

УДК 537.525.72:621.762

## ПЛАЗМОТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ МОЛИБДЕНИТА. ОБОРУДОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТ

**А.Н. ТИМОШЕВСКИЙ**, В.А. ЕМЕЛЬКИН, Б.А. ПОЗДНЯКОВ, И.М. ЗАСЫПКИН

*Институт теоретической и прикладной механики  
им. С. А. Христиановича СО РАН, Новосибирск*

Исследована возможность эффективного применения плазменной технологии для вскрытия молибденового сульфидного концентрата — молибденита. Проведен термодинамический анализ сначала модельной системы  $\text{MoS}_2\text{-N}_2$ , а затем реального концентрата. Показано, что в случае реальной системы, содержащей значительное количество углерода (~26 %), разложение исходного сырья идет через образование тугоплавкого карбида молибдена  $\text{Mo}_3\text{C}_2$ . Экспериментально подтверждена правильность термодинамического расчета. Показано, что в найденных экспериментальных условиях достижима стопроцентная декомпозиция сульфида молибдена. Разработанная технология позволяет предотвращать унос сопутствующих молибдену редкоземельных металлов.

### ВВЕДЕНИЕ

Молибденовые сульфидные концентраты служат основным сырьем для производства ферромolibдена и химических соединений молибдена различной степени чистоты. Около 90 % всего добываемого молибдена используется в производстве молибденовой стали. В промышленности находят все большее распространение жаростойкие, кислотоустойчивые твердые и другие молибденовые сплавы. Соединения молибдена применяются для приготовления химических препаратов, в качестве катализаторов, а также в стекольной и керамике.

Известен ряд методов вскрытия молибденита (разложение кислотами, хлорирование элементарным хлором, сплавление с сульфатами натрия и углем и т. д.) [1, 2]. Но основным и практически широко применяемым в промышленности способом вскрытия молибденита является окислительный отжиг, в результате которого в огарке получают триоксид молибдена, загрязненный примесями. Обожженный продукт является исходным материалом для выплавки ферромolibдена и получения чистых соединений молибдена.

Главным недостатком промышленной переработки молибденитовых концентратов является многостадийность. Практически на всех стадиях образуется большое количество газообразных, жидких и твердых химических веществ, требующих дальнейшей переработки.

Из сказанного следует, что для промышленной практики по переработке сульфидных концентратов молибденита имеют большое значение новые альтернативные способы. К ним, в частности, относится плазмотермический способ.

Попытки применить плазмотроны для переработки молибденита предпринимались рядом авторов [3, 4]. Так, при обработке порошка, содержащего 58,3 % Mo, 38,1 % S, 1 % SiO<sub>2</sub>, 1 % H<sub>2</sub>, использовался реактор с трехфазной дугой [4]. Однако несмотря на значительные энергозатраты в 90 кВт·ч/кг не удалось уменьшить содержание серы ниже 10,7 %, а даже 0,1 % серы делают продукт непригодным для легирования стали. Кроме того, наблюдался унос частиц молибденита с испаряющимися частицами шлака.

В настоящей работе ставилась следующая задача исследования: достижение полной диссоциации дисульфида молибдена при возможно более низком энергокладе и с предотвращением уноса ее продукта.

Перед началом экспериментов был проведен термодинамический анализ системы с помощью программы “Терра”.

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В начале была рассмотрена модельная система, содержащая наряду с сульфидом молибдена молекулярный азот, который в настоящей работе использован в качестве плазмообразующего газа (табл. 1). Как видно, разложение MoS<sub>2</sub> происходит через промежуточную стадию образования соединения Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в температурном интервале 1600–2300 К. При  $T \geq 2300$  К происходит распад Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> с образованием молекулярной и атомарной серы (S<sub>2</sub> и S) и металлического молибдена. При этом молекулярный азот непосредственного участия в химических превращениях не принимает.

