

УДК 669.283+669.286

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА
МОЛИБДЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ДОБАВКОЙ МАГНЕЗИТА**

Д. П. Хомоксонова¹, Е. С. Кашкак², И. Г. Антропова¹

¹*Байкальский институт природопользования СО РАН, E-mail: inan@binm.ru,
ул. Сахьяновой, 6, 670047, г. Улан-Удэ, Россия*

²*Тувинский государственный университет,
ул. Ленина, 36, 667000, г. Кызыл, Россия*

Представлены результаты термодинамического моделирования процесса окислительного обжига трудновскрываемого минерала молибденита (MoS_2) с магнезитом (MgCO_3). Определены фазовые и химические составы системы $\text{MoS}_2\text{--MgCO}_3\text{--O}_2$ и ее изменения в зависимости от температуры и количества добавки. Результаты моделирования выявили возможность термохимического разложения молибденита с образованием водо- и содорастворимых соединений MgMoO_4 и MgSO_4 , что свидетельствует об эффективном использовании карбоната магния в качестве сырьевой добавки. Оптимальные условия процесса термохимического разложения молибденита, определенные термодинамическими расчетами, подтверждены экспериментально.

Молибденитовый концентрат, магнезит, термодинамическое моделирование, обжиг, молибдат магния, сульфат магния

DOI: 10.15372/FTPRPI20180214

Разработка научных основ новых и совершенствование существующих процессов активирования и вскрытия минеральных комплексов в схемах переработки руд цветных и редких металлов является актуальной научно-технической задачей [1–4]. К основным способам переработки сульфидных молибденовых концентратов относятся: обжиг концентрата с последующим получением ферромолибдена методами силикотермии, восстановлением с углеродом и алюмотермией; обжиг с последующим выщелачиванием различными растворителями, например аммиаком, растворами гидроксидов, карбонатов щелочных металлов; обжиг с подшихтовкой извести или железной окалины с получением молибдата кальция или молибдата железа, а в дальнейшем ферромолибдена; обжиг с возгонкой триоксида молибдена; спекание с содой, а также с сульфидом или сульфатом натрия совместно с углем и последующим водным выщелачиванием, осаждением трисульфида молибдена; хлоридовозгонка совместно с хлоридом натрия или прямое хлорирование (применяется к полиметаллическим рудам, содержащим молибден); гидро-

Работа выполнена в рамках бюджетного проекта IX.132.4.3. “Разработка физико-химических основ технологий комплексной переработки нетрадиционного минерального сырья и техногенных отходов с получением новых материалов и товарных продуктов”. Отдельные этапы работы проведены при финансовой поддержке программы “Умник” Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (проект № 10227ГУ/2015).

металлургические способы: автоклавный с применением азотной кислоты при повышенном давлении и температуре или кислорода, а также гипохлоритов щелочных металлов при обычных температурах и давлении [5–10]. Перечисленные технологические приемы переработки молибденовых концентратов обладают рядом недостатков: высокие температуры, токсичные газы, потери ценных металлов и использование в качестве плавней дорогих солей при пирометаллургической переработке, а для процессов выщелачивания — агрессивных растворителей, дорогостоящих аппаратов и т. д.

В основу решения актуальной задачи — разработки научных основ технологии переработки молибденитовых концентратов — положен процесс термохимического разложения, позволяющий в одном процессе вскрыть и перевести ценные компоненты в водо- и содоразстворимые соединения. Эффективной сырьевой добавкой может послужить минеральная порода — магнезит взамен искусственных солей натрия (карбонаты, сульфаты и хлориды). Введение магнезита в качестве сырьевой добавки дает возможность значительно удешевить процесс термохимии, уменьшить потери оксида молибдена за счет его быстрого связывания в молибдат магния и решить экологические проблемы.

Цель работы — установление физико-химических закономерностей направленного превращения молибденита в легкорастворимые соединения при термодинамической оценке процесса обжига с карбонатом магния.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования служил молибденитовый концентрат, полученный флотацией медно-молибденовых руд месторождения Эрдэнэтийн-Овоо (Монголия). Образец содержит 47.2 % Мо и 35 % S. В качестве сырьевой добавки при термохимическом разложении концентрата использовали магнезит Савинского месторождения (Иркутская область, Россия).

Термический анализ магнезита проводился методами дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с применением синхронного термического анализатора STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия).

Для моделирования процессов, протекающих при термохимическом разложении молибденита с карбонатом магния, и расчета равновесного состава системы использована программа расчета многокомпонентного высокотемпературного равновесия “Тетра” [11, 12].

