ПІДСУМКОВЕ ЗАВДАННЯ

Підсумкове завдання з дисципліни «Металургія рідкісних металів» складається з письмового розв’язання двох практичних завдань.

Завдання 1. Розрахувати раціональний склад шеєлітового концентрату, що надходить на спікання з содою, якщо відомо його хімічний склад і наявні у ньому мінерали (табл.1):

- шеєлітовий концентрат містить, %: *x* WO_3; *y* CaO; *z* SiO_2; *d* інші;

- весь оксид WO_3 міститься у шеєліті, CaO міститься у шеєліті та карбонаті, кремнезем SiO_2 знаходиться у вільному стані.

Хімічний склад шеєлітового концентрату наведено в табл. 1.

Завдання 2. Розрахувати матеріальний баланс спікання шеєлітового концентрату з содою і хвостами вилуговування для розкладання *A* т концентрату за добу, якщо відомо хімічний, мінералогічний і раціональний склад (див. завдання 1). Вихідні дані для складання розрахунків матеріального балансу наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Вихідні дані для підсумкового розрахунку завдань 1 – 2

Умова		Варіант									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Хімічний склад шеєлітового концентрату, %	WO_3	65	62	58	55	52	50	45	40	41	42
	CaO	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
	SiO_2	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
	інші	9	10	12	13	14	14	17	20	17	14
Мінералогічний склад концентрату		Увесь оксид вольфраму пов'язаний в шеєліт, оксид кальцію – в шеєліт і карбонат, кремнезем знаходиться у вільному стані									
Продуктивність по концентрату, т/р (у році 340 робочих днів)		100	150	200	250	300	350	400	450	500	550
Склад технічного кварцу, %, SiO_2		88	89	90	91	92	93	94	95	96	97
Склад технічної соди, %, Na_2CO_3		95	94	93	92	91	90	89	88	87	86
Надлишок соди, %		85	80	100	90	95	100	80	85	90	100
Надлишок кварцу, %		9	8	7	6	5	4	3	2	10	15
Вміст WO_3 в шихті, %		20	21	22	20	21	22	20	21	22	20
Вміст WO_3 в хвостах, %		2									
Насипна маса шихти, т/м^3		1,2									
Тривалість процесу спікання, год.		2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6	6,5
Коефіцієнт заповнення печі, %		7	8	9	10	11	12	13	14	15	16

Продовження таблиці 1

Умова		Варіант									
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Хімічний склад шеєлітового концентрату, %	WO_3	58	62	65	55	50	52	40	45	42	41
	CaO	19	18	21	20	23	22	25	24	27	26
	SiO_2	8	9	8	11	12	13	16	15	16	17
	інші	15	11	6	14	15	13	19	16	15	16
Мінералогічний склад концентрату		Увесь оксид вольфраму пов'язаний в шеєліт, оксид кальцію – в шеєліт і карбонат, кремнезем знаходиться у вільному стані									
Продуктивність по концентрату, т/р (у році 340 робочих днів)		120	140	160	180	200	220	240	260	280	300
Склад технічного кварцу, %, SiO_2		88	89	90	91	92	93	94	95	96	97
Склад технічної соди, %, Na_2CO_3		95	94	93	92	91	90	89	88	87	86
Надлишок соди, %		85	80	100	90	95	100	80	85	90	100
Надлишок кварцу, %		9	8	7	6	5	4	3	2	10	15
Вміст WO_3 в шихті, %		20	21	22	20	21	22	20	21	22	20
Вміст WO_3 в хвостах, %		2									
Насипна маса шихти, т/м^3		1,2									
Тривалість процесу спікання, год.		5,6	6	5,5	5	4,5	4	3,5	3	2,5	2
Коефіцієнт заповнення печі, %		7	8	9	10	11	12	13	14	15	16

