

А.О. ОВСЕПЯН

**КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА СУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ
МОЛИБДЕНА**

Проведено экспериментально–теоретическое и прикладное исследование комплексной переработки сульфидных концентратов молибдена, в результате чего получены: обожженный молибденовый концентрат с содержанием меди и серы соответственно не более 0,08 и 0,05%; дисульфид молибдена высокой чистоты для смазочного материала; дисилицид молибдена непосредственным синтезом из сульфидных молибденовых концентратов; молибдат свинца высокой чистоты и стехиометрического состава для выращивания монокристаллов; лигатурные материалы для легирования стали молибденом; сульфиды кремния для флотации медно-молибденовых руд.

Ключевые слова: сульфидный концентрат, синтез, дисилицид и дисульфид молибдена, молибдат свинца, сульфид кремния.

Флотационные молибденитовые концентраты содержат 80...85% MoS_2 . В концентрате содержатся также рений, селен, теллур, висмут, осмий, примеси сульфидов цветных металлов, пустая порода, флотомасла и др. Молибденитовый концентрат Каджаранского месторождения имеет примерно следующий химический состав, %: 48,4 Mo; 0,87 Cu; 2,75 Fe; 6,14 SiO_2 ; 1,06 Al_2O_3 ; 1,02 CaO; 0,47 MgO; 33,1 S; 4,0 H_2O + флотомасла; 0,025 Re, Se, Te, Bi и др.

Более 80% добываемого молибдена применяют в черной металлургии в виде ферромолибдена для производства качественных легированных сталей, остальное – в виде металлического молибдена (сплавы, порошки, проволоки, прутки, листы) и химических соединений дисульфида молибдена (в качестве смазочного материала), дисилицида молибдена (высокотемпературные нагреватели, термодпары, катализаторы), молибдата натрия (краски), молибдата свинца (монокристаллы для лазерной техники) и др.

Учитывая возрастающие требования ферросплавной промышленности, в частности, к качеству молибденового огарка, необходимо разработать альтернативные технологии, обеспечивающие высокую чистоту и комплексную переработку концентрата.

Наличие в Республике Армения богатейших залежей медно-молибденовых руд благоприятствует созданию производства химических соединений высокой чистоты. Легирование молибденсодержащих сталей осуществляют путем присадки ферромолибдена, молибдата кальция или оксида молибдена в печь. Ферромолибден - лигатурный сплав, сырьем для которого служит обожженный молибденовый концентрат со строго ограниченным количеством примесей (меди, мышьяка,

олова, сурьмы, фосфора, серы), сильно влияющих на свойства стали. Особое внимание уделяется обеспечению минимального количества меди, что способствует увеличению зерна стали и делает сталь хладноломкой. Однако проведение глубокой очистки молибденитовых концентратов от этих примесей флотационным методом не представляется возможным из-за накопления в концентрате значительного количества флотореагентов, способствующих переходу в продукт компонентов, сульфидов цветных металлов и пустой породы.

В настоящее время к ферромолибдену предъявляются новые требования по плотности, скорости растворения в металле, температуре плавления и однородности слитка. Существенным недостатком ферромолибдена как ферросплава является повышенная плотность ($9...9,3 \text{ г/см}^3$), вследствие чего он оседает на подине печи или на дне ковша, что приводит к неоднородности (ликвации) стали по химическому составу. Кроме того, в слитках ферросплава содержание молибдена колеблется в пределах 50...70%, кремния - 0,2...5,0%, концентрации фосфора, серы и углерода отличаются в 1,4 раза, меди и цинка - в пять раз. Отрицательное влияние имеет также и малая скорость растворения в металле. Указанные факторы затрудняют получение стали с суженными границами содержания молибдена с целью экономии молибдена, а также стандартизации свойств стали различных плавок.

Традиционным методом получения дисилицида молибдена является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) из металлического молибдена и кремния, применяемый в настоящее время на Ванадзорском заводе высокотемпературных электронагревателей.

Существующие процессы получения молибденита высокой чистоты относятся к сложным технологиям и связаны с потерями металлов. Кроме того, они экономически неприемлемы в условиях Армении.