Экспериментальную проверку условий процесса спекания молибденового концентрата с магнезитом, определенных термодинамическими расчетами, проводили на специально разработанной установке, состоящей из трех основных узлов — компрессора, реактора и системы улавливания и очистки газов (рис. 1). Реактор представляет собой кварцевую трубку диаметром 50 мм, в одной части которой установлена форсунка, через нее в реактор поступает воздух. Другая часть реактора соединена с системой очистки газов.

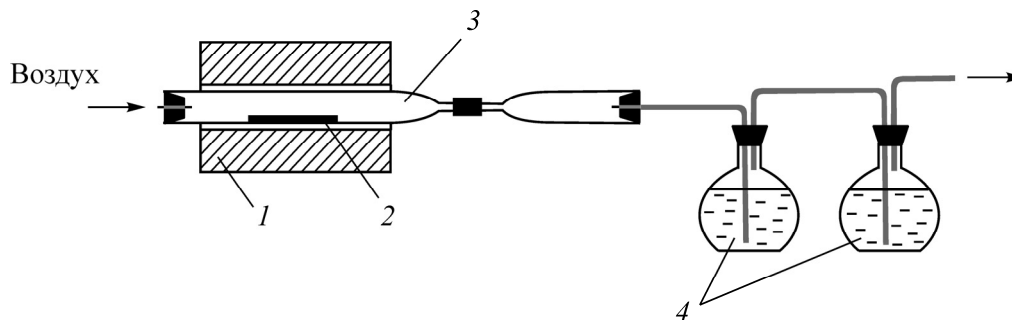


Рис. 1. Экспериментальная установка для окислительного обжига: 1 — печь; 2 — тигель; 3 — реактор; 4 — поглотители

Химический анализ элементов в исходных материалах и продуктах реакции термохимического разложения молибденового концентрата выполняли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на атомно-абсорбционном спектрометре SOLAAR M6 (Thermo Electron, США) и колориметрическим методом на спектрофотометре ПЭ-5300В (ЭКОХИМ, Россия). Разложение исходных материалов и продуктов реакции термохимического разложения молибденового концентрата проводили в системе микроволнового разложения проб MARS 6 (СЕМ, США).

Фазовый анализ исходных веществ и продуктов реакции термохимического разложения молибденового концентрата определяли методом рентгеновской дифракции на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЯ

В технологических исследованиях термохимического разложения молибденита в качестве флюсующей добавки использовали магнезит Савинского месторождения (рис. 2).

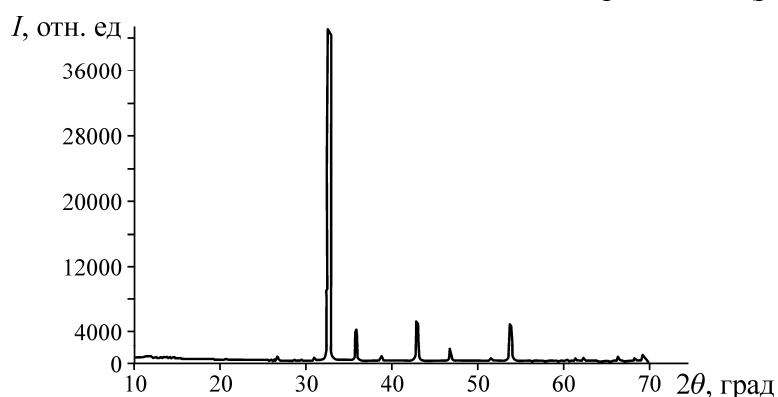


Рис. 2. Рентгенограмма магнезита Савинского месторождения

Термический анализ показал, что температурный диапазон разложения магнезита лежит в интервале температур 814–914 К (541.1–641.2 °С) (рис. 3). Излом на кривой соответствует разложению карбоната магния, которое сопровождается поглощением тепла и образованием оксида магния. Известно, что температурный интервал окисления молибденита при нагревании на воздухе до MoO_3 с выделением сернистого газа располагается в пределах 723–873 К. Таким образом, магнезит можно использовать в качестве сырьевой добавки при термохимическом разложении молибденита.

