульпа, в ней:	**163,1**	
$CaWO_4$	77,06	49,2	Твердое:	**66,86**	
H_2O	23,12		H_2WO_4	66,86	49,2
2)HCl:	**62,93**		Раствор:	**96,24**	
HCl по расчету	19,51		H_2O	66,54	
H_2O	43,42		$CaCl_2$	29,7	
Итого	**163,1**	**49,2**	**Итого**	**163,1**	**49,2**

Таблица 3.15 – Материальный баланс процесса фильтрации и промывки

Поступило	Количество		Получено	Количество	
Наименование	кг	W	Наименование	кг	W
1)Пульпа, в ней:	**163,1**		1)Влажный кек:	**86,048**	
H_2WO_4	66,86	49,2	H_2WO_4	66,191	48,7
Раствор:	96,24		H_2O	19,857	
H_2O	66,54		2)Раствор:	**142,783**	
$CaCl_2$	29,7		H_2O	113,38	
2)Промывная вода	**66,9**		$CaCl_2$	29,403	
			3)Потери:	**1,1656**	
			H_2WO_4	0,6686	0,5
			H_2O	0,2	
			$CaCl_2$	0,297	
Итого	**230**	**49,2**	**Итого**	**230**	**49,2**

После процессов разложения , фильтрации и промывки вольфрамовая кислота отправляется на стадию очистки в аммиачной воде.

3.1.8 Расчет необходимого количества водного раствора аммиака для растворения вольфрамовой кислоты

При растворении H_2WO_4 протекает следующая реакция:

$$\underset{66,191}{H_2WO_4}+2\underset{18,54}{NH_4OH} = \underset{75,2}{(NH_4)_2WO_4}+2\underset{9,53}{H_2O} \quad (3.18)$$

По реакции (3.18) прореагирует 66,191 кг H_2WO_4 и 18,54 кг NH_4OH, в результате растворения образуется 75,2 кг $(NH_4)_2WO_4$ и 9,53 кг H_2O.

В технологии предполагается использование 9 % раствора аммиака. После аммиачной очистки раствор вольфрамата аммония отправляется на стадию выпарки. Результаты расчетов указаны в таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Материальный баланс процесса растворения вольфрамовой кислоты в аммиачной воде

Поступило	Количество		Получено	Количество	
Наименование	кг	W	Наименование	кг	W
1)Пульпа:	**86,048**		1)Раствор:	**174,3**	
H_2WO_4	66,191	48,7	$(NH_4)_2WO_4$	75,2	48,7
H_2O	19,857		H_2O	99,13	
2)Раствор аммиака:	**88,28**				
NH_4OH	18,54				
H_2O	69,74				
Итого	**174,3**	**48,7**	**Итого**	**174,3**	**48,7**

3.1.9 Расчет процесса выпарки и разделения кристаллов ПВА

При выпарке $(NH_4)_2WO_4$ протекает следующая реакция:

$$\underset{75,2}{12(NH_4)_2WO_4} = \underset{54,97}{5(NH_4)_2O\cdot 12WO_3}\cdot 5\ \underset{42}{H_2O}+\underset{0,63}{14NH_3\uparrow}+2H_2O \quad (3.19)$$

По реакции (3.19) прореагирует (75,2·0,8) кг $(NH_4)_2WO_4$, в результате выпарки образуется 54,97 кг паравольфрамата аммония (далее – ПВА), 4,2 кг NH_3 и 0,63 кг H_2O. Выпарку ведем на 1:5. После выпарки следует стадия

разделения кристаллов ПВА. Результаты расчетов указаны в таблице 3.17 и 3.18.

Таблица 3.17 – Материальный баланс процесса выпарки

Поступило	Количество		Получено	Количество	
Наименование	кг	W	Наименование	кг	W
1)Раствор:	**174,3**		1)ПВА	**54,97**	38,84
$(NH_4)_2WO_4$	75,2	48,7	2)ПГС:	**84,134**	
H_2O	99,13		NH_3	4,2	
			H_2O	79,934	
			3)Раствор:	**35,196**	
			$(NH_4)_2WO_4$	15,04	9,86
			H_2O	20,156	
Итого	**174,3**	**48,7**	**Итого**	**174,3**	**48,7**

Таблица 3.18– Материальный баланс процесса разделения кристаллов ПВА

Поступило	Количество		Получено	Количество	
Наименование	кг	W	Наименование	кг	W
1)ПВА	**54,97**	**38,84**	1)ПВА	**54,97**	38,84
2)Раствор:	**35,196**		2)H_2O	**16,491**	
$(NH_4)_2WO_4$	15,04	9,86	3)Раствор:	**18,705**	
H_2O	20,156		$(NH_4)_2WO_4$	15,04	9,86
			H_2O	3,665	
Итого	**90,166**	**48,7**	**Итого**	**90,166**	**48,7**

Полученные в результате выпарки кристаллы ПВА отправляются на стадию сушки и прокаливания.

3.1.10 Расчет процесса сушки и прокаливания

Сушка проводится для удаления остаточной влаги, содержание которой в результате снижается до 5 %. Далее проводится прокаливание для выделения готового вольфрамового ангидрида. Результаты расчетов сушки и прокаливания указаны в таблице 3.18 и 3.19 соответственно.

Таблица 3.19 – Материальный баланс процесса сушки

Поступило	Количество		Получено	Количество	
Наименование	кг	W	Наименование	кг	W
1)ПВА	**54,97**	**38,84**	1)ПВА	**54,97**	38,84
Влага	16,491		2)ПГС,в ней:	**16,491**	

Продолжение таблицы 3.19

			H_2O	16,491	
Итого	**71,461**	**38,84**	**Итого**	**71,461**	**38,84**

Таблица 3.20 – Материальный баланс процесса прокаливания

Поступило	Количество		Получено	Количество	
Наименование	кг	W	Наименование	кг	W
1)ПВА	**54,97**	**38,84**	1)WO_3	**48,96**	**38,84**
			2)ПГС, в ней:	**6,01**	
			H_2O	3,02	
			NH_3	2,99	
Итого	**54,97**	**38,84**	**Итого**	**54,97**	**38,84**

Извлечение W в готовый продукт составляет:

$$\varepsilon_w = \frac{W_{с.ш}}{W_{конеч}} \cdot 100\% = \frac{38,84}{53,12} \cdot 100\% = 73,11\% \qquad (3.20)$$

Столь низкое значение извлечения вольфрама в конечный продукт объясняется тем, что выпаривание, во избежание загрязнения ПВА примесями, проводят до остаточного содержания вольфрамата аммония 25%, который целесообразно возвращать в оборот для доизвлечения.