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ТА ПРИКЛАД ВИКОНАННЯ ПІДСУМКОВОГО ПРАКТИЧНОГО ЗАВДАННЯ

РОЗРАХУНОК ПРОЦЕСУ СПІКАННЯ ШЕЕЛІТОВОГО КОНЦЕНТРАТУ З СОДОЮ

1.1 Характеристика технологічного процесу

Призначення процесу спікання полягає в переведенні вольфраму з наполегливого шеєліту в легко розчинну у воді сіль – вольфрамат натрію. Процес ведуть при температурі 850-900 °С. Взаємодія шеєліту з содою протікає по наступних реакціях:

$$CaWO_4 + Na_2CO_3 = Na_2WO_4 + CaO + CO_2 \quad (1.1)$$

$$CaWO_4 + Na_2CO_3 = Na_2WO_4 + CaCO_3 \quad (1.2)$$

Реакція (1.1) більшою мірою протікає при температурі вище 850 °С. Наявність в спіку CaO при його подальшому вилуговуванні водою призводить до утворення вторинного шеєліту. При великому надлишку соди реакція утворення вторинного шеєліту значною мірою пригнічується. Для зниження витрати соди і запобігання утворенню вільного оксиду кальцію в шихту додають кварцовий пісок, який зв'язує оксид кальцію у важко розчинні силікати, переважно в Ca_2SiO_4. Проте і в цьому випадку для забезпечення високого витягання вольфраму в шихту вводять значний надлишок соди. Оптимальною є шихта, що містить надлишок соди 80-100% від теоретично необхідної кількості при молярному відношенні $CaO : SiO_2 = 2,5$.

Процес ведуть в трубчастій печі, що обертається. Шихту складають зазвичай так, щоб вона не плавилася, а залишалася у вигляді твердих грудок, що забезпечує триваліший термін служби печі. Для цього в шихту вводять хвости вилуговування спіку, що знижують вміст триоксиду вольфраму до 20-22%.

Розрахунок процесу спікання передбачає визначення витрати соди, кварцу і хвостів, кількості і складу спіку, що утворюється, складання добового матеріального балансу процесу спікання і вибір необхідної кількості печей для забезпечення заданої продуктивності.

1.2 Приклад розрахунку

Завдання. Розрахувати процес спікання шеєлітового концентрату з содою і хвостами вилуговування для розкладання 4 т концентрату в добу. Склад концентрату, %: 60 WO_3; 0,1 Mo; 20 CaO; 5 SiO_2; 0,1 Cu; 0,1 P; 0,1 As; 0,1 Sn; 0,75 Fe; 0,77 S; 2 H_2O; 10,98 інших (додаток А).

Склад хвостів, %: 2 WO_3; 56 CaO; 30 SiO_2, 12 - інших.

Раціональний склад концентрату. За даними мінералогічних досліджень, в початковому концентраті триоксид вольфраму знаходиться в шеєліті $CaWO_4$, молібден – в повеліте $CaMoO_4$, мідь – в халькопірите $CuFeS_2$, фосфор – в апатиті $Ca_3(PO_4)_2$, миш'як – в скородите $FeAsO_4$, олово – в каситериті SnO_2, залізо, не пов'язане в скородите і халькопірите, – в піриті FeS_2, кремнезем – в кварциті

SiO_2 і оксид кальцію, не пов'язаний в шеєліт, повеліт і апатит, – в кальциті $CaCO_3$.

Розрахунок мінералогічного складу ведемо на 100 кг концентрату.

Кількість шеєліту, кг

$$\begin{array}{ccc} WO_3 & + \; CaO & = CaWO_4 \\ 232 & 56 & 288 \\ \hline 60 & a & б \end{array}$$

Звідси а = 14,48 кг CaO, б = 74,48 кг $CaWO_4$.

Аналогічно знаходимо, що кількість $CaMoO_4$ дорівнює 0,21 кг (0,06 кг CaO и 0,05 кг O), $Ca_3(PO_4)_2$ – 0,50 кг (0,27 кг CaO, 0,1 кг P, 0,13 кг O), $FeAsO_4$ – 0,26 кг (0,07 кг Fe, 0,09 кг O), $CuFeS_2$ 0,29 кг (0,09 кг Fe, 0,1 кг S), SnO_2 – 0,13 кг (0,03 кг O).

Кількість FeS_2 визначаємо таким чином. Кількість заліза, не пов'язаного в халькопірите і скородите, складе 0,75-(0,07+0,09) = 0,59 кг. Тоді кількість FeS_2 дорівнює 1,26 кг (0,67 кг S).