Картина меняется при переходе от модельной системы к реальной. Рассматривался концентрат молибденита одного из месторождений, состоящий в среднем из MoS<sub>2</sub> — 60, SiO<sub>2</sub> — 10, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 6, ReS<sub>2</sub> — 0,1, OsS<sub>2</sub> — 0,01 %, остальное С (табл. 2). Начиная с температуры 800 К происходит образование соединения Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, которое в виде шлака существует до 2600 К и не влияет на процессы с участием молибдена. Разложение дисульфида молибдена идет через фазу Mo<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, образование которой начинается при температуре 1800 К. Данное соединение устойчиво до температуры плавления карбидов молибдена, лежащей в области 2840–2960 К [5]. Вероятнее всего, это соединение сохраняется и в расплавленном состоянии. В результате реакций высвободившаяся из молибденита сера образует газообразные соединения с углеродом (CS и CS<sub>2</sub>), а также присутствует в молекулярном и атомарном состояниях (S<sub>2</sub> и S). Таким образом, согласно данным термодинамического расчета, конечным продуктом процесса переработки исходного концентрата будет карбид молибдена.

Таблица 1

Термодинамический анализ модельной системы MoS<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>

TK	MoS <sub>2</sub>	Mo <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Mo	S <sub>2</sub>	S	N <sub>2</sub>
800	5,3172	0	0	0	0	5,3166
1000	5,3172	0	0	0	0	5,3166
1200	5,3172	0	0	0	0	5,3166
1400	5,3172	0	0	0	0	5,3166
1600	5,3097	0,00822	0	0,0041	0	5,3166
1800	4,6501	0,3352	0	0,1669	0	5,3166
2000	0	2,6586	0	1,3199	0,00935	5,3166
2100	0	2,6586	0	1,3165	0,01286	5,3166
2200	0	2,3765	0,56395	1,7288	0,03635	5,3166
2400	0	0	5,3148	5,1924	0,20943	5,3166
2600	0	0	5,3115	5,0562	0,04825	5,3166
2800	0	0	5,3045	4,8044	0,97965	5,3166
3000	0	0	5,2905	4,3945	1,785	5,3166

Таблица 2

## Равновесный состав системы при плазмотермическом разложении молибденита

TK	MoS <sub>2</sub>	Mo <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	C	CS	SiO <sub>2</sub>	AlS	Al	CO	N <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>
800	2,93	0	15,6	0	0,84	0	0	0	7,8088	0,45973
1000	2,9286	0	15,611	0	0,84	0	0	0	7,8088	0,45973
1200	2,986	0	15,606	0	0,83821	0	0	0	7,8088	0,45973
1400	2,87	0,01	15,5	0	0,8	0	0	0,09	7,8088	0,45973
1600	2,21	0,24	13,3	0,12	0	0	0	1,67	7,8088	0,45973
1800	0	0,98	10,1	1,86	0	-	0	1,67	7,8088	0,45973
2000	0	0,98	9,88	1,82	0	0	0	1,67	7,8088	0,45973
2100	0	0,98	9,53	1,61	0	0	0	1,68	7,8085	0,45935
2200	0	0,98	8,84	1,16	0	0	0	1,75	7,8079	0,44582
2400	0	0,98	6,92	0,51	0	0,16	0,38	3,11	7,8055	0,17263
2600	0	0,98	5,88	0,29	0	0,72	0,72	3,97	7,8026	0
2800	0	0,98	5,63	0,18	0	0,11	0,79	3,97	7,7977	0

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальная установка включала в себя плазмотрон и реактор (рис.). В качестве генератора тепловой энергии использовался плазмотрон линейной схемы со ступенчатым выходным электродом. Обоснованность использования данной схемы плазмотрона обусловлена рядом положительных эксплуатационных и технологических моментов. Как известно [5], доминирующий вклад тепловой мощности в поток плазмообразующего газа происходит на участке разрядного канала от катода до сечения расширения анода, т. е. в канале диаметром  $d$  и длиной  $l$ .