В настоящее время наиболее предпочтительным материалом в лазерной технике, акустооптических модуляторах, дефлекторах, в ядерных устройствах и т.д. является монокристалл молибдата свинца, что обусловлено его высокими физическими и оптическими свойствами. Монокристаллы молибдата свинца получают методами Я. Чохральского или П. Бриджмена при высоких температурах ($1100...1200^\circ\text{C}$), что приводит к нарушению стехиометрии, в результате чего они принимают желтоватый цвет.

Исходя из вышеизложенного, целью настоящей работы являются экспериментально-теоретическое и прикладное исследование комплексной переработки сульфидных концентратов молибдена. Для достижения этой цели поставлены и решены следующие задачи:

- получение обожженного молибденового концентрата с содержанием меди и серы не более 0,08 и 0,05% для производства высококачественного ферромolibдена и других сплавов;
- разработка технологии получения дисульфида молибдена высокой чистоты для производства смазочных материалов;
- разработка технологии получения силицидов молибдена непосредственным синтезом из молибденитовых концентратов для производства высокотемпературных электронагревателей;
- разработка технологии получения молибдата свинца высокой чистоты для лазерной техники;
- разработка технологии применения сульфида кремния в качестве нового реагента для флотации окисленных медно-молибденовых руд;
- разработка технологии легирования и раскисления сталей дисилицидом молибдена.

1. Нами исследована возможность очистки молибденитового концентрата от сопутствующих примесей 4...7%-й соляной кислотой, Т:Ж 1:2. Перед промывкой концентрат подвергали низкотемпературному обжигу при 673...723 К. Обжиг проводили в среде воздуха или воздуха и водяного пара. С увеличением температуры и продолжительности обжига содержание серы снижается. В этих условиях железо и медь окисляются, образуя сульфаты. Частично окисляется и молибден с образованием низших окислов. Выщелачивание осуществляли при комнатной температуре в течение 1...3 ч. Содержание меди в продукте снижается до 0,02%. Продукт подвергается дополнительному обжигу, в результате которого получается кондиционный огарок, соответствующий стандарту, и извлекается рений. Разработанная технология представлена в [1].

Разработана технологическая схема получения трехокси молибдена из молибденитовых концентратов методом СВС. По сравнению с традиционными методами, СВС имеет следующие преимущества: использование более дешевой внутренней химической энергии исходных компонентов вместо электрической энергии и энергии возгорания топлива, простота оборудования, большая скорость процессов, послойный характер выделения тепла, обеспечение экологических норм. Технологическая схема состоит из следующих операций: приготовление шихты (смешивание молибденитового концентрата и СаО), механическая активация шихты, уплотнение, СВС, выщелачивание 10% НСl, поглощение H₂S с помощью NaOH с образованием Na₂S, пригодного для флотации медно-молибденовых руд, окислительный обжиг с получением MoO₃ и Re₂O₇ [2].

2. Переработка молибденитового концентрата с целью получения дисульфида молибдена высокой чистоты включает следующие операции: 1) очистка концентрата от флотореагентов, которую проводят метасиликатом или карбонатом натрия. Затем пульпа подается в шаровую мельницу на доизмельчение для

вскрытия сростков MoS_2 с кварцем и других минералов. Для частичной очистки от кварца и шлама используют разницу плотности MoS_2 и шлама в водной среде с декантациями; 2) химическая обработка концентрата с целью глубокой отчистки MoS_2 от примесей. Влажный концентрат подвергают четырехкратному выщелачиванию: 1) 3%-й азотной кислотой при соотношении Т:Ж=1:2, температуре 50...60°C. Затем полученную пульпу фильтруют, осадок промывают водой 2...3 раза; 2) для очистки от двуокиси кремния влажный концентрат подвергают второму выщелачиванию 20%-й плавиковой кислотой при соотношении Т:Ж=1:1, температуре 60°C. При этом в раствор переходят кремнефтористая кислота, окислы меди, фосфора и другие примеси; 3) с целью удаления оставшихся окислов алюминия, сульфидов железа и халькопирита концентрат подвергают третьему выщелачиванию 7% -й азотной кислотой при соотношении Т:Ж=1:3, температуре 55...60°C; 4) на четвертом выщелачивании для удаления с поверхности минерала оставшейся трехокиси молибдена и мизерного количества образующейся молибденовой кислоты осадок промывали 12% -ым раствором аммиака, а затем дистиллированной горячей водой. Таким образом, разработана технология получения дисульфида молибдена высокой чистоты [3 - 6].