3.2 Расчет суточной и годовой производительности процесса переработки вольфрамитового концентрата

С учетом годовой производительности составляем суточный и годовой материальные балансы, на 100 кг концентрата. Результаты представлены в таблице 3.21

Таблица 3.21 – Материальный баланс переработки вольфрамитового концентрата (100 кг ,годовой ,суточный)

Спекание вольфрамитового концентрата с содой							
Поступило	Количество			Получено	Количество		
Наименование	кг	кг/сут	т/год	Наименование	кг	кг/сут	т/год
1)Концентрат, в нём:	100	4412	1500	1)Спёк, в нём:	305,59	13482	4583,9
MoS_2	0,02	0,882	0,3	Na_2WO_4	87,63	3866	1314,5
$MnWO_4$	82,67	3647	1240,05	Fe_2O_3	1,33	58,68	19,95
$FeWO_4$	4,85	214	72,75	Mn_3O_4	20,64	910,6	309,6
$CuFeS_2$	0,14	6,176	2,1	Na_2MoO_4	0,0258	1,138	0,387
$Ca3(PO_4)_2$	0,25	11,03	3,75	Na_3AsO_4	0,147	6,485	2,205
$FeAsO_4$	0,18	7,941	2,7	SnO_2	1,142	50,38	17,13
FeS_2	0,84	37,06	12,6	$CuFeS_2$	0,14	6,176	2,1
$CaCO_3$	2,78	122,6	41,7	FeS_2	0,84	37,06	12,6
SiO_2	3	132,4	45	Na_3PO_4	0,21	9,265	3,15
SnO_2	1,142	50,38	17,13	CaO	8,754	386,2	131,31
H_2O	1,2	52,94	18	Na_2O	2,51	110,7	37,65
Прочие	3,18	140,3	47,7	Na_2SiO_3	3,96	174,7	59,4
2)Сода техническая, в ней:	40,46	1785	606,9	SiO_2	22,314	984,4	334,71
Сода по расчёту	34,125	1506	511,875	$NaNO_2$	3,23	142,5	48,45
Избыток соды	5,125	226,1	76,875	Прочие	152,96	6748	2294,4
Примеси в соде	1,21	53,38	18,15	2)ПГС, в них:	19,926	879,1	298,89
3)Селитра	3	132,4	45	CO_2	14,87	656	223,05
4)Хвосты, в них:	177,2	7818	2658	SO_2	0,016	0,706	0,24
WO_3	3,54	156,2	53,1	N	3,84	169,4	57,6
CaO	7,088	312,7	106,32	H_2O	1,2	52,94	18
SiO_2	22,26	982,1	333,9				
Прочие	152,96	6748	2294,4				
5)Воздух, в нём:	4,86	214,4	72,9				
N_2	3,84	169,4	57,6				
O_2	1,02	45	15,3				
Итого	325,52	14361	4882,8	Итого	325,52	14361	4882,8

Дробление спека							
Поступило	Количество			Получено	Количество		
Наименование	кг	кг/сут	т/год	Наименование	кг	кг/сут	т/год
1) Спёк, в нём:	305,59	13482	4583,85	1)Дроблёный спёк, в нём:	284,2	12538	4263
Na_2WO_4	87,63	3866	1314,45	Na_2WO_4	81,5	3596	1222,5
Fe_2O_3	1,33	58,68	19,95	Fe_2O_3	1,24	54,71	18,6
Mn_3O_4	20,64	910,6	309,6	Mn_3O_4	19,2	847,1	288

Продолжение таблицы 3.21

Na_2MoO_4	0,0258	1,138	0,387	Na_2MoO_4	0,021	0,926	0,315
Na_3AsO_4	0,147	6,485	2,205	Na_3AsO_4	0,136	6	2,04
SnO_2	0,9	39,71	13,5	SnO_2	0,83	36,62	12,45
$CuFeS_2$	0,14	6,176	2,1	$CuFeS_2$	0,13	5,735	1,95
FeS_2	0,84	37,06	12,6	FeS_2	0,78	34,41	11,7
Na_3PO_4	0,21	9,265	3,15	Na_3PO_4	0,195	8,603	2,925
CaO	8,754	386,2	131,31	CaO	8,14	359,1	122,1
Na_2O	2,51	110,7	37,65	Na_2O	2,33	102,8	34,95
Na_2SiO3	3,96	174,7	59,4	Na_2SiO3	3,68	162,4	55,2
SiO_2	22,314	984,4	334,71	SiO_2	20,75	915,4	311,25
$NaNO_2$	3,23	142,5	48,45	$NaNO_2$	3	132,4	45
Прочие	152,96	6748	2294,4	Прочие	142,25	6276	2133,8
				2)Потери	21,39	943,7	320,85
Итого	305,59	13482	4583,85	Итого	305,59	13482	4583,9
выщелачивание							
Поступило	Количество			Получено	Количество		
Наименование	кг	кг/сут	т/год	Наименование	кг	кг/сут	т/год
1)Дроблёный спёк, в нём:	284,182	12538	4263	1)Пульпа, в ней	654,09	37680	12811
Na_2WO_4	81,5	3596	1222,5	Раствор:	654,287	28866	9814,3
Fe_2O_3	1,24	54,71	18,6	Na_2WO_4	80,685	3560	1210,3
Mn_3O_4	19,2	847,1	288	Na_2HPO_4	0,169	7,456	2,535
Na_2MoO_4	0,021	0,926	0,315	Na_2SiO_3	3,68	162,4	55,2
Na_3AsO_4	0,136	6	2,04	H_2O	565,76	24960	8486,4
SnO_2	0,83	36,62	12,45	Na_2MoO_4	0,024	1,059	0,36
$CuFeS_2$	0,13	5,735	1,95	Na_2HAsO_4	0,12	5,294	1,8
FeS_2	0,78	34,41	11,7	Na_2CO_3	3,775	166,5	56,625
Na_3PO_4	0,195	8,603	2,925	NaOH	0,074	3,265	1,11
CaO	8,14	359,1	122,1	Твёрдое:	199,8	8815	2997
Na_2O	2,33	102,8	34,95	Fe_2O_3	1,24	54,71	18,6
Na_2SiO_3	3,68	162,4	55,2	Mn_3O_4	19,2	847,1	288
SiO_2	20,75	915,4	311,25	SnO_2	0,9	39,71	13,5
$NaNO_2$	3	132,4	45	$CuFeS_2$	0,13	5,735	1,95
Прочие	142,25	6276	2133,75	FeS_2	0,78	34,41	11,7
2)H_2O	569,9	25076	8526	$Ca(OH)_2$	10,74	473,8	161,1
				$NaNO_2$	3	132,4	45
				SiO_2	20,75	915,4	311,25
				Na_2WO_4	0,815	35,96	12,225
				Прочие	142,25	6276	2133,8
Итого	854,09	37615	12789	Итого	854,09	37615	12789

