

УДК 669.04:661.877

Г.И. Хантургаева, Е.Н. Стяжкина

ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА МОЛИБДЕНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Представлены результаты электротермической ликвационной плавки низкокачественных молибденовых концентратов с сульфатом натрия. Показано, что в условиях ликвационной плавки практически весь молибден и вольфрам избирательно концентрируются в солевой фазе, что позволяет с достаточной эффективностью осуществить переработку низкосортных молибденовых концентратов.

Ключевые слова: электротермическая плавка, ликвация, молибденовый концентрат, сульфат натрия, трисульфид молибдена, вольфрамовая кислота.

В забалансовых рудах Сибири и отвалах предприятий молибденовой промышленности Забайкальского края (ОАО «Молибден», ОАО «Жирекенский ГОК») накоплены большие объемы окисленных, смешанных, некондиционных руд. Вовлечение в переработку данного вида сырья будет, несомненно, способствовать рациональному использованию минеральных ресурсов, увеличению выпуска необходимых стране металлов и улучшению экологической обстановки.

В данной работе в качестве объектов исследования служили низкокачественные молибденовые концентраты (НМК), полученные в результате основной и контрольной флотации труднообогатимых молибденовых руд Южного фланга Мало-Ойногорского месторождения (по стандартной технологии). Химический состав концентрата следующий, %: 11,8 Мо; 0,12 % WO₃; 42,9 SiO₂; 5,8 Fe; 14,6 S; 3,6 CaO; 5,2 MgO; 6,9 Al₂O₃; 3,1 K₂O; 1,6 Na₂O; 4,2 прочее. Руды характеризуются трудной обогатимостью, которая обусловлена прожилково-вкрапленным и тонковкрапленным распределением молибденита и сопутствующих ему сульфидных минералов, а также тесным взаимопрорастанием молибденита и других сульфидов с породообразующими минералами, наличием вольфрама и органического углерода. Испытания на обогатимость этих руд, показали весьма низкую эффективность их флотационного обогащения, особенно на стадиях доводки: без особых трудностей получают НМК с содержанием 5-10 % Мо при извлечении 90-95 %, но при дальнейшей их доводке значительная часть молибдена теряется с отвальными хвостами [1].

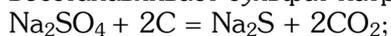
Сократить технологический процесс выделения металлов из НМК и продуктов, уменьшить объемы перерабатываемых материалов и повысить извлечение компонентов сырья возможно, используя комбинированную технологическую схему, сочетающую первичную флотацию руды, с получением НМК с высоким извлечением молибдена и последующее термохимическое обогащение с ликвацией расплавов. В процессе ликвации расплавов избирательно концентрируются в образующихся несмешивающихся жидких фазах полезные рудные и лимитируемые компоненты сырья. При этом компоненты сырья контрастно

распределяются по слоям расплава, образуя плавные химические концентраты легко отделяемые друг от друга в жидком и твердом состояниях [2, 3].

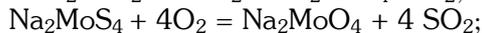
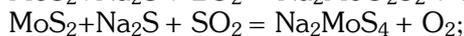
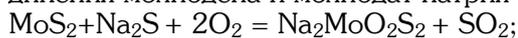
Присутствие сульфидов в исходном концентрате способствует в силу изоморфизма, образующихся в результате плавки сульфата, молибдата и вольфрамата натрия, более полному извлечению серы, молибдена и вольфрама в солевую фазу. Такое совместное выделение солей, образующих твердый раствор, позволяет в условиях ликвационной плавки концентрировать в солевой фазе практически весь молибден и вольфрам при любом их содержании в сырье, что дает возможность осуществить с достаточной эффективностью переработку низкосортных концентратов, промпродуктов и отходов [4,5].

НМК сплавляли с сульфатом натрия в силитовой печи марки КО-14 в найденных по методу математического планирования экспериментов [6] оптимальных условиях: соотношение концентрат : сульфат натрия : восстановитель = 1 : 0,8-1,0 : 0,025-0,03; температура 1473-1523 К, продолжительность 60-90 мин.