3. В результате комплексного исследования разработана технология получения дисилицида молибдена непосредственным синтезом из сульфидных молибденовых концентратов для производства электронагревателей [7-9], которая состоит из следующих технологических операций: 1) очистка флотореагентов проводится так же, как на втором этапе; 2) влажный концентрат подвергают выщелачиванию 7...8 %-й азотной кислотой при соотношении Т:Ж = 1:3, температуре 50...60 °С. Затем полученную пульпу фильтруют, осадок промывают водой; 3) влажный концентрат сушат; 4) готовят шихту стехиометрического состава сульфидного концентрата и кремния, затем брикетируют; 5) синтез дисилицида молибдена печным методом или механоактивацией СВС в инертной и восстановительной средах протекает по реакции



Для получения лигатурных MoSi_2 нами исследовано взаимодействие сульфидного гидрометаллургического концентрата (марки КМГ-В, ГОСТ 212 -76) и кремния марки Кр00 (ГОСТ 2169-69). Гидрометаллургический концентрат марки КМГ-В содержит в %: Мо - не менее 58, SiO_2 - не более 0,3, As - не более 0,03, Sn - не более 0,01, P - не более 0,01, Cu - не более 0,01, Na_2O - не более 0,8, WO_3 - не более 2,0, Sb - не более 0,01, S - 15...25. Концентрат марки КМГ не содержит рения и представляет собой смесь MoS_2 , MoO_3 , MoO_2 и MoO_2SO_2 .

В случае СВС дисилицида молибдена при гидрометаллургическом концентрате нет необходимости механической активации, так как он горит в послыном режиме.

Исследования показали, что механизм получения дисилицида молибдена из дисульфида молибдена методом СВС многоступенчатый. Горение в этих системах имеет две химические стадии - восстановление дисульфида молибдена до металла и взаимодействие молибдена и кремния. Восстановление происходит с образованием сульфидов кремния.

Разработана технология получения дисилицида молибдена для легирования стали молибденом [10].

4. Разработана технология получения молибдата свинца высокой чистоты из полученных выщелачиванием растворов молибденитового концентрата 3% -й и 7% -й азотной кислотой.

Для получения молибдата свинца из водных растворов в качестве исходных соединений нами выбраны молибдат аммония и уксусноокислый свинец. Известные методы позволяют предварительно очистить полученный молибдат аммония в целом от меди, железа и других примесей. Для глубокой очистки раствора молибдата аммония от примесей в качестве комплексообразующего вещества применяли 0,1%-ный спиртовой раствор люмогаллиона (ЛГ ИРЕА). Очистка осуществлялась при $\text{pH}=7$, так как при более низких значениях pH люмогаллион образует комплексы с молибденом. Для сорбции образовавшихся комплексных соединений и избытка люмогаллиона применяют активированный уголь (предварительно отмытый от ионов железа и хлора). Для очистки уксусноокислого свинца были применены методы очистки люмогаллионом подобно очистке молибдата аммония.

Значение pH растворов молибдата аммония и уксусноокислого свинца доводили до 5. Раствор уксусноокислого свинца подогревали, помещали в колбу, после чего приливали по каплям раствор молибдата аммония, осадок промывали, перемешивая его, фильтровали и сушили при температуре $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Продукт имел следующий химический состав: $\text{PbMoO}_4 \geq 99,99$; $\text{Fe} = 1 \cdot 10^{-4}$; $\text{Co} = 3 \cdot 10^{-4}$; $\text{Ni} = 3 \cdot 10^{-5}$; $\text{Mn} = 1 \cdot 10^{-4}$; $\text{Cr} = 3 \cdot 10^{-5}$ [11-13].

5. Разработана технология применения сульфида кремния в качестве нового реагента для флотации окисленных медно-молибденовых руд.

