

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

УДК 669.273.5

На правах рукописи

Исламов Кайрат Бахытжанович

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

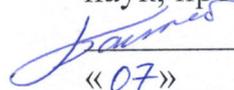
Название диссертации

Исследование и моделирование
процесса электролиза растворов
вольфрамата натрия

Направление подготовки

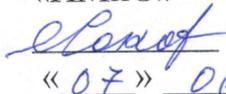
- 7M07204 – Metallurgy and enrichment
of useful minerals

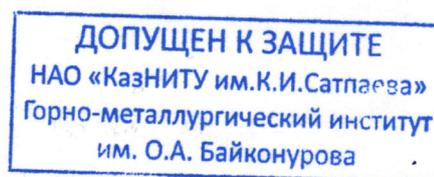
Научный руководитель: канд. техн.
наук, профессор

 Баимбетов Б.С.
«07» 06 2022 г.

Рецензент:

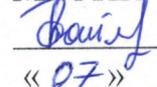
канд. техн. наук, доцент СНС
лаборатории пиromеталлургии
тяжелых цветных металлов, АО
«ИМиО»

 Соколовская Л.В.
«07» 06 2022 г.



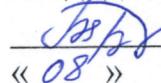
Нормоконтроль:

магистр технических наук
ведущий инженер кафедры
МиОПИ

 Таймасова А.Н.
«07» 06 2022 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующая кафедрой МиОПИ,
кандидат технических наук

 Барменшинова М.Б.
«08» 06 2022 г.

Алматы 2022

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

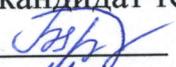
Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра «Металлургии и обогащения полезных ископаемых»
7M07204 – Metallurgy and enrichment of useful minerals

УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой МиОПИ,
кандидат технических наук

 Барменшинова М.Б.
«14» 01 2021 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской работы

Магистранту: *Исламов Кайрат Бахытжанович*

Тема: *«Исследование и моделирование процесса электролиза растворов вольфрамата натрия»*

Утверждена приказом Ректора Университета №2026-м от «3» 11.2020 г.

Срок сдачи законченной диссертации «10» май 2022 г.

Исходные данные к магистерской диссертации: *Вольфрамитовый концентрат с месторождения Акчатау.*

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

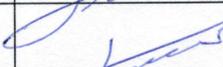
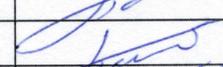
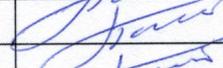
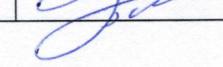
a) *На основе анализа определить направления исследований проведения процесса электролиза растворов вольфрамата натрия*

b) *Изучить оптимальные режимные параметры процесса электролиза растворов вольфрамата натрия*

c) *Разработать методику расчета процесса электролиза растворов вольфрамата натрия*

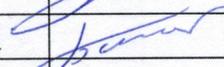
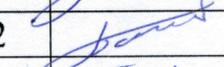
Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей): *представлены 15 слайдов презентации работы.*

ГРАФИК
подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Введение	01.02.2021	
Аналитический обзор литературы	29.05.2021	
Методика исследований	19.08.2021	
Экспериментальная часть	12.03.2022	
Заключение	05.05.2022	

Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименование раздела	Консультанты И.О.Ф (уч. степень, звание)	Дата подписания	подпись
Введение	Б.С. Баимбетов канд. техн. наук, профессор	01.02.2021	
Аналитический обзор литературы		29.05.2021	
Методика исследований		19.08.2021	
Экспериментальная часть		12.03.2022	
Заключение		05.05.2022	
Нормоконтролер	А.Н. Таймасова магистр тех. наук, ведущий инженер	07.06.2022	

Научный руководитель

 Баимбетов Б.С.

Задание принял к исполнению обучающийся

 Исламов К.Б.

Дата

« 01 » 02 2021

АННОТАЦИЯ

Настоящая магистерская диссертационная работа состоит из задания, введения, 6 глав, заключения, списка литературы. Работа изложена на 80 страницах машинописного текста, включает 23 рисунков, 26 таблиц. Список литературы содержит 80 наименований.

Объектом исследования являлся процесс очищения вольфрамсодержащего раствора в электромембранном аппарате.

Цель и задача исследования изучение закономерностей процесса электродиализного разделения раствора вольфрамата натрия с последующей разработкой методики расчета установки очистки растворов от примесей.

В первой части диссертации приводится литературный обзор о современном состоянии гидрометаллургической технологии переработки вольфрам содержащего сырья, о процессе электродиализной очистки растворов вольфрамата натрия с последующим выделением вольфрамовой кислоты.

В экспериментальной и расчетной частях приведены результаты физико-химического анализа исходных материалов, результаты экспериментальных опытов электродиализа вольфрамата натрия, методика проведения расчетов процесса, выведены зависимости процесса от режимных параметров.

АҢДАТПА

Осы магистрлік диссертациялық жұмыс тапсырмадан, кіріспеден, 6 тараудан, қорытындыдан, әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыс машинкаға басылған мәтіннің 80 бетінде баяндалған, 23 сурет, 26 кесте бар. Әдебиеттер тізімінде 65 атау бар.

Зерттеу нысаны электрмембраналық аппараттағы вольфрам бар ерітіндіні тазарту процесі болды.

Зерттеудің мақсаты мен міндеті натрий вольфраматы ерітіндісін электродиализдік бөлу процесінің заңдылықтарын зерттеу, содан кейін ерітінділерді қоспалардан тазартуды есептеу әдістемесін әзірлеу.

Диссертацияның бірінші бөлімінде құрамында вольфрам бар шикізатты қайта өңдеудің гидрометаллургиялық технологиясының қазіргі жағдайы, вольфрам қышқылын бөліп шығарумен натрий вольфраматы ерітінділерін электродиализдік тазарту процесі туралы әдеби шолу келтірілген.

Эксперименттік және есептік бөліктерде бастапқы Материалдарды физика-химиялық талдау нәтижелері, натрий вольфраматы электродиализінің эксперименттік эксперименттерінің нәтижелері, процесті есептеу әдістемесі келтірілген, процестің режимдік параметрлерге тәуелділігі көрсетілген.

ABSTRACT

This master's thesis consists of a task, an introduction, 6 chapters, a conclusion, and a list of references. The work is presented on 80 pages of typewritten text, includes 23 figures, 26 tables. The list of references contains 85 titles.

The object of the study was the process of purification of a tungsten-containing solution in an electromembrane apparatus.

The purpose and objective of the study is to study the regularities of the process of electro dialysis separation of sodium tungstate solution with the subsequent development of a method for calculating the installation of cleaning solutions from impurities.

The first part of the dissertation provides a literary review of the current state of hydrometallurgical technology for processing tungsten containing raw materials, about the process of electro dialysis purification of sodium tungstate solutions with subsequent release of tungstic acid.

In the experimental and computational parts, the results of the physico-chemical analysis of the starting materials, the results of experimental experiments of sodium tungstate electro dialysis, the method of calculating the process are presented, the process dependences on the operating parameters are derived.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	9
1 Литературный обзор	11
1.1 Общее описание электромембранных процессов	11
1.2 Физико-химические основы электродиализного метода разделения	15
1.3 Основные подходы к моделированию процесса электродиализа	19
1.4 Методы интенсификации процесса электродиализа	23
1.5 Конструкции электродиализных аппаратов	24
2 Анализ существующих технологий переработки вольфрамовых концентратов	26
2.1 Общее описание технологий переработки вольфрамовых концентратов	26
2.2 Разложение вольфрамитовых концентратов	27
2.3 Разложение шеелитовых концентратов	30
2.4 Выщелачивание сплавов и спеков	32
2.5 Очистка растворов после выщелачивания	32
2.6 Осаждение вольфрамовой кислоты	35
2.7 Очистка технической вольфрамовой кислоты	36
2.8 Получение трехоксида вольфрама	37
3 Предлагаемая технология переработки вольфрамитового концентрата с месторождения Акчатау	38
3.1 Характеристика вольфрамитового концентрата Акчатау	38
3.2 Исследование обжига вольфрамитового концентрата с содой	39
3.3 Отделение выщелачивания содовых спеков с содой	41
3.4 Выделение вольфрамовой кислоты и определение щелочности методом электродиализа	43
4 Экспериментальная часть	44
4.1 Описание лабораторной установки	44
4.2 Используемое оборудование	48
4.3 Используемые реагенты	50
4.4 Методика проведения эксперимента	50
5 Разработка методики расчета	53
5.1 Расчеты электродиализа и очистки раствора вольфрамата натрия от примесей	53
5.2 Расчет работы первого электродиализа	53
5.3 Расчет работы второго электродиализа	57
5.4 Расчет работы третьего электродиализа	61
6 Результаты эксперимента	64
6.1 Влияние режимных параметров на процесс	64
6.2 Анализ конечной продукции	68
Заключение	73
Список использованной литературы	74

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования:

Проблема очистки растворов органических веществ от солей не теряет своей актуальности. На сегодня наиболее распространенными и эффективными видами очистки данных систем являются мембранные методы разделения, в частности, применение электромембранных процессов.

Эффективное выделение неорганических солей из водных растворов неэлектролитов может быть осуществлено посредством электродиализа.

Одним из важных применений электродиализа является очистка растворов мономеров от примесей электролитов. Наличие примесей сверх определенной величины не позволяет синтезировать высокомолекулярные полимеры, поскольку молекулы примеси могут играть роль переносчика цепи или ингибитора полимеризации. В обоих случаях это приводит к уменьшению молекулярной массы полимера.

Электродиализ как процесс мембранного разделения исторически развивался как метод опреснения воды и ранее для очистки сточных вод и регенерации технологических растворов практически не применялся, за исключением очистки гальваностокков. Большинство исследований выполнено при минерализации раствора менее 12 г/л [1-10].

Использование в промышленности электромембранного метода для очистки водных растворов мономеров от электролитов сдерживается недостаточным количеством теоретических и экспериментальных исследований процесса электродиализа органоминеральных растворов повышенных концентраций, а также отсутствием методики расчета этого процесса.

Объект: процесс очищения вольфрамсодержащего раствора в электромембранном аппарате.

Предмет: закономерности процесса электродиализной очистки раствора от примеси.

Цель и задачи: Изучение закономерностей процесса электродиализного разделения раствора вольфрамата натрия с последующей разработкой методики расчета установки очистки растворов от примесей.

Для достижения указанной цели были поставлены и решены следующие задачи:

- 1) анализ влияния режимных параметров на степень извлечения вольфрамовой кислоты из раствора;
- 2) исследования влияния режимных параметров на кинетику электродиализа растворов;
- 3) разработка математических моделей процесса электромембранного разделения растворов для аппаратов лабораторного и промышленного масштабов;
- 4) выполнение экспериментальной проверки разработанного подхода к моделированию процесса;

5) разработка методики расчета электромембранного аппарата.

Гипотеза: Исследование возможности разделения вольфрамата натрия при помощи электродиализа.

Новизна: 1) разработка экспериментальными исследованиями математической модели процесса разделения раствора вольфрамата натрия в электромембранном аппарате, позволяющая прогнозировать степень извлечения вольфрама из раствора натрия;

2) установление влияния скорости движения растворов, напряжения на электродах и начальной концентрации растворов на кинетику электропереноса при разделении вольфрама от раствора натрия путем электродиализа;

3) установление влияния схемы движения потоков в электромембранном аппарате на степень извлечения вольфрама из раствора;

Методы исследования: Экспериментальные исследования будут производиться на установке лабораторного масштаба. Математическое моделирование процесса электродиализа будет основываться на классических уравнениях теории мембранных процессов. Расчеты, обработка результатов эксперимента и численное решение уравнений будет производиться на ЭВМ. Численная реализация разработанных методик расчета будет выполняться с использованием современных программных комплексов.

Теоретическая значимость:

1) изложение математической модели процесса выделения основного металла из раствора натрия, количественно и качественно верно отражающая влияние напряжения на электродах, гидродинамического режима потоков в камерах аппарата, начальной концентрации разделяемого раствора на степень выделения электролита, плотность потока вещества через мембраны и плотность тока;

2) изучение влияния начальных концентраций анолита и католита в приэлектродных камерах и примеси электролита в разделяемом растворе на характеристики процесса. Определено влияние скорости движения растворов в камерах и напряжения на электродах на эффективность выделения металла из раствора;

3) определен коэффициент диффузии вольфрама в фазе ионообменной мембраны с целью расчетной оценки потерь вольфрама с раствором, циркулирующим через концентрационные камеры электродиализатора.

Практическая ценность:

1) выявление рациональных режимно-технологических параметров процесса извлечения вольфрама из раствора натрия путем электродиализа и дача рекомендации по его аппаратурно-технологическому оформлению;

2) разработка методики расчета электромембранного аппарата для очистки растворов органических веществ от примеси диссоциирующих солей;

1 Литературный обзор

1.1 Общее описание электромембранных процессов

Электромембранные процессы (ЭМП) принадлежат к процессам жидкофазного разделения. За счет собственных межионных взаимодействий может возникать движущая сила ионного разделения, намного превышающая ту же величину, обусловленную одним только концентрационным градиентом. Поэтому возможно перекачивание ионов из разбавленного раствора в раствор с повышенной концентрацией. Однако такое разделение всегда ограничивается принципом Доннановского равновесия [11-13], причем выделение ионов, превышающее равновесную концентрацию, невозможно. Более того, возникающий ионный поток обычно слишком мал для его промышленного использования.

Эти ограничения можно преодолеть под действием внешнего электрического потенциала. Применяя достаточный набор мембран и соответствующий высокий электрический потенциал, можно удалить из раствора даже следы ионов, концентрации которых лежат вне Доннановского равновесия. Ионный поток в этом случае обусловлен главным образом электрическим переносом. Поэтому под действием электрического тока через мембрану можно достичь, в определенных пределах, довольно высоких потоков. Следовательно, толщина мембраны в этом случае не так существенна, как при проведении других процессов [14].

Существует несколько основных электромембранных процессов, которые позволяют охватить широкий спектр задач, связанных с очисткой, выделением, получением и разделением различных веществ. Есть и такие процессы, которые предназначены для решения определенной производственной задачи, но каждый из них можно отнести к какому-либо основному процессу

Среди электромембранных процессов можно выделить: электродиализ, электродиализ с биполярными мембранами, мембранный электролиз, электродеионизация, электросорбция, электрогравитация (электроосаждение), транспортное обеднение, непрерывный ионный обмен, реакция обмена, электрофорез.

Мембранный электролиз. Электролиз – это промышленный метод получения хлора и щелочи (гидроксида натрия) из водного раствора поваренной соли. В мембранном электролизе анодная и катодная камеры разделены мембраной. Рассол прокачивается через анодную часть, при этом только ионы натрия могут пройти сквозь мембрану в катодную часть, которая содержит чистую воду. Благодаря этому получаемая щелочь содержит мало соли. Также возможно прокачивание рассола через обе ячейки. Тогда ионы натрия будут проходить через мембрану в направлении катода, образуя в катодной части щелочь, а ионы хлора – в направлении анода, образуя в анодной части газообразный хлор [15].

Электродеионизация. Электродеионизация (ЭДИ) является электромембранным процессом очистки воды и сочетает в себе свойства ионообменных смол и ионоселективных (ионообменных) мембран (рисунок 1.1).

ЭДИ позволяет получать большие объемы воды высокой степени чистоты без значительных расходов реагентов, требующихся для регенерации ионообменного материала.

Единичным аппаратом для проведения электродеионизации является ячейка, которая состоит из чередующихся полостей, разделенных анионо- и катионоселективными мембранами. Полупроницаемые ионообменные мембраны расположены так, что образуют параллельные камеры, ограниченные электродами (катодом и анодом) с двух сторон. Исходная вода попадает в серию камер обессоливания. Катионообменная мембрана отделяет камеру обессоливания от камеры концентрирования.

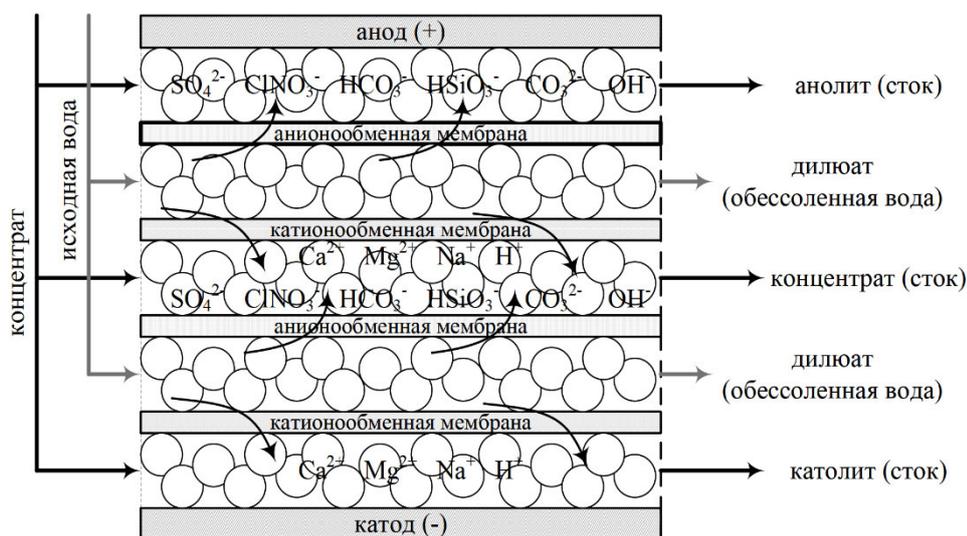


Рисунок 1.1 – Принципиальная схема электродеионизации

Постоянный электрический ток пропускается через все камеры, вызывая миграцию ионов по направлению к соответствующим электродам. Электрический ток делает возможным непрерывное перемещение ионов через ионообменную смолу, т.е. из потока исходной воды в поток концентрата. Электрический ток также разлагает молекулы воды на катионы водорода и анионы гидроксила. Концентрат рециркулирует в концентрационных камерах, способствуя перемешиванию и турбулизации потока над поверхностью мембраны и поддержанию электропроводности. Камеры обессоливания, в которые подается исходная вода, заполнены одинаковыми по размеру и имеющими сферическую форму ионообменными смолами. Ионы, попадающие в камеру обессоливания, проходят сквозь ионообменные смолы и ионообменные мембраны в направлении градиента электрического

потенциала и попадают в камеру концентрата. Концентрация ионов в камере обессоливания будет уменьшаться (происходит обессоливание воды), а в концентрационной камере - увеличивается (образуется концентрат). Использование ионообменных смол в камере обессоливания - это отличительная черта процесса электродеионизации.

Электрическое сопротивление через слой ионитов, намного меньше, чем через разбавленный раствор, подающийся на ЭДИ, поэтому камеры обессоливания, наполненные ионообменной смолой, облегчают ионный перенос вдоль смешанного слоя смолы даже в случае сильно обессоленного раствора с высоким сопротивлением [16-19].

Электродеионизация является экологически чистым процессом, поскольку количество образующихся стоков минимально, а концентрат по общему солесодержанию чище исходной воды и также может быть использован.

Электросорбция. Этот процесс похож на электродиализ, но не является непрерывным. Набор мембран для этого процесса состоит из ряда сплюснутых мембранных мешков, причем одна сторона мешка проявляет катионо-, а другая - анионообменные свойства (рисунок 1.2).

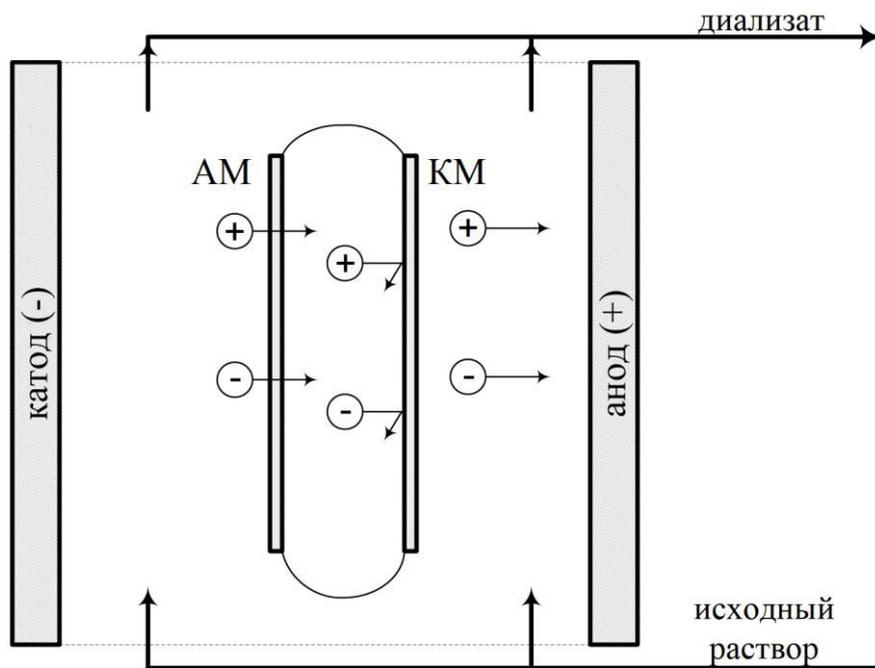


Рисунок 1.2 – Принципиальная схема электросорбции

При подаче электрического тока катионы, содержащиеся в исходной воде, омывающей мешок, переходят в него через сторону, проявляющую катионообменные свойства, а анионы - через другую сторону. Раствор, находящийся с внешней стороны мешков, обедняется солями, а раствор внутри мешков концентрируется. Сконцентрированный раствор может быть затем удален из мембранных мешков путем изменения направления

приложенного постоянного тока на противоположное. Здесь не требуется ни прокладок, ни коллекторов для растворов.

Электрогравитация (электроосаждение). По сравнению с другими электромембранными процессами электроосаждение выгодно отличается простотой конструкции, легкостью эксплуатации и низкими затратами энергии. Однако этот процесс неконкурентоспособен по сравнению с другими методами обессоливания из-за малой скорости разделения.

Транспортное обеднение особенно полезно при деминерализации молочной сыворотки. Здесь нежелательное расщепление протеинов из-за изменения рН может сводиться к минимуму, а протеины, имеющие большой электрический заряд, могут выделяться при использовании соответствующим образом подобранных нейтральных мембран.

Непрерывный ионный обмен. Для проведения этого процесса применяют набор мембран, который состоит только из катионо- или анионообменных мембран. Например, нейтрализация цитрусового сока обычно сопровождается непрерывным замещением иона цитрата в необработанном соке на гидроксильную группу из очищающего раствора с помощью набора из анионообменных мембран.

Реакция обмена. Эта реакция является реакцией двойного разложения двух электролитов, например:



Реакции этого типа можно непрерывно проводить в электродиализном аппарате, включающем в себя в определенной последовательности анионо- и катионообменные мембраны. Ион брома, входящий в $NaBr$, под действием электричества переносится в поток желатиновой эмульсии через анионообменную мембрану. Ион серебра переносится в эмульсионный поток через катионообменную мембрану из соседней секции с $AgNO_3$. Таким образом, данным аппарате может получаться непрерывно.