Продолжение таблицы 3.21

фильтрация и промывка							
Поступило	Количество			Получено	Количество		
Наименование	кг	кг/сут	т/год	Наименование	кг	кг/сут	т/год
1)Пульпа, в ней	854,09	37680	12811,35	Пульпа, в ней:	1048,6	46262	15729
Раствор:	654,287	28866	9814,305	1)Раствор:	790,17	34861	11853
Na_2WO_4	80,685	3560	1210,275	Na_2WO_4	80,28	3542	1204,2
Na_2HPO_4	0,169	7,456	2,535	Na_2HPO_4	0,1682	7,421	2,523
Na_2SiO_3	3,68	162,4	55,2	Na_2SiO_3	3,662	161,6	54,93
H_2O	565,76	24960	8486,4	H_2O	702,09	30975	10531
Na_2MoO_4	0,024	1,059	0,36	Na_2MoO_4	0,0238	1,05	0,357
Na_2HAsO_4	0,12	5,294	1,8	Na_2HAsO_4	0,119	5,25	1,785
Na_2CO_3	3,775	166,5	56,625	Na_2CO_3	3,756	165,7	56,34
NaOH	0,074	3,265	1,11	NaOH	0,074	3,265	1,11
Твёрдое:	199,803	8815	2997,045	2)Кек влажный:	258,44	11402	3876,6
Fe_2O_3	1,24	54,71	18,6	Fe_2O_3	1,23	54,26	18,45
Mn_3O_4	19,2	847,1	288	Mn_3O_4	19,1	842,6	286,5
SnO_2	0,9	39,71	13,5	SnO_2	0,896	39,53	13,44
$CuFeS_2$	0,13	5,735	1,95	$CuFeS_2$	0,129	5,691	1,935
FeS2	0,78	34,41	11,7	FeS_2	0,776	34,24	11,64
$Ca(OH)_2$	10,74	473,8	161,1	$Ca(OH)_2$	10,69	471,6	160,35
$NaNO_2$	3	132,4	45	$NaNO_2$	2,985	131,7	44,775
SiO_2	20,75	915,4	311,25	SiO_2	20,646	910,9	309,69
$Na2WO_4$	0,815	35,96	12,225	Na_2WO_4	0,811	35,78	12,165
Прочие	142,25	6276	2133,75	Прочие	141,54	6244	2123,1
2)Промывная вода	198,804	8771	2982,06	Влага	59,64	2631	894,6
				3)Потери, в них:	4,269	188,3	64,035
				Твёрдое:			
				Fe_2O_3	0,0062	0,274	0,093
				Mn_3O_4	0,0096	0,424	0,144
				SnO_2	0,0045	0,199	0,0675
				$CuFeS_2$	0,0006	0,026	0,009
				FeS_2	0,0039	0,172	0,0585
				$Ca(OH)_2$	0,0537	2,369	0,8055
				$NaNO_2$	0,015	0,662	0,225
				SiO_2	0,104	4,588	1,56
				Na_2WO_4	0,004	0,176	0,06
				Прочие	0,71	31,32	10,65
				Раствор:			
				Na_2WO_4	0,405	17,87	6,075
				Na_2HPO_4	0,0008	0,035	0,012
				Na_2SiO_3	0,018	0,794	0,27

				H_2O	2,83	124,9	42,45
				Na_2MoO_4	0,0001	0,004	0,0015

Продолжение таблицы 3.21

				Na_2HAsO_4	0,0006	0,026	0,009
				Na_2CO_3	0,019	0,838	0,285
				NaOH	0,0004	0,018	0,006
Итого	1052,9	46451	15793,5	Итого	1052,9	46451	15794
очистка от Si							
Поступило	Количество			Получено	Количество		
Наименование	кг	кг/сут	т/год	Наименование	кг	кг/сут	т/год
1)Раствор, в нём:	790,171	34860	11852,57	1)Пульпа, в ней:	809,25	35702	12139
Na_2WO_4	80,28	3542	1204,185	Раствор:	806,95	35601	12104
Na_2HPO_4	0,1682	7,421	2,523	Na_2WO_4	80,28	3542	1204,2
Na_2SiO_3	3,662	161,7	54,9615	Na_2MoO_4	0,0238	1,04	0,3537
Na_2MoO_4	0,0238	1,041	0,354	Na_2HPO_4	0,1682	7,422	2,5235
Na_2HAsO_4	0,119	5,259	1,788	Na_2HAsO_4	0,119	5,257	1,7875
Na_2CO_3	3,756	165,6	56,2995	Na_2SiO_3	0,1274	5,623	1,9117
NaOH	0,074	3,26	1,1085	NaOH	2,3935	105,6	35,902
H_2O	702,09	30975	10531,35	NaCl	4,1421	182,7	62,131
2)HCl, в ней	20,75	869	295,455	H_2O	719,7	31751	10795
HCl	7,1371	314,9	107,0565	Твёрдое:	2,2941	101,2	34,411
H_2O	13,61	749,8	254,925	H_2SiO_3	2,2941	101,2	34,411
				2)Газы CO_2	1,5549	68,6	23,323
Итого	810,92	35776	12163,8	Итого	810,92	35776	12164
фильтрация и промывка							
Поступило	Количество			Получено	Количество		
Наименование	кг	кг/сут	т/год	Наименование	кг	кг/сут	т/год
1)Пульпа, в ней:	809,25	35702,20	12138,75	1)Раствор:	802,92	35554	12088
Раствор:	806,94	35600	12104,1	Na_2WO_4	79,878	3524	1198,2
Na_2WO_4	80,279	3542	1204,185	Na_2MoO_4	0,0236	1,04	0,3537
Na_2MoO_4	0,0236	1,041	0,354	Na_2HPO_4	0,1676	7,394	2,5139
Na_2HPO_4	0,1682	7,421	2,523	Na_2HAsO_4	0,1185	5,229	1,7779
Na_2HAsO_4	0,1192	5,259	1,788	Na_2SiO_3	0,1268	5,595	1,9022
Na_2SiO_3	0,1274	5,621	1,911	NaOH	2,3833	105,1	35,749
NaOH	2,3935	105,6	35,9025	NaCl	4,1217	181,8	61,825
NaCl	4,1421	182,7	62,1315	H_2O	716,1	31593	10741
H_2O	719,7	31751	10795,5	2)Влажный кек:	2,9676	130,9	44,514
Твёрдое:	2,2941	101,2	34,4115	H_2SiO_3	2,2826	100,7	34,239
H_2SiO_3	2,2941	101,2	34,4115	H_2O	0,685	30,22	10,275
2)Промывная вода	2,2826	100,7	34,239	3)Потери, в них:	5,6459	249,1	84,689
				Раствор:	5,6332	248,5	84,498

				Твёрдое:	0,0115	0,506	0,1721
Итого	811,53	35803	12172,95	Итого	811,53	35803	12173