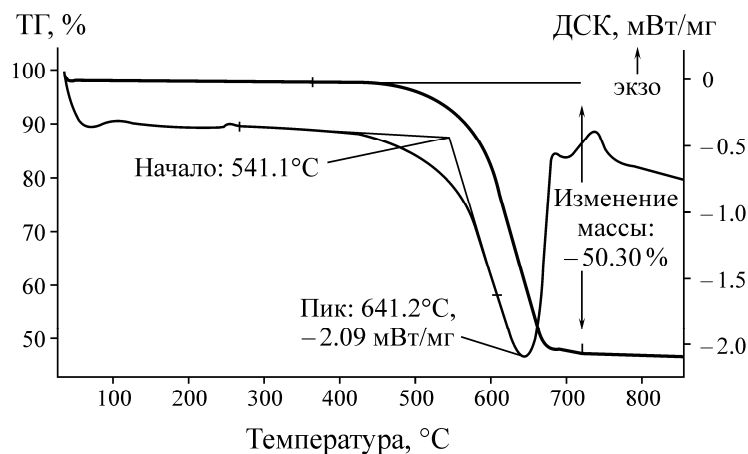


Рис. 3. Термограмма разложения магнезита

Термодинамическое моделирование системы $\text{MoS}_2\text{--MgCO}_3\text{--O}_2$ проводилось в интервале температур 650–1250 К в зависимости от расхода карбоната магния и кислорода на 1 моль молибденита (рис. 4). В результате взаимодействия сульфида молибдена с MgCO_3 в присутствии кислорода наиболее вероятными продуктами реакции являются конденсированные соединения MgMoO_4 , MgSO_4 , MgO и MoO_3 .

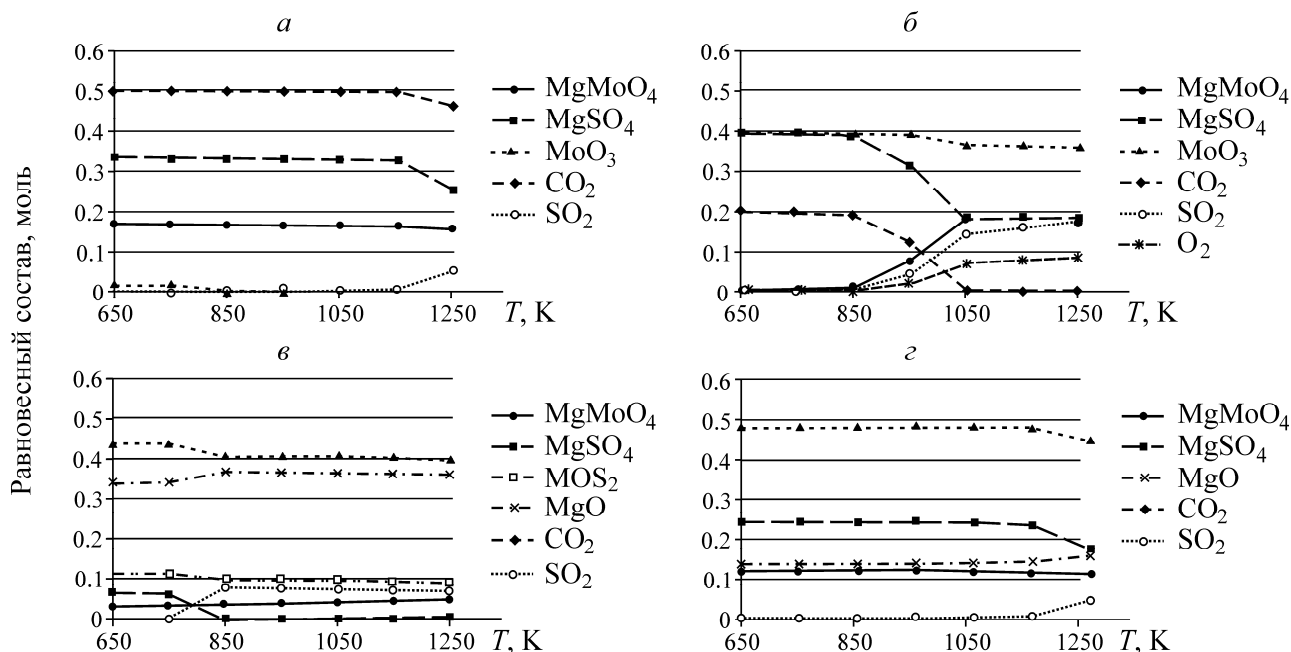
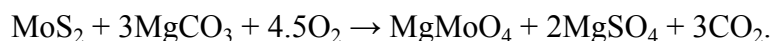


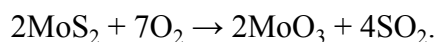
Рис. 4. Изменения фазового состава в системе $\text{MoS}_2\text{--MgCO}_3\text{--O}_2$: а — $\text{MoS}_2\text{--}3\text{MgCO}_3\text{--}4.5\text{O}_2$; б — $\text{MoS}_2\text{--}2\text{MgCO}_3\text{--}4.5\text{O}_2$; в — $\text{MoS}_2\text{--}3\text{MgCO}_3\text{--O}_2$; г — $\text{MoS}_2\text{--}4\text{MgCO}_3\text{--}4.5\text{O}_2$

