

А.О. ОВСЕПЯН, С.А. АРУТЮНЯН, Т.Н. САФАРЯН, А.Р. АКОПЯН

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ДОВОДКИ
МОЛИБДЕНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ
КАЧЕСТВЕННОГО КОНЦЕНТРАТА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА
ФЕРРОМОЛИБДЕНА**

На основании научно-экспериментальных исследований разработана технология гидрометаллургической доводки молибденитовых концентратов для производства ферромolibдена, которая включает следующие операции: очистка молибденитовых концентратов от флотомасла метасиликатом натрия; промывка концентрата 5...7% азотной кислотой, которая образует растворимые соли натрия, кальция, магния, меди, цинка и мышьяка; получение молибдата кальция из промывных растворов.

Ключевые слова: молибденитовый концентрат, метасиликат натрия, азотная кислота, промывка, молибдат кальция.

Введение. В настоящее время почти 80% выпускаемого Мо используется в производстве ферромolibдена, который является легирующим элементом в производстве сталей. Молибден обеспечивает получение стали, имеющей мелкозернистую структуру, что повышает ее механические свойства. Он получил широкое применение в производстве нержавеющей, тепло-, кислотостойких и других сталей.

В современном сталеплавильном производстве важное значение придается использованию ферромolibдена высокой чистоты, в котором содержание цветных металлов, фосфора, серы и неметаллических смесей довольно низкое, что обеспечивает получение высококачественных легированных сталей.

В свете вышесказанного, совершенно очевидна актуальность проблемы разработки рациональной технологии, обеспечивающей выдачу ферросплавной промышленности молибденитового концентрата с минимальным содержанием вредных примесей.

В Техутской обогатительной фабрике при обогащении медно-молибденовых руд получается молибденитовый концентрат, являющийся источником получения ферромolibдена. Существующая технология производства ферромolibдена рассчитана на переработку стандартного молибденового концентрата с низким содержанием примесей меди.

Задача очистки концентрата от меди является весьма актуальной.

Постановка задачи и методы исследования. Целью исследования является разработка рациональной технологии очистки молибденового концентрата от меди и цветных металлов.

Объектом исследования служит молибденитовый концентрат Техутской обогатительной фабрики, который содержит примерно следующий химический состав, %: Mo - 48,4; Cu_{общ} - 1,13; Fe - 4,1; SiO₂ - 6,0; Na+K - 0,8; As - 0,04; P₂O₅ - 0,02; Al₂O₃ - 1,0.

Молибден представлен в основном молибденитом MoS₂, медь – халькопиритом, железо - в виде пирита, имеется также сфалерит.

Известны способы автоклавного разложения молибденитового концентрата азотной кислотой с получением молибденовой кислоты, которую либо используют в качестве продукта, либо подвергают гидрометаллургической переработке с получением в качестве товарного продукта парамолибдата аммония или триоксида молибдена (Пат. 3751555 (США), 1973) [1-6].

При выборе растворителя меди для выщелачивания концентрата были учтены многие факторы, главными из которых являются:

- селективность действия растворителя по отношению к выщелачиванию продукта;
- при использовании азотной кислоты практически исключаются вредные сбросы, так как из азотно-сернокислых маточных растворов после их выпарки кристаллизуется амонинный удобрений.

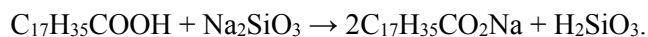
При флотации медно-молибденитовых руд используются большие количества флотомасла. Основной причиной загрязнения концентрата различными примесями является то, что флотомасла способствуют переходу в концентрат вышеперечисленных примесей.

Кислотная очистка концентрата вызывает интенсивное пенообразование, которое ухудшает процесс разложения халькопирита. Образовавшаяся пена задерживает значительное количество непрореагировавшего халькопирита вследствие неудовлетворительного контакта последней с реакционной средой. А это значительно затягивает процесс. Поэтому первоочередной задачей считаем очистку концентрата от флотомасел.