Электрофорез – это электрокинетическое явление перемещения частиц дисперсной фазы (коллоидных или белковых растворов) в жидкой или газообразной среде под действием внешнего электрического поля.

С помощью электрофореза удается покрывать мелкими частицами поверхность, обеспечивая глубокое проникновение в углубления и поры. Различают две разновидности электрофореза: *катафорез* – когда обрабатываемая поверхность имеет отрицательный электрический заряд (т.е. подключена к отрицательному контакту источника тока, являясь катодом) и *анафорез* – когда заряд поверхности положительный.

Электрофорез применяют в физиотерапии, для окраски автомобилей, в химической промышленности, для осаждения дымов и туманов, для изучения состава растворов и др. Электрофорез является одним из наиболее важных методов для разделения и анализа компонентов веществ в химии, биохимии и молекулярной биологии [20].

1.2 Физико-химические основы электродиализного метода разделения

Электродиализ (electrodialysis) – процесс мембранного разделения, при котором ионы проходят через ионоселективную мембрану под воздействием электрического поля.

Вероятно, первое упоминание об идее электродиализа относится к 1890 году. Тогда кубинцы Е. Майгрот и Дж. Сабатес получили патент в Германии на очистку сахарных растворов от солей. По мере развития электрохимии различными исследовательскими группами электродиализ применялся для разделения или синтеза веществ, но только в исследовательских целях. Развитие промышленный электродиализ получил, когда в 1940 году К. Майер и В. Страусс предложили пакет из чередующихся катионоактивных и анионоактивных мембран. Новым событием в истории электродиализа стало изобретение в 50-х годах XX века синтетических мембран, обладающих достаточно высокой электропроводностью [21-26].

В основе электродиализа лежит несколько явлений физической химии: электролитическая диссоциация, т.е. растворение солей в воде с образованием ионных пар, направленное движение ионов в электрическом поле, а также селективность ионообменных мембран по отношению к ионам, имеющим заряды разных знаков.

При наложении постоянного электрического поля на раствор электролита возникает направленное движение катионов и анионов (рисунок 1.3). Причем, положительно заряженные ионы движутся к катоду, а отрицательно заряженные ионы - к аноду.

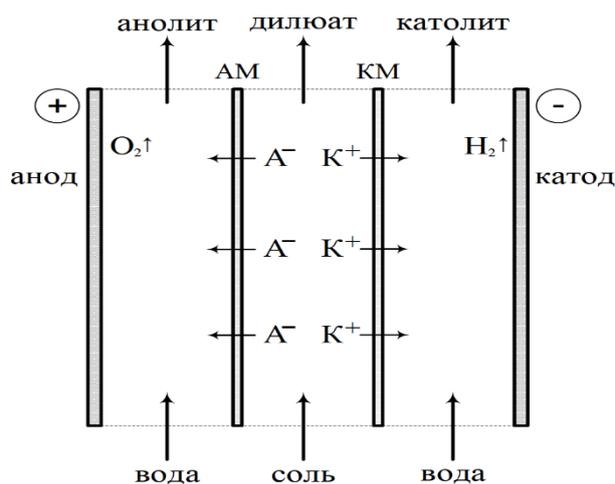
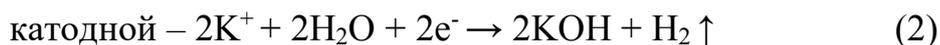


Рисунок 1.3 – Принципиальная схема электродиализа

Если раствор разделить парой ионоселективных мембран и при этом катионообменную мембрану расположить со стороны катода, а

анионообменную - со стороны анода, то катионы и анионы из межмембранного пространства будут переходить к электродам, а ионы из приэлектродных областей останутся там вследствие почти полной непроницаемости мембран для ионов другого знака, т.е. раствор в средней камере будет обессоливаться, а в крайних камерах концентрации ионов будут увеличиваться.

Замыкание цепи электрического тока достигается за счет обмена электронами между электродами и раствором в ходе так называемых электродных реакций:



где K - катион,

A - анион.

Это приводит к выделению водорода вблизи анода и кислорода вблизи катода. Одновременно с этим происходит обогащение прианодного пространства кислотой, а прикатодного щелочью. Таким образом, формируются три потока: обессоленный раствор (диллюат), щелочной и кислый концентраты (католит и анолит).

Число молей противоионов, перенесенных через единицу поверхности ионообменной мембраны в единицу времени, называется плотностью потока вещества и выражается следующим уравнением:

$$J_i = \frac{it_i}{z_i F} \quad (4)$$

где J_i – плотность потока вещества через мембрану, i – плотность тока, t_i – число переноса противоионов в мембране, z_i – число зарядов иона, F – число Фарадея.

Число переноса – доля тока, переносимая ионами данного вида. Плотность потока вещества в растворе при протекании постоянного электрического тока выражается следующей формулой:

$$J_i = \frac{it_i}{z_i F} \quad (5)$$

где t_i - число переноса противоионов в растворе.

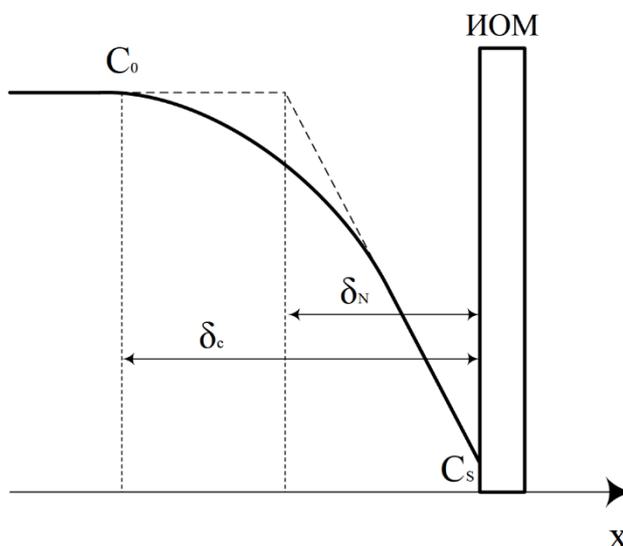
Т.к. числа переноса противоионов в мембране больше, чем в растворе, то и соответственно плотность потока вещества в мембране больше, чем в растворе:

$$t_i > t_i, J_i > J_i, \quad (6)$$

Таким образом, на границе раствор/мембрана концентрация электролита снижается и возникает диффузионный поток электролита, направленный к межфазной границе (рисунок 1.4). Вследствие этого диффузионный поток электролита компенсирует разность электрических потоков ионов в мембране и растворе:

$$\frac{it_i}{z_i F} = \frac{it_i}{z_i F} + D_i \frac{C_0 - C_s}{\delta_c} \quad (7)$$

где D_i - коэффициент диффузии i -го иона,
 C_0 - концентрация в объеме раствора i -го иона,
 C_s - концентрация на границе раствора с ионообменной мембраной i -го иона,
 δ_c - толщина реального диффузионного слоя.



δ_c - толщина реального диффузионного слоя, δ_N - толщина диффузионного слоя Нернста

Рисунок 1.4 – Схема концентрационной поляризации

Возникновение градиентов концентраций на границе раствор/мембрана и называется концентрационной поляризацией. Таким образом, концентрационная поляризация - процесс возникновения концентрационного градиента при наложении на электромембранную систему градиента электрического потенциала.

Из уравнения (8) видно, что для увеличения степени извлечения соли, необходимы достаточно высокие числа переноса противоионов в мембране, увеличение плотности тока и уменьшение толщины диффузионного слоя.

На начальных этапах развития электродиализа считалось, что при достижении концентрационной поляризации дальнейшее увеличение приложенного напряжения уже не приведет к возрастанию плотности тока.

Состояние же, когда ток достигает своего предела, называется предельным.

Выражение для расчета предельного тока можно вывести из уравнения:

$$i_{lim} = \frac{z_i F D_i C_0}{(t_i - t_i) \delta_c} \quad (8)$$

Расчет предельной плотности тока по уравнению (8) возможен, если известна толщина диффузионного слоя.

В реальных электромембранных системах плотность предельного тока может быть превышена в несколько раз за счет возникновения у поверхности мембраны комплекса эффектов, вызванных совместным действием протекающего тока и концентрационными изменениями в системе.

Вышеуказанные эффекты обычно объединяют термином «сопряженные эффекты концентрационной поляризации» [26-28].

На сегодня известны четыре эффекта, объясняющих сверхпредельный массоперенос. Два из них связаны с диссоциацией воды на границе раствор/мембрана. В одном случае это сказывается негативно на процесс электродиализа, в другом - положительно. Негативный эффект заключается в том, что избыточный ток через анионоактивную мембрану переносят ионы, образующиеся при диссоциации воды на межфазной границе, т.е. гидроксильные ионы. Их перенос в камеру, где имеется высокая концентрация ионов кальция и магния, приводит к образованию на мембране малорастворимых осадков, которые «засоряют» поверхность мембраны и начительно уменьшают ее ионопроводимость. Положительным же фактором диссоциации воды можно назвать увеличение электропроводности в тонком диффузионном слое за счет наличия ионов H^+ и OH^- , что в свою очередь приводит к увеличению массопереноса ионов соли через обедненный слой.

Необходимым условием вовлечения ионов H^+ и OH^- в перенос через мембрану является наступление предельного состояния в мембранной системе [29]. При значениях плотности тока, близких к предельным диффузионным, концентрация электролита на межфазной границе снижается до определенного минимального значения, и в процесс переноса через мембрану вовлекаются ионы H^+ и OH^- , их концентрация вблизи межфазной границы уменьшается, и состояние равновесия реакции диссоциации воды нарушается.

Отрицательно заряженные OH^- - ионы, образовавшиеся вблизи катионообменной мембраны, притягивают катионы соли из глубины раствора к межфазной границе, увеличивая (экзальтируя) перенос противоионов соли.

Аналогично положительно заряженные H^+ - ионы, образовавшиеся вблизи анионообменной мембраны, притягивают анионы соли из глубины раствора к межфазной границе, также увеличивая перенос противоионов соли.

Плотность потока противоионов соли с учетом эффекта экзальтации описывается уравнением:

$$J_i = \frac{2D_i C_0}{\delta_c} + \frac{D_i}{D_w} J_w \quad (9)$$

где D_w - коэффициент диффузии ионов воды, J_w - плотность потока ионов воды. Здесь приращение потока ионов соли сверх предельного значения отражает второе слагаемое. Увеличение потока противоионов соли за счет эффекта экзальтации в электромембранной системе относительно невелико. Также существенный вклад в сверхпредельный перенос противоионов соли вносят другие сопряженные эффекты: гравитационная конвекция и электроконвекция.

Гравитационная конвекция развивается вследствие неравномерного распределения плотности раствора, что способствует возникновению объемной архимедовой силы.

Основным механизмом развития электроконвекции считают электроосмотическое скольжение второго рода. Электроосмос второго рода возникает в результате действия электрического поля на пространственный электрический заряд в граничащем с мембраной обессоленном растворе. Поскольку протяженность пространственного заряда увеличивается с разбавлением раствора считают, что с уменьшением концентрации соли вклад электроконвекции в сверхпредельный массоперенос будет расти [29-33].

1.3 Основные подходы к математическому моделированию процесса электродиализа

Рассмотрим методы построения математических моделей, описывающих перенос ионов в электромембранных системах. Практически все математические модели, описывающие концентрационную поляризацию, включают в себя уравнения переноса ионов, уравнения баланса и уравнения гидродинамики, позволяющие рассчитать распределение скоростей течения жидкости в системе. Данные уравнения являются общими для теории массопереноса, нашедшие применение для решения различных задач в электрохимии и химической технологии. В электродно-мембранных системах нестационарное уравнение переноса ионов можно представить в виде:

$$\frac{\delta C_i}{\delta \tau} = D_i \nabla^2 C_i + D_i \frac{Fz_i}{RT} \operatorname{div}(C_i \operatorname{grad} \varphi) - V \operatorname{grad} C_i \quad (10)$$

где τ - время,

R - универсальная газовая постоянная,

T - температура,

φ - электрический потенциал,

V - вектор скорости движения центра масс жидкости,

∇^2 - оператор Лапласа, записанный для декартовых координат x, y, z .

В данном уравнении коэффициент диффузии D_i не зависит от концентрации раствора.

Следует заметить, что первый член уравнения (10) описывает диффузионную, второй - электромиграционную, третий - конвективную составляющие потока вещества.

Для определения скорости движения вязкой несжимаемой жидкости используют уравнение (11) (уравнение Навье-Стокса), полученное в 1885 г. [33-35]:

$$\frac{\delta V}{\delta \tau} + (V \nabla) V = F - \frac{1}{\rho} \nabla P + \nu \nabla^2 V \quad (11)$$

где ρ – плотность раствора,

ν – кинематический коэффициент вязкости раствора,

P – давление, создаваемое действием поверхностных сил в каждой точке раствора,

F – вектор ускорения, вызванного действующими объемными силами.

Для решения системы уравнений (10–11) задают соответствующий набор начальных и граничных условий для скорости жидкости V , концентрации ионов C_i и φ электрического потенциала. Результатом решения являются функциональные зависимости концентрации каждого из компонентов раствора от времени и координат $C_i (x, y, z, \tau)$. По данным зависимостям можно рассчитать парциальные и суммарный потоки всех ионов и недиссоциированных веществ в мембранной системе. В простейших случаях сила F в уравнении Навье-Стокса не зависит от распределения концентраций или равна нулю. В этих случаях сначала решаются задачи распределения скоростей (уравнение (11)), а затем это решение подставляется в уравнение переноса (10). Для упрощения системы уравнений (10–11) рассматривают только те силы, действие которых оказывает существенное влияние на ионы.

Перенос ионов в электромембранных системах, ограниченный их электродиффузией в фазе раствора, подробно проанализирован в работах. Поэтому рассмотрим только ключевые моменты физических моделей, лежащих в основе теоретического описания явления электродиализа.

Одномерная модель. Простейший анализ переноса ионов и связанной с ним концентрационной поляризации можно провести в рамках трехслойной одномерной модели, рассматривающей стационарный перенос в системе диффузионный слой/ионообменная мембрана/диффузионный слой [35-38]. Согласно этой модели электрический ток плотностью i протекает перпендикулярно поверхности мембраны, разделяющей два раствора электролитов 1 (обессоливаемый раствор) и 2 (концентрируемый раствор) с концентрациями ионов $C_i^{(1)}$ и $C_i^{(2)}$ соответственно ($i=1, \dots, N$). Уравнения

переноса для каждого слоя имеют вид уравнения Нернста-Планка без конвективного составляющего:

$$\operatorname{div}V=0 \quad (12)$$

в допущении, что выполняется условие локальной электронной нейтральности в диффузионных слоях:

$$J_i = -D_i \left(\frac{C_i}{dx} + \frac{z_i F d\varphi}{RT dx} C_i \right) \quad (13)$$

и в мембране:

$$\sum_i z_i C_i = Q \quad (14)$$

где C_i - концентрация i -го иона в мембране,
 Q - обменная емкость мембраны.

Двумерная конвективно-диффузионная модель. Данная модель позволяет получить более подробное математическое описание процесса электродиализа, позволяющее рассчитывать распределение толщины диффузионного слоя по поверхности мембраны. В модели учитывается, что вектор плотности потока вещества складывается из электродиффузионной и конвективной составляющих.

К уравнению конвективной диффузии (14) добавляется уравнение неразрывности потока (11) и уравнение материального баланса для стационарного режима:

$$J_i = -D_i \operatorname{grad} C_i + \frac{it_i}{z_i F} + C_i V \quad (15)$$

а также уравнение (10), определяющее закон распределения скоростей течения жидкости.

В простейшем случае ламинарного течения жидкости в плоском щелевом канале распределение скоростей задается формулой Пуазейля:

$$V_y = 6V \left(\frac{x}{h} - \frac{x^2}{h^2} \right) \quad V_x = 0 \quad (16)$$

где $x = 0$ и $x = h$ соответствуют поверхностям массообмена,

V - средняя скорость течения жидкости в зазоре.

Первоначально двумерные модели были разработаны для электродных систем, а затем нашли применение при разработке моделей для электродиализа. Согласно версии конвективно-диффузионной модели, элементарным звеном многокамерного электродиализного аппарата является так называемая «парная» камера (рисунок 1.5). Так как раствор по мере протекания через аппарат изменяет свою концентрацию, то плотность тока и сопротивление системы распределены по длине камер. Если пренебречь

$(LD_i)/(V\delta^2)$, а также осуществлять экономическую оценку электродиализа при различных условиях их эксплуатации в «допредельных» токовых режимах [106]. Безразмерная длина канала Y зависит не только от его физической длины, но также от коэффициента диффузии электролита, средней скорости течения раствора в канале обессоливания и межмембранного расстояния.

Также стоит отметить, что существуют и трехмерные модели для электродиализа, но введение третьего измерения в математическую модель резко увеличивает вычислительную сложность задачи. В связи с этим современный уровень вычислительной техники не позволяет эффективно решать данную задачу напрямую, поэтому большинство существующих трехмерных моделей являются псевдотрехмерными. Это значит, что распределение искомых функций по одной из координат предполагается достаточно простым (например, полиномиальным или логарифмическим) [41-45].

1.4. Методы интенсификации процесса электродиализа

Как известно, скорость процесса электродиализа лимитирована явлениями концентрационной поляризации в диффузионных слоях, прилегающих к поверхностям ионообменных мембран.

Интенсификация процесса электродиализа состоит в увеличении скорости переноса вещества из центра потока к поверхности ионопроводящей мембраны.

Гидродинамическая интенсификация. Возможность интенсификации массопереноса посредством гидродинамических факторов рассматривалась уже в первых работах, появившихся по электродиализу. Одним из способов интенсификации электродиализа является гидродинамическое воздействие на диффузионный слой извне путем увеличения скорости прокачки раствора, пропусканием смеси газа с раствором электролита, механическим перемешиванием раствора, применением пульсации давления подачи раствора. Наиболее преимущественной гидродинамической интенсификацией является использование спейсеров, турбулизирующих ядро потока, создающих микровихри и периодически прерывающих диффузионный слой. Параметры процесса во многом определяются типом используемых рамок: лабиринтно-листовые, рамочно-сепараторные, струнные.

В работе [44] выполнен анализ различных типов рамок, а в работе [45] исследованы критические значения чисел Рейнольдса и скоростей движения потока в зависимости от характеристик турбулизирующего вкладыша в прокладках.

В отличие от электродиализа с гладкими пустыми каналами, характеризующегося ламинарным режимом течения жидкости, процесс электродиализа с использованием различного рода турбулизаторов малоизучен.

Данную ситуацию можно объяснить сложностью гидродинамического состояния системы «канал обессоливания – турбулизатор».

Негидродинамическая интенсификация. Можно сказать, что к увеличению массопереноса в обессоливаемом канале также приводят побочные явления, сопровождающие концентрационную поляризацию: увеличение пространственного заряда, экзальтация предельного тока, вызванная диссоциацией воды в примембранном слое, а также вторичные конвективные течения.

Роль пространственного заряда очень важна; во-первых, он формирует объемную электрическую силу, вызывающую электроконвекцию; во-вторых, пространственный заряд оказывает существенное влияние на условия диссоциации воды на границе раствор/мембрана.

Физическая картина эффекта экзальтации заключается в следующем: образовавшиеся вблизи катионоактивной мембраны ионы OH^- притягивают положительные ионы соли из объема раствора, а образовавшиеся вблизи анионоактивной мембраны ионы H^+ притягивают отрицательные ионы соли из объема раствора, в результате чего плотность тока катионов и анионов увеличивается по сравнению с предельной электродиффузионной плотностью тока [46-50].

1.5 Конструкции электродиализных аппаратов

Конструкции электродиализаторов существуют двух типов - рамочные и лабиринтно-листовые. Электродиализаторов, которые не могут быть отнесены ни к одному из указанных типов, существует немного. Это аппараты особой конструкции - винтовые, спиральные и некоторые другие. В лабиринтно- листовых электродиализаторах прокладки составляют единое целое с корпусной рамкой и обычно имеют отходящие от стенок «языки». В аппаратах рамочного типа прокладки образуют внешние стенки камеры, куда вкладывается сепаратор - турбулизатор. Сепараторы представляют собой пространственно профилированные листы или сетки, конфигурация которых должна быть такой, чтобы наряду с поддержкой мембраны осуществлялась турбулизация потока жидкости при минимальном экранировании поверхности мембран. В каждом электродиализаторе можно выделить несколько общих конструктивных элементов: прижимные плиты, электродные камеры с электродами, мембраны, прокладки между мембранами, коллекторы для подвода и отвода обрабатываемых жидкостей.

Прижимные плиты, являясь несущими конструкциями, должны быть жесткими и прочными. Плиты изготавливаются из стали или чугуна с химической защитой их поверхности, а также стеклопластиков на основе эпоксидных, полиэфирных и эпоксидно-фенольных смол.

Электроды, применяемые в электродиализаторах, должны обладать высокой электропроводностью, коррозионной стойкостью, механической

прочностью и низкой стоимостью. В качестве катода в электролизаторах используют нержавеющие стали, железо, никель, графит. Значительно сложнее при выборе материала для изготовления анода. На практике в качестве анодов используют платинированный титан, графит, титаноокисные материалы. Однако платинированный титан дорог и менее доступен, чем графит и титан. Основным недостатком графитовых электродов является их износ, обусловленный неравномерным распределением тока и выделением кислорода внутри пор. Для повышения стойкости графитовые электроды пропитывают различными материалами – лаками, смолами, полимеризующимися маслами. В последнее время получили распространение титано-окисные электроды: $Ti-MnO_2$, $Ti-PbO_2$, $Ti-RuO_2$ [50-52].

2 Анализ существующих технологий переработки вольфрамовых концентратов

2.1 Общее описание технологий переработки вольфрамовых концентратов

Все используемые в промышленности способы переработки вольфрамовых концентратов включают следующие основные стадии:

- 1 Вскрытие вольфрамовых концентратов
- 2 Выщелачивание
- 3 Очистку растворов
- 4 Получение технической вольфрамовой кислоты
- 5 Очистку технической кислоты
- 6 Получение триоксида вольфрама или вольфраматов

Большинство применяемых в настоящее время промышленных методов отличается друг от друга первой стадией переработки — вскрытием концентратов, заключающимся в переводе вольфрама в растворимые в виде соединения.

Вскрытие или разложение вольфрамовых концентратов осуществляется с помощью щелочи (сода, едкий натр) или кислоты в зависимости от типа сырья, масштабов производства и технических требований.

Вольфрамитовые и шеелитовые концентраты разлагают главным образом щелочным способом.

Шеелитовые концентраты успешно разлагаются также и кислотами [53].

На рисунке 2.1 приведена схема наиболее распространенных вариантов переработки вольфрамитового и шеелитового концентратов.

