

УДК 669.28+669.277

Н.А. Ватолин, Б.Д. Халезов, Е.И. Харин, Е.А. Зеленин
КРАТКИЙ ОБЗОР СПОСОБОВ ПЕРЕРАБОТКИ
МОЛИБДЕНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ И ПОИСК
ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ ТЕХНОЛОГИИ*

В Имет УрО РАН выполнены поисковые исследования окислительного обжига сульфидного молибденового концентрата нового Южно – Шамейского месторождения с кальцийсодержащими добавками. В результате сернистый газ преобразуется в сульфат кальция и в газовую фазу не выделяется. В огарке полностью остаются молибден и рений в виде молибдата и перрената кальция. Изучены принципы селективного выщелачивания молибдена и рения из огарка. Опробованы процессы извлечения их из растворов.

Ключевые слова: окисление, выщелачивание, молибден, рений.

Молибденовые руды, нашедшие промышленное применение, представлены молибденитом. Попутно молибден может быть выделен из полиметаллических руд, к которым относятся медно-молибденовые, фольфрам-молибденовые, свинцово-молибденовые, ванадиево-молибденовые. Эти руды после соответствующих стадий обогащения являются молибденовыми концентратами. Обогащение молибденовых руд проводят в основном методом коллективной или селективной флотации. В наибольших количествах существуют окисленные молибденовые руды, которые имеют плохую обогащаемость методами флотации, и, наконец, всевозможные отходы, хвосты, кеки от переработки руд и концентратов, которые занимают значительную долю в металлургии молибдена [1].

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 подшишкой извести или железной окалины с получением молибдата кальция или молибдата железа для последующего получения 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 (применяется к окисленным молибденовым рудам, например, содержащим вульфениты); хлоридвозгонка совместно с хлоридом натрия или прямое хлорирование, (применяется к полиметаллическим рудам, содержащим молибден); гидрometаллургические способы: авто-

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 09-03-13516).

клавный, с использованием азотной кислоты при повышенном давлении и температуре, или использование кислорода, а также с применением гипохлоритов щелочных металлов при обычных температурах и давлении.

Первой и важнейшей стадией в процессе переработки молибденового концентрата является обжиг. Молибденовый концентрат, поступающий на переработку, содержит 75-95% сульфида молибдена и рения, а также сульфиды сопутствующих металлов меди, железа, цинка, свинца и нерудные примеси: оксиды кремния, алюминия, карбонаты кальция, магния. В молибденовом концентрате молибдена 45-55%, серы 30-35%. Обжиг необходим для удаления всей серы. Сульфатная и сульфидная сера, присутствующая в обожженном концентрате также недопустима, так как легко растворяется и загрязняет растворы, получаемые при дальнейшем гидрометаллургической обработке огарков. При создании окислительной атмосферы в печи необходимо выжечь из концентрата весь свободный углерод, масла и флотореагенты. Из флотореагентов особенно необходимо удаление коллекторов, покрывающих сульфиды и оксиды пленкой, делающей их гидрофобными. Уменьшение смачиваемости концентрата приводит к снижению извлечения молибдена в раствор при гидрометаллургической переработке [2, 3].

В большинстве молибденовых концентратов содержится рений. В промышленности сырьевыми источниками рения (на 80 %) являются молибденовые и медные сульфидные концентраты. Остальное его количество получают рециклингом Re-Pt-катализаторов. При обогащении медно-молибденовых руд Re следует за Mo, который сам часто является попутчи-

ком Cu. При флотации до 80 % Re попадает в концентрат. Так, молибденовые концентраты, получаемые при обогащении медно-порфировых руд, содержат 0,02 - 0,17 % Re. Окислительный обжиг сульфидных молибденовых концентратов проводят при 550-650 °С.

Для обжига молибденовых концентратов традиционно используются следующие аппараты: муфельные или камерные печи с ручным перегреванием огарка; вращающиеся трубчатые печи; многоподовые печи; печи кипящего слоя.