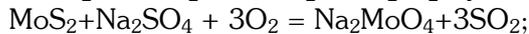
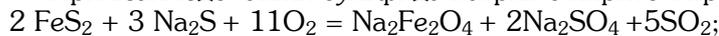
В качестве восстановителя использовали активированный уголь, который восстанавливает сульфат натрия до его сульфида.



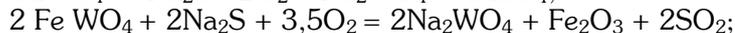
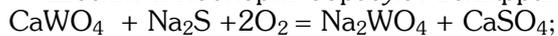
Молибденит, взаимодействуя с сульфидом натрия образует окси- и тиосоединения молибдена и молибдат натрия по реакциям:



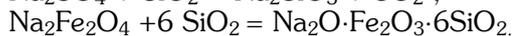
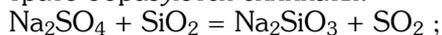
При взаимодействии сульфида натрия с пиритом протекают реакции:



Шеелит и гюбнерит образуют вольфраматы натрия:



Кроме того, при взаимодействии с кремнеземом, содержащемся в концентрате образуются силикаты:



Силикаты, полимеризуясь, выталкивают солевой расплав в отдельный слой. При понижении температуры расплава до 1073-1123 К силикатный шлак застывает, а солевая фаза находится в жидком состоянии и ее можно легко отделить от шлака сливом.

Результаты плавки молибденового концентрата приведены в таблице.

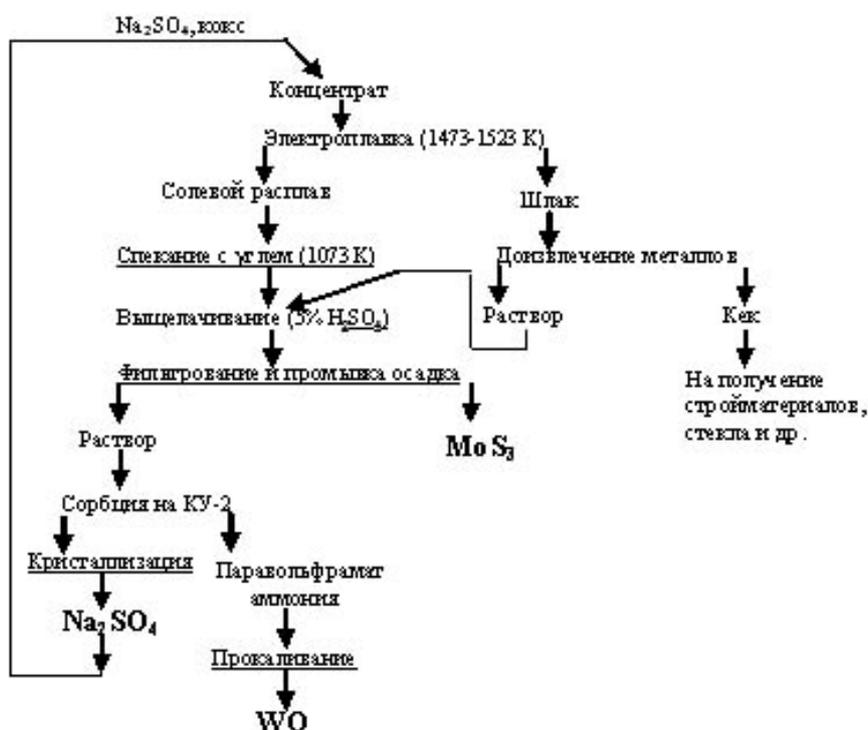
Из таблицы видно, что при сплавлении НМК с сульфатом натрия расплав расслаивается на два несмешивающихся слоя – силикатный шлак и солевой расплав, в котором, благодаря изоморфному замещению $\text{M}^{6-} \rightarrow \text{S}^{6-}$, $\text{W}^{6-} \rightarrow \text{S}^{6-}$ концентрируются молибден и вольфрам.