Продолжение таблицы 3.21

очистка от P и As							
Поступило	Количество			Получено	Количество		
Наименование	кг	кг/сут	т/год	Наименование	кг	кг/сут	т/год
1)Раствор, в нём:	802,92	35423	12043,8	1)Пульпа, в ней	802,8	35426	12045
Na_2WO_4	79,878	3524	1198,17	Раствор:	802,92	35423	12044
Na_2MoO_4	0,0236	1,041	0,354	Na_2WO_4	79,878	3524	1198,2
Na_2HPO_4	0,1676	7,394	2,514	Na_2MoO_4	0,0236	1,041	0,354
Na_2HAsO_4	0,1185	5,228	1,7775	Na_2HPO_4	0,144	6,353	2,16
Na_2SiO_3	0,1268	5,594	1,902	Na_2HAsO_4	0,079	3,485	1,185
NaOH	2,3833	105,1	35,7495	Na_2SiO_3	0,1268	5,594	1,902
NaCl	4,1217	181,8	61,8255	NaOH	2,3833	105,1	35,75
H_2O	716,1	31593	10741,5	NaCl	4,1663	183,8	62,495
2)$MgCl_2$	0,0198	0,874	0,297	H_2O	716,12	31594	10742
3)NH_4OH:	0,0229	1,01	0,3435	Твёрдое:	0,0605	2,669	0,9075
NH_4OH	0,0057	0,251	0,0855	$Mg(NH_4)PO_4$	0,0223	0,984	0,3345
H_2O	0,0172	0,759	0,258	$Mg(NH_4)AsO_4$	0,0382	1,685	0,573
Итого	802,98	35426	12044,85	Итого	802,98	35426	12045
фильтрация и промывка							
Поступило	Количество			Получено	Количество		
Наименование	кг	кг/сут	т/год	Наименование	кг	кг/сут	т/год
1)Пульпа, в ней:	802,98	35426	12044,71	1)Раствор, в нём:	798,96	35248	11984
Раствор:	802,92	35423	12043,8	Na_2WO_4	79,477	3506	1192,2
Na_2WO_4	79,878	3524	1198,17	Na_2MoO_4	0,0235	1,037	0,3525
Na_2MoO_4	0,0236	1,041	0,354	Na_2HPO_4	0,1434	6,326	2,151
Na_2HPO_4	0,144	6,353	2,16	Na_2HAsO_4	0,0784	3,459	1,176
Na_2HAsO_4	0,079	3,485	1,185	Na_2SiO_3	0,1262	5,568	1,893
Na_2SiO_3	0,1268	5,594	1,902	NaOH	2,3712	104,6	35,568
NaOH	2,3833	105,1	35,7495	NaCl	4,1484	183	62,226
NaCl	4,1663	183,8	62,4945	H_2O	712,59	31438	10689
H_2O	716,12	31594	10741,8	2)Влажный кек:	0,0784	3,459	1,176
Кек:	0,0605	2,669	0,9075	$Mg(NH_4)PO_4$	0,0222	0,979	0,333
$Mg(NH_4)PO_4$	0,0223	0,984	0,3345	$Mg(NH_4)AsO_4$	0,038	1,676	0,57
$Mg(NH_4)AsO_4$	0,0382	1,685	0,573	H_2O	0,0178	0,785	0,267
2) Промывная вода	0,0602	2,656	0,903	3)Потери:	4,0146	177,1	60,219
				Раствор:			
				Na_2WO_4	0,4015	17,71	6,0225
				Na_2MoO_4	0,0001	0,004	0,0015
				Na_2HPO_4	0,0006	0,026	0,009
				Na_2HAsO_4	0,0006	0,026	0,009

				Na_2SiO_3	0,0006	0,026	0,009
				NaOH	0,0121	0,534	0,1815
				NaCl	0,0191	0,843	0,2865

Продолжение таблицы 3.21

				H_2O	3,5813	158	53,72
				Твёрдое:			
				$Mg(NH_4)PO_4$	0,0001	0,004	0,0015
				$Mg(NH_4)AsO_4$	0,0002	0,009	0,003
Итого	803,04	35428	12045,6	Итого	803,04	3542 8	12046
осаждение искусственного шеелита							
Поступило	Количество			Получено	Количество		
Наименование	кг	кг/сут	т/год	Наименование	кг	кг/ сут	т/год
1)Раствор, в нём:	798,96	35248	11984,2 5	1)Пульпа, в ней:	828,96	3657 1	12434
Na_2WO_4	79,477	3506	1192,15 5	Раствор:	751,11	3313 7	11267
Na_2MoO_4	0,0235	1,037	0,3525	Na_2MoO_4	0,023	1,015	0,345
Na_2HPO_4	0,1434	6,326	2,151	Na_2HPO_4	0,143	6,309	2,145
Na_2HAsO_4	0,0784	3,459	1,176	Na_2HAsO_4	0,078	3,441	1,17
Na_2SiO_3	0,1262	5,568	1,893	Na_2SiO_3	0,126	5,559	1,89
NaOH	2,3712	104,6	35,568	NaOH	2,371	104,6	35,565
NaCl	4,1484	183	62,226	NaCl	35,768	1578	536,52
H_2O	712,59	31438	10688,8 5	H_2O	712,6	3143 8	10689
2)$CaCl_2$	30	1324	450	$CaWO_4$	77,84	3434	1167,6
Итого	829	36574	12435	Итого	829	3657 4	12435
фильтрация и промывка							
Поступило	Количество			Получено	Количество		
Наименование	кг	кг/сут	т/год	Наименование	кг	кг/ сут	т/год
1)Пульпа, в ней:	828,96	36571	12434,2 7	1)Раствор, в нём:	797,54	3313 7	11267
-Раствор:	751,11	33137	11266,6 7	Na_2MoO_4	0,0228	1,006	0,342
Na_2MoO_4	0,023	1,015	0,345	Na_2HPO_4	0,1416	6,247	2,124
Na_2HPO_4	0,143	6,309	2,145	Na_2HAsO_4	0,0772	3,406	1,158
Na_2HAsO_4	0,078	3,441	1,17	Na_2SiO_3	0,1247	5,501	1,8705
Na_2SiO_3	0,126	5,559	1,89	NaOH	2,3473	103,6	35,21
NaOH	2,371	104,6	35,565	NaCl	35,412	1562	531,18
NaCl	35,77	1578	536,55	H_2O	782,54	3452 4	11738
H_2O	712,6	31438	10689	2) Влажный кек	100,18	4420	1502,7
-$CaWO_4$	77,84	3434	1167,6	$CaWO_4$	77,062	3400	1155,9
2)Промывная вода	77,84	3434	1167,6	H_2O	23,118	1020	346,77
				3)Потери:	9,06	410,4	139,52
				Na_2MoO_4	0,0002	0,009	0,003
				Na_2HPO_4	0,0014	0,062	0,021
				Na_2HAsO_4	0,0008	0,035	0,012
				Na_2SiO_3	0,0013	0,057	0,0195
				NaOH	0,0237	1,046	0,3555

				NaCl	0,3577	15,78	5,3655
				H_2O	7,9044	348,7	118,57
				$CaWO_4$	0,7784	34,34	11,676
Итого	906,8	40005	13601,85	Итого	906,8	40005	13602

Продолжение таблицы 3.21

разложение соляной кислотой							
Поступило	Количество			Получено	Количество		
Наименование	кг	кг/сут	т/год	Наименование	кг	кг/сут	т/год
1)Влажный кек:	100,18	4420	1502,7	Пульпа, в ней:	163,11	7196	2446,5
$CaWO_4$	77,062	3400	1155,93	-Твердое	66,86	2950	1002,9
H_2O	23,118	1020	346,77	H_2WO_4	66,86	2950	1002,9
2) HCl:	62,93	2776	943,95	-Раствор:	96,24	4246	1443,6
HCl по расчету	19,51	860,7	292,65	H_2O	66,54	2936	998,1
H_2O	43,42	1916	651,3	$CaCl_2$	29,7	1310	445,5
Итого	163,11	7196	2446,65	Итого	163,11	7196	2446,7
фильтрация и промывка							
Поступило	Количество			Получено	Количество		
Наименование	кг	кг/сут	т/год	Наименование	кг	кг/сут	т/год
1)Пульпа, в ней:	163,1	7196	2446,5	1) Влажный кек:	86,048	3796	1290,7
-H_2WO_4	66,86	2950	1002,9	H_2WO_4	66,191	2920	992,87
-Раствор:	96,24	42,46	1443,6	H_2O	19,857	876	297,86
H_2O	66,54	2936	998,1	2) Раствор:	142,78	6299	2141,7
$CaCl_2$	29,7	1310	445,5	H_2O	113,38	5002	1700,7
2)Промывная вода	66,86	2950	1002,9	$CaCl_2$	29,403	1297	441,05
				3)Потери:	1,656	51,45	17,493
				H_2WO_4	0,6686	29,5	10,029
				H_2O	0,2006	8,85	3,009
				$CaCl_2$	0,297	13,1	4,455
Итого	230	10147	3450	Итого	230	10147	3450
аммиачная очистка							
Поступило	Количество			Получено	Количество		
Наименование	кг	кг/сут	т/год	Наименование	кг	кг/сут	т/год
1)Пульпа:	86,048	3796	1290,72	1) Раствор:	174,3	76,91	2615
H_2WO_4	66,191	2920	992,865	$(NH_4)_2WO_4$	75,2	3318	1128
H_2O	19,857	876	297,855	H_2O	99,13	4373	1487
2)Раствор аммиака:	188,28	3895	1324,2				
NH_4OH	18,54	817,9	278,1				
H_2O	69,74	3077	1046,1				
Итого	174,33	7691	2614,95	Итого	174,33	7691	2615
выпарка							
Поступило	Количество			Получено	Количество		
Наименование	кг	кг/сут	т/год	Наименование	кг	кг/сут	т/год