Содержащийся в концентрате рений образует Re_2O_7 , который уносится с газовым потоком. Улавливание металла осуществляется с помощью специальных мокрых систем (скрубберы, барботеры) в сочетании с сухими аппаратами (циклоны, рукавные фильтры), которые могут улавливать 60-70 % Re. Извлекается рений различными методами. Из растворов извлекают рений в виде Re_2S_7 сульфидом натрия, сульфидом аммония, полисульфидами, в виде перрената калия $KReO_4$ раствором KCl. Селективно сорбируют Re из серноокислых растворов, с последующим элюированием водным раствором аммиака и упариванием элюатов, получая в результате перренат аммония. Предлагается совместная экстракция рения и молибдена третичными аминами из серноокислых растворов, аммиачная рекстракция Re и Mo, известковая очистка рекстракта от Mo, упаривание и получение перрената аммония.

Существующие отечественные и зарубежные технологии переработки молибденовых концентратов и продуктов заключаются в окислительном обжиге с выделением в газовую фазу сернистого газа, более половины рения в виде Re_2O_7 и частично молибдена в виде MoO_3 . Это создает

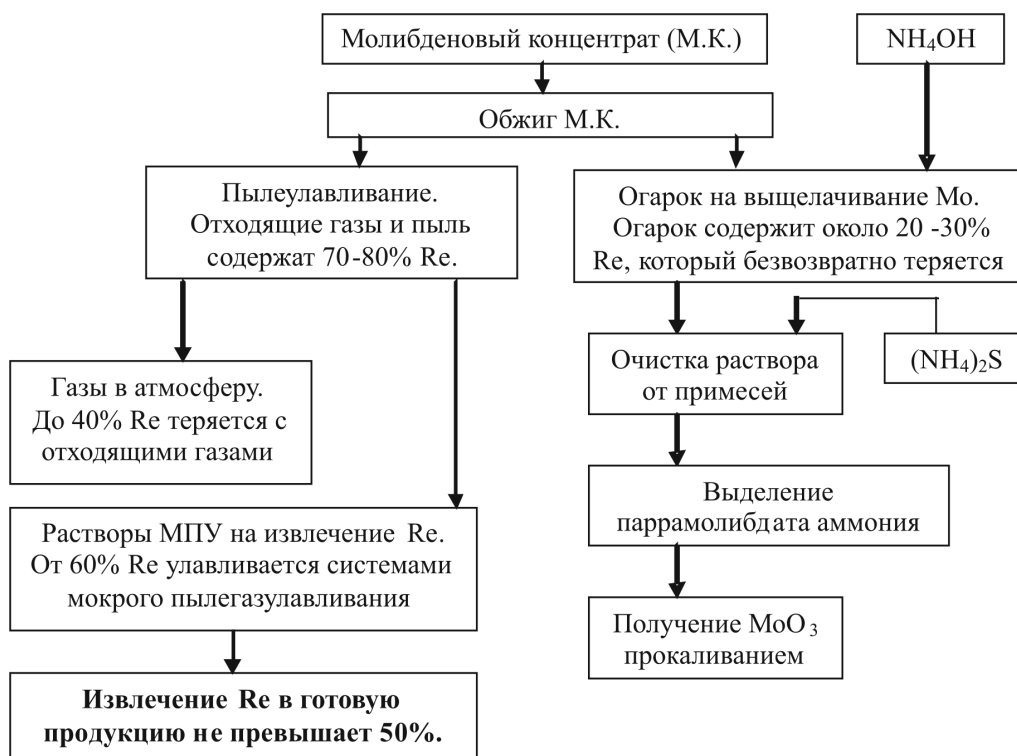


Рис. 1. Принципиальная схема переработки сульфидных молибденовых концентратов

экологические проблемы и приводит к безвозвратным потерям металлов. Кроме того последующая гидрометаллургическая переработка обожженного продукта приводит к появлению сточных вод и чрезвычайно технически усложнена при получении чистых продуктов, например, парамolibдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и перрената аммония $(\text{NH}_4\text{ReO}_4)$. Дело в том, что при выщелачивании обожженного концентрата в растворах кроме Mo и Re содержится большое количество вредных примесей, очистка от которых приводит к дополнительной безвозвратной потере Mo и Re. В результате в товарные продукты извлекается не более 30 – 40% Re и 60 – 70% Mo [4-6]. Существующая технология переработки молибдено-

вых концентратов представлена на рис. 1.

