

С.Г. АГБАЛЯН, А.М. ОГАНЕСЯН, В.А. СИМОНЯН

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБЖИГА МОЛИБДЕНИТОВЫХ
КОНЦЕНТРАТОВ И ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ РЕНИЯ**

Изучено поведение рения при переработке молибдена и медно-молибденовых руд. Показано, что во время флотации рений в основном переходит в объемный сульфидный концентрат, а затем в молибденитовый концентрат. В процессе окислительного обжига молибденитового концентрата ($550...600^{\circ}\text{C}$) имеющийся в нем рений образует соединения Re_2O_7 , ReO_3 , ReO_2 , которые удаляются потоком газа из-за высокого давления пара. Эти оксиды поглощаются системой влажного пылеулавливателя и превращаются в растворы серной кислоты, которые являются источником извлечения рения. Источником извлечения рения также являются маточные растворы, получаемые при гидрометаллургической очистке обожженных остатков.

Показано, что степень сублимации рения зависит от условий окислительного обжига и минеральной структуры концентрата. Так, при обжиге концентрата в многоподовых печах степень сублимации рения не превышает $50...60\%$, что объясняется вторичными реакциями, приводящими к образованию трудно летучих оксидов рения. Кинетические кривые окисления молибденитового концентрата, произведенного на Зангезурском медно-молибденовом обогатительном комбинате РА, были изучены в зависимости от температуры и времени, согласно которым скорости реакции очень высоки в течение первых *10 минут*, после чего процесс замедляется и стабилизируется. Показано, что чем выше температура, тем быстрее протекают реакции.

Ключевые слова: руда, молибденитовый концентрат, окислительный обжиг, давление пара, окисление, сублимация, пылегазоулавливающая система, растворы серной кислоты.

Введение. Развитие металлургических технологий в Республике Армения создает благоприятные условия для переработки концентратов, полученных в результате обогащения полезных ископаемых, содержащих редкие металлы, в том числе в результате комплексной переработки молибденитовых концентратов.

Учитывая высокий спрос на рений в современных технологиях, особенно в военной промышленности, и тот факт, что рениевые руды не концентрированы и не имеют собственных рудников, следовательно, его извлечение из минералов и концентратов, в частности из молибденитовых концентратов, является актуальной проблемой.

Известно [1-5], что переработка ренийсодержащего сульфидного медно-молибденового сырья основана на пирометаллургических процессах (плавка, конвертирование, окислительный обжиг). Во время окислительного обжига сульфидных концентратов дисульфид рения (ReS_2) быстро окисляется с образованием Re_2O_7 , который испаряется при температуре выше 363°C . Следовательно, с технологической точки зрения, при первичной переработке сульфидных концентратов важно не только удалять соединения рения выхлопными газами, но также их максимально извлекать пылеулавливающими системами.

Основными факторами, влияющими на эти показатели, являются температура и степень извлечения пыли в пылегазоулавливающих системах. При этом конвертирование или окислительный обжиг, прежде всего, применяют с учетом максимального извлечения основных металлов (Mo, Cu) и возможности радикальных изменений их структуры, а также ограничения возможности извлечения рения. Поэтому большое значение придается пылегазоулавливающим системам, которые оказывают значительное влияние на общую степень извлечения рения из руды. Следует иметь в виду, что с выбросом ренийсодержащих газов в пылегазопоглощающую систему попадает также большое количество серосодержащих газов (SO_2 , SO_3), следовательно, экологическая чистота всего производства зависит от эффективности работы оборудования для абсорбции рения. Для решения вышеперечисленных проблем необходимо использовать влажные пылеулавливающие системы (газоулавливающие фильтры, мокрые электрофильтры), которые, в отличие от сухих устройств (циклоны, трубки Вентури, волокнистые фильтры, сухие электрические фильтры), обеспечивают высокую степень извлечения рения из газа и очистку от выхлопных газов 60...95% [6].

Исходя из вышеизложенного, целью работы является изучение процессов окислительного обжига и образования при этом оксидов рения молибденитовых концентратов, производимых на Зангезурском медно-молибденовом комбинате РА.