1)Раствор:	174,3	76,91	2615	1) ПВА	54,97	2425	824,55
$(NH_4)_2WO_4$	75,2	3318	1128	2) ПГС:	84,134	37,12	1262

Продолжение таблицы 3.21

H_2O	99,13	4373	1486,95	NH_3	4,2	185,3	63
				H_2O	79,934	3527	1199
				3) Раствор:	18,705	825,2	280,58
				$(NH_4)_2WO_4$	15,04	663,5	225,6
				H_2O	20,156	889,2	302,34
Итого	174,3	7690	2614,5	Итого	174,3	7690	2614,5
разделение кристаллов ПВА							
Поступило	Количество			Получено	Количество		
Наименование	кг	кг/сут	т/год	Наименование	кг	кг/сут	т/год
1)ПВА	54,97	2425	824,55	1)ПВА	54,97	2425	824,55
2) Раствор:	35,196	1553	527,94				
$(NH_4)_2WO_4$	15,04	663,5	225,6				
H_2O	20,156	889,2	302,34	2) Раствор:	18,705	825,2	280,58
				$(NH_4)_2WO_4$	15,04	663,5	225,6
				H_2O	3,665	161,7	54,975
Итого	90,166	3978	1352,49	Итого	90,166	3978	1352,49
сушка							
Поступило	Количество			Получено	Количество		
Наименование	кг	кг/сут	т/год	Наименование	кг	кг/сут	т/год
1)ПВА	54,97	2425	824,55	1)ПВА	54,97	2425	824,55
H_2O	16,491	727,5	247,365	2)ПГС,в ней:	16,491	725,5	247,37
				H_2O	16,491	725,5	247,37
Итого	71,461	3153	1071,915	Итого	71,461	3153	1071,915
прокаливание							
Поступило	Количество			Получено	Количество		
Наименование	кг	кг/сут	т/год	Наименование	кг	кг/сут	т/год
1)ПВА	54,97	2425	824,55	1)WO_3	48,96	2160	734,4
				2)ПГС, в ней:			
				H_2O	3,02	133,2	45,3
				NH_3	2,99	131,9	44,85
Итого	54,97	2425	824,55	Итого	54,97	2425	824,55

Сквозной годовой материальный баланс переработки вольфрамитового концентрата Уральского месторождения представлен в таблице 3.22.

Таблица 3.22 – Сквозной годовой материальный баланс переработки вольфрамитового концентрата Уральского месторождения

Поступило	т/год	W	Получено	т/год	W
1 Концентрат	1500	766,39	1 Вольфрам	570,9	570,9
2 Сода	606,9		2 Газы	1758,978	
3 Селитра	45,00		3 Кек	45,69	
4 Хвосты	2 658,00	42,11	4 Потери	1263,121	226,20
5 Воздух	72,90		5 Раствор	17 211,78	
6 Вода	14662,482				
7 HCl	588,105				
8 $MgCl_2$	0,297				
9 NH_4OH	278,1855				
10 $CaCl_2$	450				
Итого	20 861,87	808,50	Итого	20 861,87	808,50

3.3 Расчет оборудования по технологической схеме

Оборудование для процесса разложения вольфрамитового концентрата спеканием с содой. Разложение проводят в трубчатых вращающихся печах (рисунок 7) в одну стадию. По данным работы заводов - аналогов производительность одной печи составляет 3 т/сут. На разложение поступает 14,361 т шихты. Один цикл спекания длится 12 часов, тогда 14,361 / 2 = 7,18 т приходится на одну загрузку. Следовательно, устанавливаем 3 трубчатые печи длиной 20 м, диаметром трубы 1,6 м [14].

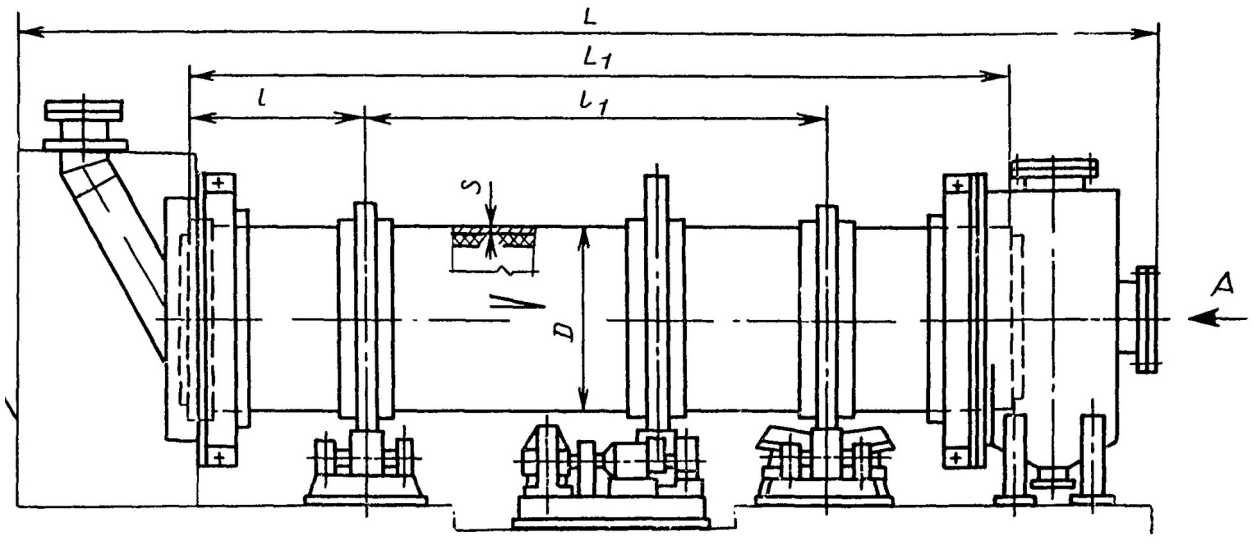


Рисунок 7 ─ Трубчатая вращающаяся печь

Дробление спека проводится в конусных дробилках мелкого дробления, модель дробилки PYD-900, с производительностью (40÷75) $м^3$/ч. Принимаем одну дробилку.