Существенные потери молибдена и рения при переработке молибденового сырья, обуславливает необходимость разработки более совершенной технологии.

Результаты исследования и их обсуждение

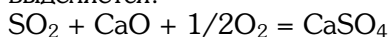
В Имет УрО РАН выполнены поисковые исследования окислительно-го обжига сульфидного молибденового концентрата нового Южно – Шамейского месторождения (таблица). Концентрат получен при обогащении руды, добытой из разведочного карьера [7].

Обжигали концентрат с кальций-содержащими добавками. В результате сернистый газ преобразуется в

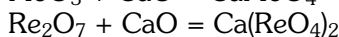
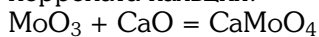
Состав концентрата, масс. %

Элемент	Mo	SiO ₂	As	Sn	P	Cu	V	Al	
Масс. %	42,6	14,3	0,0035	0,0016	0,02	2,07	0,2	0,9	
Элемент	Ca	Mg	Fe	Pb	W	Zn	S	Cr	Re
Масс. %	0,36	0,459	4,86	0,118	0,044	0,046	31,7	0,011	0,004

сульфат кальция и в газовую фазу не выделяется:



В огарке полностью остаются молибден и рений в виде молибдата и перрената кальция:



Режимы обжига: Температура 550-650°C, продолжительность обжига 60-90 минут, при избыточном содержании кальцийсодержащей добавки от стехиометрически необходимой для связывания серы, молибдена и рения. Содержание SO₂ в отходящих газах определяли газоанализатором модели «МГЛ-19.3А». Предельно допустимая концентрация SO₂ в отходящих газах 10 мг/м³. Нами установлено, что содержание SO₂ в отходящих газах составляет 0-2,5 мг/м³.

Отходящие газы пропускали через щелочной раствор для улавливания рения. Содержание рения в растворе определяли качественно калориметрическим методом, основанным на

образовании коричнево – желтого соединения рения с роданидом – ReO(CNS). Это соединение образуется при обработке раствора смесью SnCl₂ и KCNS [8]. Согласно анализу, рений в растворе не обнаружен.

Были проведены эксперименты по селективному выщелачиванию рения из обожженного молибденового концентрата. Содержание рения в растворе после выщелачивания составляет 2,8-3,1 мг/дм³.

Для извлечения рения из раствора опробованы три сорбента [9].

Пористый низкоосновный анионит **АН-31**, позволяет селективно извлекать рений из растворов, содержащих примеси молибдена, за счет так называемого ситового эффекта. Мелкопористая структура сорбента препятствует проникновению в глубь зерна крупных полимеризованных ионов молибдена (7) Mo₇O₂₄⁶⁻, Mo₆O₂₀⁴⁻, Mo₂O₅²⁺, образующихся в слабкокислых средах. Сильноосновные иониты **АВ-17**, **АМП**, практически количественно и селективно извлекают рений из сильно – щелочных сред.

По результатам экспериментов было установлено, что анионит АМП представляет наименьший интерес, в связи с тем, что его емкость составляет 150 г рения на 1000 г анионита, в отличие от других анионитов АВ-17 и АМП, емкость которых составляет 2500 г рения на 1000 г анионита.