В соответствии с рис. 4а установлено, что для полного перевода 1 моля MoS_2 в молибдат и сульфат магния теоретически необходимо 3 моля карбоната магния и 4.5 моля кислорода. Образующиеся в процессе взаимодействий молибдат и сульфат магния устойчивы во всем диапазоне температур. При рассмотрении равновесного распределения в системе $1\text{MoS}_2\text{--}2\text{MgCO}_3\text{--}4.5\text{O}_2$ обнаружено, что остаются в небольшом количестве оксид молибдена (VI) и сернистый ангидрид, что приведет на практике к выделению токсичного газа (рис. 4б). При недостаточном количестве кислорода в равновесной системе во всем диапазоне температур наблюдается неразложившийся молибденит, а сернистый ангидрид не окисляется до оксида серы (VI) и, соответственно, не может связываться с оксидом магния до сульфата магния (рис. 4в). При избытке карбоната магния в равновесной системе наряду с сульфатом магния отмечается оксид магния (рис. 4г).

Химия термохимического разложения молибденита с карбонатом магния в атмосфере кислорода воздуха довольно сложна. Взаимодействие между сульфидом молибдена и карбонатом магния в присутствии кислорода описывается следующей суммарной реакцией:



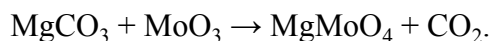
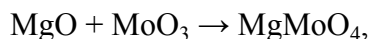
Можно предположить, что процесс обжига молибденита с карбонатом магния в атмосфере кислорода воздуха будет происходить следующим образом (таблица). Вначале протекает реакция окисления молибденита:



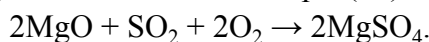
Параллельно происходит разложение магнезита



Образовавшийся оксид магния или недоразложившийся магнезит вступают в реакцию с оксидом молибдена (VI) с образованием главного компонента системы — молибдата магния:



Оксид магния взаимодействует также с оксидом серы (VI) с образованием сульфата магния:



Результаты расчета значений свободной энергии Гиббса для реакций взаимодействия молибденита с карбонатом магния в окислительной среде в зависимости от температуры

Предполагаемые реакции	ΔG_{298}^0 , кДж/моль					
	573 К	673 К	773 К	873 К	973 К	1073 К
$\text{MoS}_2 + 3\text{MgCO}_3 + 4.5\text{O}_2 \rightarrow \text{MgMoO}_4 + 2\text{MgSO}_4 + 3\text{CO}_2$	-1403.6	-1379.8	-1355.9	-1332.1	-1308.2	-1259.8
$\text{MoS}_2 + 3.5\text{O}_2 \rightarrow \text{MoO}_3 + 2\text{SO}_2$	-884.9	-864.8	-844.8	-824.8	-804.9	-785.1
$\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$	1.13	-16.01	-32.9	-49.7	-66.1	-82.3
$\text{MgO} + \text{MoO}_3 \rightarrow \text{MgMoO}_4$	-62.6	-64.6	-66.9	-69.4	-72.2	-75.4
$\text{MgCO}_3 + \text{MoO}_3 \rightarrow \text{MgMoO}_4 + \text{CO}_2$	-61.5	-80.6	-99.8	-119.1	-138.3	-157.6
$2\text{MgO} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MgSO}_4$	-460.9	-404.9	-349.5	-294.5	-240.1	-186.3

Таким образом, данные термодинамического моделирования термохимического разложения молибденового концентрата с карбонатом магния свидетельствуют о возможности проведения экспериментальных исследований в интервале температур 673–973 К с получением продуктов заданного состава.

Выполнена серия экспериментов по спеканию молибденитового концентрата с магнезитом в атмосфере кислорода воздуха в лабораторных условиях. По данным рентгенофазового анализа огарков, полученных при обжиге концентрата с выбранной добавкой в количестве 100–105 % от стехиометрически необходимого для связывания молибдена и серы, основными конечными продуктами взаимодействия при температуре 873 К являются молибдат и сульфат магния, а также триоксид молибдена (рис. 5). Потери серы в виде сернистого газа составили 1.4 %, а потери молибдена с отходящими газами менее 1 %. Одинаковый температурный диапазон термического разложения молибденита и магнезита обеспечили наиболее эффективное взаимодействие продуктов разложения с образованием молибдата и сульфата магния с минимальной потерей оксидов молибдена и серы в газовую фазу.