Выщелачивание проводим в реакторах. На выщелачивание поступает 37,615 / 1,24 = 30,33 $м^3$ пульпы. Продолжительность одного цикла составляет 12 часов, а объем заполнения реактора, по данным практики составляет 70 %. Тогда (30,33 / 2) / 0,7 = 21,66$м^3$. Следовательно, устанавливаем пять реакторов по 5 $м^3$.

Для пульпы, где твердая часть не является мелкодисперсной, можно выбрать дисковый вакуум-фильтр. На фильтрацию поступает 46,451 / 1,24 = 37,46 $м^3$ пульпы.

Найдем удельную производительность фильтра:

$q = (2,88 \cdot K \cdot P) / [(h + h_0) \cdot (R – R_w)] = (2,88 \cdot 40 \cdot 0,35 \cdot 0,6) / [(6+3)\cdot(2,63 – 30/(100-30))] = 0,815$ т/(сут·$м^2$).

Выберем фильтр с фильтрующей поверхностью 30 $м^2$. Тогда за сутки один фильтр будет перерабатывать $0,815 \cdot 20 = 16,3$ т.

Потребуется фильтров: 37,46 / 16,3 = 2,29. Принимаем 3 фильтра.

Оборудование для процесса очистки раствора от кремния. На очистку от кремния поступает раствор в количестве 30,776 т/сут. Объем равен 35,776 / 1,24 = 28,85 $м^3$. Продолжительность одного цикла очистки 4 часа, т.е. за сутки 24 / 4 = 6 циклов. Коэффициент заполнения реактора 0,8. Выбираем реактор емкостью 7,5 $м^3$. За сутки один реактор перерабатывает следующее количество раствора: $7,5 \cdot 0,8 \cdot 6 = 36$ $м^3$. Потребуется реакторов: 28,85 / 36 = 0,8. Принимаем 1 реактор.

Фильтрацию проводим на ленточных вакуум-фильтрах. На фильтрацию после очистки поступает 35,803 / 1,24 = 28,87 $м^3$ пульпы. Так как по данным работы заводов - аналогов производительность фильтра составляет 1,5 $м^3$/час, то в сутки на одном фильтре можно отфильтровать 36 $м^3$/сут пульпы. 28,87 / 36 = 0,8, следовательно, необходимо установить 1 фильтр.

Оборудование для процесса очистки раствора от фосфора и мышьяка. На очистку от фосфора и мышьяка поступает раствор в количестве 35,423 т/сут. Объем равен 35,426 / 1,24 = 28,56 $м^3$. Продолжительность одного цикла очистки 4 часа, т.е. за сутки 24 / 4 = 6 циклов. Коэффициент заполнения реактора 0,8. Выбираем реактор емкостью 5 $м^3$. За сутки один реактор перерабатывает следующее количество раствора: 5 · 0,8 · 6 = 24 $м^3$. Потребуется реакторов: 28,56 / 24 = 1,19. Принимаем 2 реактора.

Фильтрацию проводим на ленточных вакуум-фильтрах. На фильтрацию после очистки поступает 35,428 / 1,24 = 28,57 $м^3$ пульпы. Так как по данным работы заводов - аналогов производительность фильтра составляет 1,5 $м^3$/час, то в сутки на одном фильтре можно отфильтровать 36 $м^3$/сут пульпы. 28,57 / 36 = 0,79, следовательно, необходимо установить 1 фильтр.

Оборудование для процесса осаждения искусственного шеелита. Для осаждения необходим реактор с механическим перемешиванием. На операцию поступает раствор в количестве 36,574 / 1,24 = 29,49 $м^3$. Продолжительность одного цикла осаждения 6 часов ,т.е. за сутки 24:6=4 цикла. Коэффициент заполнения 0,8. Выбираем реактор емкостью 5 $м^3$. За сутки один реактор перерабатывает следующее количество раствора 5·0,8·4 = 16 $м^3$. Потребуется реакторов 29,49:16 = 1,843. Принимаем 2 реактора.

Фильтрацию проводим на ленточных вакуум-фильтрах. На фильтрацию после осаждения поступает 40,005 / 1,24 = 32,26 $м^3$ пульпы. Так как по данным работы заводов – аналогов производительность фильтра составляет 1,5 $м^3$/час, то в сутки на одном фильтре можно отфильтровать 36 $м^3$/сут пульпы. 32,26 / 36 = 0,89, следовательно, необходимо установить 1 фильтр.

Оборудование для процесса разложения искусственного шеелита соляной кислотой. Для разложения необходим кислотостойкий реактор. На операцию поступает пульпа в количестве 7,196 / 1,24 = 5,80 $м^3$.

Продолжительность одного цикла разложения 12 часов , т.е за сутки 24:12=2 цикла . Коэффициент заполнения 0,8. Выбираем реактор емкость 2,5 $м^3$. За сутки один реактор перерабатывает следующее количество пульпы 2,5*0,8*2=4 $м^3$. Потребуется реакторов 5,80:4=1,45. Принимаем 2 реактора.

Фильтрацию проводим на ленточных вакуум-фильтрах. На фильтрацию после разложения поступает 10,147 / 1,24 = 8,18 $м^3$ пульпы. Так как по данным работы заводов – аналогов производительность фильтра составляет 0,3 $м^3$/час, то в сутки на одном фильтре можно отфильтровать 7,2 $м^3$/сут пульпы. 8,18 / 7,2 = 1,13, следовательно, необходимо установить 2 фильтра.

Оборудование для процесса аммиачной очистки. Процесс проводят в герметичных стальных реакторах, покрытых кислотоупорной эмалью типа СЭрнв. Выбираем реактор емкостью 2,5$м^3$. На очистку поступает 7,691 /1,24 = 6,202 $м^3$ раствора. Расход пульпы 6,202:1,15=5,39 $м^3$/сут. Тогда емкость чана будет равна, с учетом коэффициента загрузки 5,39 / 0,8=6,73 $м^3$. Т.к. время процесса 12 часов ,то коэффициент рабочего времени оборудования в сутки 12/24=0,5 (от суток). Количество реакторов равно 0,5*6,73 / 2,5=1,346 = 2 единицы.

Для выпаривания необходимы чаны с паровой рубашкой. На эту операцию поступает раствор в количестве 7,690 т. Плотность раствора принимаем 0,98 кг/$м^3$. Тогда объем раствора составит 7,690 / 0,98 = 7,85 $м^3$.

Выпаривание длится 24 часа, т.е. за сутки можно осуществить 1 цикл. Рабочий объем чана 0,8 $м^3$. 7,85 / 1 / 0,8 = 6,28 $м^3$. Нам необходимо 2 чана объемом 3,5 $м^3$.

ПВА сушится в сушильном шкафу. В сутки поступает 3153 кг (ПВА + влага). В сушильный шкаф помещают тарелки емкостью 2,1 кг ПВА. Площадь одной тарелки равна 0,067 $м^2$, занимаемая тарелками суммарная площадь с учетом интервалов между ними 1·0,067·3153/2,1=100,6 $м^2$. Площадь одной полки в шкафу 3 $м^2$.

Выбираем шкаф ФРИЗ мощностью 12 кВт с 39 полками, габаритами 1800х860х1800.