Для разделения сульфат-, молибдат- и вольфрамат-ионов предложено выделение молибдена в виде его трисульфида (MoS_3) по методике [5], а вольфрама – в виде вольфрамовой кислоты путем пропускания раствора через катионит КУ-2 в H^+ - форме [7].

Полученный трисульфид молибдена ($\text{MoS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) имел следующий химический состав, %: 32,5 Мо, 45,6 S, 0,049 SiO_2 , 0,047 Na, 18,66 H_2O .

Результаты электротермической плавки молибденового концентрата

№ опыта	Состав шихты, г			Продукты плавки	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
	Концентрат	Na ₂ SO ₄	Кокс (уголь)			Mo	WO ₃	Mo	WO ₃
1	200	150	0,3	Соль	39,81	14,28	0,151	98,01	98,62
				Шлак	59,92	0,092	0,002	0,95	1,38
				Потери	0,27	-	-	1,04	-
				Шихта	100,00	5,80	0,061	100,00	100,00
2	200	200	0,6	Соль	41,06	14,10	0,149	99,13	98,68
				Шлак	58,75	0	0	0	0
				Потери	0,19	0,13	0,001	0,87	1,32
				Шихта	100,00	5,84	0,062	100,00	100,00



Принципиальная технологическая схема переработки низкокачественных молибденовых концентратов, содержащих вольфрам

При прокаливании вольфрамовой кислоты был получен триоксид вольфрама, содержащий 99,9% WO₃. После извлечения молибдена и вольфрама из раствора осаждали сульфат натрия методом кристаллизации.

Принципиальная технологическая схема переработки НМК приведена на рисунке.

Как видно, из рисунка технологическая схема позволяет в процессе ликвационной плавки сразу же отделить молибден и вольфрам от силикатного шлака.

ка, что облегчает дальнейшее их выделение из сульфатной соли. В качестве побочных продуктов в данной технологии получают сульфат натрия и силикатный кек. Сульфат натрия на 80-85 % может быть возвращен в плавку, а силикатный кек, может быть использован в производстве строительных материалов и декоративных стекол. Силикатный шлак можно без доизвлечения из него металлов, снова использовать для подшихтовки более богатых концентратов, что позволит улучшить процесс расслоения расплава и повысить извлечение металлов.

Таким образом, ликвационная плавка представляет собой передел, который хотя и относится к металлургическому, выполняет задачи химического обогащения: в ходе одной операции получают почти готовые продукты. Причем ликвационная плавка в отличие от многих металлургических процессов характеризуется низкой температурой, малой зависимостью от содержания ценных компонентов в исходном сырье, высокой селективностью и легкой управляемостью. В качестве реагентов используются дешевые природные материалы такие, как пирит, сульфат натрия или сода, кремнезем. При этом в плавке утилизируется сера сульфидных минералов на получение сульфата натрия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильин Ю.Д., Петров Р.Д., Шариков В.И., Мартос А.С. Состояние технологической изученности руд Мало-Ойногорского месторождения, минералогическая физическая характеристика и особенности технологии их переработки.//Сб. Технология переработки руд цветных металлов Бурятии, Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 1988, С. 61-66.
2. Никифоров К.А., Хантургаева Г.И., Гуляшинов А.Н. Неравновесные процессы в технологии минерального сырья. Новосибирск: Наука, 2002.
3. Хантургаева Г.И. Ликвационная плавка – перспективный метод переработки низкоккачественных редкометалльных концентратов.//Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология, 2013, №1., С.29-34.
4. Хантургаева Г.И. Комбинированные технологии комплексной переработки труднообогатимых молибденовых и вольфрамовых руд//Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал), 2009, Т. 14., № 12., С. 478-494.
5. Хантургаева Г.И., Никифоров К.А., Сагалуева С.Д. Извлечение молибдена из низкоккачественных молибденовых концентратов и промпродуктов.//Комплексное использование минерального сырья, 1982, № 9., С. 49-52.
6. Малышев В.П. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента. - Алма-Ата: Наука, 1977.
7. Патент РФ №2091497. Золтоев Е.В., Яценко Н.А., Никифоров К.А. Способ переработки гюбнеритовых концентратов.//Опубл. в бюлл. 1997, №27. **ПАТЕНТ**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Хантургаева Галина Иринчиевна – кандидат химических наук, ст. научный сотрудник лаборатории химии и технологии природного сырья, e-mail: techmin@binm.bsc.buryatia.ru
Стяжкина Екатерина Николаевна – инженер лаборатории химии и технологии природного сырья, e-mail: styazhkina82@inbox.ru
Байкальский институт природопользования СО РАН.