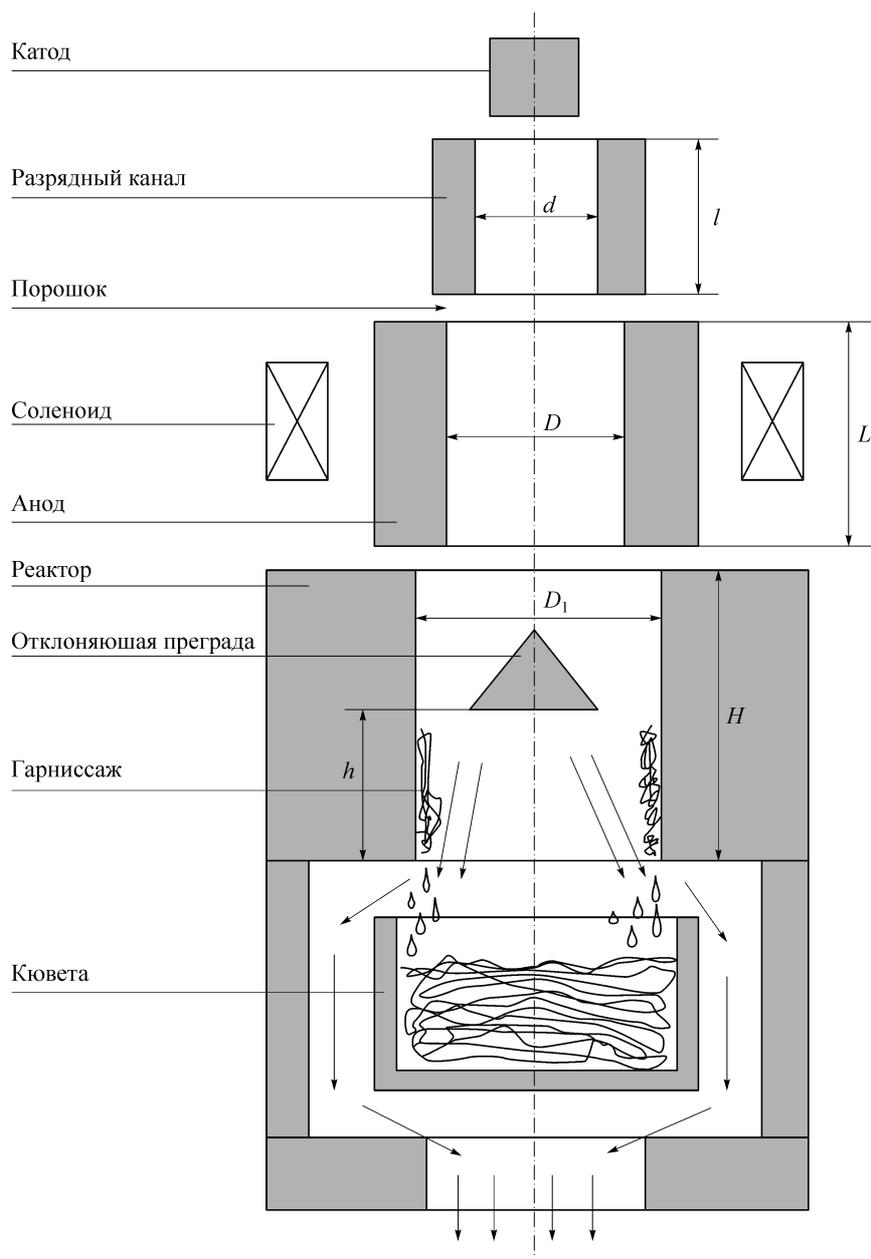


Рис. Схема экспериментальной установки.