Оборудование для процесса прокаливания кристаллов ПВА. На прокалку поступает 2,425 т/сут. Производительность одиннадцати трубной печи 620 кг/сут. Необходимо печей 2425:620 =3,91, принимаем 4 печи типа ОКП-111.

Необходимое количество лодочек в сутки:

2425:0,4=6062 лодочек для двух печей,

6062:2=3031 лодочек для одной печи,

3031:11=276 лодочек в каждую трубу.

4. Охрана труда и окружающей среды

4.1 Анализ промышленных загрязнении окружающей среды

Сохранение и защита окружающей среды – это важнейшее условие продолжения жизнедеятельности человечества. Основными загрязнителями воздуха, воды являются предприятия металлургической и химической промышленности. Особое внимание уделяется мероприятиям по защите окружающей среды.

С увеличением объема производства, созданием новых технологий, значительно возросли объемы переработки сырья, что обусловило резкое увеличение выбросов в атмосферу пыли и различных газообразных веществ. Вопросы охраны природы от загрязнения твердыми промышленными отходами, газовыми выбросами и сточными водами приобрели в последнее время важнейшее значение.

Для процесса производства триоксида вольфрама характерно образование различных отходов: отходящие газы, пары, сточные воды, твердые отходы. Все эти отходы, если не использовать определенные меры по их ликвидации, вызывают загрязнение как воздушного, так и водного бассейнов.

В силу того, что на предприятии предусмотрены природоохранные мероприятия, все эти загрязняющие факторы при выбросе в окружающую среду не превышают санитарно-гигиенических норм (ПДК, ПДУ), следовательно, не представляют угрозы для окружающего мира.

4.2 Природоохранные мероприятия по защите атмосферы, гидросферы

Охране природы на предприятии уделяется большое внимание. Основное значение в этой связи имеет устранение вредного воздействия технологических процессов на окружающую среду, для чего создано необходимое оздоровление условий труда на предприятии.

Защита воздушного бассейна осуществляется улавливанием и регенерацией отработанных газов. В результате введения регенерации

водорода полностью исключаются жидкие отходы. Регенерация водорода позволяет исключить тепловые выделения от сжигания избыточного водорода, снизить пожароопасность производства. Отработанный газ поступает в регенерационную установку, что обеспечивает содержание водорода и аммиака в воздухе в нормах, не превышающих предельно-допустимых количеств.

Твердые отходы металлического вольфрама в виде скрапа, высева собирают, упаковывают и отправляют на предприятие вторцветмет. Это делает производство безотходным, повышая технико-экономические показатели.

Для очистки выбрасываемого воздуха от пыли вольфрама, его ангидрида и бурого оксида применяют газоочистную установку восьми рукавных фильтров. Показатели работы этой установки приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 - Основные показатели работы установки

Наименование	Единицы измерения	На входе	На выходе
Концентрация вредных веществ	мг/м^3	21703,3	0,00455
Производительность	м^3 / ч	3250	-
Эффективность очистки	%	-	99

Предлагаемые мероприятия по охране труда и окружающей среды цеха получения триоксида вольфрама не только улучшают технико-экономические показатели производства, но и создают лучшие условия труда и снижают загрязнение окружающей среды.

4.3 Охрана труда

В связи с возможностью возникновения несчастных случаев на производстве особое внимание необходимо уделять охране труда. Строительство цеха относится по действующей санитарной классификации ко II классу и защитная зона не менее 500 м (СН245-96).

Согласно СНиП23-05-95 зрительная работа по степени точности относится к VI разряду.

По пожарной безопасности производство относится к категории А, а по взрывоопасности к зоне класса В-1а.

Общая оценка трудового процесса – нормальная.

4.3.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов

Технологический процесс получения вольфрама характеризуется следующими опасными и вредными факторами: действие электрического тока, взрывоопасность, тепловые выделения, вибрации, загазованность, запыленность, действие кислот и щелочей [16].

Опасность электрических поражений создает разнообразное оборудование: электрический привод (включая пускорегулирующую аппаратуру), осветительные установки. Разнообразное электрооборудование, применяемое в производстве. Повышенное значение напряжения в электрической цепи опасно, так как замыкание цепи может произойти через тело человека. Это вызовет серьезные травмы (электрический ожог, металлизацию кожи, электроофтальмию), несчастные случаи со смертельным исходом [15].

В технологическом процессе получения вольфрама участвуют горючие газы, которые находятся при различных температурах и давлении. Так например, восстановление осуществляется водородом под давлением. Может возникнуть ситуация, при которой возможны пожары, взрывы смеси водорода с воздухом, влекущие за собой аварии и несчастные случаи. Температура воспламенения водорода 570^0С. Предел воспламеняемости водорода: нижний 4,15 %, верхний 75%. При содержании водорода в смеси 32% максимальное давление взрыва 7,39 МПа.

При прокалке, выпаривании выделяются водяные пары, которые поступают на конденсацию, а затем в оборот. Тепловые воздействия на организм могут явиться причиной быстрого утомления, снижения работоспособности, ослабления сопротивляемости организма к вредным воздействиям, различным заболеваниям.

В производстве вольфрама используют различные кислоты и щелочи, которые могут вызвать пожар, либо ожог поверхности тела человека.

4.3.2 Технические и организационные мероприятия по технике безопасности

Технология производства вольфрама подразделяется на гидрометаллургический и пирометаллургический участки [17].

Для обеспечения безопасных условий работы на гидрометаллургическом участке необходимо провести мероприятия по защите от действия кислот и щелочей, от действия тепловых выделений.

При работе необходимо использовать индивидуальные средства защиты: спецодежда, тапочки кожаные, головной убор, хлопчатобумажные перчатки, защитные очки. Помещение должно иметь постоянно работающую общеобменную вентиляцию и местную вытяжку из рабочей зоны.

На пирометаллургическом участке необходимыми мероприятиями по технике безопасности являются: осуществление электробезопасности, защита от вредных выделений, от тепловых выделений, от производственного шума.

Электробезопасность на производстве обеспечивается соответствующей конструкцией электроустановок, применением технических способов и средств защиты, организационными мероприятиями.

Основной защитной мерой от поражений электрическим током персонала цеха является надежной видимое заземление и зануление корпусов электрооборудования. При возникновении в электроустановке опасности поражения током, обеспечивается автоматическое ее отключение, подаются звуковой и световой сигналы. На каждой электроустановке в целях безопасности в сетях питания стоят рубильники, а для электрозащиты предусмотрены предохранители марки НПН-20. Для предотвращения случайного прикосновения к токоведущим сетям и частям оборудования служат плакаты. Для защиты людей, работающих с электроустановками, используют электрозащитные средства, такие как диэлектрические коврики, перчатки, слесарно-монтажный инструмент с изолирующими рукоятками.

Снижению поступления в воздух рабочих зон вредных веществ способствует хорошая герметизация оборудования, а также установление вытяжных зонтов над каждой установкой, которые связаны с общей системой вентиляции, обеспечивающей отвод вредных выделений.

Водород и аммиак, выделяющиеся в процессе производства, поступают на регенерацию. При достижении концентрации водорода в помещении 1 % автоматически отключается подача его в отделение и подается звуковой и световой сигналы.

Для защиты от вредных веществ применяют также средства индивидуальной защиты .