THERMOCHEMICAL PROCESSING OF MOLYBDENUM CONCENTRATE

Hanturgaeva G.I., PhD Chemistry, Senior Researcher, e-mail: techmin@binm.bsc.buryatia.ru
Styazhkina E.N., Engineer, Laboratory of Natural Raw Material Chemistry and Technology,
 e-mail: styazhkina82@inbox.ru
 Baikal Institute of Natural Management, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences.

Results of electrothermic segregation smelting of low grade molybdenum concentrates with sodium sulfate are presented. It is shown that in the conditions of segregation smelting practically all molybdenum and tungsten selectively concentrate in a salt phase that allows with sufficient efficiency to carry out processing of low grade molybdenum concentrates.

The study focuses on low-quality molybdenum concentrates (LMC) of rough and recleaner flotation of rebellious molybdenum ore extracted in the southern wing of the Malo-Oinogorsky deposit (standard mining technology).

The tests of the ore preparability showed low flotation capacity, especially at the finishing stage.

It is possible to shorten the process of metal recovery from LMC and intermediate products, reduce the processed material amount and increase extraction using the combined technology of preliminary flotation to produce LMC with high molybdenum content and then thermochemical concentration with liquation of liquid melts.

Liquation melting is the process stage that, although metallurgical, belongs in chemical beneficiation: nearly finished products are obtained within single operation.

Key words: *electrothermic smelting, segregation smelting, molybdenum concentrate, sodium sulfate, molybdenum trisulphide, tungsten acid*

REFERENCES

1. *Ilin Yu.D., Petrov R.D., Sharikov V.I., Martos A.S.*, 1988. Study of Malo-Oinogorsky deposit ore, mineralogical and physical characteristics, and processing features, Buryatia Nonferrous Metal Ore Processing Technology: Collected Works. Ulan-Ude: BNTS SO RAN, pp. 61–66.
2. *Nikiforov K.A., Khanturgaeva G.I., Gulyashinov A.N.*, 2002. Nonequilibrium Processes in Mineral Raw Material Technology. Novosibirsk: Nauka.
3. *Khanturgaeva G.I.*, 2013. Liquation melting is the prospective method of processing of low-quality rare earth concentrates, *J. Applied Chemistry and Biotechnology*, No. 1, pp. 29–34.
4. *Khanturgaeva G.I.*, 2009. Combined comprehensive processing technologies for rebellious molybdenum and wolfram ore, *Mining Information and Analysis Bulletin*, Vol. 14, No. 12, pp. 478–494.
5. *Khanturgaeva G.I., Nikiforov K.A., Sagalueva S.D.*, 1982. Molybdenum extraction from low-quality molybdenum concentrates and intermediate processing products, *J. Comprehensive Mineral Utilization*, No. 9, pp. 49–52.
6. *Malyshev V.P.*, 1977. Mathematical Planning of Metallurgical and Chemical Experiment. Alma-Ata: Nauka.
7. *Zoltoev E.V., Yatsenko N.A., Nikiforov K.A.*, 1977. RF Patent No. 2091497.