Оцінимо кількість $CaCO_3$. Кількість CaO, не пов'язана в шеєліті, повеліті і апатиті, дорівнюватиме 20-(14,48+0,06+0,27) = 5,19 кг. Тоді кількість $CaCO_3$ дорівнює 9,27 кг (4,08 CO_2).

Результати розрахунків зводимо в табл. 1.1.

Таблиця 1.1 – Раціональний склад концентрату

Складові концентрату	Кількість, кг														
	WO_3	Mo	Sn	Cu	Fe	S	P	SiO_2	CaO	As	O	H_2O	CO_2	Інші	Всього
$CaWO_4$	60								14,48						74,48
$CaMoO_4$		0,1							0,06		0,05				0,21
$CuFeS_2$				0,1	0,09	0,1									0,29
$Ca_3(PO_4)_2$							0,1		0,27		0,13				0,50
$FeAsO_4$					0,07					0,1	0,09				0,26
SnO_2			0,1								0,03				0,13
FeS_2					0,59	0,67									1,26
$CaCO_3$									5,19				4,08		9,27
SiO_2								5,0							5,0
H_2O												2,00			2,0
Інші														6,6	6,60
Разом	60	0,1	0,1	0,1	0,75	0,77	0,1	5,0	20	0,1	0,3	2	4,08	6,6	100

1.3 Розрахунок витрати соди

При спіканні шеєлітового концентрату з содою протікають реакція (1.2) і наступні реакції:

$$CaMoO_4 + Na_2CO_3 = Na_2MoO_4 + CaCO_3 \qquad (1.3)$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\,Na_2CO_3 = 2\,Na_3PO_4 + 3\,CaCO_3 \qquad (1.4)$$
$$2\,FeAsO_4 + 3\,Na_2CO_3 = 2\,Na_3AsO_4 + Fe_2O_3 + 3\,CO_2 \qquad (1.5)$$
$$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2 \qquad (1.6)$$

За даними практики приймаємо наступні міри розкладання вказаних вище з'єднань содою: 99% для $CaWO_4$, 100% для $CaMoO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$ і $FeAsO_4$, і 20% для SiO_2. З'єднання SnO_2, $CaCO_3$, $CuFeS_2$, FeS_2 з содою практично не реагують.

Проведемо розрахунок витрати соди і кількості продуктів, що утворюються, по реакції (1.2). Кількість шеєліту, що не розклався, дорівнює 74,48 · 0,01 = 0,74 кг (в нім 0,6 кг WO_3 і 0,14 кг CaO). Кількість шеєліту, що прореагував, складе 74,48 · 0,99 = 73,74 кг

Тоді:

$$CaWO_4 + Na_2CO_3 = Na_2WO_4 + CaCO_3$$

288	106	294	100
73,74	а	б	в

Звідси витікає, що теоретично необхідна кількість соди (а) складе 27,14 кг. При цьому утворюється 75,28 кг вольфрамату натрію (б), в якому 15,88 кг Na_2O, 59,4 кг WO_3 і 25,6 кг $CaCO_3$ (14,34 кг CaO і 11,26 кг діоксиду вутлецю).

Аналогічними розрахунками визначаємо кількість з'єднань, що витрачаються і утворюються, для наступних реакцій.

По реакції (1.3) на розкладання 0,21 кг $CaMoO_4$ вимагається 0,11 кг Na_2CO_3, при цьому утворюється 0,21 кг Na_2MoO_4 (0,15 кг MoO_3, 0,06 кг Na_2O) і 0,11 кг $CaCO_3$ (0,06 кг CaO і 0,05 кг CO_2).

По реакції (1.4) на розкладання 0,5 кг апатиту буде потрібно 0,51 кг соди, а утворюється 0,53 кг Na_3PO_4 (0,3 кг Na_2O, 0,1кг P, 0,13 O) і 0,48 кг $CaCO_3$ (0,27 кг CaO і 0,21 кг CO_2).