Постановка задачи и обоснование методики. При обогащении молибденовых и медно-молибденовых руд рений в основном сопровождает молибден [7, 8]. Во время флотации он сначала переходит в групповой сульфидный концентрат (обогащение - около 60 раз), а затем в молибденитовый концентрат (80% Re) [6]. Таким образом, молибденитовые концентраты, полученные при обогащении медно-молибденовых руд, содержат 0,02...0,17% Re. Подсчитано, что если содержание Re в молибденитовом концентрате превышает 50 г/т, то

этого достаточно для его извлечения. Содержание рения в медном концентрате, полученном из медно-молибденовых руд, очень низкое - 0,0001%, но поскольку его масса намного больше, чем у молибденитового концентрата, часть рения уходит вместе с ним. Суммарное извлечение рения при обогащении молибденовых руд (медно-молибденовых) не так велико - до 45%, что связано с большими потерями металла в хвостах флотации. Например, при обогащении молибденовых руд, содержащих 30...35 г/т рения, после флотации концентрат содержит 225 г/т рения, а 16 г/т теряется в хвостах флотации. Кроме того, во время флотации часть рения окисляется и наливается в водный раствор, поэтому в отходах концентратов обогатительных заводов, как в шахтных водах, содержится 50 мг/м³ рения [9].

Во время окислительного обжига (550...600⁰С) молибденитового концентрата дисульфид рения (ReS₂), находящийся в кристаллической решетке молибденита (MoS₂), также окисляется, в результате чего образуются Re₂O₇ оксиды (Т_{кипения} =363⁰С), которые с помощью высокого давления пара (рис. 1) удаляются потоком газа [6, 9, 10].

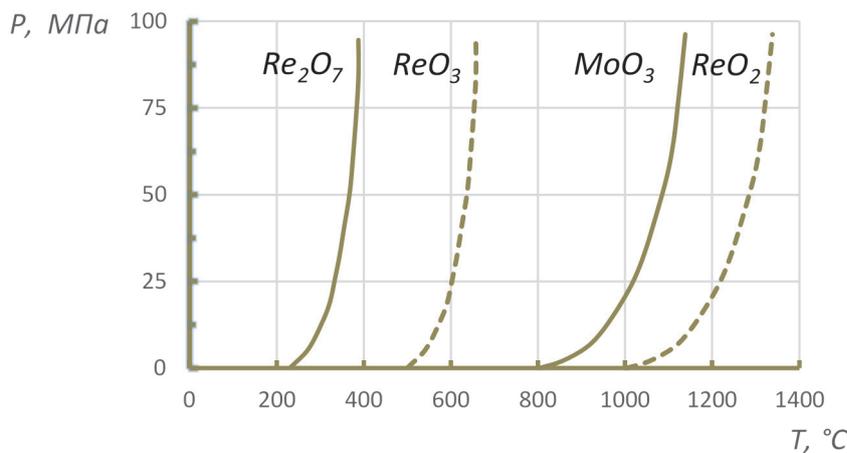
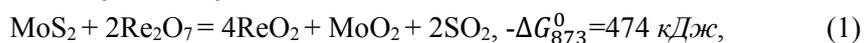
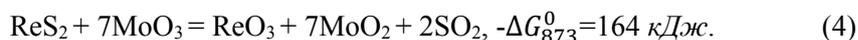
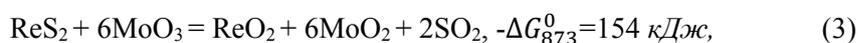
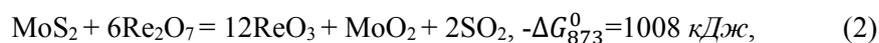


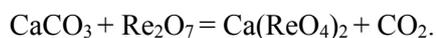
Рис. 1. Давление паров оксидов рения и молибдена в зависимости от температуры

Степень сублимации рения зависит от условий обжига и минеральной структуры концентрата. Таким образом, степень сублимации рения при обжиге концентрата в многоподовых печах не превышает 50...60%, что объясняется вторичными реакциями, которые приводят к образованию трудно испаряемых оксидов рения. Вторичные реакции, которые происходят в условиях недостаточного притока воздуха, следующие:





С точки зрения термодинамики, эти реакции считаются возможными, но наиболее вероятной из них является реакция (2). Все эти реакции нежелательны, поскольку они снижают степень сублимации рения. Твердение материала, которое происходит во время обжига в подовых и вращающихся печах, положительно влияет на вышеупомянутые реакции. Кроме того, неполная сублимация рения может быть связана с частичным взаимодействием Re_2O_7 и кальцита, а также оксидов железа и меди с образованием жаростойких перренатов:



Более полно рений сублимируется при обжиге молибденитовых концентратов в печах с кипящим слоем. Степень сублимации составляет 92...96%. Это связано с отсутствием условий для образования оксида рения низкой степени в печах при обжиге.