Одной из важных проблем горнодобывающих предприятий является переработка окисленных труднообогатимых и смешанных руд. Часть руды из-за высокой степени окисления вообще не подвергается обогащению. Наиболее перспективным методом переработки этих руд является перевод окисленных форм цветных металлов (оксиды, карбонаты, сульфаты, молибдаты и др.) в легкообогатимые сульфидные формы. Эффективным решением данного метода является использование в процессах измельчения руды сульфидных систем SiS_2 , $\text{Na}_2[\text{SiS}_3]$ с целью улучшения флотационных свойств. Сущность метода заключается в том, что предварительная сульфидизация поверхности минералов обеспечивает

высокую степень обогащения медных минералов. Доказано, что устойчивые стабильные сульфиды меди образуются в среде, начиная от кислой до нейтральной. В настоящее время используемые в производстве водные растворы Na_2S имеют щелочную реакцию из-за гидролиза, в связи с чем сульфиды меди получают неустойчивыми и во время флотации разлагаются. При SiS_2 образуется слабая кислая среда, а при $\text{Na}_2[\text{SiS}_3]$ изменений почти не происходит. Исследован процесс флотации сульфидированных медных руд. Разработана технология переработки окисленных медных минералов Техутского медно-молибденового месторождения, которая включает поверхностную сульфидизацию минералов меди в процессе измельчения и флотацию [14-16].

6. Разработана технология легирования и раскисления сталей дисилицидом молибдена. Исследования показали, что, несмотря на тугоплавкость, MoSi_2 хорошо растворяется в жидком железе, стали, никеле, кобальте. Дисилицид молибдена не окисляется даже в токе кислорода при температуре 1973 К.

Результаты лабораторных исследований были проверены в опытных заводских условиях. Выполнен комплекс исследований с промышленной апробацией полученных результатов на мартеновской и электродуговой печах на ВМЗ "Красный Октябрь".

Подготовку печи, шихтовку, плавление осуществляли в соответствии с действующей технологической инструкцией ТИ-132-М-1-81 и ТИ-132-ЭС2-25-84 по производству теплоустойчивой трубной заготовки. Сравнительные плавки, легированные молибденом в печи и в ковше, проводили на низколегированных сталях марок 12Х1МФ, 15ХМ, 15Х1М1Ф, 40ХН2МА и др. С целью определения степени усвоения молибдена исследования проводили в четыре этапа: MoSi_2 на первом этапе вводили под чугун, в завалку; на втором этапе - в период доводки; на третьем этапе - в период раскисления в печи и в ковше; выплавку опытных плавок проводили также в 200 - тонной электропечи; на четвертом этапе MoSi_2 вводили после скачивания окислительного шлака и в восстановительный период плавки с целью легирования металла молибденом и одновременного раскисления металла. Результаты заводских испытаний показали, что степень усвоения молибдена расплавом практически составляет ~ 100%, неоднородность по молибдену отсутствует. Полученные результаты позволили перейти к проведению периода доводки (рафинирования) без корректировки содержания молибдена по ходу плавки и вводу в ковш всего необходимого его количества. При этом сокращается продолжительность плавки, уменьшается угар легирующих элементов и повышается производительность сталеплавильных печей.

Оценку неметаллических включений производили под микроскопом путем сравнения с эталонными шкалами при просмотре площади нетравленных шлифов. Макроструктуру проката в соответствии с ГОСТ 10243-75 контролировали в

пробах, отобранных из головной, средней и нижней частей проката слитков второго сифона. Результаты микро- и макроконтроля, а также механические свойства полученных сталей полностью удовлетворяют требованиям стандарта [17-19].