Выходной участок электрода диаметром  $D$  является собственно анодом, в полости которого в основном работает радиальный (замыкающий) элемент дугового столба разряда. Зона привязки анодного пятна к электроду (зона эрозии анода), как и геометрия радиального участка дуги, обусловлены только газодинамикой течения плазмообразующего газа в результате срыва потока на уступе. Срыв потока при внезапном расширении канала характеризуется развитием интенсивной турбулентности течения, способствующей быстрому выравниванию полей температуры и осевой скорости движения газа [5]. Таким образом, сама физика срывного течения, высокотемпературного в анодной области, способствует интенсификации нагрева порошкового материала, если его вводить в зону разряда за уступом, как показано на рисунке. Кроме того, магнитная закрутка прианодного участка дуги с помощью соленоида дополнительно усиливает равномерность прогрева вводимого сырья. Обычно выходной анод диаметром  $D$  выполняется из меди и охлаждается водой. Применительно к данной технологии декомпозиции молибденита имело смысл использовать материал из графита, естественно охлаждаемый только излучением с внешней его поверхности, а осаждаемый на внутренней поверхности гарниссаж в виде расплава Мо или  $Mo_3C_2$  в зоне привязки дуги является как бы самовосстанавливающимся анодом. Появление серы могло бы вызвать интенсивную эрозию графитового анода, как следует из термодинамических оценок, однако избыток углерода в исходном составе сырья исключает данную возможность. Таким образом, выходной элемент анода плазмотрона является собственно начальной частью реактора. Модельными экспериментами было установлено, что на участке анодная область — ядро струи происходит прогрев (70–80 %) сырья до температур  $\sim 2000$  К, т. е. основная масса сырья подготовлена к процессу декомпозиции.

Реактор выполнялся из графита и состоял из двух частей — прямооточного участка диаметром  $D_1$  и высотой  $H$  и кюветы для сбора конечного продукта. Реактор был теплоизолирован соответствующим образом и имел несколько точек температурного контроля с помощью вольфрам-рениевых термопар. Отсутствие точных данных по времени декомпозиции молибденита, а также желание иметь как можно меньшую высоту реактора привели к решению проводить процесс декомпозиции в гарниссажном стекающем слое. С этой целью в полости реактора располагалась отклоняющая преграда, которая направляла на внутреннюю поверхность реактора поступающий из плазмотрона поток сырья.

В соответствии с предложенной схемой возникал вопрос о кинетике декомпозиции молибденита, выраженной высотой гарниссажного слоя  $h$  на стенке реактора. Указанный параметр был определен экспериментально. Суть данных экспериментов состояла в следующем: производился начальный прогрев реактора до температуры  $\sim 2500$  К, затем подавалось сырье в течение некоторого промежутка времени, после чего подача сырья прекращалась, но дальнейший прогрев плазменной струей продолжался при рабочей температуре стенок реактора (2500 К). После этого реактор остужался и производился визуальный осмотр. Прогрев реактора после прекращения подачи сырья способствовал полному удалению шлака с его стенок, и на поверхности оставался четко выраженный пояс отложений продукта переработки — металл серебристо-серого цвета. Изменялась величина  $h$ , которая и была заложена в расчетах реального изделия. Кювета также выполнена из графита и обогревалась с внешней стороны отходящими потоками газов. Конструктивные особенности описанного реактора обусловлены кинетикой процессов декомпозиции молибдена.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Как уже отмечалось в предыдущем параграфе, эксперименты проходили в следующей последовательности — реактор прогревался до температуры 2500÷2600 К, а затем включали дозатор сырья. В опытах выдерживалось соотношение полезной мощности в потоке плазмообразующего газа к необходимому расходу и энергии декомпозиции молибденита вплоть до плавления конечного продукта Mo или Mo<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Опыты показали, что образование гарниссажа на внутренней поверхности реактора приводит к понижению и стабилизации его температуры до 2000 К. Повысить температуру стенки реактора путем увеличения мощности плазмотрона, а следовательно и температуры плазмообразующего газа, оказалось невозможно. Иначе говоря, подвести тепло к массе реактора через слой вещества, в котором происходит разложение молибденита за счет теплопроводности через данный слой, физически невозможно. Это явление в точности подтверждается термодинамическими расчетами. Таким образом, в результате декомпозиции молибденита мы имеем расплав шлака с твердыми включениями Mo или Mo<sub>3</sub>C<sub>2</sub> поскольку температура плавления этих веществ намного выше.