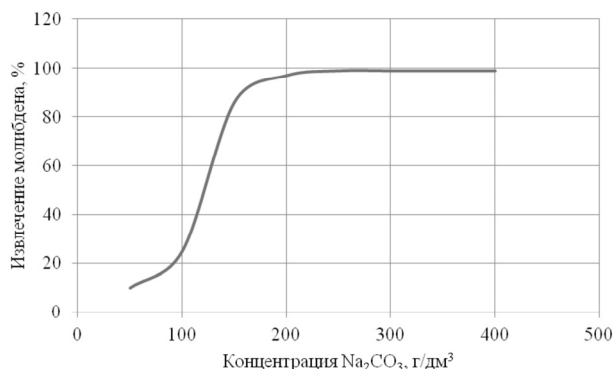


Рис. 2. Зависимость извлечения молибдена от концентрации соды

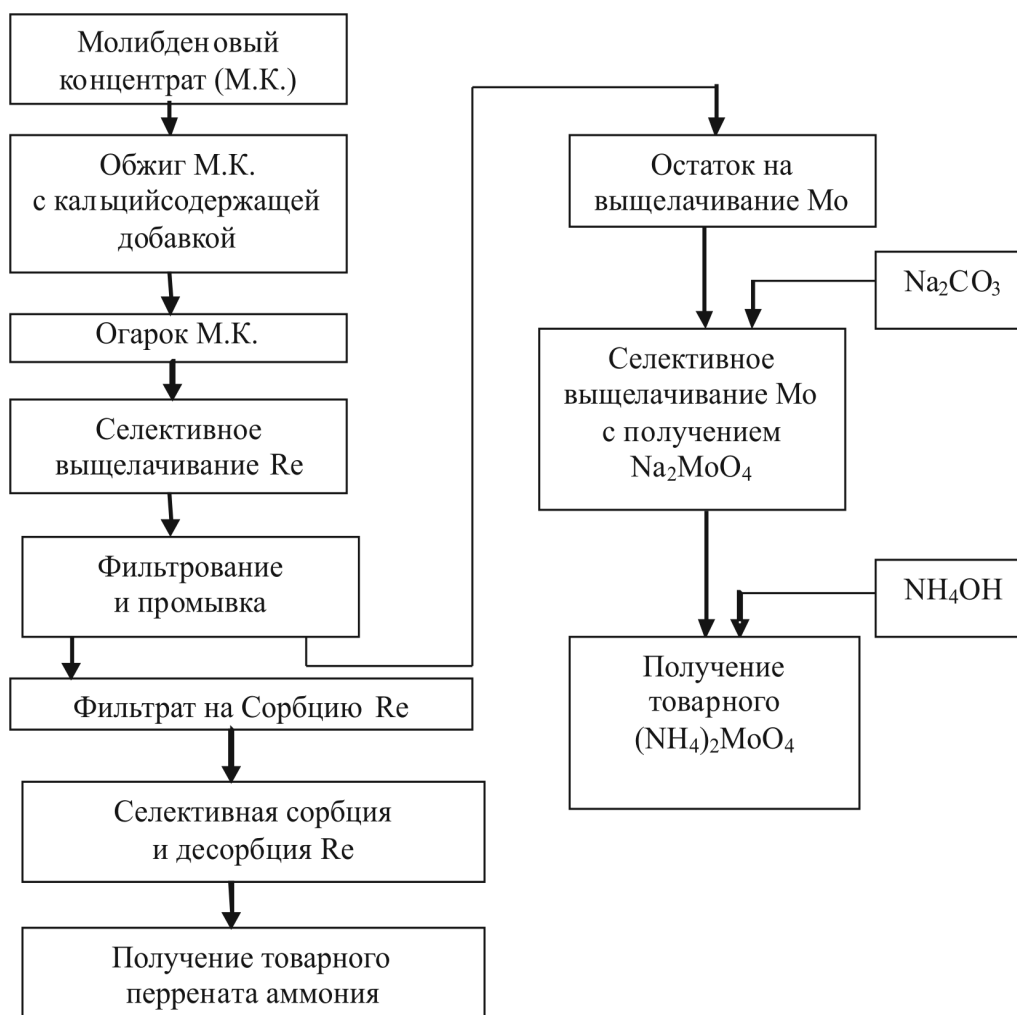


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема переработки молибденовых концентратов

Кеки после выщелачивания рения обрабатывали водным раствором соды концентрацией 50-400 г/дм³ в течение 30-90 мин (рис. 2).