По реакції (1.5) на розкладання 0,26 кг $FeAsO_4$ витрачається 0,21 кг соди, а утворюється 0,28 кг Na_3AsO_4 (0,1 кг As, 0,13 кг Na_2O, 0,05 кг O) і 0,10 кг Fe_2O_3. При цьому виділиться 0,09 кг CO_2.

По реакції (1.6) з содою взаємодіє 20% SiO_2, або 5·0,2 = 1 кг. На цю кількість кремнезему буде потрібно 1,77 кг Na_2CO_3, утворюється 2,03 кг Na_2SiO_3 (1 кг SiO_2, 1,03 кг Na_2O) і виділиться 0,74 кг CO_2.

Таким чином, для спікання 100 кг шеєлітового концентрату теоретична витрата соди по реакціях (1.2) – (1.6) складе:

$$27{,}14 + 0{,}11 + 0{,}51 + 0{,}21 + 1{,}77 = 29{,}74 \text{ кг}$$

Приймаємо надлишок соди 80% від теоретично необхідної кількості. Це буде 29,74 – 0,8 = 23,79 кг (13,91 кг Na_2O і 9,88 кг CO_2). Всього необхідно сода 29,74 + 23,79 = 53,53 кг. Приймаємо наступний склад технічної соди: 97% Na_2CO_3 і 3% інших. Тоді технічної соди буде потрібно 53,53: 0,97 = 55,19 кг. У ній інших буде 55,19 · 0,03 = 1,66 кг

1.4 Розрахунок кількості кварцового піску

Кількість $CaCO_3$ в спіку складається з його кількості в концентраті (9,27 кг) і $CaCO_3$ що утворюється по реакціях (1.2) - (1.4):

$$9{,}27 + (25{,}6 + 0{,}11 + 0{,}48) = 35{,}46 \text{ кг.}$$

Його взаємодія з кварцом протікає по реакції:

$$2\,CaCO_3 + SiO_2 = Ca_2SiO_4 + 2\,CO_2 \qquad (1.7)$$

200	60	172	88
35,46	а	б	в

Отримуємо: а = 10,64 кг SiO_2; би = 30,5 кг Ca_2SiO_4; у = 15,6 кг CO_2.

У шихті після протікання реакції (1.6) залишиться 4 кг SiO_2. Тоді необхідно додати кварцу 10,64 - 4 = 6,64 кг. Вміст SiO_2 в кварцовому піску складе 96%. Тоді піску буде потрібно 6,64 : 0,96 = 6,92 кг. У ньому присутні 0,28 кг інших.

1.5 Розрахунок кількості хвостів вилуговування

Приймемо за х кг кількість хвостів, що додаються в шихту, із змістом WO_3 2% (чи 0,02 х кг). Тоді усього шихти буде:

$$\text{концентрат} + \text{сода} + \text{кварцовий пісок} + \text{хвости} =$$
$$= (100 + 55{,}19 + 6{,}92 + x) = (162{,}11 + x) \text{ кг.}$$

Приймаємо вміст WO_3 в шихті 20%. Тоді WO_3 в шихті буде 0,2·(162,11+х) кг. Воно складається з кількості WO_3 в концентраті і хвостах вилуговування спіку :

$$WO_{3\,\text{шихта}} = WO_{3\,\text{конц}} + WO_{3\,\text{хвости}}$$
$$\text{або } 0{,}2 \cdot (162{,}11 + x) = 60 + 0{,}02\,x.$$

Вирішуючи це рівняння, знаходимо, що кількість хвостів х = 153,22 кг. У них вольфрам знаходиться у вигляді шеєліту, а оксид кальцію і кремнезем у вигляді силікату кальцію Ca_2SiO_4.

Оскільки вміст WO_3 складає в них 2% (чи 153,22·0,02 = 3,06 кг), та кількість шеєліту складе 3,8 кг. У ньому CaO знаходиться 0,74 кг.

Кількість SiO_2 дорівнює 30%, або 45,97 кг, кількість CaO – 56%, або 153,22·0,56 = 85,8 кг.

В Ca_2SiO_4 пов'язано 85,8 - 0,74 = 85,06 кг CaO і 45,57 кг SiO_2. Всього Ca_2SiO_4 складає 130,63 кг. Вільного SiO_2 – 0,4 кг. Кількість інших в хвостах дорівнює 18,39 кг (12%).