Выводы. Разработана технология комплексной переработки сульфидных концентратов молибдена, на основе которой возможно получение обожженного молибденового концентрата с низким содержанием меди и серы; дисульфида молибдена высокой чистоты для получения смазочного материала; дисилицида молибдена непосредственным синтезом из сульфидных молибденовых концентратов; молибдата свинца высокой чистоты и стехиометрического состава для выращивания монокристаллов; сульфидов кремния для флотации медно-молибденовых руд; лигатурных материалов для легирования стали молибденом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Աղբալյան Ս.Գ., Հովսեփյան Ա.Հ., Իսրայելյան Ս.Մ., Մաֆարյան Վ.Հ.** Մոլիբդենիտային խտանյութերը գունավոր մետաղներից մաքրման և դրանից տեխնոլոգիական մաքրությամբ մոլիբդենի եռօքսիդի ստացման տեխնոլոգիայի հետազոտումը // Հայաստանի ճարտարագիտական ակադեմիայի Լրագրեր. - 2010.- չ. 7, № 3.- էջ 494 -498:
2. **Овсебян А.О., Тадевосян Д.Р., Лорян В.Э.** Получение трехоксида молибдена из молибденитового концентрата методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Химия и химическая технология.- Ташкент, 2014.- № 2 [44].- С. 2-5.
3. **Овсебян А.О., Айрапетян Г.М., Минасян С.А.** Технология получения порошка дисульфида молибдена высокой чистоты // Изв. НАН РА и ГИУА. Сер.ТН.- 2004.- Т.57, №2.- С. 256-259.
4. ՀՀ գյուտի արտոնագիր № 2335А. Մոլիբդենի երկսուլֆիդի ստացման եղանակ/**Ա.Հ. Հովսեփյան, Հ.Ռ. Հովսեփյան, Ս.Մ Իսրայելյան.** – 25.11.2009:
5. **Հովսեփյան Ա.Հ., Իսրայելյան Ս.Մ.** Մոլիբդենիտային խտանյութերից մաքուր և դիսսպերս մոլիբդենի դիսուլֆիդի ստացման տեխնոլոգիայի մշակումը // ՀՀ ԳԱԱ և ՀՊՃՀ Տեղեկագիր: ՏԳ սերիա.- 2009.- Հատ. 62, № 2.- էջ 155-162:
6. **Овсебян А.О.** Технология получения дисульфида молибдена высокой чистоты // Химия и химическая технология.- Ташкент, 2010.- № 3 [29].- С. 19-22.
7. Մոլիբդենիտային խտանյութերից մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացման տեխնոլոգիայի հետազոտումը / **Ս.Գ. Աղբալյան, Ա.Հ. Հովսեփյան, Ա.Ս. Գրիգորյան** և այլն. // ՀՀ ԳԱԱ և ՀՊՃՀ Տեղեկագիր: ՏԳ սերիա.- 2008.- Հատ. 61, №2.- էջ 237-242:
8. **Овсебян А.О., Тадевосян Д.Р.** Технология получения силицида молибдена из молибденитовых концентратов методом СВС // Сборник материалов III Межд. конф. по химии и химической технологии. – Ереван, 2013.- С. 281-282.
9. **Орданян С.С., Вихман С.В., Нагаева Ю.В., Овсебян А.О.** О взаимодействии в системах $MoSi_2 - Me^IVB_2$ // Изв. НАН РА и ГИУА. Сер.ТН.- 2011.- Т. 64, №1.- С. 36-43.