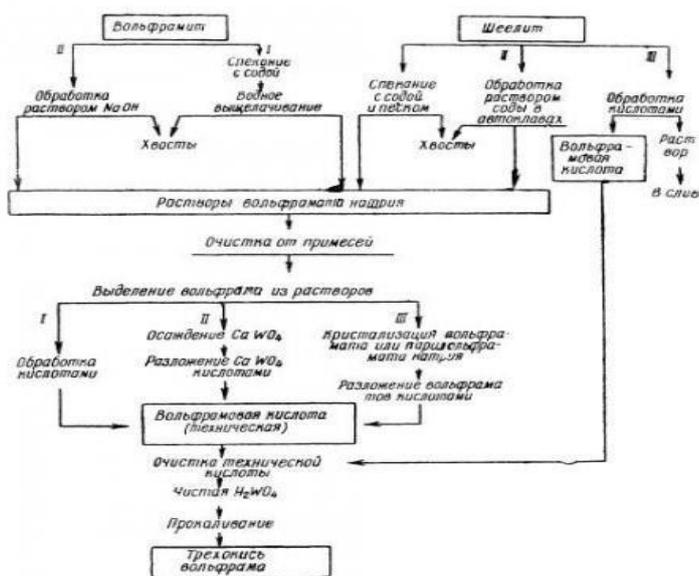


Рисунок 2.1 – Технологическая схема переработки вольфрамитовых и шеелитовых концентратов

2.2 Разложение вольфрамитовых концентратов

Разложение вольфрамита путем спекания с кальцинированной содой широко распространено в практике. Кальцинированная сода при температуре 800—900° в присутствии кислорода взаимодействует с вольфрамитом по следующим основным реакциям:



Эти реакции практически необратимы, поскольку CO_2 удаляется из сферы реакции и происходит окисление двухвалентных железа и марганца. Для интенсификации окисления железа и марганца в шихту иногда вводят окислитель — селитру в количестве от 0,5 до 4% от веса концентрата. Избыток соды в шихте, равный 10—15% сверх теоретического количества, обеспечивает практически полное разложение вольфрамита.

Физическое состояние продукта спекания зависит главным образом от температуры процесса. При температуре 800—850° материал представляет собой полу расплавленную тестообразную массу, при температуре 900—1000° — жидкий расплав. Соответственно существует 2 разновидности спекания: с расплавлением и без плавления.

При плавлении получаемого спека, исходная шихта состоит только из богатого вольфрамитового концентрата (65-75% WO_3) и соды, в результате получают расплав который состоит в основном из вольфрамата натрия Na_2WO_4 с температурой плавления 695-700 °С. Предполагают, что окислы Fe_2O_3 и Mn_3O_4 частично растворяются в расплавленном Na_2WO_4 , а оставшаяся часть находится в нем в виде дисперсной взвеси.

При непрерывном производственном процессе спекание или сплавление концентрата с содой производится во вращающейся печи. Труба печи, изготовленная из жароустойчивого сплава, не футеруется изнутри. 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.

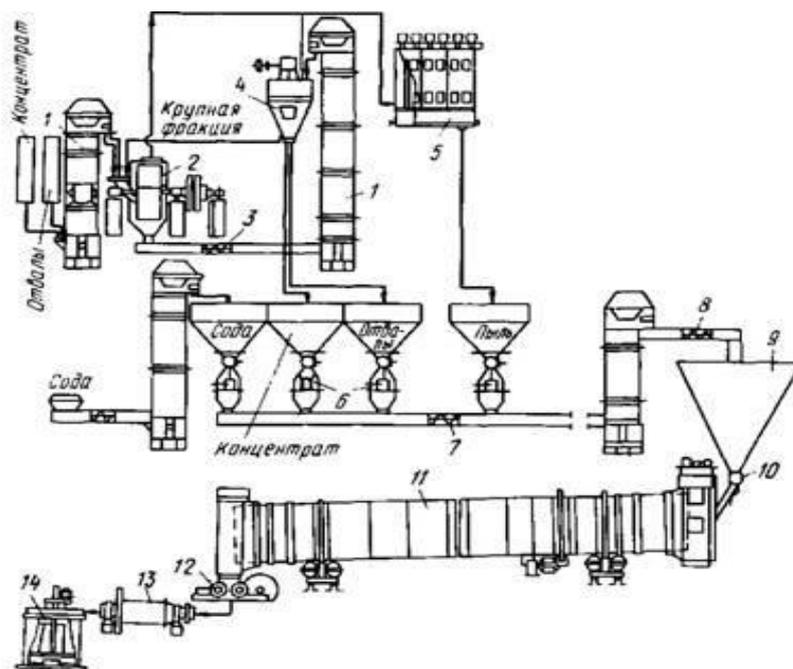
При диаметре трубы 350 мм, длине 4500 мм, угле наклона к горизонту 6° и скорости вращения 4 об/мин через печь проходит 126 кг шихты в час, что соответствует получению 1500 кг трехоксида вольфрама в сутки.

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 настывлей) в отдельных

зонах. Так как, щелочной расплав быстро разъедает огнеупорную футеровку печей либо металлический корпус барабанной печи в случае отсутствия футеровки и процесс не нашел широкого применения.

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°C не плавится, а лишь спекается, оставаясь сыпучей. В этом случае устраняются затруднения, связанные с быстрым выходом из строя барабана печи. Предотвращение плавления шихты достигается добавками в шихту хвостов после выщелачивания спека. Степень вскрытия концентрата при этом высокая (98-99,5%).

Для спекания вольфрам содержащих концентратов применялась представленная в литературе и на рисунке 1 схема цепи аппаратов. Для исключения плавления спека, в шихту добавляется большое количество оборотных материалов, полученных после выщелачивания. В кеках содержатся оксиды железа, марганца, кремния и кальция. Исходная шихта спекания разбавляется по содержанию WO_3 до 20-25%.



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

Рисунок 2.2 – Промышленная схема цепи аппаратов процесса спекания вольфрамowych концентратов

Так как вольфрамитовые концентраты, полученные обогащением с применением методов гравитации представлены частицами крупностью 1-4 мм, в голове процесса проводится доизмельчение гравитационного вольфрамового концентрата в цикле с воздушной сепарацией.

Обжиг шихты составленной из вольфрамового концентрата, оборотных хвостов и пылей с кальцинированной содой проводится в барабанных печах.

Печь длиной 20 м и внешним диаметром 2,2 м при скорости вращения 0,4 об/мин и угле наклона 3 имеет производительность 25 т/сут по шихте. Составляющие шихты (измельченный концентрат, Na_2CO_3 , селитра) с помощью автоматических весов подаются из бункеров в шнековый смеситель. Шихта поступает в бункер печи, из которого подается в печь. Куски спека по выходе из печи проходят дробильные валки и мельницу мокрого размола, из которой пульпу направляют в выщелачиватель.

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.

Минералы кремния, олова, молибдена, фосфора, мышьяка, сурьмы, сульфиды меди и железа являются обычными примесями в вольфрамитовых концентратах. Большая часть примесей взаимодействует с содой при температуре 800—900° с образованием растворимых натриевых солей:



Минерал олова — касситерит практически не взаимодействует с содой при температуре 800-900°С.

Избыточная сода реагирует с окисью железа с образованием феррита натрия, при последующем выщелачивании сплава водой феррит разлагается с образованием щелочи:



При значительном содержании в вольфрамитовом концентрате соединений кальция извлечение вольфрама может оказаться пониженным вследствие образования не растворимого в воде вольфрамата кальция. В этом случае рекомендуется вводить в шихту соответствующее количество кварцевого песка, который связывает кальций в нерастворимый силикат.

При повышенном содержании сульфидной серы и мышьяка концентрат целесообразно подвергнуть предварительному обжигу при 700-800° для удаления этих примесей.

Застывшая масса (спек), после дробления в валковой мельнице мокрого размола, поступает на водное выщелачивание в железных чанах с механическими мешалками. Нагревание раствора до 80-90° производится с помощью паровой рубашки или змеевиков.

Двух- или трехкратного выщелачивания, по принципу противотока, обычно достаточно для полного извлечения в раствор воднорастворимого вольфрама. Для обеспечения непрерывности процесса фильтрацию целесообразно производить на барабанных или дисковых вакуумных фильтрах.

Общее извлечение вольфрама в раствор составляет 98-99,5%.

Фильтрация 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 WO₃. К ним обычно добавляют первые промывные воды, что приводит к разбавлению раствора до содержания WO₃ 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 6% WO₃. При высоком содержании вольфрама хвосты подвергают дополнительной переработке, которая может производиться путем повторного спекания их с содой или иным способом[54-56].

2.3 Разложение шеелитовых концентратов

Разложение шеелитовых концентратов можно осуществить как щелочными способами (спеканием или сплавлением с содой в присутствии SiO₂ или обработкой содовым раствором в автоклаве с получением растворов вольфрамата кальция), так и кислотными способами (обработкой соляной кислотой с получением вольфрамовой кислоты).

В отличие от вольфрамита, спекание шеелита с содой проводят с добавкой кварцевого песка, чтобы образующийся CaCO₂ связать в CaSiO₃ и исключить возможность обратного протекания процесса, а также улучшить процесс спекания благодаря образованию легкоплавких силикатов:



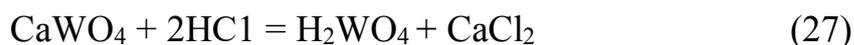
Операцию спекания (или сплавления) шеелитового концентрата проводят в таких же печах и при таком же режиме, как и спекание вольфрамитового концентрата; расход соды составляет 50—100% против теоретического.

При применении способа сплавления с содой при переработке низкосортного сырья необходимо значительное разубоживание шихты, так как количество соды, необходимое для разложения шеелита, зависит от содержания вольфрамового ангидрида в концентрате.

В этом случае несомненное преимущество имеет способ разложения шеелита растворами соды под давлением, разработанный В.С. Сырокомским и И.Н. Масленицким.

При обработке шеелита раствором соды при температуре 180—200°, что соответствует давлению порядка 14—15 ат, в раствор переходит 95—98% вольфрама. При этом соды вводится в 3,0—4,0 раза более теоретически необходимого количества для протекания реакции образования вольфрамата натрия. Процесс проводится в автоклавах с механическим перемешиванием или перемешиванием паром.

Шеелит сравнительно легко разлагается соляной кислотой при температуре 80—90°. Разложение протекает по реакции:



Преимуществом кислотного способа перед щелочным являются его простота и возможность частичного отделения молибдена в виде молибденовой кислоты, которая частично растворяется в избытке соляной кислоты. Разложение соляной кислотой производят в футерованных железных чанах с мешалками.

Процесс ведут при 70—80° в течение 6—8 час. с избытком кислоты 150—200% против теоретически необходимого. При благоприятных условиях длительность процесса может быть сокращена до 1—2 час. Степень разложения концентрата кислотой колеблется от 90 до 99% в зависимости от характера сырья [57].

2.4 Выщелачивание сплавов и спеков

Измельченный сплав или спек выщелачивают водой при 70—90°. Аппаратурой для выщелачивания служат деревянные или железные чаны. Для обогрева пульпы в деревянных чанах применяют паровые змеевики или острый пар, железные чаны обогреваются паровыми рубашками. При больших масштабах процесса применяют выщелачивание по принципу противотока в две-три стадии, что позволяет получать растворы, содержащие 200—270 г/л WO_3 .

Для отделения щелоков от хвостов выгодно применять нутч-фильтры,

которые позволяют удобно промывать кеки и быстро их разгружать.

При больших количествах хорошо отстаивающейся пульпы применяют непрерывную противоточную декантацию.

При наличии пульпы с малым содержанием твердого выгодно применять фильтрпрессы.

После фильтрации хвосты промывают до содержания в них не более 0,02 – 0,03% растворимого в воде вольфрама. При высоком содержании в хвостах вольфрама их возвращают на повторное разложение [58].

2.5 Очистка растворов после выщелачивания

Примесями в растворах вольфрамата натрия являются растворимые натриевые соли кислот кремния, фосфора, мышьяка, молибдена, серы, содержание которых зависит от перерабатываемого сырья. Эта примеси могут загрязнять получаемую из растворов вольфрамовую кислоту.

Предварительная очистка растворов от примесей позволяет получить вольфрамовую кислоту достаточной чистоты для применения в некоторых отраслях промышленности (например, для производства твердых сплавов).

Кроме этого, отдельные примеси, как, например, соединения фосфора и мышьяка, затрудняют операции осаждения и отстаивания вольфрамовой кислоты и увеличивают потери вольфрама.

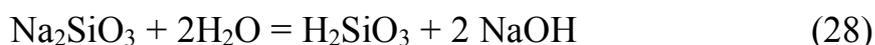
Очистка от кремния.

Очистка от кремния является необходимой операцией, если отношение $\text{SiO}_2:\text{WO}_3$ в растворе превышает 0,1%. Если не произвести очистку, то вольфрамовая кислота, полученная в результате разложения раствора кислотами или путем разложения кислотой выделенного из раствора вольфрамата кальция, будет сильно загрязнена кремнеземом. Кроме того, при значительном содержании кремния в растворе имеют место потери вольфрама, обусловленные образованием кремне-вольфраматов, устойчивых в кислых растворах.

Известные в настоящее время способы очистки растворов от кремния основаны на осаждении кремневой кислоты в определенном интервале рН или на осаждении нерастворимого силиката кальция.

Второй способ приводит к значительным потерям вольфрама, в виде CaWO_4 вместе с CaSiO_3 , и не нашел широкого применения.

Наиболее распространенный способ осаждения H_2SiO_3 состоит в нейтрализации растворов соляной кислотой. В слабощелочной среде при рН = 9-8 силикат натрия подвергается гидролизу по реакции:



При нагревании раствора кремневая кислота коагулирует и выпадает в виде объемистого осадка. Соляная кислота добавляется к нагретому до

кипения раствору вольфрамата натрия медленно, тонкими струйками при перемешивании для предотвращения образования местного избытка кислоты, который может привести к образованию растворимых кремневольфраматов и метавольфраматов, понижающих последующее извлечение вольфрама из растворов.

Контроль нейтрализации осуществляется титрованием пробы раствора соляной кислотой по фенолфталеину. Нейтрализация заканчивается при содержании щелочи от 1 до 0,1 г/л. Операция осаждения кремневой кислоты может производиться в железных чанах, снабженных механической мешалкой и змеевиками (для нагревания растворов паром). Из нейтрализованных растворов после их кипячения выпадает кремневая кислота, которая в течение длительного времени (до суток) отстаивается. Осветленный раствор отделяется от осадка (кремневого отвала) декантацией или фильтрованием.

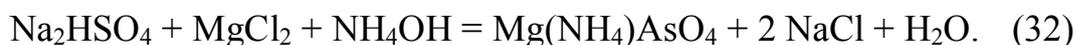
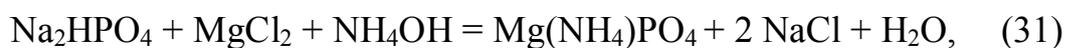
С кремневой кислотой осаждается лишь незначительное количество вольфрама, содержащегося в растворе. Для нейтрализации растворов используют иногда хлористый аммоний. Нейтрализация в этом случае происходит за счет соляной кислоты, образующейся при гидролизе хлористого аммония:



Местные избытки кислоты при использовании хлористого аммония исключаются. Кроме того, применение этого реагента хорошо сочетается с последующей очисткой растворов от мышьяка и фосфора.

Очистка растворов от фосфора и мышьяка. Мышьяк и фосфор при значительном их содержании в растворе могут, подобно кремнию, вызвать потери вольфрама на операциях получения вольфрамовой кислоты за счет образования фосфоровольфраматов и арсеновольфраматов. В присутствии этих соединений вольфрамовая кислота плохо отстаивается, что вызывает дополнительные потери. Мышьяк и фосфор могут быть осаждены из растворов в виде фосфатов и арсенатов магния.

Наиболее совершенной является аммонийно-магниевая очистка, основанная на осаждении из раствора малорастворимых аммонийно-магниевых фосфата и арсената: $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Растворимость этих солей в воде при 20°C составляет 0,052 и 0,038%. Растворимость еще ниже в присутствии избытка ионов Mg^{2+} и $(\text{NH}_4)^+$. Реакции осаждения выражаются уравнениями:



Аммонийно-магниевые соли могут подвергаться гидролизу с образованием более растворимых кислых фосфатов и арсенатов:



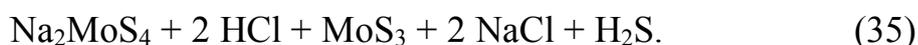
Для предотвращения гидролиза в растворе должно быть некоторое количество свободного аммиака. Кроме того, необходимо присутствие хлористого аммония, который понижает концентрацию ионов OH^- в растворе до такой степени, что не происходит осаждение гидроксида магния.

Наряду с аммонийными солями частично осаждаются студнеобразные нормальные фосфат и арсенат $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$.

Осаждение аммонийно-магниевых фосфата и арсената производят на холоду. В растворе создают необходимую концентрацию аммиака, хлористого аммония и добавляют раствор хлористого магния с некоторым избытком против теоретически необходимого количества. При определенном соотношении добавленных в раствор реагентов после длительного стояния раствора (до 48 час.) выпадает кристаллический осадок аммонийно-магниевых солей.

Очистка растворов от молибдена. Наиболее удовлетворительным методом отделения молибдена от вольфрама является осаждение молибдена в виде трисульфида MoS_3 . Метод основан на различии условий образования и гидролиза сульфосолей молибдена и вольфрама, образующихся при пропускании сероводорода или добавлении сернистых щелочей к растворам, содержащим вольфрамат и молибдат натрия.

Если в раствор добавлено небольшое количество сернистой щелочи, достаточное лишь для образования сульфосоли молибдена, то после подкисления раствора до $\text{pH}=2,5-3$ осаждается весь молибден в виде трисульфида и только небольшое количество вольфрама. В основе метода лежат реакции:



Раствор подкисляют соляной кислотой. Контроль нейтрализации можно производить по индикаторной бумаге конго-красный до ее посинения. После нагревания раствора в течение 1-2 час. происходит количественное осаждение темно-коричневого осадка MoS_3 , с которым осаждается не более 1-2% вольфрама (от общего количества).

В присутствии винной или лимонной кислот можно предотвратить осаждение вольфрама благодаря связыванию вольфрама в комплексное соединение. Это используют в химическом анализе. Однако в производстве применение этих дорогих кислот нецелесообразно. Кроме того, большие осложнения вносит необходимость последующего разрушения виннокислой

комплексной соли вольфрама.

В слабокислых растворах после очистки от молибдена содержатся метавольфраматы натрия, что может привести к неполному осаждению вольфрама из растворов при последующих операциях. Для разрушения метасолей растворы подщелачивают едким натром и кипятят. При этом образуются нормальные соли по реакции:



2.6 Осаждение вольфрамовой кислоты

В промышленности наиболее распространены два способа:

1) непосредственное осаждение вольфрамовой кислоты из раствора вольфрамата натрия обработкой кислотами;

2) осаждение вольфрама в виде вольфрамата кальция (искусственного шеелита) с последующим разложением его кислотами.

Непосредственное осаждение вольфрамовой кислоты — наиболее простой способ; он осуществляется подкислением раствора вольфрамата натрия соляной кислотой, при этом образуемая в результате гидролиза вольфрамата натрия щелочь нейтрализуется, и из раствора выпадает вольфрамовая кислота.

Из холодных разбавленных растворов выпадают коллоидные осадки белой вольфрамовой кислоты, которые плохо промываются и фильтруются. При вливании нагретых концентрированных растворов вольфрамата натрия в кипящую соляную кислоту при энергичном перемешивании выпадают более грубые осадки желтой вольфрамовой кислоты. Поэтому концентрированную соляную кислоту (удельный вес 1,19—1,2) нагревают острым паром или лучше глухим паром до 80° или до кипения.

В кипящую кислоту вливают с определенной скоростью тонкими струйками нагретый до 80—90° раствор вольфрамата натрия, содержащий 110—120 г/л WO_3 .

Для предупреждения восстановления вольфрамовой кислоты различными восстановителями, в частности, ионами двухвалентного железа, рекомендуется к соляной кислоте добавлять небольшое количество окислителя — азотной кислоты или селитры.

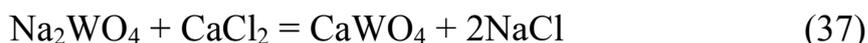
Вольфрамовую кислоту осаждают в гумированных или выложенных кислотоупорной плиткой баках с механическим перемешиванием; осадок промывают 6—8 раз горячей дистиллированной водой по способу декантации; после каждой промывки осадок отстаивается 8—10 часов.

Добавление 1 % HCl или NH_4Cl к промывной воде ускоряет отстаивание и предупреждает образование коллоидальной формы вольфрамовой кислоты. Промытый осадок отфильтровывают на нутч-фильтрах и центрифугируют.

Извлечение при операции осаждения составляет 98—99%.

Широко распространен в промышленной практике способ с промежуточным выделением CaWO_4 . Он обеспечивает получение крупнозернистых осадков с достаточно высоким извлечением вследствие малой растворимости CaWO_4 в воде, особенно при повышенных температурах.

CaWO_4 осаждают хлористым кальцием или известковым молоком в кипящем растворе вольфрамата натрия. При этом происходит следующая реакция:



Полнота осаждения CaWO_4 зависит от щелочности раствора. Оптимальной щелочностью является 0,3—0,7% свободной щелочи. Содержание WO_3 в растворе составляет 120—150 г/л. Осаждение ведут в деревянных или железных чанах при перемешивании.

Осадок вольфрамата кальция благодаря крупнозернистости хорошо промывается и фильтруется.

CaWO_4 разлагают горячей концентрированной соляной кислотой с добавкой азотной кислоты. Осажденную вольфрамовую кислоту промывают на фильтре. Извлечение вольфрама составляет 98—99% [59-61].

2.7 Очистка технической вольфрамовой кислоты

Техническая вольфрамовая кислота представляет собой продукт, содержащий до 3% примесей, не удаленных при очистке растворов, поступающих на осаждение вольфрамовой кислоты.

Такая кислота требует дополнительной очистки, особенно тогда, когда полученный из нее ангидрид применяется для производства металлического вольфрама или твердых сплавов.

Основным способом очистки вольфрамовой кислоты является аммиачный способ, основанный на свойстве вольфрамовой кислоты легко растворяться в аммиаке с образованием раствора вольфрамата аммония, при этом основные примеси — железо, марганец, алюминий и кремневая кислота — остаются в осадке; из раствора вольфрам может быть осажден в виде вольфрамовой кислоты или более полно в виде паравольфрамата аммония.

Техническую вольфрамовую кислоту растворяют в гуммированных железных или фарфоровых чанах при перемешивании. На 100 кг WO_3 расходуется 115 л аммиака удельного веса 0,91.

Аммиачные растворы после двенадцатичасового отстаивания отделяют от осадка декантацией и подают на осаждение вольфрамовой кислоты (нагретые аммиачные растворы вливают в кипящую соляную кислоту).

Более полной очистки от примесей достигают выделением из раствора паравольфрамата аммония $5(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Образование

паравольфрамата является результатом частичного гидролиза неустойчивой аммонийной соли $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ при осторожном подкислении или удалении части аммиака выпариванием.

Нейтрализация проводится до слабощелочной реакции. После 24-часового отстаивания из раствора выделяется 90—95% вольфрама в виде кристаллов паравольфрамата.