Длительность процесса очистки обусловлена тем, что флотомасла, покрывающие зерна концентрата, затрудняют доступ реагентов к поверхности минералов, тем самым увеличивая необходимое время контакта.

Результаты исследования. Для очистки молибденитовых концентратов от флотомасла нами был применен метасиликат натрия. Метасиликат натрия обладает эмульгирующими свойствами, благодаря чему нейтрализуются жирные кислоты, образуя растворимые соли соответствующих кислот, которые

удерживаются во взвешенном состоянии и не оседают на концентрате. Примерная реакция следующая:



При избытке метасиликата натрия в растворе с H_2SiO_3 образуются полисиликаты, которые также остаются в растворе. Применение метасиликата обусловлено также тем, что на основной флотации и на перечистках он используется в процессе обогащения.

Нами было испытано несколько вариантов очистки концентрата метасиликатом натрия.

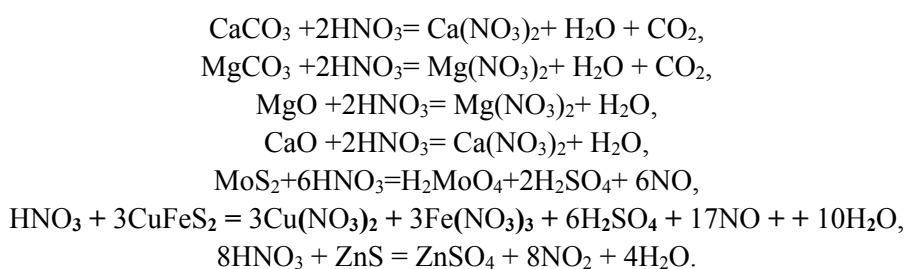
Первая серия опытов проводилась при следующем режиме: к навеске весом 200 г добавляли 200 мл воды. К полученной пульпе добавляли кристаллический метасиликат натрия ($Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$) из расчета 56 кг/т, 84 кг/т и 112 кг/т. Пульпу перемешивали в течение 30 мин. После фильтрации в концентрате определяли содержание флотомасел. В отмытом концентрате содержание их составило соответственно 1,6; 1,2; 1,0%.

Вторая серия опытов проводилась в режиме, аналогичном первой серии, с разницей в температуре. Пульпу подогревали до 80...85 °C. Отмытый концентрат содержал флотомасла соответственно 1,2; 0,8 и 0,7%.

Дальнейшие исследования проводили на концентратах, очищенных от флотомасел по второму режиму. После очистки фильтрованный раствор получает желтый, темно-желтый цвет, и его можно использовать в основной флотации.

Промывку концентрата осуществляли 5...6% азотной кислотой, которая образует растворимые соли с натрием, кальцием, магнием. Медь, цинк и мышьяк также переходят в раствор.

При этом возможны следующие реакции:



Опыты проводились при комнатной температуре, а также при температурах 40, 60 °C в течение 2, 4 ч, соотношение Т:Ж = 1:1. По истечении времени пульпу фильтровали, осадок на фильтре промывали, фильтрат и промывные воды объединяли.

Такая промывка обеспечивает удовлетворительную очистку от меди с минимальным переходом молибдена в раствор. Исходный концентрат содержит: Mo - 50,9%, Fe - 2,75%, Cu - 0,56%.

Результаты экспериментов приведены в таблице.

Таблица

Промывка концентрата 6% азотной кислотой

Время, ч	Температура, °C	Наименование продукта	Содержание		
			% к исходному	Fe	Cu
2	комнатная	концентрат, раствор	1,24	1,84	0,46
4	комнатная	концентрат, раствор	2,76	1,6	0,38
2	40	концентрат, раствор	4,0	1,12	0,32
4	40	концентрат, раствор	4,44	1,09	0,3
2	60	концентрат, раствор	5,04	0,8	0,24
4	60	концентрат, раствор	5,34	0,75	0,2

Из таблицы видно, что с увеличением температуры и времени содержание молибдена в растворе увеличивается от 1,24 до 5,34%.