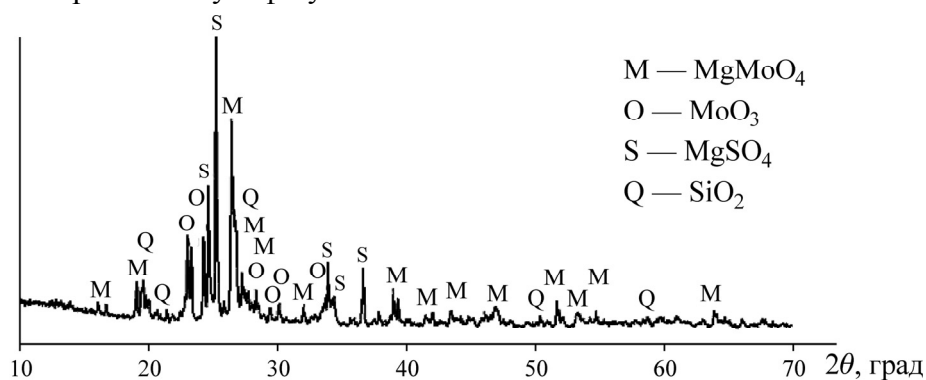


Рис. 5. Рентгенограмма огарка при 873 К

ВЫВОДЫ

Проведено термодинамическое моделирование процесса термохимического разложения молибденита с карбонатом магния в окислительной среде. Термодинамические расчеты показали возможность образования молибдата и сульфата магния, которые имеют практическое значение. Экспериментальная проверка условий моделирования подтвердила образование водо- и содорастворимых соединений молибдена при обжиге молибденитового концентрата с использованием в качестве сырьевой добавки природного магnezита.

Данный способ окислительного обжига позволяет минимизировать потери оксидов молибдена в газовую фазу, выделение токсичного сернистого ангидрида за счет их связывания в молибдат и сульфат магния и удешевить процесс термохимического разложения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеликман А. Н., Меерсон Г. А. *Металлургия редких металлов*. — М.: Metallurgy, 1973. — 608 с.
2. Liu W., Xu H., Yang X., and Shi X. Extraction of molybdenum from low-grade Ni-Mo ore in sodium hypochlorite solution under mechanical activation, *Minerals Engineering*, 2011, Vol. 24, No. 14. — P. 1580–1585.
3. Amer A. M. Hydrometallurgical recovery of molybdenum from Egyptian Qattar molybdenite concentrate, *Physicochem. Probl. Min. Proc.*, 2011, Vol. 47, No. 14. — P. 105–112.
4. Aleksandrov P. V., Medvedev A. S., Milovanov M. F., Imideev V. A., Kotova S. A., and Moskovskikh D. O. Molybdenum recovery from molybdenite concentrates by low-temperature roasting with sodium chloride, *Int. J. Min. Proc.*, 2017, Vol. 161. — P. 13–20.
5. Ватолин Н. А., Халезов Б. Д., Харин Е. И., Зеленин Е. А. Краткий обзор способов переработки молибденовых концентратов и поиск экологически чистой технологии // ГИАБ. — 2011. — № 12. — С. 170–175.
6. Пат. 2536615 РФ. Способ переработки сульфидных и смешанных молибденсодержащих концентратов / Б. Д. Халезов, Е. И. Харин, Н. А. Ватолин, Е. А. Зеленин // Оpubл. в БИ. — 2014. — № 36. — 7 с.
7. Archana S., Khurana U., Yadav S.K., and Tandon S. N. Thiophosphinic acids as selective extractants for molybdenum recovery from a low grade ore and spent catalysts, *Hydrometallurgy*, 1996, Vol. 41. — P. 99–105.
8. Olson G. J. and Clark T. R. Bioleaching of molybdenite, *Hydrometallurgy*, 2008, Vol. 93. — P. 10–15.
9. Abdollahi H., Noaparast M., Shafaei S. Z., Manafi Z., Muñoz J. A., and Tuovinen O. H. Silver-catalyzed bioleaching of copper, molybdenum and rhenium from a chalcopyrite-molybdenite concentrate, *Int. Biodeterioration & Biodegradation*, 2015, Vol. 104. — P. 194–200.
10. Lasheen T. A., El-Ahmady M. E., Hassib H. B., and Helal A. S. Molybdenum metallurgy review: hydrometallurgical routes to recovery of molybdenum from ores and mineral raw materials, *Min. Proc. Extr. Metall. Rev.* 2015, Vol. 36. — P. 145–173.
11. Владимиров Л. П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций. — М.: Metallurgy, 1970. — 528 с.
12. Белов Е. Г., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. — М.: МГТУ, 2013. — 96 с.

Поступила в редакцию 26/X 2017