Раціональний склад спіку наведено в табл. 1.2, 1.3.

Таблиця 1.2 – Раціональний склад спіку без добавки хвостів

Складові концентрату	Кількість, кг														
	WO_3	Mo	Sn	Ci	Fe	S	P	SiO_2	CaO	As	Na_2O	O	CO_2	Інші	Всього
$CaWO_4$	0,6														0,74
Na_2WO_4	59,4										15,88				75,28
Na_2MoO_4		0,1									0,06	0,05			0,21
Na_3PO_4							0,1				0,3	0,13			0,53
Na_3AsO_4										0,1	0,13	0,05			0,28
Na_2SiO_3								1			1,03				2,03
SnO_2			0,1									0,03			0,13
$CuFeS_2$				0,1	0,09	0,1									0,29
FeS_2					0,59	0,67									1,26
Ca_2SiO_4								10,64	19,86						30,50
Na_2CO_3											13,91		9,88		23,79
Fe_2O_3					0,07							0,03			0,10
Інші														8,54	8,54
Разом, кг	60	0,1	0,1	0,1	0,75	0,77	0,1	11,64	20	0,1	31,31	0,29	9,88	8,54	143,68
Разом, %	41,76	0,07	0,07	0,07	0,52	0,54	0,07	8,1	13,92	0,07	21,79	0,20	6,88	5,94	100

Таблиця 1.3 – Раціональний склад спіку

Складові концентрату	Кількість, кг														
	WO_3	Mo	Sn	Ci	Fe	S	P	SiO_2	CaO	As	Na_2O	O	CO_2	Інші	Всього
$CaWO_4$	3,66														4,54
Na_2WO_4	59,4										15,88				75,28
Na_2MoO_4		0,1									0,06	0,05			0,21
Na_3PO_4							0,1				0,3	0,13			0,53
Na_3AsO_4										0,1	0,05	0,13			0,28
Na_2SiO_3								1			1,03				2,03
SnO_2			0,1									0,03			0,13
$CuFeS_2$				0,1	0,09	0,1									0,29
FeS_2					0,59	0,67									1,26
Ca_2SiO_4								56,21	104,92						161,13
SiO_2								0,4							0,4
Na_2CO_3											13,91		9,88		23,79
Fe_2O_3					0,07							0,03			0,10
Інші														26,93	26,93
Разом, кг	63,06	0,1	0,1	0,1	0,75	0,77	0,1	57,61	105,8	0,1	31,23	0,37	9,88	26,93	296,9
Разом, %	21,24	0,03	0,03	0,03	0,25	0,26	0,03	19,40	35,63	0,03	10,52	0,12	3,33	9,07	100

1.6 Добовий баланс процесу спікання

У таблиці 1.4 приведений матеріальний баланс процесу спікання на 100 кг концентрату, що переробляється. У добу переробляється 4 т концентрату. Якщо для спікання 100 кг шеєлітового концентрату вимагається 55,19 кг технічної соди, 6,92 кг кварцового піску і 153,21 кг хвостів, то для переробки 4 т бу-

де потрібно 2,21 т сода, 0,28 кг кварцового піску і 6,13 т хвостів. Кількість шихти, що переробляється, в добу складе 12,62 т (табл. 1.5).

Таблиця 1.4 – Матеріальний баланс процесу спікання шеєлітового концентрату з содою

Завантажено	Кількість, кг	Отримано	Кількість, кг
Концентрат	100	Спік	296,9
Сода	55,19	CO_2 в газах	16,43
Кварцовий пісок	6,92	H_2O	2
Хвости	153,22		
Разом	315,33	Разом	315,33

Таблиця 1.5 – Добовий матеріальний баланс процесу спікання шеєлітового концентрату з содою

Завантажено	Кількість		Отримано	Кількість, т	
	т	%		т	%
Концентрат	4	31,7	Спік	11,88	94,2
Сода	2,21	17,5	CO_2 в газах	0,66	5,2
Кварцовий пісок	0,28	2,2	H_2O	0,08	0,6
Хвости	6,13	48,6			
Разом	12,62	100	Разом	12,62	100