

УДК 669.849.3

ПЕРЕРАБОТКА МОЛИБДЕНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛИТЕЛЬНО-ХЛОРИРУЮЩЕГО ОБЖИГА

© 2014 г. П.В. Александров, А.С. Медведев, А.А. Кадиров, В.А. Имидеев

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 28.08.2012 г., подписана в печать 03.09.2012 г.

Показана перспективность применения окислительно-хлорирующего обжига с хлоридами щелочных металлов для переработки молибденитового концентрата, обусловленная уменьшением температуры обжига до 450 °С и образованием в ходе обжига водорастворимых соединений молибдена. Установлено, что при этом ~60÷75 % молибдена остается в огарке, а остальное его количество хлорируется и возгоняется в составе хлоридов и оксихлоридов и практически полностью улавливается в осадительной камере и абсорберах. Описан химизм протекающих при окислительно-хлорирующем обжиге процессов, позволяющий объяснить снижение температуры окисления молибденита с 550–600 до 450 °С. Определены оптимальные режимы процесса выщелачивания огарка водой и растворами щелочи, на основе чего для переработки молибденитовых концентратов предложена принципиальная технологическая схема, включающая окислительно-хлорирующий обжиг с хлоридом натрия, двухстадийное (водное и щелочное) выщелачивание, а также растворение сконденсированных оксидов и оксихлоридов молибдена. Данная схема позволяет перерабатывать кондиционные молибденитовые концентраты с извлечением молибдена в растворы не менее 98 %.

Ключевые слова: молибденитовый концентрат, переработка, окислительно-хлорирующий обжиг, хлорид натрия, огарок, выщелачивание.

Caused by roasting temperature decrease down to 450 °C and formation of water-soluble molybdenum compounds during roasting, the perspectiveness of application of oxidation-chloridizing roasting with alkali metal chlorides for molybdenite concentrate processing is shown. It is established that ~60÷75 % molybdenum remains in the roasted product and another amount is chlorinated and sublimated as a part of chlorides and oxychlorides and entrapped practically in full in the settling chamber and absorbers. The chemistry of the processes proceeding during oxidation-chloridizing roasting is described; it allows us to explain the molybdenite oxidation temperature decrease from 550–600 °C to 450 °C. Optimum process conditions of roasted products by water and alkali solutions have been determined, on the basis of what a basic process flow diagram including oxidation-chloridizing roasting with sodium chloride, two-stage (water and alkaline) leaching as well as dissolution of condensed molybdenum oxides and oxychlorides concentrates is proposed for molybdenite concentrate processing. The given flow sheet allows processing conditioned molybdenite concentrates with molybdenum recovery into solutions no less than 98 %.

Key words: molybdenite concentrate, processing, oxidation-chloridizing roasting, sodium chloride, roasted product, leaching.

В настоящее время молибденитовые концентраты перерабатывают в основном по технологии, включающей окислительный обжиг при температурах 580–620 °С с получением огарка, который (в зависимости от качества концентрата) либо сразу направляют на выплавку ферромолибдена, либо подвергают гидрометаллургической переработке [1]. Недостатком данной схемы являются выделение диоксида серы в атмосферу и большой пылеунос (осо-

бенно если обжиг проводят в высокопроизводительных печах кипящего слоя). Замена окислительного обжига на окислительно-хлорирующий (с применением в качестве хлорирующего агента хлоридов щелочных металлов) позволила бы не только существенно сократить выделение диоксида серы в атмосферу, но и снизить температуру обжига до 450 °С [2].

В качестве исходного сырья использовали молибденитовый концентрат с содержанием основных

Александров П.В. – канд. техн. наук, ст. препод. кафедры цветных металлов и золота НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). E-mail: alexandrovpv@mail.ru.

Медведев А.С. – докт. техн. наук, профессор той же кафедры. Тел.: (495) 638-46-90. E-mail: medvedev@splav.dol.ru.

Кадиров А.А. – магистрант той же кафедры. E-mail: abdurashid_kadirov@mail.ru.

Имидеев В.А. – аспирант той же кафедры. E-mail: vimideev@gmail.com.