Низкая температура, необходимая для конденсации Re_2O_7 , затрудняет его извлечение из выхлопных газов [9]. Для эффективного извлечения рения из газовой фазы используется система пылегазоулавливателей, состоящая из циклона, сухого электрофильтра, газоочистителя для охлаждения и частичного извлечения газов, а также, что самое главное, мокрого электрофильтра, извлекающего основную часть рения. Такая система позволяет извлекать 90% рения, который в данном случае находится в кислых растворах в виде рениевой кислоты. Для увеличения концентрации рения растворы циркулируют несколько раз. Из системы мокрой абсорбции выделяются растворы, содержащие 0,2...0,8 г/л рения, 5...12 г/л молибдена, 80...150 г/л H_2SO_4 . При обжиге концентрата в случае неполной сублимации рения он остается в остатках обжига, а при растворении этих остатков - переходит в аммиак и водные растворы соды. После этого в маточном растворе остается кристаллический парамолибдат аммония или осадок молибдата кальция. Маточные растворы содержат 0,02 г/л Re и 0,2...2 г/л Mo.

Таким образом, источником получения рения при переработке молибденитового концентрата могут быть растворы серной кислоты, полученные с помощью системы влажного пылулавливателя, а также маточные растворы, полученные при гидрометаллургической переработке обожженных остатков

[9, 11, 12].

Результаты исследования. Процесс окислительного обжига молибденовых концентратов Зангезурского медно-молибденового комбината был исследован в температурном интервале $560 \dots 620^{\circ}\text{C}$, в ходе которого происходит ряд реакций, которые разделены на четыре группы [6]:

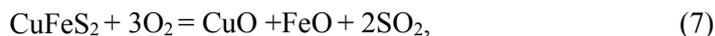
1. Кислородное окисление молибденита до триоксида молибдена:



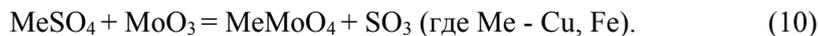
2. Взаимодействие молибденита с триоксидом с образованием низких оксидов молибдена:



3. Окисление сопутствующих сульфидных минералов с образованием оксидов и сульфатов:



4. Взаимодействие триоксида молибдена с оксидами других металлов с образованием молибдатов:



На рис. 2 приведены кинетические кривые окисления молибденита в зависимости от температуры и времени [6]. Как видно из кривых, скорости реакции очень высоки в течение первых 10 минут, после чего процесс замедляется и стабилизируется. При этом чем выше температура, тем быстрее протекают реакции.

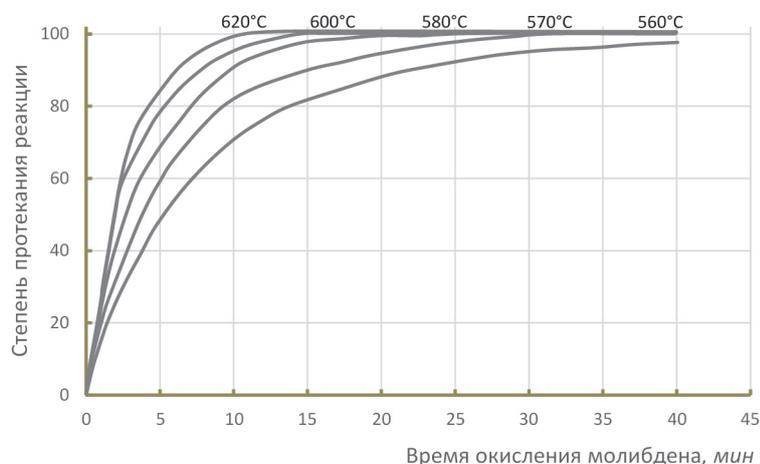
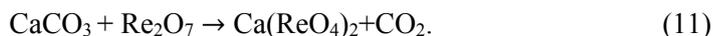


Рис. 2. Процесс окислительного обжига молибденитового концентрата при температуре 560...620⁰С

Содержание рения в молибденитовом концентрате Зангезурского медно-молибденового обогатительного комбината колеблется в пределах 180...260 г/т. Связь между сульфидами молибдена и рения объясняется изоморфизмом MoS₂ и ReS₂ (радиус Mo⁴⁺ равен 0,068 нм, а радиус Re⁴⁺ - 0,056 нм).