Шум в цехе не превышает предельно установленных уровней. Вследствие использования звукоизолирующих кожухов, в которые заключены толкательные механизмы печей, редукторы смесителей эксцентрикового пресса достигается снижение уровня шума на 30 дБ.

Основными источниками значительного выделения тепла являются печи прокалки и восстановления, сушильные шкафы, реакторы, работающие на паровом отоплении [19]. Для защиты от тепловых выделений на вентили и задвижки паропровода повесить надписи с номерами согласно схеме трубопровода. Наружную поверхность трубопроводов с температурой теплоносителя > 45^0С, расположенных в зоне доступной для обслуживания теплоизолировать. Паропровод острого пара выкрасить в красный цвет, кольцо желтое, надпись белая «конденсат». Использование водяного охлаждения печей дает возможность поддерживать температуру конструктивных элементов в необходимых пределах и способствует снижению температуры наружной поверхности печей.

Помещения, в которых хранятся бутыли с кислотами и щелочами оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией, а также обеспечены первичными средствами пожаротушения (песком, огнетушителями, асбестовым одеялом). Полы в помещениях несгораемые, непроницаемые и не разрушающиеся от действия химических веществ. В помещении вывешены

плакаты о запрещении курения и применения открытого огня. На каждой бутыли имеется соответствующая надпись о содержимом.

Для оказания доврачебной помощи при ожоге кислотой или щелочью в цехе имеется аптечка.

К работе допускаются лица:

1. не моложе 18 лет;
2. прошедшие медицинский осмотр;
3. обученные, аттестованные в общезаводской аттестационной комиссии;
4. прошедшие вводный, первичный инструктаж;
5. обученные безопасным приемам работы и получившие допуск на самостоятельную работу.

Работу необходимо выполнять только на исправном оборудовании, не отвлекаясь, не приступать к работе без руководителя. В случае возникновения опасности для людей, необходимо сразу же поставить в известность руководителя работ и принять все меры для устранения опасности [17].

Индивидуальная защита имеет вспомогательный характер и не может подменить мероприятия по обеспечению нормальных условий труда в целом на производстве. Рабочим и служащим выдаются бесплатно: спецодежда, спецобувь и другие средства индивидуальной защиты, мыла, смывающие и обезвреживающие средства, молоко.

Основные средства индивидуальной защиты, используемые на предприятии представлены в табл. 4.2.

Таблица 4.2 - Средства индивидуальной защиты

Наименование	Срок эксплуатации
1. Распиратор ШБ-1	1 год ТУ95.7039-73
2. Халат х/б	1 год ГОСТ 5007-75
3. Перчатки х/б	6 месяцев ГОСТ 5007-87

Заключение

Бакалаврская работа выполнена на основании литературных данных, материалов работы заводов-аналогов, технологической инструкции «КЗТС». Анализ литературных данных позволил предложить технологическую схему переработки вольфрамитового концентрата Уральского месторождения методом спекания с содой.

По отдельным операциям представленной технологической схемы описаны параметры процессов, выполнены необходимые металлургические расчеты, выбрано оборудование.

На основании металлургических расчетов составлен сквозной материальный баланс на годовую производительность по концентрату 1500 т. Таким образом можно сделать вывод о целесообразности выбора способа получения триоксида вольфрама методом спекания вольфрамитового концентрата с содой

В разделе «Охрана труда и окружающей среды» сделан анализ опасных и вредных факторов проектируемого цеха, разработаны мероприятия по технике безопасности, по производственной санитарии, по пожарной и взрывной опасности, разработаны организационные мероприятия по охране труда.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 СТО 4.2-07-2014 Система менеджмента качества. Общие требования к построению, изложению и оформлению документов учебной и научной деятельности. – Взамен СТО 4.2-07-2012; дата введ. 30.12.2013. - Красноярск: ИПК СФУ, 2014. – 60 с.

2 Зеликман, А. Н. Вольфрам [Текст]: учеб. пособие для вузов / А.Н. Зеликман; – М.: Металлургия, 1970. – 512 с.

3 Вольфрам: переводное издание / К. Дж. Смителлс; пер. с англ. Г. П. Курбатова и др., под ред. Р. Б. Котельникова, Я. Д. Пахомова. - М.: Металлургиздат, 1958. - 414 с.

4 «Металлургический бюллетень» [Электронный ресурс]. ─ Режим доступа: http://www. metaltorg.ru.

5 Зеликман А. Н. Металлургия редких металлов [Текст]: учеб. пособие для вузов / А. Н. Зеликман Г.А. Меерсон. – М.: Металлургия, 1973, - 608 с.

6 Зюзин Ю. Б. Металлургия редких металлов [Текст]: науч. изд. / Ю. Б. Зюзин, А. В. Перевалова О. Д. Нейков. – Аналитические обзоры, 2009. – 509 с.

7 Юхтанов Д. М. Изучение растворимости вольфрамита в водных растворах окислителей / Д. М. Юхтанов // Цветные металлы. – 1953. – № 3. – С.31–43.

8 Зеликман А.Н. Металлургия тугоплавких редких металлов.: Учебник для вузов - М.: Металлургия, 1986 - 440 с.

9 Рабинович, В. А. Краткий химический справочник [Текст]: науч. идз. / В. А. Рабинович З. Я. Хавин. – М.: Химия, Ленинградское отделение, 1977. – 376 с.

10 Технологическая инструкция ТИ 24569-14. [Текст]: Кировоград, КЗТС, 2014. – 39 с.

11 А.Д. Михнев Расчеты технологических процессов в металлургии тугоплавких редких металлов. [Текст]: учебное пособие / А.Д. Михнев, Л.П. Колмакова, О.Н. Ковтун. ─ Красноярск , 2006.- 162 с.

12 Диомидовский Д. А. Металлургические печи цветной металлургии [Текст]: учеб. пособие для вузов / Д. А. Диомидовский. – М: Металлургия, 1970. – 689 с.

13 Мастрюков Б. С. Конструкции и расчеты металлургических печей [Текст]: учеб. пособие для вузов / Мастрюков Б. С., В. А. Кривандина. – М.: Металлургия, 1978. – 272 с.

14 Добрынин К. Ю. Строительное дело [Текст]: под ред. К. Ю. Добрынин, и др. – М.: Строительство, 2005. – 243 с.

15 Крупович В. И. Справочник по проектированию электро-снабжения [Текст]: учеб. пособие для вузов / В. И. Крупович, Л. П. Байдер, А. Н. Глазков. ─ М.:Энергия 1980 – 442 с.

16 Справочник по проектированию электропривода, силовых и осветительных установок [Текст]: под ред. Л. М. Большама и др. – М.: Энергия, 1974. – 738 с.

17 Маринина Л.К. Безопасность труда в химической промышленности: Учебное пособие для студентов высших учебных заведений / Л.К. Маринина, А.Я. Васин, Н.И. Торопов; под редакцией Марининой Л.К. – М.: Издательский центр «Академия», 2006. - 528 с.

18 Безопасность жизнедеятельности в дипломном проектировании [Текст]: Методическое указание. / Сост.: Э. В. Богданова, А.Т. Степанов, Т.Н. Зернова, Л.С. Максименко. ─ Красноярск: КИЦМ, 1994. - 32 с.