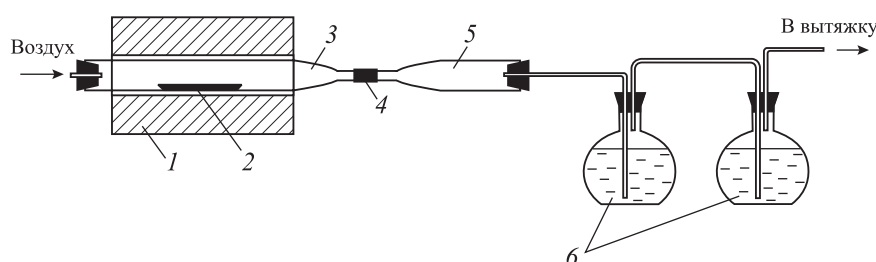


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для окислительно-хлорирующего обжига

1 – поворотная трубчатая печь, 2 – лодочка, 3 – реактор для обжига, 4 – соединительное устройство, 5 – осадительная камера (конденсатор), 6 – абсорберы

Таблица 1

Распределение молибдена по продуктам обжига

Продукт	Извлечение молибдена в продукт, %		
	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3
Огарок	63,2	70,2	75,1
Конденсат из пылевой камеры	33,3	26,4	21,3
Раствор из первого абсорбера	1,9	1,6	1,7
Раствор из второго абсорбера	0,8	0,8	0,7
Итого	99,2	99,0	98,8

элементов, %: Mo — 52,6; Fe — 2,3; Cu — 1,4. Концентрат смешивали с хлоридом натрия в массовом соотношении 1,0 : 1,5 и обжигали в муфельной печи в течение 1,5 ч при $t = 450$ °С. Полученный огарок подвергали гидрометаллургической переработке с целью перевода молибдена в раствор. Газообразные молибденсодержащие продукты конденсировали и растворяли в щелочном растворе.

Схема экспериментальной установки, состоящей из реактора, помещенного в поворотную трубчатую печь, лодочки, конденсатора (осадительной камеры) и абсорберов, представлена на рис. 1. В процессе обжига молибден частично хлорируется и в составе газообразных хлоридов и оксихлоридов улавливается в конденсаторе и абсорберах. Таким образом, образуются три молибденсодержащих продукта: огарок, сконденсированные хлориды и оксихлориды из осадительной камеры, растворы из абсорберов.

Содержание молибдена в огарке определяли спектральным эмиссионным методом после перевода проб в раствор. Количество молибдена в остальных продуктах оценивали фотоколориметрическим методом, при этом сконденсированные хлориды и оксихлориды предварительно растворяли в щелочи.

В табл. 1 представлены данные о распределении молибдена по продуктам обжига. Извлечение молибдена в огарок при проведении трех параллельных опытов по неустановленным пока причинам, связанным, по всей видимости, с механизмом обжига, было различным. Как видно из приведенных данных, $\sim 60\div 75$ % Mo остается в огарке, остальное его количество хлорируется и возгоняется в составе хлоридов и оксихлоридов и практически полностью улавливается в осадительной камере и абсорберах. Ранее [2] рентгенофазовым анализом установлено, что молибден в огарке присутствует в составе триоксида молибдена, молибдата железа и полимолибдата натрия. Содержание в огарке дисульфида молибдена незначительно.

Следует отметить, что в присутствии хлорида натрия температуры обжига 450 °С достаточно для того, чтобы в огарке после 1,5-часового обжига, как было установлено ранее [2], практически не осталось молибдена в сульфидной форме. В то же время обычный окислительный обжиг молибденитового концентрата начинает протекать с заметной скоростью только при $t = 550$ °С [3]. При $t = 450$ °С в течение 1,5 ч окисляется лишь 2,3 % молибденита (табл. 2). Предположение о том, что такой эффект можно объяснить разубоживанием молибденита инертным к кислороду хлоридом натрия, тем самым обеспечив хороший контакт частичек молибденита с кислородом (по аналогии с эффектом, отмеченным в работе [4]), не подтвердилось опытами по обжигу концентрата, разубоженного кварцевым песком.

Твердый продукт обжига выщелачивали раствором NaOH при условиях, обеспечивающих полное извлечение окисленных соединений молибдена в раствор: $[\text{NaOH}] = 50$ г/л, $\tau = 3$ ч, $t = 85$ °С, $T : Ж = 1 : 8$. О степени окисления молибденита судили по извлечению молибдена в раствор. Как также анализировали на молибден.