Молибденитовые концентраты обычно окисляются при температуре 550...600⁰С, при которых получается триоксид молибдена и ряд других смесей. В молибдените рений в форме ReS₂ окисляется до Re₂O₇ (2ReS₂+7,5O₂=Re₂O₇+4SO₂), который, в свою очередь, уносится потоком газа (температура кипения Re₂O₇ составляет 363⁰С). Степень сублимации оксидов рения зависит от условий процесса обжига и состава сырья. Если содержание кальция в сырье высокое, то образование перрената кальция приводит к снижению сублимации рения по следующей реакции:



Из-за недостатка воздуха могут образовываться низкие оксиды по следующей реакции:



Сублимация относительно высокая в печах типа кипящего слоя, где она достигает 92...96%. Это объясняется тем, что в кипящем слое вероятность образования низких оксидов небольшая.

Самая высокая сублимация происходит в конце процесса обжига, когда большая часть серы уже удалена. В это время необходимо подавать избыточный воздух, чтобы образующиеся соединения рения (в основном в виде Re₂O₇)

вместе с серными газами (SO_2 , SO_3) транспортировали в газообразные фазы, тем самым создавая возможность проводить процессы в более низком температурном интервале $450 \dots 500^\circ\text{C}$. Конечными продуктами окисления дисульфида рения (ReS_2) являются соединения Re_2O_7 , ReO_3 , ReO_2 .

Выводы. При окислительном обжиге молибденитового концентрата, проводимом в температурном интервале $560 \dots 620^\circ\text{C}$, рений в концентрате образует соединения Re_2O_7 , ReO_3 , ReO_2 , которые удаляются потоком газа за счет высокого давления пара. Эти оксиды поглощаются системой влажного пылеулавливателя, в результате чего получаются растворы серной кислоты, которые являются источником получения рения. Маточные растворы, полученные при гидрометаллургической переработке обожженных остатков, также являются источником рения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Зеликман А.Н.** Молибден.- М.: Metallurgia, 1970.- 440 с.
2. **Минеев Г.Г., Минеева Т.С., Жучков И.А., Зелинская Е.В.** Теория металлургических процессов.- Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2010.- 524 с.
3. **Погодаев А.М., Погодаева И.А.** Основы теории пирометаллургических процессов.- Красноярск: ГУЦМиЗ, 2004.- 136 с.
4. **Уткин Н.И.** Производство цветных металлов.- М.: Интермет Инжиниринг, 2004.- 442с.
5. **Леонов С.Б., Минеев Г.Г., Жучков И.А.** Гидрометаллургия.- Ч. 1.- Рудоподготовка и выщелачивание.- Иркутск: ИрГТУ, 1998.- 702 с.
6. **Коровин С.С., Букин В.И., Федоров П.И., Резник А.М.** Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Книга 3.- М.: МИСИС, 2003.- 440с.
7. **Зеликман А.Н.** Рений. Краткая химическая энциклопедия.- Т. 4.- 1965.- 1182 с.
8. **Зеликман А.Н., Самсонов Г.В.** Металлургия редких металлов.- М.: Metallurgia, 1973.- 608 с.
9. **Арипов Г.А., Гапурова О.У.** Рений: Сб. трудов 2-го Всесоюзного совещания по проблеме рения.- М.: Наука, 1964.- 260 с.
10. **Харин Е.И.** Исследование и разработка технологии извлечения рения из молибденовых концентратов: Автореф. дис. ...канд. техн. наук.- Екатеринбург, 2013.- 24 с.
11. **Паланг А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М.** Металлургия рения.- М.: Наука, 2007.- 298 с.
12. **Паланг А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И.** Технология рения.- М.: Галлея-Принт, 2015.- 328 с.

Национальный политехнический университет Армении. Материал поступил в редакцию 29.10.2020.