Выделение паравольфрамата выпариванием производят из аммиачного раствора уд. веса 1,12, при этом объем раствора сокращают примерно до одной пятой первоначального объема.

Выпаривание проводят в эмалированных чашах с паровым обогревом. При медленном охлаждении упаренного раствора выпадают крупные кристаллы паравольфрамата. Глубокую кристаллизацию производить не рекомендуется во избежание загрязнения кристаллов примесями; остатки вольфрама выделяются из маточников в виде H_2WO_4 или CaWO_4 и возвращаются в предыдущие переделы.

2.8 Получение триоксида вольфрама

Триоксид вольфрама получают термическим разложением вольфрамовой кислоты или ПВА:



Прокаливание проводят во вращающихся электропечах с трубой из жаростойкой стали 20Х23Н18. Режим прокаливания зависит от назначения триоксида вольфрама, требуемой величины его частиц.

Так, для получения вольфрамовой проволоки марки ВА ПВА прокаливают при 500-550 °С, проволоки марок ВЧ и ВТ (вольфрам без присадок) - при 800-850 °С.

Вольфрамовую кислоту прокаливают при 750-850 °С. Триоксид вольфрама, полученный из ПВА, имеет более крупные частицы, чем триоксид, полученный из вольфрамовой кислоты.

В триоксиде вольфрама, предназначенном для производства вольфрама, содержание WO_3 должно быть не ниже 99,95 % для производства твердых сплавов - не ниже 99,9 % [62].

3 Преложаемая технология переработки вольфрамитового концентрата с месторождения Акчатау.

3.1 Характеристика вольфрамитового концентрата Акчатау

В 2018 г. по результатам анализов 3-х проб получен средний состав концентрата.

Таблица 3.1 – Результаты анализов вольфрамитовых концентратов

Определяемый показатель	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Средний результат
Химический состав, %				
SiO ₂	30,65	10,45	50,4	30,5
Al ₂ O ₃	0,27	0,6	0,66	0,5
FeO	5,58	7,19	3,2	5,3
P ₂ O ₅	0,041	0,036	0,1	0,0
S	1,19	1,36	1,14	1,2
CaO	2,2	4,22	1,7	2,7
MoO ₂	0,60	0,60	0,7	0,6
TiO ₂	0,44	0,58	0,54	0,5
Cu	0,27	0,25	0,2	0,3
WO ₃	54,57	70,31	37,0	54,0
V	0,41	0,44	0,50	0,5
C	0,64	0,48	0,47	0,5
MnO	2,46	2,34	2,4	2,4
Re	0,35	0,41	0,5	0,4
Фазовый анализ, квантовое распределение, %				
SiO ₂ (Silicon Oxide)	34,0	24,0	53,0	37,0
FeWO ₄ (Ferberite)	29,0	35,0	15,0	26,3
WO ₂	5,0	5,0	4,0	4,7
WO ₃	4,0	5,0	3,0	4,0
WO ₂ *H ₂ O	4,0	6,0	6,0	5,3
MnWO ₄ (Manganese Wolframate)	12,0	11,0	11,0	11,3
ReMnO ₄	0,5	0,5	0,5	0,5
Re ₄ Si ₇ (Rhenium Silicide)	1,0	1,0	1,0	1,0
Mo _{0,97} Re _{0,03} S ₂ (Molybdenite 2H (Re-bearing))	0,5	0,5	0,5	0,5
TiO ₂ (Titanium Oxide)	0,5	0,5	0,5	0,5
Cu ₂ V ₄ O ₁₁ (Copper Vanadium Oxide)	0,5	0,5	0,5	0,5
CaO (Calcium Oxide)	5,0	7,0	2,0	4,7
C ₈ O ₅ Al (Calcite)	4,0	4,0	3,0	3,7

В приведенной таблице анализов показаны обнаруженные минералы FeWO_4 (Ferberite), MnWO_4 (Manganese Wolframate) и оксиды вольфрама WO_2 , WO_3 , $\text{WO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Рентгенодифрактометрический анализ проведен на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с $\text{CuK}\alpha$ – излучением, β -фильтр. Условия съемки дифрактограмм: $U=35$ кВ; $I=20$ мА; съемка $\theta-2\theta$; детектор 2 град/мин.

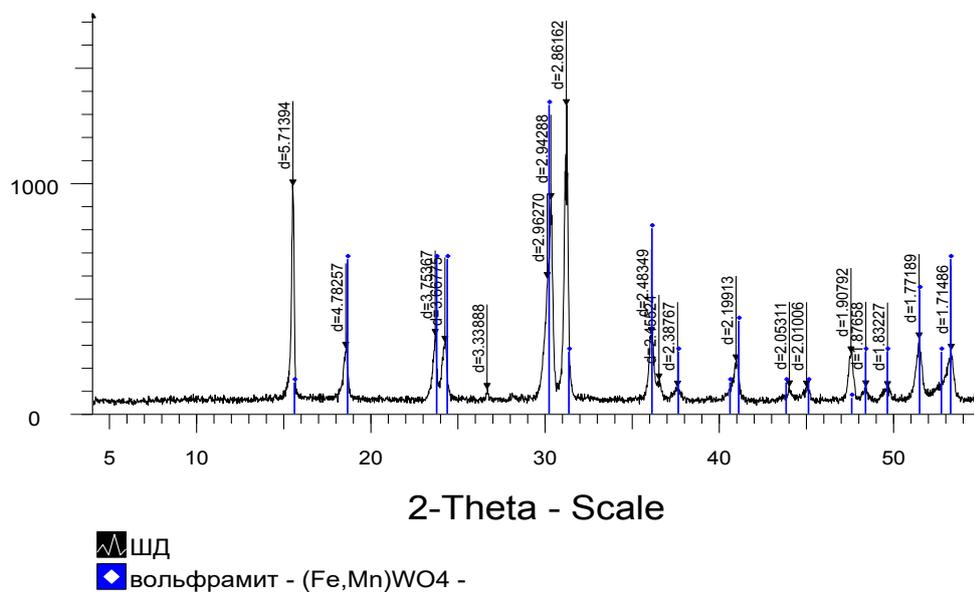


Рисунок 3.1 – Дифрактограмма образца

Шеелита CaWO_4 по результатам анализа не обнаружено, однако этот минерал в рудах месторождения имеется, и технология переработки руд должна быть создана с учетом полного минерального состава.

Таблица 3.2 – Составы вольфрамовых концентратов марки КВГ

Марка	Сорт	WO ₃ , %, не менее	Массовая доля,%, не более												
			MnO	SiO ₂	P	S	As	Sn	Cu	Mo	CaO	Pb	Sb	Bi	H ₂ O
КВГ	В	66	16	4,5	0,04	0,7	0,04	0,15	0,04	0,1	-	0,2	0,2	0,2	1
КВГ	1	65	17,5	5,0	0,05	0,7	0,08	0,15	0,10	0,1	-	0,2	0,2	0,2	2
КВГ	2	61	14	4,5	0,04	0,7	0,04	0,2	0,05	0,2	-	0,3	0,3	0,3	1
КВГ	3	60	15	5	0,05	0,8	0,05	0,2	0,15	0,2	-	0,4	0,3	0,3	1,5

3.2 Исследование обжига вольфрамитового концентрата с содой.

Обжиг в лабораторном реакторе. Шихта гранул была приготовлена из 730 г вольфрамитового концентрата, содержащего 54% WO_3 и 198,5 г Na_2CO_3 . По объему сода составляет примерно $\frac{1}{2}$ объема измельченного концентрата, содержание соды в шихте составило 21,4 %. Шихта в количестве 928,5 г была окатана на тарельчатом грануляторе при влажности 10-12%. В таблице 3.3 приведены данные по прочности влажных и высушенных на воздухе гранул.

Таблица 3.3 – Характеристика гранул концентрата с содой

Фракция	Насыпная масса, г/см ³	Прочность на раздавливание, кг/гранула	
		Сырые	После сушки
15-11 мм	141,3/150=0,942	3,2	8,4
11-6 мм	144,95/150=0,966	1,5	4,5
6-3 мм	147,14/150=0,981	0,3	1,1

Обжиг гранул вольфрамового концентрата в смеси с содой проведен в лабораторном реакторе виброкипящего слоя с анализом отходящих газов на диоксид углерода. Навеска гранул составляла 20 г., расход воздуха 10 л/час

Режим обжига – непрерывный нагрев от 400 до 800 °С. Продолжительность обжига 85 мин. В навеске обжига соды = 20г * 0,214 = 4,3 г или 0,908 литра CO_2 . На рисунке 2 приведено изменение содержания CO_2 в газах характеризующее протекание реакций образования вольфрамата натрия.

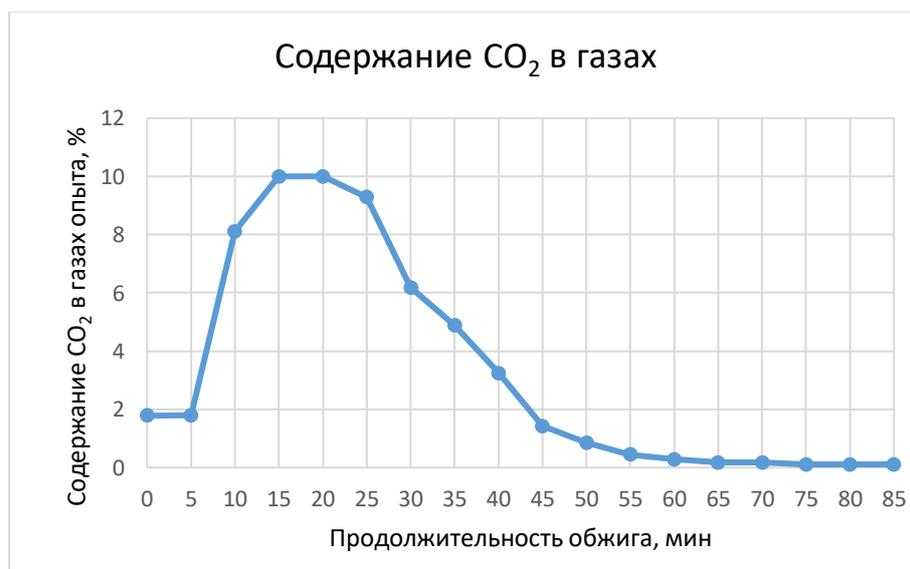


Рисунок 3.2 – Изменение содержания CO_2 в газах при обжиге гранул вольфрамового к-та в реакторе вибропульсирующего слоя

Скорость повышения температуры составляла 4,71 град/мин. Интенсивное выделение диоксида углерода по реакциям образования вольфрамата натрия начинается при температурах выше 450 °С и процесс обжига практически завершен при температуре 690-720 °С. При обжиге наблюдалось частичное размягчение гранул.

3.3 Отделение выщелачивания содовых спеков с содой

Выщелачивание спека проводят водой с получением фильтрата содержащего вольфрамат, молибдат и ряд других соединений. Фильтрат очищают от примесей Si, P, As, F. Далее отделяют MoS_2 , и осаждают CaWO_4 . Из вольфрамата кальция растворением в соляной кислоте получают вольфрамовую кислоту прокаливая которую получают товарный оксид WO_3 .

При выщелачивании спеков водой в раствор переходят вольфрамат натрия и растворимые соли примесей (Na_2SiO_3 , Na_2HPO_4 , Na_2HAsO_4 , Na_2MoO_4 , Na_2SO_4), а также избыток Na_2CO_3 . Выщелачивание ведут при 80-90 °С в стальных реакторах с механическим перемешиванием, работающих в периодическом режиме, или барабанных вращающихся выщелачивателях непрерывного действия. Последние заполняют дробящими стержнями для измельчения кусков спека.

Извлечение вольфрама из спека в раствор составляет 98-99 %. Крепкие растворы содержат 150-200 г/л WO_3 .

Содержание WO_3 в отфильтрованных и промытых хвостах выщелачивания колеблется от 1,0 до 2 %. Фильтрацию пульпы проводят на вакуумных фильтрах (дисковых или барабанных) или автоматических фильтр-прессах типа ФПАК.

Примерные содержания WO_3 в растворах вольфрамата натрия, а также отношения $\text{SiO}_2:\text{WO}_3$ в растворах по стадиям выщелачивания приведены в табл. П-1 (по данным Е.П. Богомильской и Ш.И. Матусевич) [63].

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.

В проекте предложены технологические изменения позволяющие значительно сократить применение кислот (HCl , H_2SO_4) для нейтрализации избыточной соды и щелочи после стадии выщелачивания спека, перед очисткой от примесей и при выделении вольфрамовой кислоты. Предлагаемая аппаратная схема приведена на рисунке 3.3.

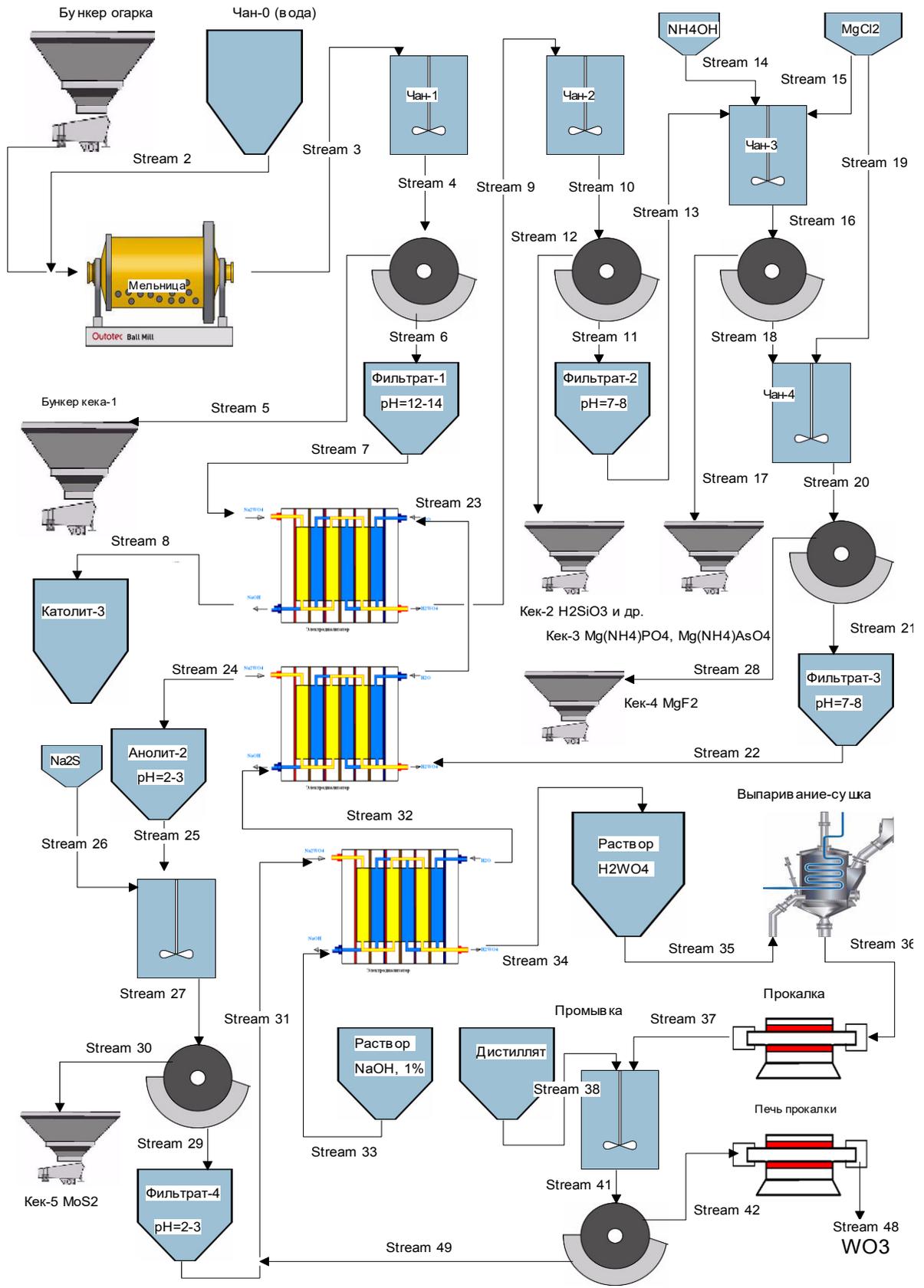


Рисунок 3.3 – Аппаратурно-технологическая схема отделения
 выщелачивания вольфрамового спека

При очистке от кремния кислотность в растворе должна составлять $\text{pH}=7-8$. Снижение pH от 12-14 до требуемых значений проводится в электродиализаторе с катионообменной мембраной и платинированными электродами. Также после очистки от примесей фосфора, мышьяка и фтора, перед очисткой раствора от примеси молибдена в растворе должно быть значение $\text{pH}=2-3$. На этой стадии также предлагается использовать 2-й электродиализатор. После очистки от молибдена из раствора выделяют вольфрамовую кислоту и при этом за счет добавления кислоты ее концентрация должна быть доведена до 100 г/л. В проекте исключается применение кислоты и раствор вольфрамата натрия обрабатывается в 3-м электродиализаторе с доведением до значений $\text{pH}=0-1$.

Раствор вольфрамата натрия поэтапно проходит анодное пространство 3-х электродиализаторов и анолит последнего аппарата направляется на выпаривание с выделением вольфрамовой кислоты H_2WO_4 .

В катодное пространство последнего электродиализатора подается слабый 1%-й раствор NaOH , который движется в противотоке анолиту. Из 1-го электродиализатора выводится крепкий раствор NaOH направляемый на карбонизацию газами обжига, содержащими CO_2 . Таким образом в технологии значительно сокращается количество используемой кислоты и сокращаются отходы в виде хлоридных или сульфатных стоков, регенерируется основной дорогостоящий реагент – кальцинированная сода Na_2CO_3 . Это обеспечивает экономические и экологические преимущества проектируемой технологии.

3.4 Выделение вольфрамовой кислоты и определение щелочности методом электролиза

В лабораторном варианте испытан метод переработки очищенного от примесей раствора вольфрамата натрия электролизом. Литературный обзор выявил некоторые работы, в которых авторы предлагают различные варианты переработки вольфрамсодержащих растворов электрохимическими методами.

В частности, полученный электротермическим способом вольфрамат натрия подвергается дальнейшей переработке: из разбавленных растворов Na_2WO_4 электрохимическим путем получают вольфрамовую кислоту, из которой после прокаливания восстанавливают металлический вольфрам, либо в электродуговых печах методом восстановительной плавки Na_2WO_4 на «железный блок» получают ферровольфрам [64].

Нами предлагается проводить электролиз растворов вольфрамата натрия в 2-х камерном электролизере с разделением анодного и катодного пространств катионообменной мембраной. Предварительно проведенные лабораторные опыты по электролизу растворов вольфрамата натрия подтвердили возможность получения сравнительно чистой вольфрамовой кислоты и регенерации раствора щелочи.

Для исключения из технологии использования кислот (HCl или H_2SO_4) при нейтрализации растворов вольфрамата натрия в технологической схеме предусматривается 3 электродиализатора:

1 На стадии перед очисткой фильтрата от кремния, с целью снижения рН от 12-14 до 7-8;

2 На стадии перед очисткой фильтрата от молибдена, с целью снижения рН от 7-8 до 2-3;

3 На стадии перед выделением вольфрамовой кислоты из фильтрата, с целью снижения рН от 2-3 до 0-1.

После электродиализа раствор содержит в основном вольфрамую кислоту и направляется на выпаривание.

В электродиализаторах используются платинированные или родированные электроды, с покрытием на вольфрамовый прокат листовой В99,95-МП толщиной 0,5-1,0 мм выпускаются некоторыми предприятиями России.

4 Экспериментальная часть

4.1 Описание лабораторной установки

На рисунке 4.1 представлено изображение лабораторной установки

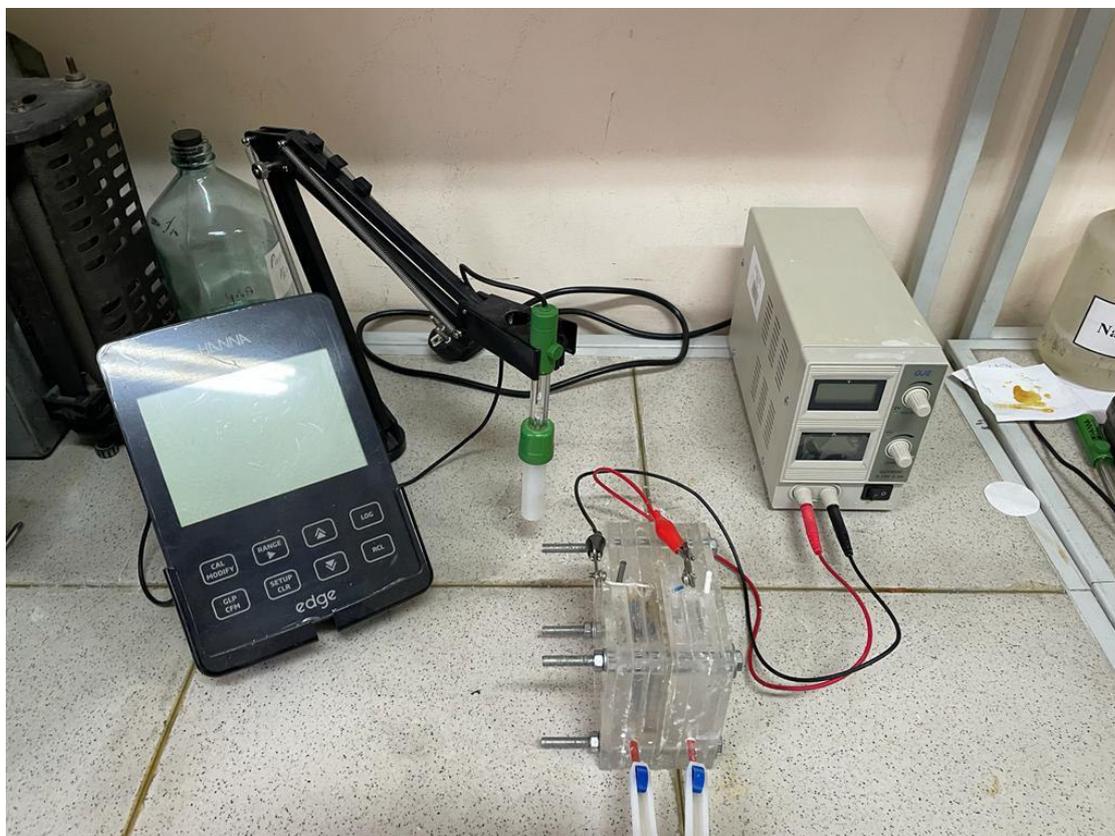


Рисунок 4.1 – Лабораторная установка для проведения электродиализа

Конструктивные параметры электродиализной установки: длина канала камеры (L) – 0,055 м; высота канала камеры (H) – 0,055 м; ширина канала камеры (δ) – 0,055 м; активная площадь ионообменной мембраны (S) – 0,0028 м²;

Элементы конструкции аппарата

Среди элементов конструкции аппарата можно выделить следующие основные составляющие:

- электроды;
- ионообменная мембрана;
- прижимные плиты.