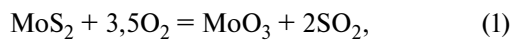
Снижение температуры окисления молибденита с 550—600 до 450 °С можно объяснить только наличием хлорида натрия.

Таблица 2

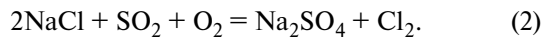
Поведение молибдена при обжиге молибденосодержащих шихт ($t = 450\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 1,5\text{ ч}$)

Состав шихты	Масса огарка, г	Окисленный Мо в огарке, % от исходного	Сульфидный Мо в огарке, % от исходного	Мо в газовой фазе, % от исходного
4 г $\text{MoS}_2(\text{к-т}) + 6\text{ г NaCl}$	8,65	62,3	0,2	37,5
10 г $\text{MoS}_2(\text{к-т})$	9,88	2,3	97,7	0
4 г $\text{MoS}_2(\text{к-т}) + 6\text{ г SiO}_2$	9,86	2,5	97,5	0

Поскольку в продукте обжига на начальном этапе образуется триоксид молибдена:

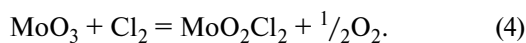
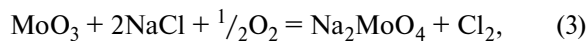


то содержащийся в шихте хлорид натрия в присутствии кислорода связывает выделяющийся диоксид серы в сульфат натрия:



При этом равновесие реакции (1) смещается вправо, что объясняет возможность окисления молибденита с высокой скоростью при $t = 450\text{ }^\circ\text{C}$.

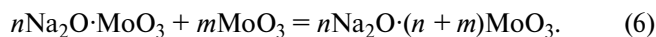
Образующийся по реакции (1) триоксид молибдена также отводится из системы $\text{MoS}_2\text{—MoO}_3$, вступая во взаимодействие с хлоридом натрия с получением молибдата натрия и диоксидхлорида молибдена:



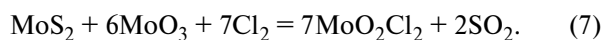
Суммарная реакция:



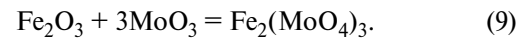
Присутствие в огарке полимолибдата натрия ($\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$), обнаруженное рентгеновским методом, объясняется взаимодействием молибдата натрия с триоксидом молибдена по реакции



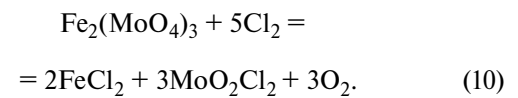
Образование диоксидхлорида молибдена возможно также в результате хлорирования смеси дисульфида молибдена с его триоксидом [5]:



Часть триоксида молибдена может взаимодействовать с оксидами примесных металлов с получением молибдатов:



Молибдаты металлов, в свою очередь, хлорируются с образованием хлоридов и оксихлоридов, например, по реакции



Отдельный интерес представляет вопрос гидрометаллургической переработки образующегося

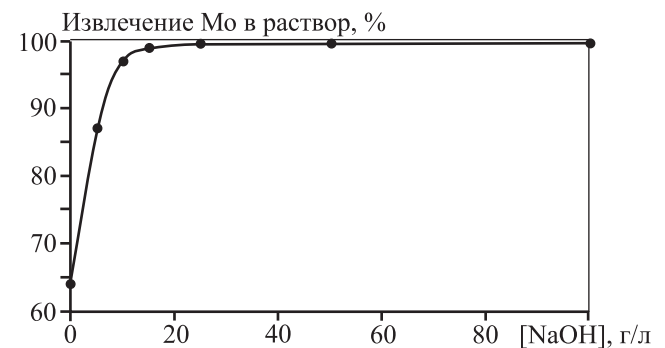


Рис. 2. Зависимость извлечения молибдена из огарка в раствор от концентрации раствора щелочи $t = 85\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 3\text{ ч}$, $T : Ж = 1 : 8$

Таблица 3

Результаты экспериментов

по выщелачиванию огарка различными реагентами

Выщелачивание	Извлечение Мо в огарок при обжиге, %	Выход кека, %	Содержание Мо в кеке, %	Извлечение Мо в раствор, %
водой	76,7	10,3	52,8	63,77
аммиаком	76,7	5,2	14,3	95,07
щелочью	76,7	3,7	1,3	99,68

Примечание. Условия выщелачивания: $\tau = 3\text{ ч}$, $t = 85\text{ }^\circ\text{C}$, $T : Ж = 1 : 8$, концентрация $[\text{NaOH}] = 100\text{ г/л}$, $C(\text{NH}_3) = 12,5\text{ \%}$.