10. **Овсебян А.О., Тадевосян Д.Р.** Исследование процесса получения дисилицида молибдена из молибденитовых концентратов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Вестник ГИУА (Политехник). Серия “Металлургия, материаловедение, недропользование”. - 2014.- Вып. 17, № 1.- С. 19 -25.
11. **Աղբալյան Ս.Գ., Հովսեփյան Ա.Հ., Հարությունյան Ս.Ս.** Մոլիբդենիտային խտանյութերից հիդրոմետալուրգիական եղանակով կապարի մոլիբդատի ստացման տեխնոլոգիայի մշակումը // ՀՀ ԳԱԱ և ՀՊՃՀ Տեղեկագիր: ՏԳ սերիա.- 2012.- Հատ. 65, №3.- էջ 246-253:
12. **Աղբալյան Ս.Գ., Հովսեփյան Ա.Հ., Հարությունյան Ս.Ս.** Ցածր ջերմաստիճաններում կապարի մոլիբդատի մոնոքլորիդի աճեցման տեխնոլոգիայի մշակումը սիլիկատների միջավայրում // ՀՀ ԳԱԱ և ՀՊՃՀ Տեղեկագիր: ՏԳ սերիա.- 2013.-Հատ. 66, №3.- էջ 199-204:
13. **Aghbalyan S., Novsepyan A., Petrosyan A., Harutyunyan S.** The developmetechology for obtaining high purity lead molybdate from molybdenite concentrates // Research journal of the ooi Junior Academy, Transactions on.- USA, Lousiana, 2014.- Vol. 14, N 1.- P. 55-63.
14. **Мелконян М.Г., Овсебян А.О.** Сульфидизация окисленных медно-молибденовых минералов (на примере Техутского месторождения РА) // Химическая технология: Сборник тезисов докладов Международной конференции ХТ’12.- М., 2012.- Т.4.- С. 181-183.
15. **Овсебян А.О., Мелконян М.Г.** Сульфидизации окисленных минералов меди на стадии измельчения // Химия и химическая технология.- Ташкент, 2013.- № 2 [40].- С. 2-5.
16. **Овсебян А.О., Мелконян М.Г., Тадевосян Д.Р.** Исследование процесса сульфидизации окисленных минералов меди на стадии измельчения // Вестник ГИУА (Политехник). Серия “Металлургия, материаловедение, недропользование”. - 2013.- Вып. 16, № 1.- С.30-35.
17. А.с. № 1027260 (СССР). Лигатура для производства сплавов на основе железа и никеля / **А.О. Овсебян, С.С. Караханян, Р.М. Киракосян и др.** // Открытия. Изобретения.- М., 1983.- № 25.
18. **Овсебян А.О., Кулиш В.П., Клиот С.А.** Использование молибденсодержащих отходов электронагревателей при выплавке стали // Сталь. - М., 1985.- № 2.- С.30-32.
19. **Овсебян А.О.** Тепловые процессы, протекающие при легировании и раскислении стали дисилицидом молибдена // Изв. НАН РА и ГИУА. Сер.ТН.- 1998.- Т.51, №1. - С. 40-44.

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА. Материал поступил в редакцию 12.03.2015.

Ա.Հ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ
ՍՈՒԼԻԲՐԵՆԻ ՍՈՒԼՖԻԴԱՅԻՆ ԽՏԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ՀԱՄԱԼԻՐ ՎԵՐԱՄՇԱԿՈՒՄԸ

Կատարվել են մոլիբդենի սուլֆիդային խտանյութերի համալիր վերամշակման փորձա-
րարա-տեսական և կիրառական հետազոտություններ, որոնց արդյունքում ստացվել է թրծված
մոլիբդենային խտանյութ, որում պղնձի ու ծծմբի պարունակությունը կազմել է համապատաս-
խանաբար ոչ ավելի 0,08 և 0,05%, բարձր մաքրությամբ մոլիբդենի դիսուլֆիդ՝ քսուքային
նյութերի համար, մոլիբդենի դիսիլիցիդ՝ մոլիբդենի սուլֆիդային խտանյութերից անմիջական
սինթեզի մեթոդով, բարձր մաքրությամբ և ստեխիոմետրական բաղադրությամբ կապարի մո-
լիբդատ՝ միաբյուրեղի աճեցման համար, լեզիրող նյութեր՝ պողպատները մոլիբդենով լեզիրելու
համար, սիլիցիումի սուլֆիդ՝ պղնձա-մոլիբդենային հանքանյութերի ֆլոտացման համար:

Առանցքային բառեր. սուլֆիդային խտանյութ, սինթեզ, մոլիբդենի դիսուլֆիդ և դիսիլի-
ցիդ, կապարի մոլիբդատ, սիլիցիումի սուլֆիդ:

A.H. HOVSEPYAN
COMPLEX PROCESSING OF SULPHIDE CONCENTRATES OF
MOLYBDENUM

Experimental-theoretical and applied investigations of complex processing of sulphide
concentrates of molybdenum are carried out, as a result of which, roasted molybdenum
concentrate accordingly with a content of copper and sulphur not more than 0,08 and 0,09%;
disulphide of molybdenum with high purity for preparing lubricants; disilicide of molybdenum
with a method of direct synthesis from sulphide concentrates of molybdenum; lead molybdate
with high purity and stoichiometric composition for growing single crystals; ligature materials
for alloying steel with molybdenum; sulphides of silicon for the flotation of copper-molybdenum
ores are obtained.

Keywords: sulphide concentrate, synthesis, disilicide and disulphide of molybdenum,
lead molybdate, sulphide of silicon.