На рисунке 4.2 изображен электродиализатор в сборе.

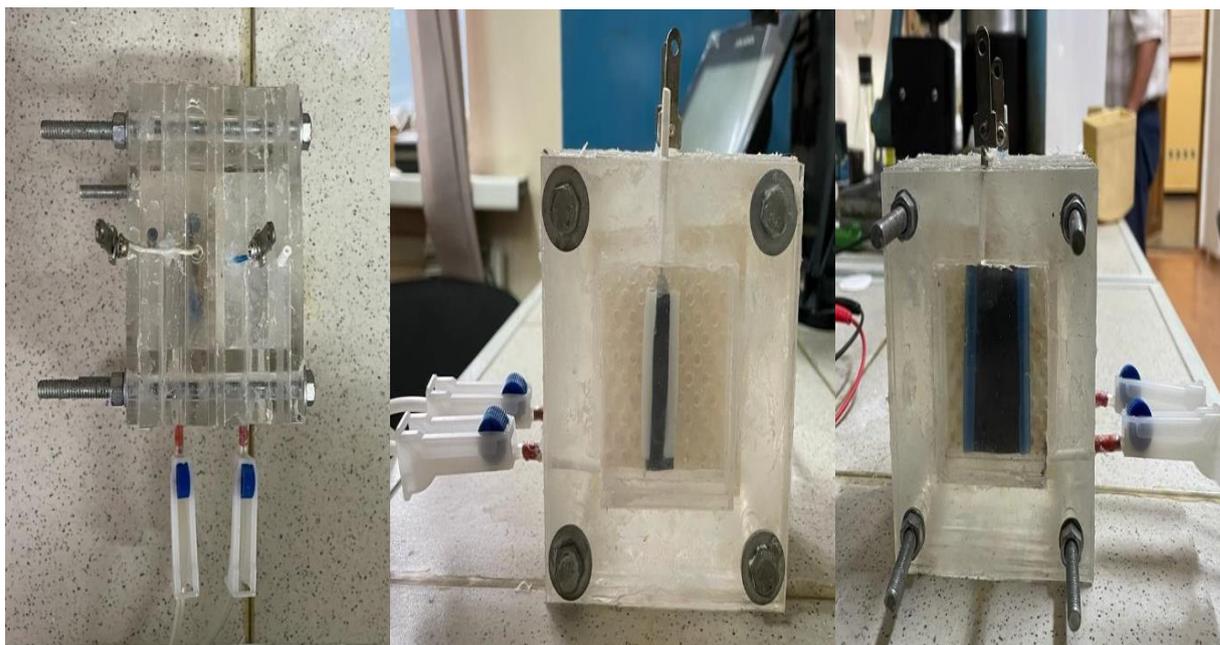


Рисунок 4.2 – Изображение электродиализатора в сборе

Конструкция аппарата выполнена фильтр-прессного типа - самого распространенного среди промышленных и лабораторных установок электромембранного разделения. Прокладки, граничащие с ионообменными мембранами и электродами, образуют камеры аппарата. Весь пакет стягивается прижимными плитами с помощью шпилек. Раствор в каждую камеру заливается через заливные отверстия, которые находятся в верхней части электродиализатора.

В качестве катода используется пластина, изготовленная из никеля (рисунок 4.4). Данный вид электрода широко распространен, т.к. отличается своей низкой стоимостью и стойкостью к воздействию щелочи. В качестве анода (рисунок 4.3) используется платиновый электрод. Характерной особенностью данного электрода является то что он исключает возможность загрязнения раствора посторонними ионами во время электродиализа.



Рисунок – 4.3



Рисунок – 4.4

В данном исследовании использовалась гетерогенная катионообменная мембрана МК-40, изготовленная в ОАО «ЩЕКИНОАЗОТ» по ТУ 2255-061-05761695-2009. ОАО «ЩЕКИНОАЗОТ» является единственным на сегодня в России производителем гетерогенных ионообменных мембран марок МК-40. Мембраны МК-40 изготавливаются на основе катионита КУ-2-8 или КУ-2-8ЧС. В качестве связующего используется полиэтилен низкого давления. Мембраны МК-40 армируются капроновой тканью или капроновыми тканями для сит.

Процесс изготовления гетерогенных ионообменных мембран состоит из следующих стадий:

1 Смешение в смесителе ионообменной смолы с полиэтиленом и антиоксидантом, необходимым для стабилизации полиэтилена, при нормальной температуре.

2 Вальцевание в течение 4 - 5 минут. Температура поверхности валков для катионитовых мембран составляет 138 - 140°C, температура поверхности валков для анионитовых мембран – 140 - 145 °С.

3 Прессование на 2-этажном прессе в течение 20 - 30 минут при давлении для катионитовых мембран 250 - 260 кгс/см² и для анионитовых мембран 285 - 295 кгс/см². Температура разогрева плит 138 - 145 °С.

Ионоселективная мембрана МК-40 обладают достаточно высокими числами переноса (таблица 4.1).

Таблица – 4.1 Показатели мембраны МК-40

Наименование показателя	Норма	Результаты испытаний
1. Внешний вид	Не прозрачные листы без сквозных отверстий и посторонних включений диаметром более 2 мм	
2. Толщина, мм	0,3-0,5	0,5
3. Прочность при разрыве, МПа	11,9	12,9
4. Изменение размеров при набухании, %		
по длине	8,0	8,0
по толщине	30,0	28,0
5. Поверхностное электрическое сопротивление, Ом-см ²	10	10
6. Число переноса, доли	0,92	0,93

Прижимные плиты изготовлены из акрилового стекла и предназначены для плотного и равномерного уплотнения электродиализного пакета. Стягиваются между собой плиты стальными шпильками.

4.2 Используемое оборудование

При проведении экспериментов по электродиализному разделению растворов используется следующее оборудование:

- источник питания;
- рН-метр

Источник питания. Для электропитания электродиализного аппарата используется источник питания постоянного тока QJ1503С.

Одноканальный трансформаторный источник питания QJ1503С генерирует постоянное регулируемое напряжение от 0 до 15 Вольт с регулируемым током отсечки от 0 до 3 Ампера. Значения тока и напряжения отображаются на контрастных ЖК-дисплеях с широким углом обзора.

Заданные параметры тока и напряжения плавно регулируются с помощью потенциометров. Рядом с потенциометрами расположены два светодиода, которые необходимы для индикации выходного напряжения и тока.

Блок питания работает в режиме стабилизации тока и напряжения. Он осуществляет надёжную защиту подключенного оборудования от короткого замыкания, от превышения уровня выходного напряжения и

собственную защиту по тепловому режиму. Электрическая схема содержит микропроцессор и выполнена с применением современных SMD компонентов.

Блок питания QJ1502C предназначенный для тестирования и отладки оборудования. Применяется в университетах, лабораториях, ремонтных предприятиях, на испытательных стендах, на производстве.

Таблица 4.2 – Технические характеристики QJ1503C

Напряжение питания	220 В / 50 Гц
Выходное напряжение	0-15 В
Точность установки напряжения	± 0.1 В
Ток нагрузки	0-3 А
Разрядность ЖК дисплея:	3
Погрешность измерений %:	$\pm 0,5$ %+2 цифры
Малое влияние нагрузки	$\leq 0.01\% \pm 3$ мВ
	$\leq 0.1\% \pm 3$ мА
Малое влияние сетевого напряжения	$\leq 0.01\% \pm 2$ мВ
	$\leq 0.1\% \pm 3$ мА
Коэффициент пульсации	< 0.5 мВ
Температура окружающей среды	от 0 до +40°C
Относительная влажность, не более	80 %
Габариты	95 x 150 x 235 мм
Вес	3,8 кг.



Рисунок 4.6 – Блок питания QJ1502C

Для измерения водородного показателя раствора вольфрамата натрия используется рН метр Hanna HI2020-02 edge.

Сверхтонкий высокоточный прибор edge является кульминацией видения компанией Hanna Instruments возможностей дизайна, производства а также исследований и разработок мирового класса. Толщина edge всего 13 мм. Характерная черта прибора - наличие множества функций, способных решать широкий спектр задач. Для тех, кто предпочитает простоту, разработан основной режим работы с упрощенным меню и ограниченным количеством функций, а для тех, кто нуждается в расширенных возможностях, имеется стандартный режим работы. Прибор поставляется в комплекте с рН электродом, однако с помощью дополнительных датчиков edge HI2020 может измерять растворенный кислород и проводимость.

Таблица 4.3 – Технические характеристики Hanna HI2020-02 edge

Диапазон рН	от -2,000 до 16,000 рН, от -2,00 до 16,00 рН, ± 1000 мВ
Разрешение рН	0.001 рН, 0.01 рН, 0.1 мВ
Точность рН (при 25 ° C / 77 ° F)	± 0.2 мВ, ± 0.01 рН, ± 0.002 рН
рН калибровка	до 5-ти точек
Калибровочные буфера рН	1,68, 10,01, 12,45, 4,01, 6,86, 7,01, 9,18 и два пользовательских буфера
Температурная компенсация рН	автоматическая: от -5,0 до 100.0 °C; от 23,0 до 212,0 °F *



Рисунок 4.7 – рН метр Hanna HI2020-02 edge

4.3 Используемые реагенты

При проведении экспериментов по электродиализному разделению растворов используются следующие реагенты:

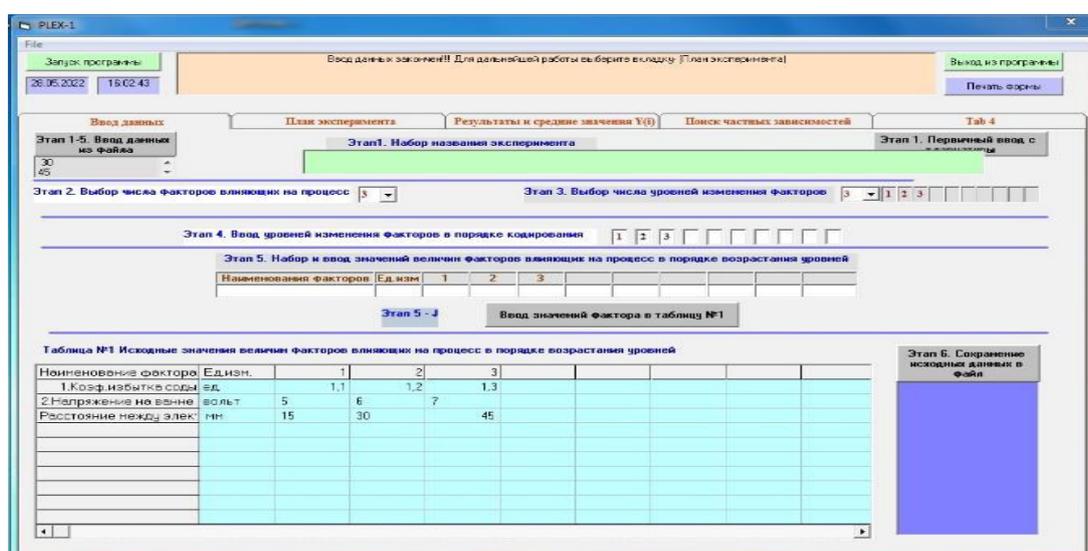
- хлорид магния $MgCl_2$
- сульфид натрия Na_2S
- гидрат аммиака NH_4OH

Хлорид магния и гидрат аммиака используются для осаждения примесей Р и As после первой стадии электродиализа при значении $pH=7$.

Сульфид натрия Na_2S используется для удаления примеси молибдена из раствора вольфрамата натрия после второй стадии электродиализа при значении $pH=2,5$.

4.4 Методика проведения эксперимента

Перед проведением эксперимента готовится раствор $NaOH$, с концентрацией 5 г/л. Раствор $NaOH$ используется в качестве католита. Анолитом же является раствор вольфрамата натрия после водного выщелачивания вольфрамитового концентрата который прошел стадию спекания с содой. Для растворов проводятся замеры начальных значений pH католита и анолита. Растворы при помощи шприцов заливаются на катодные и анодные ячейки соответственно. Объем катодной и анодной ячеек составляет 70 мл. Режимные параметры процесса такие как: избыток соды, расстояние между электродами и начальное напряжение выбираются согласно плану проведения эксперимента. План эксперимента составляется на программе планирования вероятностно-детерминированного эксперимента и обработки данных (рисунок 4.8).



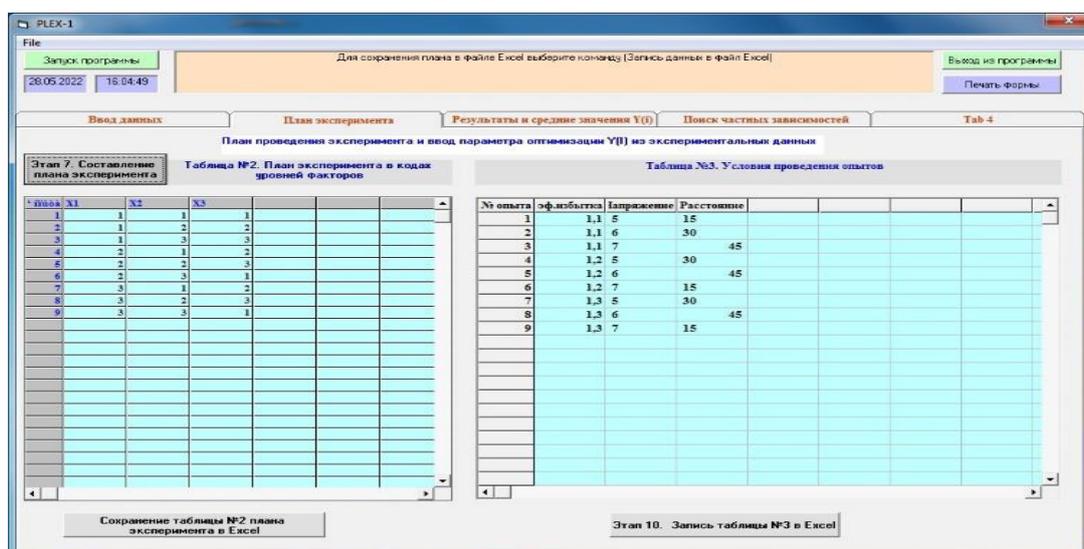


Рисунок 4.8 – План проведения эксперимента

После заливки католита и анолита в ячейки электродиализатора на электроды подается напряжение. Каждый час из обеих ячеек отбираются пробы для измерения pH растворов, после измерения растворы обратно заливаются в ячейки электродиализатора. При достижении значения pH=7 анолита, раствор нуждается в очистке от Si, потом от As,P.

При содержании в растворах SiO₂, превышающем 0,1 % от содержания WO₃, необходима предварительная очистка от кремния. Раствор вольфрамат натрия полностью сливается через сливное отверстие на дне электродиализатора. Очистка основана на гидролитическом разложении Na₂SiO₃ при кипячении раствора, нейтрализованного до pH=8-9 с выделением кремниевой кислоты. Анолит ставится на предварительно разогретую плиту. При достижении раствором температурой близкой к кипению, анолит убирается с плиты, остужается и проходит стадию фильтрации.

После осаждения Si раствор очищается от As и P. Для очистки от фосфат- и арсенат-ионов используют метод осаждения аммонийно-магниевых солей Mg(NH₄)PO₄•6H₂O и Mg(NH₄)AsO₄•6H₂O. Растворимость этих солей в воде при 20 °C 0,058 и 0,038 % соответственно. В присутствии избытка ионов Mg²⁺ и NH₄ растворимость ниже.

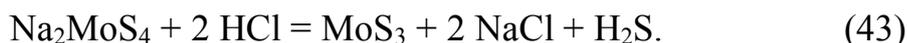
Осаждение примесей фосфора и мышьяка ведут на холоду:



После длительного стояния (48 ч) из раствора выпадают кристаллические осадки аммонийно-магниевых солей. Далее раствор фильтруется, потери жидкости компенсируются за счет добавления воды.

Вторая стадия электродиализа проводится после очистки раствора от

примесей Si, As и P. Анолит со значением pH 7-8 и католит заливаются в ячейки электродиализатора. На электроды подается постоянное напряжение. Каждый час с анодных и катодных ячеек отбираются пробы для измерения значения pH. При достижении значения pH 2-3, анолит сливается через сливное отверстие электродиализатора и очищается от примеси Mo. Для очистки раствора от молибдена применяется NaHS. Молибден и небольшое количество вольфрама осаждаются по реакции:



Далее анолит нужно оставить на 1-1,5 часа что бы весь молибден осел на дне стакана. После этого раствор фильтруется 2-3 раза для осаждения всех взвешенных частиц на фильтре.

Очищенный и отфильтрованный от примеси молибдена раствор отправляется на третью стадию электродиализа.

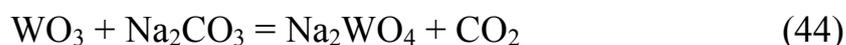
Анолит с начальным значением pH=2-2.5 и католит заливаются в анодные и катодные ячейки электродиализатора. На электроды подается напряжение, процесс продолжается. Каждый час с анодных и катодных ячеек отбираются пробы для измерения значения pH. При достижении анолитом значения pH 0-1 раствор приобретает желтоватый цвет. Это означает что в растворе выделилась вольфрамовая кислота. Далее раствор отправляется на выпаривание.

Раствор прошедший 3 стадии электродиализа и очистку от примесей сливается через дно электродиализатора в термостойкий стакан. Стакан с раствором вольфрамовой кислоты ставится на предварительно разогретую до 100 С° плиту. Начинается процесс выпаривания. После того как вся жидкость испариться на дне стакана осаждается желтая вольфрамовая кислота.

5 Разработка методики расчета

5.1 Расчеты электролиза и очистки раствора вольфрамата натрия от примесей

Принятый расход соды 100г к-та рассчитан по обобщенной реакции:



Расход соды с учетом коэффициента избытка на 100 г к-та приведен в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Расходы соды

К	1,1	1,2	1,3
Расход соды	34,60	37,75	40,89

Таблица 5.2 – Молекулярные веса соединений

Соединение	WO ₃	Na ₂ WO ₄	H ₂ WO ₄	SiO ₂	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ CO ₃	NaOH
Мол.вес	231,5	292,85	248,85	60,1	122,1	106	40

Таблица 5.3 – Принятый состав растворов вольфрамата натрия поступающий на очистку

№ раствора	Плотность раствора		WO ₃	SiO ₂	SiO ₂ /WO ₃	Na ₂ WO ₄	Na ₂ CO ₃ (изб)	Na ₂ SiO ₃ , г/л
	R ₁ , г/л	R ₂ , г.л	г/л	г/л	%	г/л	г/л	г/л
1	1065	1060	172	0,17	0,1	217,3	60,02	0,35
2	1092	1087	172	0,17	0,1	217,3	60,02	0,35
3	1100	1095	172	0,17	0,1	217,3	60,02	0,35
5	1094	1089	172	0,17	0,1	217,3	120,04	0,35

5.2 Расчет работы первого электролиза

Таблица 5.4 – Расчет первой стадии

№ опыта электролиза вольфрамата натрия		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
а) Задаваемые параметры опыта					
Раствор вольфрамата из опыта по выщ. спека		№ 1 p-p	№ 2 p-p	№ 3 p-p	№ 5 p-p
Объем анолита 1-го электролиза	V_1 , литр	0,07	0,07	0,07	0,07
- рН анолита _{нач}	pH_{1-a}	8,83	9,29	9,97	9,35
- рН анолита _{кон}	pH_{2-a}	7,5	7,6	7,05	7,85
Объем католита на операцию очистки от кремния	V_2 , литр	0,07	0,07	0,07	0,07
-рН католита _{нач}	$pH_{1-к}$	13,05	13	13	13
-рН католита _{кон}	$pH_{2-к}$	14	14	14	14
Напряжение на ванне	U_1 , вольт	6	5	7	5
Сила тока на ванне	I_1 , ампер	0,11	0,15	0,28	0,13
Выход по току в расчете на NaOH	BT_1 , %	92	92	92	92
Площадь поверхности анода	S_a , м ²	0,00043	0,00043	0,00043	0,00043
Площадь поверхности катода	S_k , м ²	0,00115	0,00115	0,00115	0,00115
Расстояние между электродами	$L_{ак}$, мм	30	30	30	15
Площадь сечения мембраны	S_m , м ²	0,0028	0,0028	0,0028	0,0028
б) Расчетные показатели опыта					
Анодная плотность тока	D_a , А/м ²	255,813	348,837	651,162	302,325
Катодная плотность тока	D_k , А/м ²	95,652	130,434	243,478	113,043
Количество в анолите Na ₂ WO ₄	Q_1 , грамм	15,2	15,2	15,2	15,2
Количество в анолите Na ₂ CO ₃	Q_2 , грамм	4,20	4,20	4,20	8,40
Количество в анолите Na ₂ SiO ₃	Q_3 , грамм	0,02	0,02	0,02	0,02

Продолжение таблицы 5.4

Получено в катодной ячейке NaOH из Na ₂ CO ₃	P _{1ш} , грамм	3,171	3,171	3,171	6,342
Получено в катодной ячейке NaOH из Na ₂ SiO ₃	P _{2ш} , грамм	0,016	0,016	0,016	0,016
Всего получено на 1-й ст.диализа NaOH	P _{3ш} , грамм	3,187	3,187	3,187	6,358
Начальная концентрация на 1-й ст.NaOH в католите	C _{1ш} , г/л	1	1	1	1
Конечная концентрация на 1-й ст.NaOH в католите	C _{2ш} , г/л	46,525	46,525	46,525	91,825
Количество электричества на 1-й ст.диализа	Z ₁ , А/час	2,321	2,321	2,321	4,630
Продолжительность электродиализа расчетная	T ₁ , мин	1265,895	928,323	497,316	2136,960
Продолжительность электродиализа практическая	T ₂ , мин	180	380	240	300
Расход энергии на 1 ст.диализа расчетный	N ₁ , Вт/час	13,925	11,604	16,246	23,150
Расход энергии на 1 ст.диализа практический	N ₂ , Вт/час	3,25	4,75	7,84	3,14
с) Газы первой стадии электродиализа					
1.Количество водорода 1 стадии	H ₂ , г/час	0,0866	0,0866	0,0866	0,1728
	V _{1в} , л/час	0,9699	0,9699	0,9699	1,9350
2.Количество кислорода 1 стадии	O ₂ , г/час	0,6928	0,6928	0,6928	1,3821
	V _{1к} , л/час	0,4849	0,4849	0,4849	0,9675
3.Количество диоксида углерода 1 стадии	CO ₂ , г/час	1,7527	1,7527	1,7527	3,4967
	V _{1ду} , л/час	0,8923	0,8923	0,8923	1,7802

Очистка растворов вольфрамата от примесей кремния, фосфора и мышьяка, фтора, молибдена.