Ս.Գ. ԱՂԲԱԼՅԱՆ, Ա.Ս. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Վ.Ա. ՄԻՄՈՆՅԱՆ

ՍՈԼԻԲՐԵՆԻՏԱՅԻՆ ԽՏԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ԲՈՎՄԱՆ ԵՎ ՌԵՆԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ԳՈՐԾԸՆԹԱՑՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Ուսումնասիրվել է ռենիումի վարքը մոլիբդենային և պղնձամոլիբդենային հանքանյութերի վերամշակման ընթացքում: Ցույց է տրվել, որ ֆլոտացիայի ժամանակ ռենիումը մեծ մասամբ նախ անցնում է խմբակային սուլֆիդային խտանյութի մեջ, իսկ հետո՝ մոլիբդենի խտանյութ: Ստացված մոլիբդենիտային խտանյութի օքսիդացուցիչ բովման ժամանակ ($550 \dots 600^\circ\text{C}$) նրա մեջ եղած ռենիումն առաջացնում է Re_2O_7 , ReO_3 , ReO_2 միացություններ, որոնք, շնորհիվ գոլորշու բարձր ճնշման, հեռացվում են գազային հոսքով: Այս օքսիդները, կլանվելով թաց փոշեկլանիչ համակարգի միջոցով և վերածվելով ծծմբաթթվային լուծույթների, հանդիսանում են ռենիումի կորզման աղբյուր: Ռենիումի կորզման աղբյուր են նաև բովման մնացորդների հիդրոմետալուրգիական վերամշակումից ստացված մայր լուծույթները:

Ցույց է տրվել, որ ռենիումի սուլֆիդացման աստիճանը կախված է այրման պայմաններից և խտանյութի հանքաբանական կառուցվածքից: Այսպես, բազմահատակային վառարաններում խտանյութի բովման ժամանակ ռենիումի սուլֆիդացման աստիճանը չի գերազանցում 50...60%-ից, ինչը բացատրվում է երկրորդային ռեակցիաներով, որոնք հանգեցնում են դժվարացնելի ռենիումի օքսիդների առաջացման: Ուսումնասիրվել են Ջանգեզուրի պղնձամոլիբդենային կոմբինատի հարստացուցիչ ֆաբրիկայում արտադրվող մոլիբդենիտային խտանյութի օքսիդացման կինետիկական կորերը՝ կախված ջերմաստիճանից և ժամանակից, համաձայն որի ռեակցիաների արագությունները շատ մեծ են առաջին 10 րոպեների ընթացքում, որից հետո գործընթացը դանդաղում և կայունանում է: Ցույց է տրված, որ որքան բարձր է ջերմաստիճանը, այնքան մեծ են ռեակցիաների արագությունները:

Առանցքային բառեր. հանքաքար, մոլիբդենիտային խտանյութ, օքսիդացուցիչ բովում, գոլորշու ճնշում, օքսիդացում, սուլֆիդացիա, փոշեկլանիչ համակարգ, ծծմբաթթվային լուծույթներ:

S.G. AGHBALYAN, A.M. HOVHANNISYAN, V.A. SIMONYAN

**INVESTIGATING THE PROCESSES OF MOLYBDENITE
CONCENTRATE BAKING AND RHENIUM OXIDE GENERATION**

The behavior of rhenium is studied at recycling molybdenum and copper-molybdenum ores. It has been shown that rhenium mostly passes to bulk sulfide concentrate and then to molybdenum concentrate during flotation. During oxidative baking of the obtained molybdenum concentrate (550...600°C), rhenium forms Re_2O_7 , ReO_3 , ReO_2 compounds which are removed by the gas flow caused by the high vapor pressure. These oxides are absorbed by the wet dust absorbing system and converted into sulfuric acid solutions which are a source of obtaining rhenium. A source for obtaining rhenium are also mother solutions obtained from hydrometallurgical purification of the burnt residues.

It has been shown that the rhenium sublimation degree depends on the oxidizing baking conditions and the concentrate mineralogical structure. Thus, the degree of rhenium sublimation of the baking of the concentrate in multi-storey ovens does not exceed 50...60%, which is explained by secondary reactions, causing the formation of difficult-to-evaporate rhenium oxides. The kinetic oxidation curves of the molybdenum concentrate produced in Zangezur copper-molybdenum enrichment plant were studied depending on temperature and time. According to the studies, the speed of the reactions is very high in the first 10 minutes after which it slows down and stabilizes. It has been shown that the higher is the temperature, the higher is the reaction speed.

Keywords: ore, molybdenite concentrate, oxidizing baking, vapor pressure, oxidation, sublimation, dust absorber, sulfuric acid solutions.