При концентрации водного раствора соды 150-200 г/дм³, извлечение молибдена в раствор составляет 97-99 % [10].

Разрабатываемая технология переработки молибденовых концентратов, представлена на рис. 3.

Заключение

1. Существующие отечественные и зарубежные технологии переработки молибденовых концентратов и промпродуктов не позволяют полностью извлекать рений и экологически не эффективны. В товарные продукты извлекается не более 40 – 50 % Re и 80 – 90 % Mo.

2. В лабораторных масштабах установлены условия окислительного

обжига молибденового концентрата с добавкой СаО без выделения в газовую фазу сернистого газа и потери летучих соединений молибдена и рения.

3. Из полученного огарка разработаны способы селективного выщелачивания рения и молибдена. Вначале селективно выщелачивается рений и затем 99 %. Селективное выщелачивание этих металлов является предпосылкой для получения высококачественных молибденовых и рениевых продуктов.

4. Найдено принципиально новое направление для разработки экологически чистой технологии получения молибдена и рения из молибденосодержащих концентратов и промпродуктов.

Результаты исследований предполагается использовать при разработке нового Южно – Шамейского месторождения и модернизации действующих производств. Потребность в выщелачивают молибден раствором карбоната щелочного металла концентрацией 150-250 г/дм³. При этом в качестве карбоната щелочного металла используется карбонат натрия или карбонат калия. Степень извлечения молибдена составляет молибдене и рении, применяемых для легирования титановых сплавов, увеличивается в связи с созданием на Урале «Титановой долины». Молибден и рений в настоящее время закупаются за рубежом, т.к. отечественная промышленность эту продукцию не производит.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коровин С.С., Букин В.И., Федоров П.И. и др. Редкие и рассеянные элементы // М.: МИСиС, 2003. Т. 3. 404 с.

2. Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. Металлургия редких металлов // М.: Metallurgia, 1973. 608 с.

3. Кременецкий А.П., Шадерман Ф.И. Два пути к богатству // Металлы Евразии. 2000. № 3. 130 с.

4. Палант А.А., Трошкина Д., Чекмарев А.М. Металлургия рения // М.: Наука, 2007. 298 с.

5. Зеликман А.Н. Молибден // М.: Metallurgia, 1970. 440 с.

6. Лебедев К.Б. Рений // М.: Metallurgizdat, 1963. 207 с.

7. Левин В.Я., Антонова Л.Г., Самсонов А.В. и др. Геология и особенности ру-

догенеза Южно – Шамейского месторождения молибдена на среднем урале // Геология рудных месторождений. 1995. Т.37. № 6. С. 530-539.

8. Гиллербранд В.Ф. Практическое руководство по неорганическому анализу // М.: Госхимиздат, 1960. 345 с.

9. Ватолин Н.А., Халезов Б.Д., Харин Е.И., Зеленин Е.А. Состояние и перспективы извлечения рения из молибденовых концентратов и промпродуктов // Фундаментальные и прикладные проблемы науки. Т. 2. Труды I Международного симпозиума. М.: РАН, 2010. С. 132-140.

10. Ватолин Н.А., Халезов Б.Д., Лобанов В.Г., Зеленин Е.А. Патент РФ №2393253, Бюл. №18, 27.06.2010.

ИИЭ

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Ватолин Николай Анатольевич – академик, доктор технических наук, советник РАН, Vatolin@imet.mplik.ru,

Халезов Борис Дмитриевич – доктор технических наук, старший научный сотрудник, bd-chalezov@yandex.ru ,

Харин Евгений Иванович – аспирант, Harin-ei@mail.ru,

Зеленин Евгений Александрович – соискатель, Forahenya@mail.ru.

УРАН Институт металлургии Уральского отделения РАН.