Содержание меди в отмытом концентрате составляет 0,2%, а содержание железа снижается до 0,75%. При выщелачивании халькопирита растворами азотной кислоты сера не переходит в элементарную форму, а окисляется до сульфатов. Из растворов осаждают молибдат кальция вследствие обменной реакции между молибдатом натрия и хлоридом кальция.

Процесс осаждения молибдата кальция имеет ряд преимуществ, растворимость в воде - 0,006 г/100 мл. Однако имеются также и недостатки: в нём содержится молекулярная вода.

Осаждение молибдата кальция проводится при интенсивном перемешивании и температуре 85°C в течение 3...4 ч. Подача хлористого кальция производится тонкой струей в течение 15...20 мин. Осажденный молибдат кальция подвергается 3...4-разовой промывке холодной водой для отмывки серы. При этом образуется молибдат кальция, содержащий 0,5...1 молекул гидратной воды.

Принципиальная схема технологии гидрометаллургической доводки молибденитовых концентратов с получением качественного концентрата для производства ферромолибдена приведена на рисунке.

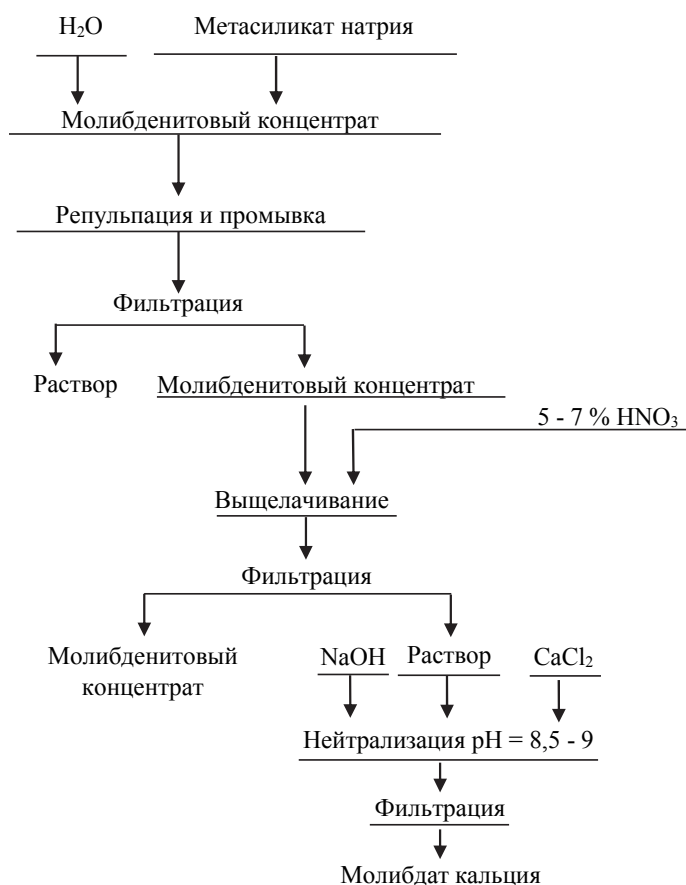
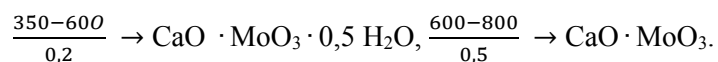
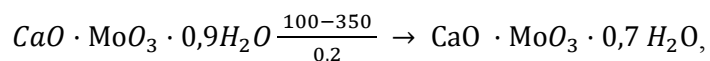


Рис. Технологическая схема переработки молибденитовых концентратов

На основании данного термогравиметрического анализа дегитратацию продукта можно представить следующим образом:



Заключение. Таким образом, разработана рациональная технология очистки молибденитового концентрата от меди и цветных металлов. Технология обеспечивает минимальный переход молибдена в раствор.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Медведев А.С., Александров П.В.** Азотнокислотное выщелачивание молибденовых концентратов // Технология металлов.- 2010.- №9.- С. 14-18.
2. **Александров П.В.** Разработка гидрометаллургического способа извлечения молибдена из полупродуктов обогащения руд Бугданинского месторождения: Автореф. дис. ... канд. техн. наук / МИСиС.- М., 2011.-20с.
3. **Зеликман А.Н.** Молибден.- М.: Металлургия, 1970.- 440с.
4. **Цогтхангай Д., Мамяченков С.В., Анисимова О.С., Набойченко С.С.** Кинетические закономерности выщелачивания медных концентратов азотной кислотой // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2011. – № 6. – С. 8-12.
5. **Федулов О.В., Тараненко Б.И., Пономарев В.Д., Свечкова Л.В.** Окисление молибденита растворами азотной кислоты // Металлургия и обогащение.- 1966.- №2.- С. 86-94.
6. Кристаллооптические исследования процесса окисления дисульфида молибдена водными растворами азотной кислоты / **О.В. Федулов, А.А. Кальков, С.Ф. Ахметов и др.** // Металлургия и обогащение.-1966.- №2.- С. 95-103.

Институт общей и неорганической химии НАН РА. Материал поступил в редакцию 05.03.2023.

**Ա.Հ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Ս.Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Տ.Ն. ՄԱՖԱՅԱՆ,
Ա.Ռ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ**

**ՄՈԼԻԲԴԵՆԻՏԱՅԻՆ ԽՏԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ՀԻՂՐՈՄԵՏԱԼՈՒԳԻԱԿԱՆ
ՎԵՐՋՆԱԶՏՄԱՆ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՅԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ ՖԵՐՈՍՈԼԻԴԵՆԻ
ԱՐՏԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՀԱՄԱՐ ՈՐԱԿՑԱԼ ԽՏԱՆՅՈՒԹԻ ՍՏԱՅՈՒՄՈՎ**

Կատարված գիտափորձնական հետազոտությունների արդյունքում մշակվել է մոլիբդենիտային խտանյութերի հիդրոմետալուրգիական վերջնագտման տեխնոլոգիա ֆերոմոլիբդենի արտադրության համար, որը ներառում է հետևյալ գործընթացները. մոլիբդենիտային խտանյութերի մաքրումը ֆլոտաագրակներից նատրիումի մետասիլիկատով, խտանյութի լվացումը 5...7% -անոց ազոտական թթվով, որն առաջացնում է լուծվող նատրիումի, կալիումի, կալցիումի, մագնեզիումի, պղնձի, ցինկի և արսենի աղեր, լվացման լուծույթներից ստացվում է կալցիումի մոլիբդատ:

Առանցքային բառեր. մոլիբդենիտային խտանյութեր, նատրիումի մետասիլիկատ, ազոտական թթու, լվացում, կալցիումի մոլիբդատ:

**A.H. HOVSEPYAN, S.A. HARUTYUNYAN, T.N. SAFARYAN,
A.R. HAKOBYAN**

**DEVELOPING A TECHNOLOGY FOR HYDROMETALLURGICAL
FINAL SEPARATION OF MOLYBDENITE CONCENTRATES WITH
OBTAINING A HIGH-QUALITY CONCENTRATE FOR THE
PRODUCTION OF FERROMOLYBDENUM**

On the basis of scientific and experimental studies, a technology for hydrometallurgical final separation of molybdenite concentrates for the production of ferromolybdenum has been developed, which involves the following operations: purification of molybdenite concentrates from flotation oil with sodium metasilicate, washing of the concentrate with 5...7% nitric acid, which forms soluble salts of sodium, calcium, magnesium, copper, zinc and arsenic and obtaining calcium molybdate from washing solutions.

Keywords: molybdenite concentrate, sodium metasilicate, nitric acid, washing, calcium molybdate.