Таблица 5.5 – Молекулярные веса соединений

Вещество	Na ₂ HPO ₄	Na ₂ HAsO ₄	MgCl ₂	NH ₄ OH	Mg(NH ₄)P O ₄	Mg(NH ₄)AsO 4	
Мол.веса	142	185,9	95,3	35	137,3	181,2	
Рас-ть, г/л 20°C					0,058	0,038	
Вещество	Na ₂ MoO ₄	MoS ₃	NaCl	H ₂ O	MgF ₂		
Мол.веса	205,94	191,94	58,5	18	92,94		
Рас-ть, г/л 20°C							
Вещество	SiO ₂	Na ₂ SiO ₃	NaOH	NaHS	NaF	Na ₂ W O ₄	Na ₂ W 2O ₇
Мол.веса	60	122	40	56	42	293,8	525,7
Рас-ть, г/л 20°C							

Таблица 5.6 – Содержание примесей в растворе вольфрамата натрия

Примесь	SiO ₂ , г/л	P	As	Mo, г/л	F, г/л
Лит.данн	>0,1%			0,1-0,2	1-5,0
Принято	5,4	1	1	0,15	2,5
Примесь в р-ре	Na ₂ SiO ₃ , г/л	Na ₂ HPO ₄ , г/л	Na ₂ HAsO ₄ , г/л	Na ₂ MoO ₄ , г/л	NaF, г/л
Содержание	10,98	4,58	2,48	0,32	5,53

Очистка раствора вольфрамата натрия от кремния.

При содержании в растворах SiO₂, превышающем 0,1 % от содержания WO₃, необходима предварительная очистка от кремния.

Очистка основана на гидролитическом разложении Na₂SiO₃ при кипячении раствора, нейтрализованного до pH=8-9 с выделением кремниевой кислоты.



Таблица 5.7 – Очистка от кремния

Номер опыта, № р-ра		№1	№2	№3	№4
Объем анолита на очистку	V ₁ , литр	0,07	0,07	0,07	0,07
Получено осадка SiO ₂	P ₁₋₂ , грамм	0,0012	0,0017	0,0017	0,0013
Количество в анолите Na ₂ SiO ₃	P ₁ , грамм	0,0064	0,00637522	0,00637522	0,00637522
Количество в анолите SiO ₂	P ₁₋₁ , грамм	0,0031	0,00313535	0,00313535	0,0031353
Извлечение в осадок	E(SiO ₂), %	38,2731428	54,22028571	54,22028571	41,4625714

Осаждение примесей Р и As ведут на холоду (рН=7) в форме аммонийно-магниевых солей Mg(NH₄)PO₄•6H₂O и Mg(NH₄)AsO₄•6H₂O.



Очистка от фторид-ионов. Метод осаждения MgF₂ при рН=7



Расход реагентов и кол-ва получаемых веществ при очистке р-ров от Р и As, а также при очистке от фтора

Таблица 5.8 – Расход реагентов

1.Расход	MgCl ₂ , г/час	NH ₄ OH, г/час	
	0,30	20,75	
2.Получено	Mg(NH ₄)PO ₄ , г/час	Mg(NH ₄)AsO ₄ , г/час	NaCl, г/час
	0,31	31,44	49,06

Таблица 5.9 – Расход реагентов

1.Расход	MgCl ₂ , г/час
	81,51
2.Получено	MgF ₂ , г/час
	79,49

5.3 Расчет работы второго электролиза

В электролизаторе при достижении pH =7 в растворе анолита не содержится свободная щелочь NaOH и сода Na₂CO₃, а вольфрам и молибден связаны в вольфрамат Na₂WO₄ и молибдат Na₂MoO₄. Растворимость Na₂WO₄ приведена в таблице П-3.

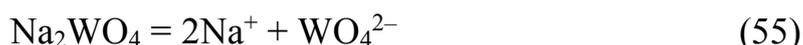
Последующая обработка анолита в электролизаторе приведет к протеканию следующих электродных и сопутствующих реакций:



Реакции в катодном объеме:



Реакции в анодном объеме:

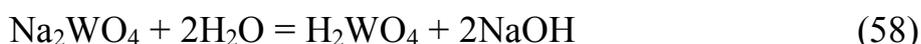


Необходимо отметить, что 2-й электролиз преследует цель снижения pH анолита от 7-8 до 2,5-3 и в литературе [13] указывается, что существование тех или иных вольфраматных ионов в растворах, т.е степень их полимеризации зависит от pH среды.

- В щелочных растворах до pH=8 существуют ионы нормальных (моно) вольфраматов.
- В области pH=8 до pH=6 образуются гексавольфраматные ионы HW₆O₂₁⁵⁻.
- При дальнейшем увеличении кислотности в сильноразбавленных растворах моноводородный гекса-ион HW₆O₂₁⁵⁻ превращается в триводородный H₃W₆O₂₁³⁻.

- При медленной нейтрализации щелочного раствора вольфрамата натрия до pH=5 образуется осадок паравольфрамата натрия $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$. (Примечание: Щелочные нормальные вольфраматы хорошо растворимы, а парасоли менее растворимы).
- При pH < 4 образуются метавольфраматные акваполиионы с отношением $\text{Me}_2\text{O}:\text{WO}_3 = 1:4$ (например, $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$). В зависимости от температуры и концентрации в молекулу изополивольфрамата может входить различное число молекул воды, что сказывается на свойствах соли.

Для проведения расчета 2-стадии электролиза с повышением кислотности от pH=8 до pH=2,5 считаем, что весь нормальный вольфрамат натрия Na_2WO_4 в анолите, за счет электродных и сопутствующих реакций преобразован в изополивольфрамат натрия $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ по следующей последовательным реакциям:



Условно суммарная реакция на 2-й стадии электролиза:

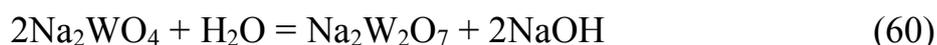


Таблица 5.10 – Расчет второй стадии

№ опыта электролиза вольфрамата натрия		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
а) Задаваемые параметры опыта					
Раствор вольфрамата из опыта по выщ. спека		№ 1 р-р	№ 2 р-р	№ 3 р-р	№ 5 р-р
Объем анолита 2-го электролиза	V_1 , литр	0,07	0,07	0,07	0,07
- pH анолита _{нач}	pH _{1-а}	7,5	7,77	7,69	8,2
- pH анолита _{кон}	pH _{2-а}	2,01	2,19	2,17	2,3
Объем католита на операцию очистки от кремния	V_2 , литр	0,07	0,07	0,07	0,07
- pH католита _{нач}	pH _{1-к}	14	14	14	14
- pH католита _{кон}	pH _{2-к}	14	14	14	14
Напряжение на ванне	U_1 , вольт	6	5	7	5
Сила тока на ванне	I_1 , ампер	0,14	0,08	0,17	0,09

Продолжение таблицы 5.10

Выход по току в расчете на NaOH	$ВТ_1, \%$	92	92	92	92
Площадь поверхности анода	$S_a, м^2$	0,00043	0,00043	0,00043	0,00043
Площадь поверхности катода	$S_k, м^2$	0,00115	0,00115	0,00115	0,00115
Расстояние между электродами	$L_{ак}, мм$	30	30	30	15
Площадь сечения мембраны	$S_m, м^2$	0,0028	0,0028	0,0028	0,0028
б) Расчетные показатели опыта					
Анодная плотность тока	$D_a, А/м^2$	325,581	186,046	395,348	209,302
Катодная плотность тока	$D_k, А/м^2$	121,739	69,565	147,826	78,260
Количество в анолите Na_2WO_4	$Q_1, грамм$	15,2	15,2	15,2	15,2
Количество в анолите Na_2CO_3	$Q_2, грамм$	13,603	13,603	13,603	13,603
Количество в анолите Na_2SiO_3	$Q_2, грамм$	4,140	4,140	4,140	4,140
Получено в катодной ячейке NaOH из Na_2CO_3	$P_{1щ}, грамм$	4,140	4,140	4,140	4,140
Получено в катодной ячейке NaOH из Na_2SiO_3	$P_{2щ}, грамм$	46,525	46,525	46,525	91,825
Всего получено на 2-й ст. диализа NaOH	$P_{3щ}, грамм$	105,672	105,672	105,672	150,971
Начальная концентрация на 2-й ст. NaOH в католите	$C_{1щ}, г/л$	3,015	3,015	3,015	3,015
Конечная концентрация на 2-й ст. NaOH в католите	$C_{2щ}, г/л$	1292,228	2261,399	1064,188	2010,132
Количество электричества на 2-й ст. диализа	$Z_1, А/час$	18,091	15,076	21,106	15,076

Продолжение таблицы 5.10

Продолжительность электролиза расчетная	T ₁ , мин	325,58	186,046	395,348	209,302
Продолжительность электролиза практическая	T ₂ , мин	210	330	150	300
Расход энергии на 2 ст.диализа расчетная	N ₁ , Вт/час	121,739	69,565	147,82	78,260
Расход энергии на 2 ст.диализа практическая	N ₂ , Вт/час	2,94	2,2	2,97	2,25
с) Газы первой стадии электролиза					
1.Количество водорода 2 стадии	H ₂ , г/час	0,1125	0,1125	0,1125	0,1125
	V _{1в} , л/час	1,2601	1,2601	1,2601	1,2601
2.Количество кислорода 2 стадии	O ₂ , г/час	0,9001	0,9001	0,9001	0,9001
	V _{1к} , л/час	0,6300	0,6300	0,6300	0,6300
3.Количество диоксида углерода 2 стадии	CO ₂ , г/час	2,2771	2,2771	2,2771	2,2771
	V _{1ду} , л/час	1,1593	1,1593	1,1593	1,1593

Очистка от молибдена. Метод осаждения из раствора малорастворимого трисульфида молибдена MoS₃ pH=2.5-3.



Таблица 5.11 – Расход реагентов

Расход	NaHS 0,12864		HCl 0,00799	
Получено	MoS ₃ , грамм	H ₂ S, грамм	NaOH, грамм	NaCl, грамм
	0,02101	0,00372	0,01751	0,01280

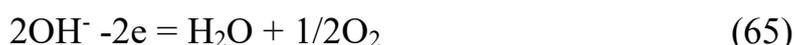
Снижение от pH=2,5 до pH=0.0 с образованием H₂WO₄

5.4 Расчет работы третьего электролиза

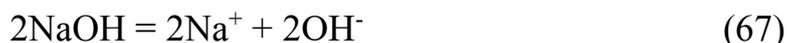
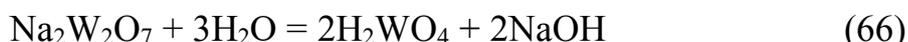
В электролизаторе при снижении рН = 2,5-3 до рН=0 протекают следующие электродные и сопутствующие реакции:



Реакции в катодном объеме:



Реакции в анодном объеме:



3-й электролиз преследует цель снижения рН = 2,5-3 до рН= 0,0 при которой из раствора выделяется вольфрамовая кислота.

Для проведения расчета 3-стадии электролиза с повышением кислотности от рН=2,5 до рН=0 считаем, что весь изополивольфрамат натрия $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ разлагается с образованием щелочи в катодной ячейке.

Условно суммарная реакция на 3-йстадии электролиза:

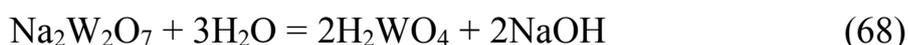


Таблица 5.12 – Расчет третьей стадии

№ опыта электролиза вольфрамата натрия		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
а) Задаваемые параметры опыта					
Раствор вольфрамата из опыта по выщ. спека		№ 1 р-р	№ 2 р-р	№ 3 р-р	№ 5 р-р
Объем анолита 3-го электролиза	V_1 , литр	0,07	0,07	0,07	0,07
- рН анолита _{нач}	$\text{pH}_1\text{-a}$	2,41	2,8	2,8	3,3
- рН анолита _{кон}	$\text{pH}_2\text{-a}$	1,46	1,5	1,5	1,3
Объем католита на операцию очистки от кремния	V_2 , литр	0,07	0,07	0,07	0,07
-рН католита _{нач}	$\text{pH}_1\text{-к}$	14	14	14	14
-рН католита _{кон}	$\text{pH}_2\text{-к}$	14	14	14	14

Продолжение таблицы 5.12

Напряжение на ванне	U_1 , ВОЛЬТ	6	5	7	5
Сила тока на ванне	I_1 , ампер	0,17	0,08	0,23	0,1
Выход по току в расчете на NaOH	BT_1 , %	92	92	92	92
Площадь поверхности анода	S_a , м ²	0,00043	0,00043	0,00043	0,00043
Площадь поверхности катода	S_k , м ²	0,00115	0,00115	0,00115	0,00115
Расстояние между электродами	$L_{ак}$, мм	30	30	30	15
Площадь сечения мембраны	S_m , м ²	0,0028	0,0028	0,0028	0,0028
б) Расчетные показатели опыта					
Анодная плотность тока	D_a , А/м ²	395,34	186,04	534,883	232,55
Катодная плотность тока	D_k , А/м ²	147,826	69,5652	200	86,956
Количество в анолите Na ₂ WO ₇	Q_1 , грамм	13,6	13,6	13,6	13,6
Получено в катодной ячейке NaOH из Na ₂ WO ₄	$P_{2щ}$, грамм	2,070	2,070	2,070	2,070
Всего получено на 2-й ст. диализа NaOH	$P_{3щ}$, грамм	2,070	2,070	2,070	2,070
Начальная концентрация на 2-й ст. NaOH в католите	$C_{1щ}$, г/л	105,672	105,672	105,672	150,971
Конечная концентрация на 2-й ст. NaOH в католите	$C_{2щ}$, г/л	135,246	135,246	135,246	180,545
Количество электричества на 1-й ст. диализа	Z_1 , А/час	1,508	1,508	1,508	1,508

Продолжение таблицы 5.12

Продолжительность электродиализа расчетная	T ₁ , мин	532,094	510,69	393,287	804,559
Продолжительность электродиализа практическая	T ₂ , мин	600	450	400	760
Расход энергии на 3 ст.диализа расчетный	N ₁ , Вт/час	6,046	7,538	10,553	11,02
Расход энергии на 3 ст.диализа практический	N ₂ , Вт/час	5	8,1	10,7	12,92
с) Газы первой стадии электродиализа					
1.Количество водорода 3 стадии	H ₂ , г/час	0,0563	0,0563	0,0563	0,0563
	V _{1в} , л/час	0,6300	0,6300	0,6300	0,6300
2.Количество кислорода 3 стадии	O ₂ , г/час	0,4500	0,4500	0,4500	0,4500
	V _{1к} , л/час	0,3150	0,3150	0,3150	0,3150
3.Количество диоксида углерода 3 стадии	CO ₂ , г/час	1,1386	1,1386	1,1386	1,1386
	V _{1ду} , л/час	0,5796	0,5796	0,5796	0,5796

6 Результаты экспериментов

6.1 Влияние режимных параметров на процесс

Обработка полученных экспериментальных данных проводилась на программе планирования вероятностно-детерминированного экспериментирования и обработки данных. В ходе обработки данных были дыведены выборки параметров оптимизации по факторам и уровням. Полученные данные представлены на таблицах 6.1, 6.2 и рисунках 6.1 – 6.6.

Таблица 6.1 – Экспериментальные данные

Продолжительность	Уровни	X(J,L)	1 стадия	2стадия	3 стадия
Фактор			Y1(J,L)	Y2(J,L)	Y3(J,L)
1.Коэф.избытка соды	1	1,1	233	247	483
1.Коэф.избытка соды	2	1,2	310	256	523
1.Коэф.избытка соды	3	1,3	323	260	647
2.Напряжение на ванне	1	5	365	327	563
2.Напряжение на ванне	2	6	318	295	547
2.Напряжение на ванне	3	7	283	273	529
3.Расстояние между электродами	1	15	237	274	459
3.Расстояние между электродами	2	30	320	297	601
3.Расстояние между электродами	3	45	346	313	656

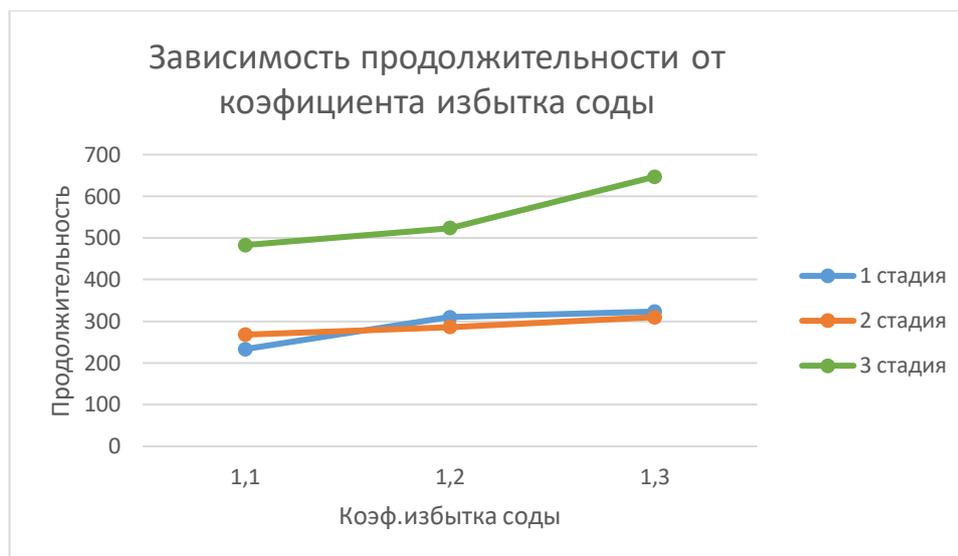


Рисунок 6.1 – Зависимость продолжительности от коэффициента избытка соды

На рисунке 6.1 представлена зависимость продолжительности процесса электродиализа от коэф. избытка соды. На всех трех стадиях процесса наблюдается увеличение продолжительности процесса при коэф. избытка соды 1,3, при значении коэф. 1,1 продолжительность процесса уменьшается. Исходя из полученных данных можно сделать вывод, чем больше коэф. избытка соды тем дольше идет процесс электродиализа.

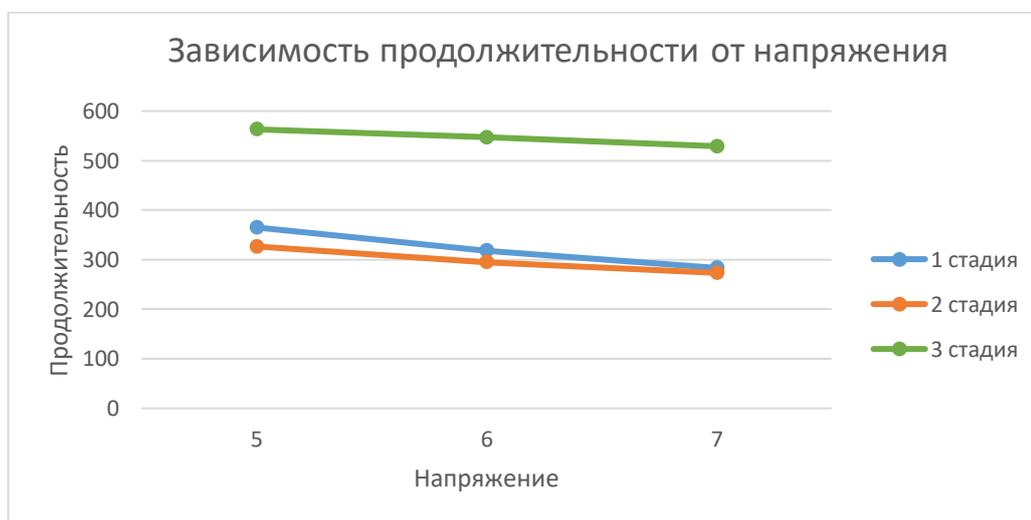


Рисунок 6.2 – Зависимость продолжительности от напряжения

На рисунке 6.2 представлена зависимость продолжительности процесса электродиализа от напряжения. На всех трех стадиях процесса наблюдается увеличение продолжительности процесса при напряжении 5 В, при значении напряжения 7 В продолжительность процесса уменьшается. Исходя из

полученных данных можно сделать вывод, чем больше напряжение на ванне, тем меньше продолжительность процесса.

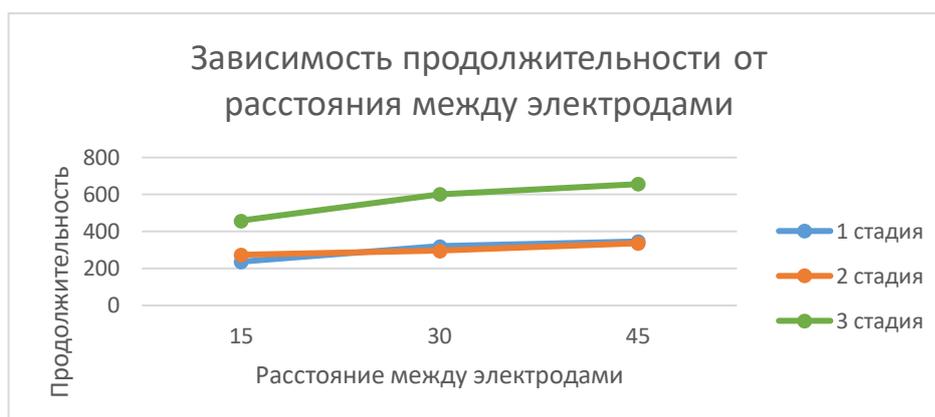


Рисунок 6.3 – Зависимость продолжительности от расстояния между электродами

На рисунке 6.3 представлена зависимость продолжительности процесса электролиза от расстояния между электродами. На всех трех стадиях процесса наблюдается увеличение продолжительности процесса при расстоянии 45 мм, при расстоянии 15 мм продолжительность процесса уменьшается. Исходя из полученных данных можно сделать вывод, чем больше расстояние между электродами, тем дольше идет процесс электролиза.