в ходе обжига огарка, в котором, как было отмечено выше, молибден преимущественно находится в составе триоксида молибдена, молибдатов натрия и железа. В табл. 3 представлены данные по выщелачиванию огарка водой и растворами аммиака и щелочи. Из них следует, что практически весь молибден можно извлечь из огарка выщелачиванием щелочью, однако с практической точки зрения (с целью экономии дорогого реагента) интересен тот факт, что ~60 % Мо выщелачивается из огарка водой.

Изучено влияние различных технологических параметров (концентрации раствора щелочи, температуры, продолжительности) на выщелачивание огарка щелочью. На рис. 2 показана зависимость извлечения молибдена в раствор от концентрации щелочи: при 15 г/л оно составило 98,8 %, а при 25 г/л — 99,7 %. Оптимальной можно рекомендовать концентрацию NaOH в интервале 20—25 г/л.

На рис. 3 представлена зависимость извлечения

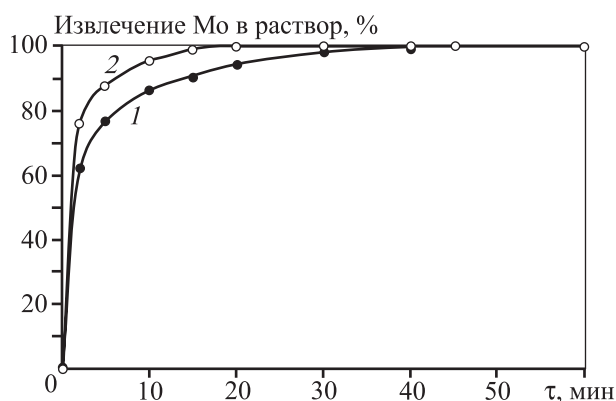


Рис. 3. Зависимость извлечения молибдена из огарков в раствор от продолжительности выщелачивания $t = 25$ (1) и 85 (2) °C, $[NaOH] = 50$ г/л, Т : Ж = 1 : 8

молибдена в раствор от продолжительности выщелачивания при комнатной и повышенной (85 °C) температурах. В целом следует отметить, что 30—40 мин достаточно, чтобы выщелочить практически

Таблица 4

Материальный баланс по молибдену принципиальной технологической схемы переработки молибденитовых концентратов с использованием окислительно-хлорирующего обжига

Продукт	Масса, г Объем, мл	Содержание молибдена в продукте		
		%, г/л	г	% от исходного
Исходная шихта	100,0	21,04	21,04	100,00
Фильтрат выщелачивания:				
водного	392	21,99	8,63	41,03
щелочного	121	49,2	5,95	28,27
Раствор (после растворения сконденсированных хлоридов в щелочи)	304	19,83	6,03	28,65
Итого в растворе	—	—	20,61	97,95
Кек щелочного выщелачивания (отвальный кек)	4,56	5,3	0,24	1,15
Итого	—	—	20,85	99,10
Невязка	—	—	0,19	0,90

Примечание. Для растворов объем приведен в мл, а концентрация выражена в г/л.

Таблица 5

Распределение молибдена по твердым продуктам предлагаемой технологической схемы

Продукт	Масса продукта, г	Содержание Мо в продукте			
		%	г	% от исходного	% от огарка
Исходная шихта	100,00	21,04	21,04	100,00	—
Огарок	88,00	17,02	14,96	71,10	100,00
Кек водного выщелачивания	12,20	50,30	6,14	29,17	41,02
Кек щелочного выщелачивания (отвальный кек)	4,56	5,30	0,24	1,15	1,62