Процесс разделения шлака и конечного продукта происходит во второй части реактора (кювете), обогреваемого с внешней стороны отходящими газами. Элементный анализ получаемого продукта показал следующие результаты: Mo — 90 %, C — 7,9 %, Fe — 1,8 %, Re — 0,21 %, Si — 0,09 %, S < 0,02 %. По соотношению молибдена и углерода можно однозначно утверждать, что полученный продукт есть не что иное, как Mo<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Расчетное значение массы Mo<sub>3</sub>C<sub>2</sub> и экспериментально определенное совпадают с точностью до 10 %. Полное отсутствие серы говорит о практически 100 % декомпозиции MoS<sub>2</sub>. Происходит обогащение рения, причем его доля соответствует расчетному значению от исходного сырья. Присутствие в системе некоторого количества кислорода в виде окиси кремния SiO<sub>2</sub> и следов воды (H<sub>2</sub>O) не привело к образованию и испарению легколетучего соединения рения Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (точка кипения 636 К). Вероятнее всего, это объясняется тем, что в присутствии MoS<sub>2</sub> образуется малолетучий диоксид рения по реакции [6]



Удельные энергозатраты составили ~ 40 кВт·ч/кг Mo. Необходимо отметить, что большая часть энергозатрат связана с затратами на испарение и разложение шлака.

Если рассматривать задачу выделения Mo<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, то представляется два варианта:

1. Остановить процесс на стадии полного перехода MoS<sub>2</sub> в Mo<sub>3</sub>C<sub>2</sub> при температуре ~ 2000 К. Полученную массу шлака с включениями Mo<sub>3</sub>C<sub>2</sub> подвергнуть какой-либо экономически приемлемой технологии обогащения.

2. Довести процесс до расплава Mo<sub>3</sub>C<sub>2</sub> с получением слитка. Однако данный путь более энергозатратный, т. к. основная масса шлака должна подвергаться разложению и испарению.

## ВЫВОДЫ

В результате проведенных экспериментов показана возможность вскрытия молибденита с использованием плазмотермической технологии.

Доказано, что в найденных экспериментальных условиях достижима стопроцентная декомпозиция дисульфида молибдена.

Разработанная технология позволяет предотвращать унос сопутствующих молибдену редкоземельных металлов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зелисман А.Н., Меерсон Г.А. Металлургия редких металлов. — М.: Металлургия, 1973. — 607 с.
2. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. 3. Под ред. К.А. Большакова. — М.: Высшая школа, 1976. — 321 с.
3. Huska P.A., Clump C.W. Decomposition of molybdenum disulfide in an induction coupled arc plasma / Ind. Engin. Chem. Proc. Design Developm. — 1967. — Vol. 62. — P. 238–245.
4. Kubanek G.R., Munz R.Y., Gauvin W.N. Plasma decomposition of molybdenum disulfide // III Symp. Intern. le Chemie des Plasmas, Vol. 3. — IUPAC Communication Universite de Limoges. — 1977.
5. Электродуговые генераторы термической плазмы / М.Ф. Жуков. И.М. Засыпкин. А.Н. Тимошевский и др. — Новосибирск: Наука. Сиб. предпр. РАН, 1999. — 712 с. (Низкотемпературная плазма. Т. 17).
6. Абрамов С.И. Особенности металлургии рассеянных редких металлов (реферат) // Московский институт стали и сплавов (Технологический университет). — <http://industry.referat.ws/011814-1>.

*Статья поступила в редакцию 4 апреля 2006 г.*