Таблица 6.2 – Экспериментальные данные

Расход энергии	Уровни	X(J,L)	1 стадия	2стадия	3 стадия
Фактор			Y ₁ (J,L)	Y ₂ (J,L)	Y ₃ (J,L)
1.Коэф.избытка соды	1	1,1	179	146	456
1.Коэф.избытка соды	2	1,2	238	155	486
1.Коэф.избытка соды	3	1,3	307	187	493
2.Напряжение на ванне	1	5	248	136	597
2.Напряжение на ванне	2	6	280	162	635
2.Напряжение на ванне	3	7	335	182	654
3.Расстояние между электродами	1	15	190	155	464
3.Расстояние между электродами	2	30	215	167	476
3.Расстояние между электродами	3	45	268	174	539

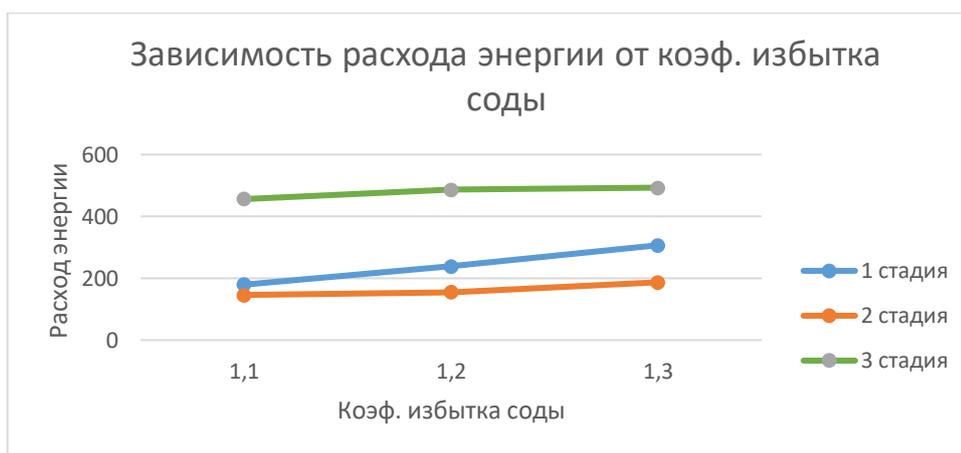


Рисунок 6.4 – Зависимость расхода энергии от коэф.избытка соды

На рисунке 6.4 предстала зависимость расхода энергии процесса от коэф. избытка соды. На всех трех стадиях процесса наблюдается увеличение расхода энергии процесса при коэф. избытка соды 1.3, при значении коэф. 1.1 продолжительность процесса уменьшается. Исходя из полученных данных можно сделать вывод, чем больше коэф. избытка соды тем больше расход энергии на процесс.

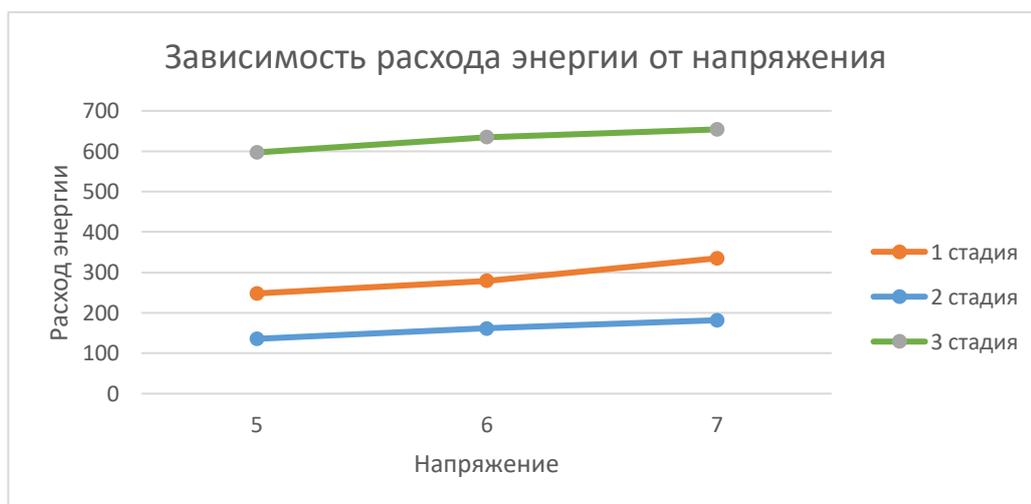


Рисунок 6.5 – Зависимость расхода энергии от напряжения

На рисунке 6.5 предстала зависимость расхода энергии процесса от напряжения. На всех трех стадиях процесса наблюдается увеличение расхода энергии процесса при напряжении 7 В, при значении напряжения 5 В расход энергии уменьшается. Исходя из полученных данных можно сделать вывод, чем больше напряжение на ванне, тем больше расход энергии на процесс.

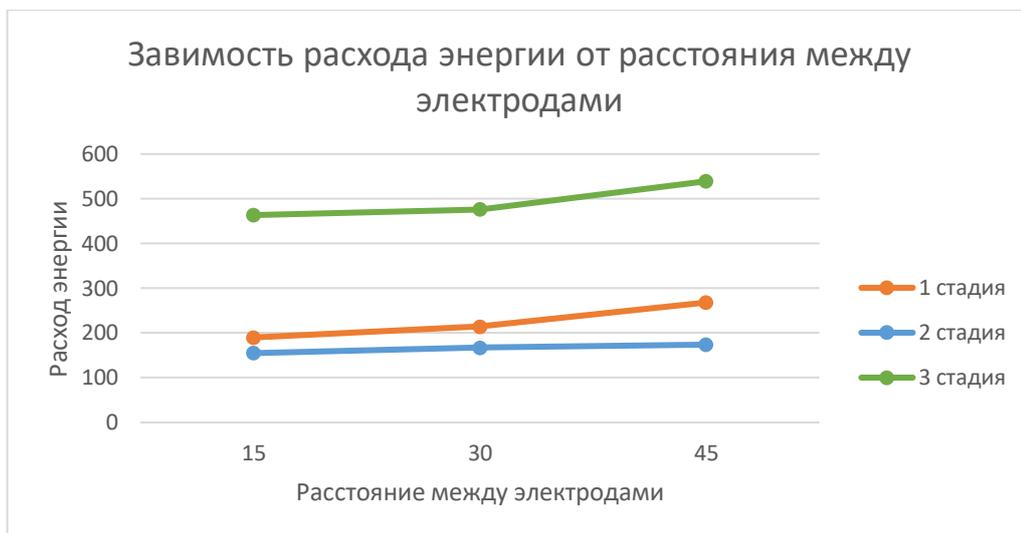


Рисунок 6.6 – Зависимость расхода энергии от расстояния между электродами

На рисунке 6.6 представлена зависимость расхода энергии процесса от расстояния между электродами. На всех трех стадиях процесса наблюдается увеличение расхода энергии процесса при расстоянии 45 мм, при расстоянии 15 мм расход энергии уменьшается. Исходя из полученных данных можно сделать вывод, чем больше расстояние между электродами, тем больше расход энергии на процесс.

6.2 Анализ конечной продукции

После проведения трех стадий электролиза и очистки растворов от примесей удалось получить опытные образцы вольфрамовой кислоты (рисунок 6.7).



Рисунок 6.7 – Вольфрамовая кислота

На одном из опытных образцов полученных в результате эксперимента был проведен рентгенофазовый анализ.

Съемка производилась на аппарате D8 Advance (Bruker), α -Cu, напряжение на трубке 40 кВ, ток 40 мА. Обработка полученных данных дифрактограмм и расчет межплоскостных расстояний проводились с помощью программного обеспечения EVA. Расшифровка проб и поиск фаз проводились по программе Search/match с использованием Базы порошковых дифрактометрических данных PDF-2.

Таблица 6.3 – Результаты анализа

Pattern #	Compound Name	Formula	S-Q
PDF 01-082-4456	phosphotungstic acid nitrogen oxide	$(H_3PW_{12}O_{40})(NO)_{2.9}$	49,8%
PDF 01-070-1713	Sodium Hydrogen Tungsten Oxide Phosphate Hydrate	$NaH_2(PW_{12}O_{40})(H_2O)_{12}$	23,3%
PDF 00-035-1001	Tungsten Oxide Hydrate	$WO_3 \cdot 0.33H_2O$	14,9%
PDF 01-084-0886	Tungstite	$WO_3(H_2O)$	12,0%

Кристаллическая часть составляет – 64,8%, аморфная – 35,2%.

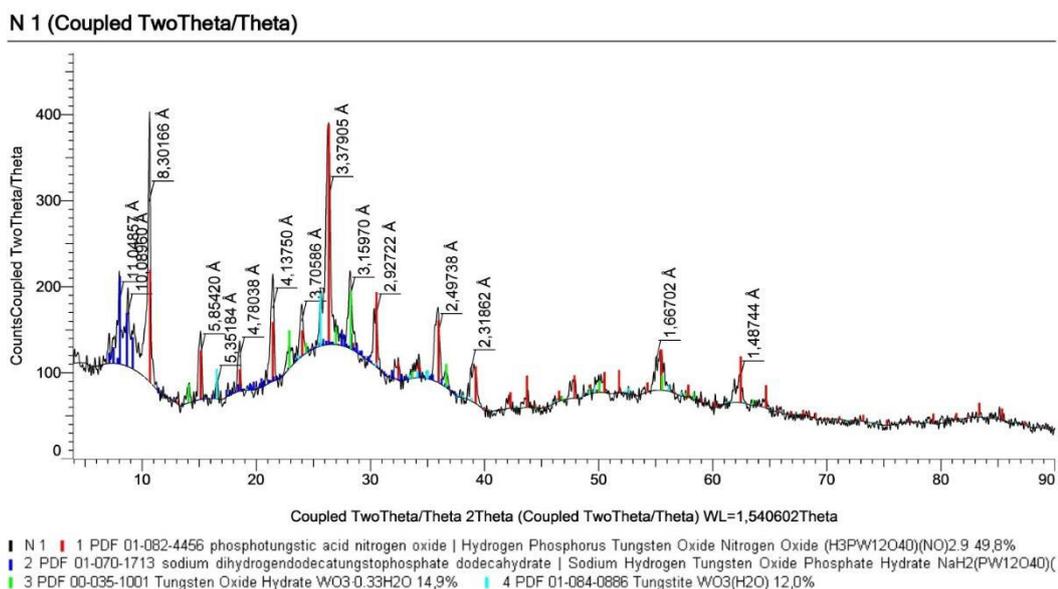


Рисунок 6.8 – Рентгенограмма

На рисунке 6.8 можно увидеть рентгенограмму полученной в ходе проведения опытов вольфрамовой кислоты. Исходя из полученных данных

можно увидеть что вольфрамовая кислота имеет примесь натрия. При проведении экспериментов не удалось полностью избавиться от примеси Na. Для её удаления вольфрамовую кислоту можно промыть соляной или серной кислотой для нейтрализации Na, после осадок нужно тщательно промыть дистиллированной водой, отфильтровать и высушить. Таким образом можно избавиться от остатков Na в вольфрамовой кислоте.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В итоге проведенных в диссертации исследований можно сформулировать следующие основные результаты и выводы по работе:

1 Выполнен обширный анализ современного состояния и перспектив использования процесса электролиза для очистки растворов вольфрамата натрия, установлено что электролизная очистка более эффективна чем традиционные методы очистки растворов вольфрамата натрия. Применение электролиза позволит намного уменьшить расход кислоты для нейтрализации соды из растворов вольфрамата натрия и тем самым приведет к уменьшению образования хлоридных стоков.

2 Разработана методика расчета процесса электролиза раствора вольфрамата натрия. Методика включает в себя расчет трех стадий электролиза, расчет расхода реагентов, расчет количества получаемых газов.

3 Был разработан и сконструирован лабораторный электролизер. Электролизер был выполнен из акрила, данный материал показал свою устойчивость в щелочных и кислых средах. Конструкция аппарата выполнена фильтр-прессного типа - самого распространенного среди промышленных и лабораторных установок электромембранного разделения. Прокладки, граничащие с ионообменными мембранами и электродами, образуют камеры аппарата. Весь пакет стягивается прижимными плитами с помощью шпилек. Раствор в каждую камеру заливается через заливные отверстия, которые находятся в верхней части электролизатора.

4 В ходе опытов было выявлено, что в качестве катодов могут использоваться Fe и Ni электроды. Ионы натрия диффундируя через катионообменную мембрану концентрировались в растворе католита до содержания 30-40 г/л.

В ходе опытов было выявлено, что в качестве анода может использоваться Pt электрод.

Применение платиновых анодов позволило получить прозрачные анолиты с $pH = 1$, явлений пассивации и растворения анодов не наблюдалось. После выпаривания растворов анолита получены образцы белой вольфрамовой кислоты с частичной примесью желтой кислоты.

5 Изучено влияние режимных параметров таких как коэф. избытка соды, напряжение на ванне, расстояние между электродами на продолжительность и расход энергии процесса.

6 В ходе экспериментов были получены опытные образцы вольфрамовой кислоты.

В результате выполненной работы, достигнуты основные цели исследования - изучены закономерности процесса электролиза вольфрамата натрия, а также разработана методика расчета процесса очистки растворов вольфрамата натрия.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Абрамова Л.И. Полиакриламид / Л.И. Абрамова, Т.А. Байдуров, Э.П. Григорян и др.; Под ред. В.Ф. Куренкова – М: Химия, 1992 – 192 с.
- 2 Алексеева Н.В. Массо-, тепло- и электроперенос при электродиализном разделении гальваностокков в запредельном режиме: Дис. ... к-та тех. наук.
- Тамбов, 2002. - 243 с.
- 3 Алексеева, Н.В. Распределение концентраций в диффузионном слое при электродиализе в условиях запредельного режима / Н.В. Алексеева, В.А. Набатов, О.С. Татаринцева // Вестник ТГТУ. – Тамбов, 2012. – Т.18. – Вып. 1. – С.136-141.
- 4 Белобров И.А., Гнусин И.П., Харченко С.Н., Витульская И.В., Брайковская С.Р. Работа электродиализного аппарата при токах, превышающих предельный // Журн. физ. химия – 1976. – Т. 50, №7. С. 1890-1892.
- 5 Бобылкина О.В. Перенос ионов в электромембранных системах с водными растворами хитозана и лизина: Дис. ... к-та хим. наук. - Воронеж, 2005. - 146 с.
- 6 Будников Е.Ю. Анализ флуктуационных явлений в области запредельных токов в электромембранной системе: Дис. ... к-та ф.-м. наук. - Москва, 2000. - 115 с.
- 7 Бурчу, М.П. Моделирование процесса массопереноса в камере электромембранного аппарата / М.П. Бурчу, Ю.Н. Струков, А.Г. Липин // Математические методы в технике и технологиях – ММТТ-24: сб. трудов XXIV Междунар. науч. конф.: в 10 т. Т.7. Секция 11 / под общ. ред. В.С. Балакирева. – Пенза, 2011. – С. 67-69.
- 8 Бурчу, М.П. Моделирование процесса извлечения сульфата натрия из раствора в многокамерном электродиализаторе / М.П. Бурчу, А.Г. Липин // Математические методы в технике и технологиях – ММТТ-27: сб. трудов XXVII Междунар. науч. конф.: в 12 т. Т.9. Секция 11 / под общ. ред. А.А. Большакова. – Саратов: Саратовск. гос. техн. ун-т имени Гагарина Ю.А., 2014. – С. 25-27.
- 9 Бурчу, М.П. Моделирование процесса разделения растворов электролитов в электромембранном аппарате / М.П. Бурчу, А.Г. Липин, А.В. Шибашов // Математические методы в технике и технологиях – ММТТ-26: сб. трудов XXVI Междунар. науч. конф.: в 10 т. Т.3. Секция 3 / под общ. ред. А.А. Большакова. – Нижний Новгород: Нижегород. гос. техн. ун-т, 2013. – С. 83- 85.
- 10 Бурчу, М.П. Применение электродиализа для выделения солей из растворов органических веществ / М.П. Бурчу, А.Г. Липин, А.В. Шибашов// Актуальные инженерные проблемы химических и нефтехимических производств: материалы Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 50-летию Нижнекамского химико- технологического института (19 апреля 2013 г.) – Нижнекамск: Нижнекамский химико-технологический

институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», 2013. – С.12-14.

11 Бурчу, М.П. Применение электродиализа для очистки растворов органических веществ от электролитов / М.П. Бурчу, А.Д. Курач, А.Г. Липин // Шестьдесят шестая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием – Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2013. – С.16.

12 Бурчу, М.П. Разделение органоминеральных растворов в электромембранном аппарате / М.П. Бурчу, А.Г. Липин, А.А. Липин // XII Всероссийская научная конференция (с междунар. участием). Мембраны-2013 [Электронный ресурс] – Электрон. текстовые, граф. дан. – Владимир, 2013. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

13 Бурчу, М.П. Электродиализ бикомпонентных органоминеральных растворов / М.П. Бурчу, А.Г. Липин, А.А. Липин // Международная НТК «Проблемы ресурсо- и энергосберегающих технологий в промышленности АПК» (ПРЭТ-2014) (23-26 сентября 2014, Иваново, Россия): сборник трудов / ИГХТУ – Иваново, 2014. - С.37-40.

14 Бурчу, М.П. Электродиализное разделение растворов органических веществ и электролитов / М.П. Бурчу, А.Г. Липин, А.Д. Курач // Высокие технологии в современной науке и технике: сб. научн. трудов. В 2-х т. Т.1.- Томский политехнический университет – Томск. Изд-во ТПУ. 2013. – С.125-127.

15 Васильева, В.И. Концентрационное поле в растворе на границе с ионообменными мембранами при нестационарном электродиализе / В.И. Васильева, В.А. Шапошник, Э.М. Акберова, М.Д. Малыхин, А.В. Жильцова, М.С. Кожевников // Вестник ВГУ. – Воронеж, 2011. – №1. – С.15-20.

16 Васильева В.И. Концентрационные поля и явления переноса в электромембранных системах: Дис. ... д-ра хим. наук. - Воронеж, 2008. - 475 с.

17 Волгин В.М. Естественно-конвективная неустойчивость электрохимических систем. / Волгин В.М., Давыдов А.Д. // Электрохимия. – 2006. – Т.42, №6. – С.635-678.

18 Володина Е.И. Исследование переноса ионов слабых электролитов через ионообменные мембраны при электродиализе: Дис. ... к-та хим. наук. - Краснодар, 2003. - 188 с.

19 Воронков, Д.А. Математическое моделирование процессов переноса многокомпонентных смесей в электромембранных системах с учетом диссоциации нейтрального компонента / Д. А. Воронков, Е.Н. Коржов // Вестник ВГУ. – Воронеж, 2004. - №1. – С.38-45.

20 Вурдова Н.Г., Фомичев В.Т. Электродиализ природных и сточных вод. – АСВ. – Москва, 2001 г. – 144 с.

21 Гнусин Н.П. Конвективно-диффузионная модель процесса электродиализного обессоливания. Предельный ток и диффузионный слой./ Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Уртенев М.Х. //

Электрохимия. – 1986. Т.22, №3. – С.298-302.

22 Гнусин Н.П. Роль диссоциации воды в условиях запредельного режима процесса электродиализа // Электрохимия. – 1998. – Т. 34, №11. – с. 1310- 1315.

23 Гребенюк В.Д. Тез. докл. всесоюзн. совещ. 14-16 апр. Г. Батуми. М.: НИИТЭХХИМ, 1976. – с. 22.

24 Гребенюк В.Д. Электродиализ. – Киев.: «Техника», 1976. - 160 с.

25 Григин А.П. Естественная конвекция в электрохимических системах / Григин А.П., Давыдов А.Д. // Электрохимия. – 1998. – Т.34, №11. – С.1237-1263.

26 Григорчук О.В. Конвективная диффузия в электромембранных системах // Автореферат: Дисс. докт. хим. наук. – Воронеж, 2007. 36 с.

27 Гуляева Е.С. Электромембранный метод очистки водных систем: Дис. ... к-та тех. наук. - Москва, 2011. - 145 с.

28 Дамаскин Б.Б., Электрохимия / Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А.– М.: Химия, 2001. – 624 с.

29 Деминерализация методом электродиализа. / под ред. Дж.Р. Уилсона. – М.: Госатомиздат, 1963. – 351 с.

30 Духин С.С. Электроосмос второго рода и неограниченный рост тока в смешанном монослое ионита. / Духин С.С., Мищук Н.А., Тахистов П.В. // Коллоидный журнал. – 1989. – Т.51, №3. – С.616-618.

31 Жебентяев А.И. Аналитическая химия. Химические методы анализа: учеб. пособие / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть. – 2-е изд., стер. – Минск: Новое знание; М.: ИНФРА-М, 2014. - 542 с.

32 Заболоцкий В.И., Березина Н.П, Никоненко В.В. и др. Развитие электродиализа в России // РЖ Мембраны. – М., 1999, с.4-27.

33 Заболоцкий В.И. Конвективно-диффузионная модель процесса электродиализного обессоливания. Распределение концентраций и плотности тока. / Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П., Никоненко В.В., Уртенев М.Х. // Электрохимия. – 1985. – Т.21, №3. – С.296-302.

34 Заболоцкий В.И. Перенос ионов в мембранах / Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. – М.: Наука, 1996. – 390 с.

35 Заболоцкий В.И., Письменская Н.Д., Никоненко В.В. Исследование электродиализного обессоливания разбавленного раствора электролита в мембранных каналах // Электрохимия. – 1991. – 26. №6. – с. 707-713.

36 Заболоцкий В.И., Письменская Н.Д., Письменский В.Ф. Интенсификация массопереноса и эффект экранирования поверхностей массообмена инертными сетчатыми сепараторами в тонких щелевых каналах // Электрохимия. – 1990. – 26, №3. – с. 278-287.

37 Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. 3-е изд., перераб., Л.: Химия, 1983. - 352 с., ил.

38 Калиновский Е.А. Электроды в техническом электродиализе // Электрохимия ионитов – Краснодар, 1979. – С.146-152.

39 Кастючик А.С. Электромассоперенос ионов и предотвращение

осадкообразования при деионизации разбавленных водных растворов электролитов электродиализом // Автореферат: Дисс. канд. хим. наук. – Воронеж, 2009, 21 с.

40 Кива Т.И. Нестационарная электродиффузия сильных электролитов в мембранных системах: Дис. ... к-та хим. наук. - Краснодар, 2006. - 130 с.

41 Кирьянов Д.В. Mathcad 15 / Mathcad Prime 1.0. – СПб.: БХВ-Петербург, 2012. – 432 с.

42 Кожевникова Н.Е., Нефедова Г.З., Власова М.А. Ионообменные мембраны в процессах электродиализа, М., 1975 [НИИТЭХИМ. Обзоры по отдельным пр-вам хим. пром-сти, в. 18 (88)]

43 Козадерова О.А. Перенос ионов и диссоциация воды при электродиализе водных растворов с катионообменной фосфоновокислой мембраной: Дис. ... к-та хим. наук. - Воронеж, 2008. - 150 с.

44 Козмай А.Э. Нестационарная электродиффузия ионов в системе с ионообменной мембраной в условиях протекания постоянного и переменного токов: Дис. ... к-та хим. наук. - Краснодар, 2010. - 147 с.

45 Коновалов М.Б и др. Титандвуокисломарганцовые аноды / Коновалов М.Б., Калиновский Р.А., Стендер В.В. // Химическая технология – 1970 –№17 – С.54-59.

46 Коржов, Е.Н. Математическое моделирование электродиффузионного процесса переноса около ионоселективной мембраны с учетом объемного электрического заряда / Е.Н. Коржов, А.С. Чопчян // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т.7. – Вып. 5. – С.815-823.

47 Коржов Е.Н. Модель электродиализа. // Химия и технология воды. – 1986.– Т.8, №5. – С.20-23.

48 Коробов, В.Б. Предельная плотность тока на ионитовых мембранах при электродиализе одно- и двухкомпонентных растворов электролитов / В.Б. Коробов, С.В. Мукин // Вестник ТГУ. – 1998. – Т.3. – Вып. 2. – С.123-126.

49 Кубасов В.Л., Банников В.В. Электрохимическая технология неорганических веществ: Учебн. для техник. – М.: Химия, 1989. – 288 с.