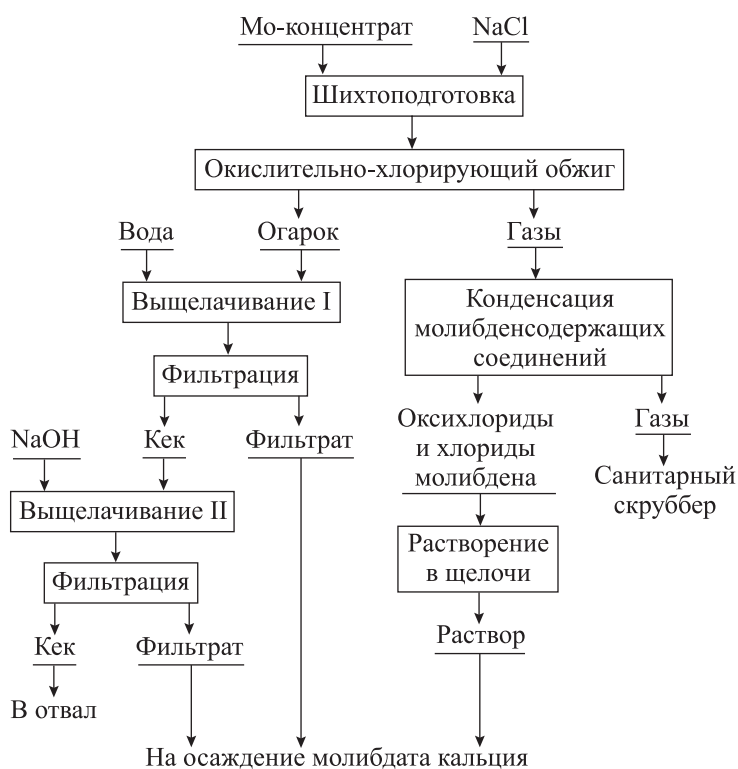


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема переработки молибденитовых концентратов с использованием окислительно-хлорирующего обжига

весь молибден (99,7 %) даже при комнатной температуре. Проведение процесса при $t = 85^\circ\text{C}$ позволяет добиться того же извлечения за 15–20 мин.

На основе проведенных исследований наиболее перспективным способом извлечения молибдена из огарков окислительного обжига можно считать двухстадийное выщелачивание, при котором на первой стадии огарок обрабатывается водой, а на второй — раствором щелочи. При этом фильтраты можно объединять с молибденсодержащими растворами, полученными при растворении сконденсированных оксидов и оксихлоридов, и направлять на получение товарной продукции, например молибдата кальция, известными способами [3, 6].

В табл. 4 приведены данные по опробованию предлагаемой технологической схемы (рис. 4). Окислительно-хлорирующий обжиг необходимо вести при следу-

ющих условиях: $t = 450^\circ\text{C}$, $\tau = 1,5$ ч, массовое соотношение концентрата и хлорида натрия — 1,0 : 1,5. Выщелачивание на обеих стадиях осуществляли в течение 1 ч при комнатной температуре, концентрации щелочи на второй стадии 50 г/л и Т : Ж = 1 : 8, а на стадии водного выщелачивания Т : Ж = 1 : 4.

В табл. 5 показано распределение молибдена по твердым продуктам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная технологическая схема запатентована [7]. Она позволяет перерабатывать кондиционные молибденитовые концентраты с извлечением молибдена в конечные продукты не менее 98 %. Оптимальные условия обжига: $t = 450^\circ\text{C}$, $\tau = 90$ мин, избыток хлорида натрия — 150 %. Оптимальные условия выщелачивания на обеих стадиях: $t = 20\text{--}25^\circ\text{C}$, $\tau = 60$ мин, концентрация щелочи на второй стадии — 50 г/л. Исследования будут продолжены в направлении применимости этой схемы для низкосортных молибденовых концентратов и промпродуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Медведев А.С., Александров П.В. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2012. № 6. С. 15.
2. Александров П.В., Медведев А.С., Кадиров А.А. // Цв. металлы. 2012. № 12. С. 74.
3. Зеликман А.Н. Молибден. М.: Металлургия, 1970.
4. Стрижко В.С., Амарян С.А., Лебедев В.А., Амарян М.Р. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1997. № 6. С. 29.
5. Зеликман А.Н., Тараканов Б.М., Никифорова Т.В., Евдокимов В.И. // Там же. 1968. № 2. С. 71.
6. Лебедев К.Б. Производство молибдата кальция. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1962.
7. Пат. 2493280 (РФ). Способ переработки молибденитовых концентратов / А.С. Медведев, П.В. Александров, А.А. Кадиров. 2012.