50 Кулинцов, П.И. Деминерализация низкомолекулярного хитозана методом электродиализа / П.И. Кулинцов, Г.А. Бобринская, М.В. Агупова // Вестник ВГУ. – Воронеж, 2012. – №1. – С.50-52.

51 Ландау Л.Д. Гидродинамика. Т.VI. / Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. – М.: Физматлит, 2001. – 731 с.

52 Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Изд-во АН СССР, 1952. 538 с.

53 Лейси Р.Е. Технологические процессы с применением мембран. Перевод с английского Мазитова Л.А., Мнацаканян Т.М.. Под редакцией Мазитова Ю.А.. Предисловие Лидоренко Н.С., Мазитова Ю.А. – М.: Мир, 1976. – 372 с.

54 Ленчевский О.С. Электрохимическое обессоливание воды // Водоснабжение и санитарная техника. – 1955. – №7. – С. 1-9.

55 Липин, А.Г. Кинетика массопереноса при электродиализе растворов органических веществ и электролитов / А.Г. Липин, М.П. Бурчу, А.А. Липин // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2014. – Т. 57. – Вып. 1. – С.112-115.

56 Липин, А.Г. Моделирование массопереноса в электромембранном аппарате с противоточным движением растворов / А.Г. Липин, М.П. Бурчу, А.В. Шибашов // Математические методы в технике и технологиях – ММТТ-25: сб. трудов XXV Междунар. науч. конф.: в 10 т. Т.7. Секция 11 / под общ. ред. А.А. Большакова. – Волгоград: Волгогр. гос техн. ун-т, 2012.– С. 147-148.

57 Липин, А.Г. Очистка растворов органических веществ от электролитов в электромембранном аппарате / А.Г. Липин, М.П. Бурчу, А.А. Липин // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – Москва. 2015. – №2(86).– С. 20-26.

58 Липин, А.Г. Разделение растворов органических веществ и электролитов в электромембранном аппарате / А.Г. Липин, М.П. Бурчу, А.А. Липин // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. – 2013. –№3(35). – С. 98-101.

59 Ловцов Е.Г. Перенос ионов в трехслойных ионообменных мембранных системах при интенсивных токовых режимах: Дис. ... к-та ф.-м. наук. - Краснодар, 2007. - 151 с.

60 Никоненко В.В., Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Уртенев М.Х. Конвективно-диффузионная модель процесса электродиализного обессоливания. Вольтамперная характеристика. // Электрохимия. – 1985. Т.21, №3. – С.377-380.

61 Никоненко В.В., Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Уртенев М.Х. Конвективно-диффузионная модель процесса электродиализного обессоливания. Распределение концентрации и плотности тока. // Электрохимия. – 1985. Т.21, №3. – С.296-302.

62 Никоненко В.В., Заболоцкий В.И., Письменская Н.Д. Негидродинамическая интенсификация электродиализа разбавленных растворов электролитов // Электрохимия. – 1991. – 27, №10. – с. 1236-1244.

63 Никоненко В.В. Конвективно-диффузионная модель процесса электродиализного обессоливания. Вольтамперная характеристика. / Никоненко В.В., Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Уртенев М.Х. // Электрохимия. – 1985. – Т.21, №3. – С.377-380.

64 Никоненко В.В. Электромассоперенос через неоднородные мембраны. Стационарная диффузия простого электролита / Никоненко В.В., Заболоцкий В.И., Лебедев К.А. // Электрохимия. – 1991. – Т.27, №9.- С.1103-1114.

Приложение А

"САТПАЕВ ОҚУЛАРЫ - 2021"

СӘТБАЕВ ОҚУЛАРЫНЫҢ

ЕҢБЕКТЕРІ

I Том

ТРУДЫ

САТПАЕВСКИХ ЧТЕНИЙ

"САТПАЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ - 2021"

Том I

PROCEEDINGS

SATPAYEV'S READINGS

"SATPAYEV READINGS - 2021"

I volume

Алматы 2021 Almaty

К.Б. Исламов, Б.С. Баимбетов

Научный руководитель - Б.С. Баимбетов, кандидат технических наук, ассоц. проф.

Satbayev University, Казахстан, г. Алматы

Институт Металлургии и промышленной инженерии

kairat.islamov.98@mail.ru

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ ВОЛЬФРАМАТА НАТРИЯ

Аннотация. *Постоянно расширяющееся производство и потребление вольфрама неизбежно сопровождается увеличением объема получения вольфрама и ростом добычи сырья. В связи с ростом производства вольфрама все более остро встает ряд вопросов: комплексная переработка исходного сырья и промпродуктов; уменьшение расхода энергии и повышение эффективности основных переделов; улучшение экологической обстановки на предприятиях, что необходимо для соответствия международным стандартам экологического менеджмента. Решение таких проблем возможно прежде всего с внедрением в производство современных и передовых технологий.*

В настоящей работе рассматривается возможность применения одного из мембранных методов - электродиализа в вольфрамовом производстве для переработки как высококонцентрированных, так и слабых вольфрамовых растворов. Электродиализ представляется перспективным и современным высокоэффективным методом переработки как с экономической, так и экологической точек зрения.

Ключевые слова: *электродиализ, анод, катод, мембрана, анолит, католит.*

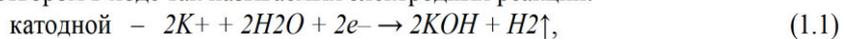
Электродиализ (electrodialysis) – процесс мембранного разделения, при котором ионы проходят через ионоселективную мембрану под воздействием электрического поля.

В основе электродиализа лежит несколько явлений физической химии: электролитическая диссоциация, т.е. растворение солей в воде с образованием ионных пар, направленное движение ионов в электрическом поле, а также селективность ионообменных мембран по отношению к ионам, имеющим заряды разных знаков [1].

При наложении постоянного электрического поля на раствор электролита возникает направленное движение катионов и анионов (рисунок 1.). Причем, положительно заряженные ионы движутся к катоду, а отрицательно заряженные ионы - к аноду.

Если раствор разделить парой ионоселективных мембран и при этом катионообменную мембрану расположить со стороны катода, а анионообменную - со стороны анода, то катионы и анионы из межмембранного пространства будут переходить к электродам, а ионы из приэлектродных областей останутся там вследствие почти полной непроницаемости мембран для ионов другого знака, т.е. раствор в средней камере будет обессоливаться, а в крайних камерах концентрации ионов будут увеличиваться[2].

Замыкание цепи электрического тока достигается за счет обмена электронами между электродами и раствором в ходе так называемых электродных реакций:



где K - катион, A - анион.

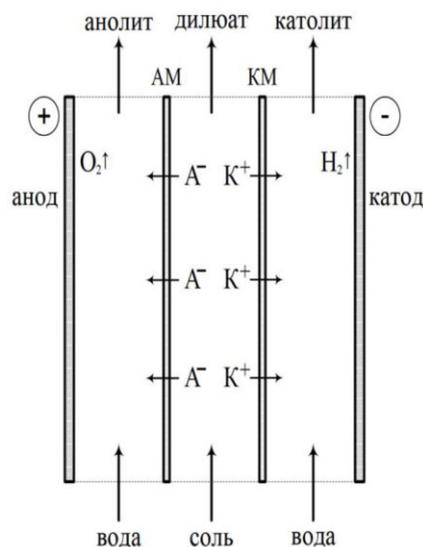


Рисунок 1 - Принципиальная схема электродиализа

В лабораторном варианте испытан метод переработки очищенного от примесей раствора вольфрамата натрия электродиализом. Литературный обзор выявил некоторые работы, в которых авторы предлагают различные варианты переработки вольфрамсодержащих растворов электрохимическими методами [3].

С целью проверки возможности выделения вольфрамовой кислоты методом электродиализа были проведены поисковые лабораторные опыты в двухкамерной ячейке с разделением анодного и катодного пространства катионообменной мембраной. Емкость катодного и анодного отделений составляла по растворам по 70 мл. В анодное пространство заливался раствор вольфрамата натрия с концентрацией 100-150 г/л., а в катодное пространство заливалась дистиллированная вода с добавлением NaOH до pH = 8. Площадь сечения мембраны составляла 7,0 см².

В качестве анодов и катодов испытывались Al, Cu, Ni, Fe, W, Pt. Алюминий, медь, никель и железо изготавливались в виде пластинчатых электродов размерами 20*40*1 мм, а электроды из вольфрама в виде стержней диаметром 2 мм и длиной 40 мм, платиновые электроды применялись в виде стержня диаметром 1 мм и длиной 40 мм, а также в виде пластины 20*40*1 мм.

На катоде происходит разряд ионов $2H^+ + 2e = H_2$ с выделением газообразного водорода, а на аноде основным процессом является разряд анионов гидроксидов $2OH^- - 2e = H_2O + \frac{1}{2} O_2$, выделением кислорода. В зависимости от материала анода напряжение на ванне составляло от 4,5 до 15 вольт и сила тока поддерживалась на уровне 0,3-0,5 А, расстояние между электродами составляло 30 мм. Продолжительность электродиализа составляла от 60 минут до 6-8 часов.

В ходе опытов было выявлено, что в качестве катодов могут использоваться Fe и Ni электроды. Ионы натрия диффундируя через катионообменную мембрану концентрировались в растворе католита до содержания 30-40 г/л.

В ходе опытов было выявлено, что в качестве анода может использоваться Pt электрод.

Применение платиновых анодов позволило получить прозрачные анолиты с pH = 1, явлений пассивации и растворения анодов не наблюдалось. После выпаривания растворов анолита получены образцы белой вольфрамовой кислоты с частичной примесью желтой кислоты.

Полученные экспериментальные зависимости изменения рН раствора в анодной ячейке электродиализатора приведены на (рисунках 2,3.).

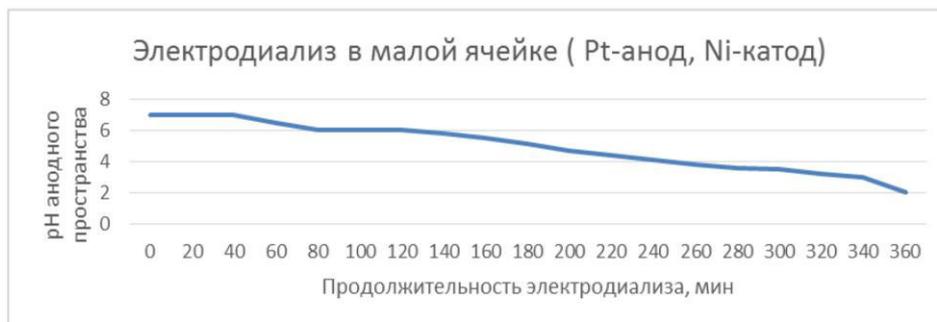


Рисунок 2 - Изменение рН анолита от продолжительности электродиализа



Рисунок 3 – Изменение рН анолита и силы тока при электродиализе

Из рисунков 1 и 2 видно, что при электродиализе раствора вольфрамата натрия с начальной концентрацией 100-150 г/л рН раствора постепенно понижается, а в катодном пространстве начальная рН=7 возрастает до рН=13-14. Это доказывает удаление из раствора вольфрамата избыточной соды и ионов натрия с получением раствора NaOH в виде католита, который может использоваться для регенерации исходной соды для спекания вольфрамитовых концентратов.

Анолит очищенный от примесей может быть направлен на получение вольфрамовой кислоты и триоксида вольфрама за счет выпаривания и прокаливанию полученного осадка.

Для электродиализа предлагается методика расчета расхода энергии. С учетом технологической схемы очистки растворов вольфрамата натрия от примесей электродиализ необходимо применять на 3-х стадиях:

Удаление избытка соды или щелочи перед операцией очистки раствора вольфрамата натрия от примеси SiO₂, что требует снижения рН=14 до рН=7. Расчет энергии проводится по количеству избыточной NaOH или Na₂CO₃.

После очистки от кремния растворы вольфрамата натрия очищают от примесей фосфора и мышьяка. Для очистки от фосфат - и арсенат-ионов используют метод осаждения аммонийно-магниевых солей Mg(NH₄)PO₄•6H₂O и Mg(NH₄)AsO₄•6H₂O. Далее если необходимо, растворы очищают от фторид - ионов осаждением фторида магния MgF₂ из нейтрализованного раствора, в который добавляют MgCl₂. Очистку от фтора можно сочетать с гидролитическим выделением кремниевой кислоты. Эти две операции ведут при рН=7-8 и не требуют применения электродиализа.

Далее раствор очищают от молибдена осаждением из раствора малорастворимого трисульфида молибдена MoS₃. На стадии перед очисткой фильтрата от молибдена, с целью

снижения pH от 7-8 до 2-3 применима 2-стадия электродиализа. Для проведения расчета 2-стадии электродиализа с повышением кислотности от pH=8 до pH=2,5 считаем, что весь нормальный вольфрамат натрия Na_2WO_4 в анолите, за счет электродных и сопутствующих реакций преобразован в изополивольфрамат натрия $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ по следующей последовательным реакциям:



Условно суммарная реакция на 2-й стадии электродиализа:



Для выделения вольфрамовой кислоты из фильтрата, с целью практически полного перевода ионов натрия в католит необходимо снизить pH от 2-3 до 0-1. После электродиализа раствор содержит в основном вольфрамовую кислоту и направляется на выпаривание. Для проведения расчета 3-стадии электродиализа с повышением кислотности от pH=2,5 до pH=0 считаем, что весь изополивольфрамат натрия $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ разлагается с образованием щелочи в катодной ячейке. Условно суммарная реакция на 3-й стадии электродиализа:



По результатам предварительных лабораторных опытов по спеканию вольфрамитовых концентратов месторождения Акшатау, выщелачиванию спеков, очистки растворов вольфрамата натрия от примесей с применением электродиализа и выделения вольфрамовой кислоты, проведены расчеты расхода энергии на электродиализ при переработке 100 кг концентрата содержащего 65% WO_3 при избытке соды 20% от теоретически необходимого

В ходе расчета выяснилось, что теоретический расход энергии для электродиализа составляет: 100,2 кВт/час на 1 стадии перед очисткой от кремния; 202,1 кВт/час на 2 стадии перед очисткой от молибдена; 101,1 кВт/час на 3 стадии перед выделением и выпариванием вольфрамовой кислоты.

Предлагаемая технология состоит из основных переделов: обжига вольфрамитового концентрата с содой; выщелачивания содовых спеков водой; выделения вольфрамовой кислоты и регенерации щелочи методом электродиализа.

Предлагаемая технология выделения вольфрамовой кислоты и регенерации соды электродиализом резко сокращает расходы кислоты на процесс, значительно сокращает количество растворов с хлоридными и сульфатными примесями, выводимыми из процесса. При этом необходимо учесть попутное получение кислорода и водорода, которые могут быть использованы в операциях обжига концентратов и восстановления вольфрамового ангидрида до металла.

Литература

Бурчу М.П. Извлечение сульфата натрия из раствора мономера в электромембранном аппарате: Дис. ... к-та тех. наук. – Иваново, 2015. – 16 с.

<http://www.medfilter.ru/kh16.html>

Шонгин, В. И. Извлечение вольфрама из отвальных продуктов / В. И. Шонгин, А. Б. Ежков // Химия и технология молибдена и вольфрама. Ч. 2. – Улан-Удэ, 1983. – С. 130.

К.Б. Исламов, Б.С. Баимбетов

Натрий волфраматының электродиализі

Түйіндемe: Бұл жұмыста жоғары концентрацияланған және әлсіз вольфрам ерітінділерін өңдеу үшін вольфрам өндірісінде мембраналық әдістердің бірі - электродиализді қолдану мүмкіндігі қарастырылады.



Метаданные

Название

Исследование и моделирования процесса электролиза растворов вольфрамата натрия

Автор

Исламов Кайрат Бахытжанович

Научный руководитель

Болотпай Баимбетов

Подразделение

Г_М_И

Список возможных попыток манипуляций с текстом

В этом разделе вы найдете информацию, касающуюся текстовых искажений. Эти искажения в тексте могут говорить о ВОЗМОЖНЫХ манипуляциях в тексте. Искажения в тексте могут носить преднамеренный характер, но чаще, характер технических ошибок при конвертации документа и его сохранении, поэтому мы рекомендуем вам подходить к анализу этого модуля со всей долей ответственности. В случае возникновения вопросов, просим обращаться в нашу службу поддержки.

Замена букв		38
Интервалы		0
Микропробелы		1
Белые знаки		0
Парафразы (SmartMarks)		28

Объем найденных подобиий

Обратите внимание! Высокие значения коэффициентов не означают плагиат. Отчет должен быть проанализирован экспертом.


25

Длина фразы для коэффициента подобия 2


4437

Количество слов


25503

Количество символов

РЕЦЕНЗИЯ

на магистерскую работу
(наименование вида работы)

Исламов Кайрат Бахытжанович

(Ф.И.О. магистранта)

6M070900 – Металлургия

(шифр и наименование специальности)

На тему: Исследование и моделирование процесса электродиализа растворов вольфрамата натрия

Выполнено:

- а) графическая часть на 15 слайдах
б) пояснительная записка на 80 страницах

ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ:

1. Соответствие работы специальности и отрасли науки

Представленная для рецензирования магистерская работа соответствует специальности 6M070900 – Металлургия и посвящена изучению процесса электродиализа раствора вольфрамата натрия с дальнейшим выделением вольфрамовой кислоты.

2. Актуальность темы исследования и ее связь с общенаучными и общегосударственными программами (запросами практики и развития науки и техники)

Проблема очистки растворов органических веществ от солей не теряет своей актуальности. На сегодня наиболее распространенными и эффективными видами очистки данных систем являются мембранные методы разделения, в частности, применение электромембранных процессов. Эффективное выделение неорганических солей из водных растворов неэлектролитов может быть осуществлено посредством электродиализа. В связи с этим, тема диссертационной работы, представленная на рецензию, несомненно, является актуальной и практически значимой.

3. Степень обоснованности и достоверности каждого результата (научного положения), выводов и заключений, сформулированных в магистерской диссертации

Результаты, выводы и заключения, представленные в магистерской работе, достаточно обоснованы и достоверны, поскольку в работе использованы стандартные методы исследования и анализов, такие как рентгенофазовый и химический. Кроме того, достоверность результатов подтверждена соблюдением требований, предъявляемым к выполнению исследовательских работ.

4. Степень новизны каждого научного результата (положения), выводы и заключение, сформулированные в диссертации

Магистерская диссертационная работа посвящена изучению процесса электродиализа вольфрамовых растворов. Исходным сырьем для данного исследования послужил вольфрамитовый концентрат с месторождения Акчатау. Автор проводил теоретическое и экспериментальное исследования по проведению электродиализа и очистке вольфрамовых растворов от примесей с дальнейшим выделением вольфрамовой кислоты. На основании литературного обзора, термодинамических и экспериментальных исследований определены оптимальные параметры процесса электродиализа. Показано влияние различных параметров на процесс электродиализа.

5. Оценка внутреннего единства и направленности полученных результатов на решение соответствующей актуальной проблемы теоретической или прикладной задачи

Представленная для оппонирования работа отличается внутренним единством и направленностью исследований на решение поставленной актуальной научной и прикладной задачи – получение вольфрамовой кислоты (пригодной для дальнейшего получения триоксида вольфрама) из растворов вольфрамата натрия.

6. Подтверждение достаточной полноты публикаций основных положений, результатов, выводов диссертации

По теме работы опубликована 1 статья, материал которой охватывают наиболее важные результаты исследовательской работы, соответствует выводам диссертации. Количество работ является вполне достаточным для соискателей академической степени – магистра технических наук со сроком 2,0 года.

7. Замечания к работе

По представленной для рецензирования работе имеются следующие замечания и пожелания:

1 В работе недостаточно полно сделаны выводы по каждому разделу.

2 Представляло бы интерес дать сравнительные экономические показатели процессов получения вольфрамовой кислоты различными методами (хотя бы предложенного со существующим).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОЦЕНКА РАБОТЫ

Несмотря на указанные замечания и недостатки, считаю, что диссертационная работа Исламов К.Б. соответствует требованиям, предъявляемым к магистерским диссертациям, и может быть оценена на «отлично» (95 %), а автор заслуживает присуждения ему академической степени магистра технических наук по специальности 6М070900 – Металлургия.

РЕЦЕНЗЕНТ:

канд. техн. наук, доцент СНС
лаборатории пирометаллургии
тяжелых цветных металлов, АО

«ИМиО»



Соколовская Л.В.

2022 г.

Қолы/подпись <u>Соколовской Л.В.</u>
растаймын / заверяю
Бас ғылыми хатшы / Главный ученый секретарь
«Металлургия және кен байыту институты» АҚ
« 7 » 06 2022 ж. <u>Басқару</u>

Протокол

о проверке на наличие неавторизованных заимствований (плагиата)

Автор: Исламов Кайрат Бахытжанович

Соавтор (если имеется):

Тип работы: Магистерская диссертация

Название работы: Исследование и моделирования процесса электролиза растворов вольфрамата натрия

Научный руководитель: Болотпай Баимбетов

Коэффициент Подобия 1: 6.6

Коэффициент Подобия 2: 0

Микропробелы: 1

Знаки из других алфавитов: 38

Интервалы: 0

Белые Знаки: 0

После проверки Отчета Подобия было сделано следующее заключение:

- Заимствования, выявленные в работе, является законным и не является плагиатом. Уровень подобия не превышает допустимого предела. Таким образом работа независима и принимается.
- Заимствование не является плагиатом, но превышено пороговое значение уровня подобия. Таким образом работа возвращается на доработку.
- Выявлены заимствования и плагиат или преднамеренные текстовые искажения (манипуляции), как предполагаемые попытки укрытия плагиата, которые делают работу противоречащей требованиям приложения 5 приказа 595 МОН РК, закону об авторских и смежных правах РК, а также кодексу этики и процедурам. Таким образом работа не принимается.
- Обоснование:

Дата

06.06.2022.



· проверяющий эксперт

Протокол

о проверке на наличие неавторизованных заимствований (плагиата)

Автор: Исламов Кайрат Бахытжанович

Соавтор (если имеется):

Тип работы: Магистерская диссертация

Название работы: Исследование и моделирования процесса электродиализа растворов вольфрамата натрия

Научный руководитель: Болотпай Баимбетов

Коэффициент Подобия 1: 6.6

Коэффициент Подобия 2: 0

Микропробелы: 1

Знаки из других алфавитов: 38

Интервалы: 0

Белые Знаки: 0

После проверки Отчета Подобия было сделано следующее заключение:

- Заимствования, выявленные в работе, является законным и не является плагиатом. Уровень подобия не превышает допустимого предела. Таким образом работа независима и принимается.
- Заимствование не является плагиатом, но превышено пороговое значение уровня подобия. Таким образом работа возвращается на доработку.
- Выявлены заимствования и плагиат или преднамеренные текстовые искажения (манипуляции), как предполагаемые попытки укрытия плагиата, которые делают работу противоречащей требованиям приложения 5 приказа 595 МОН РК, закону об авторских и смежных правах РК, а также кодексу этики и процедурам. Таким образом работа не принимается.
- Обоснование:

Дата 6-06-2022

Заведующий кафедрой М.О.М.
Бярменшинов М.Б.
