

На правах рукописи



Александров Павел Владимирович

РАЗРАБОТКА ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО СПОСОБА ИЗВЛЕЧЕНИЯ МОЛИБДЕНА
ИЗ ПОЛУПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ РУД БУГДАЙНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Специальность 05.16.02 – Metallургия чёрных, цветных и редких металлов

Автореферат диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Москва – 2011

Работа выполнена в Федеральном государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Медведев Александр Сергеевич

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

Лайнер Юрий Абрамович

кандидат технических наук

Смирнов Константин Михайлович

Ведущая организация:

ОАО "СМК Металлург", г. Скопин Рязанской области

Защита диссертации состоится «25» мая 2011г. в 14.30 на заседании диссертационного совета Д 212.132.05 при Федеральном государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Крымский вал, д. 3, ауд. 214.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МИСиС.

Автореферат разослан «19» апреля 2011 г.

Учёный секретарь диссертационного совета



Лобова Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время в России и за рубежом на обогатительных фабриках основным продуктом обогащения молибденовых руд является кондиционный молибденовый концентрат (~50% Мо). Этот продукт далее поступает на металлургические комбинаты, где является сырьём для получения триоксида молибдена, ферромolibдена, металлического молибдена и других продуктов. Для получения кондиционного концентрата требуется несколько флотационных перерывов, вследствие чего извлечение Мо на стадии обогащения в кондиционные молибденовые концентраты составляет не более 75-80%, а сквозное извлечение из руды в любой из конечных продуктов металлургического передела не превышает 70-72%. Таким образом, с хвостами обогащения и отходами металлургических производств невосполнимо теряется более четверти добытого с рудой молибдена.

В то же время извлечение молибдена в некондиционные полупродукты обогащения (15-20%-ные по Мо) достигает 95%. Разработка рационального способа извлечения молибдена из такого бедного сырья позволила бы существенно увеличить извлечение молибдена из руд в конечные продукты, сократив тем самым его потери.

Вышеупомянутые полупродукты обогащения сульфидной молибденовой руды по сути являются низкосортными молибденитовыми концентратами с содержанием молибдена 5-20%. Одним из вариантов переработки таких концентратов, как и кондиционных, может быть обжиг с последующим содовым выщелачиванием огарка. Возможны и безобжиговые, чисто гидрометаллургические технологии. Гидрометаллургические способы переработки низкосортных молибденитовых концентратов имеют ряд преимуществ перед обжигом, главным из которых является отсутствие пылеуноса и выброса в атмосферу сернистых газов. При переработке бедного сырья остро стоит вопрос обеспечения большой производительности используемых аппаратов. Обеспечить же высокую производительность пылеулавливающих и газоочистительных систем дорого и трудоемко, а зачастую, и вовсе не представляется возможным.

Другим преимуществом применения гидрометаллургических способов переработки низкосортного молибденового сырья является их высокая комплексность. Все сопутствующие молибдену металлы не теряются и могут быть выделены либо из кислых фильтратов, либо из осадков при их дальнейшей переработке, что особенно важно для низкосортных концентратов, содержащих в значимых количествах большой спектр ценных компонентов.

Тенденция перевода обогатительных и металлургических предприятий на получение и переработку низкосортных концентратов, а в ряде случаев и на переработку руд, будет превалировать в большинстве стран-производителей металлургической продукции.

Настоящая работа посвящена изучению возможности рентабельной переработки низкосортных (5-20%-ных по Мо) молибденитовых концентратов (на примере концентратов Бугдаинского месторождения).

Исследования выполнены при поддержке:

– гранта по программе «У.М.Н.И.К.» «Разработка азотнокислотного варианта гидрометаллургической технологии переработки низкосортных молибденитовых концентратов» на 2010-2011 г.г.;

– гранта НИТУ МИСиС «Исследование и разработка азотнокислотного варианта гидрометаллургической технологии переработки низкосортных молибденитовых концентратов» на 2010 г.

Цель работы. Разработать гидрометаллургический способ переработки низкосортных молибденитовых концентратов, обеспечивающий повышение сквозного извлечения молибдена и получение конечных продуктов, пригодных для выплавки ферромолибдена.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

– исследовать минеральный, гранулометрический и химический составы низкосортного молибденитового Бугдаинского концентрата;

– изучить кинетику выщелачивания низкосортного молибденитового концентрата азотной кислотой и раскрыть механизм перевода молибдена в раствор;

– исследовать влияние предварительной механоактивации концентрата и присутствия в выщелачивающем растворе серной кислоты на процесс выщелачивания;

– разработать экологически чистую технологическую схему процесса комплексной переработки низкосортных молибденитовых Бугдаинских концентратов, обеспечивающую увеличение сквозного извлечения молибдена из руды в товарный продукт не менее чем на 12-15% и исключая дорогостоящие переделы глубокого обогащения.

Методы исследования. Работа выполнена с применением современных методик и методов исследований: искровой масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы, спектрального эмиссионного анализа, дифференциального термического анализа, хроматографического анализа, рентгенофазового анализа и химического анализа.

Научная новизна.

1. На основании исследований химического и минералогического составов низкосортного молибденитового концентрата (16,5% Мо) и экспериментальных данных обнаружено высокое (~98%) извлечение молибдена в раствор при выщелачивании концентрата азотной кислотой, что обусловлено образованием, вследствие взаимодействия сульфидов сопутствующих металлов (Fe, Cu, Pb) с азотной кислотой, избыточного количества SO_4^{2-} , достаточного для удержания всего молибдена в растворе в составе анионных комплексов $[\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$.

2. Впервые показано, что при азотнокислотном выщелачивании предварительно активированных низкосортных молибденитовых концентратов (15-20% Mo), содержащиеся в них Ag и Pb более полно концентрируются в твёрдом продукте выщелачивания, что позволяет использовать его в качестве сырья для получения серебра и свинца.

3. Обнаружено различие во влиянии предварительной механоактивации на низкосортные молибденитовые концентраты с содержанием молибдена 5-10% и 15-20%, проявляющееся в отсутствии повышения извлечения молибдена в раствор для очень бедных (5-10% Mo) концентратов, на основании чего сделан вывод о неэффективности использования для таких продуктов предварительной механоактивации.

Практическая значимость работы. Предложена технологическая схема переработки низкосортных молибденитовых Бугдаинских концентратов, включающая двустадийное выщелачивание смесью растворов азотной и серной кислот, абсорбцию образующихся нитрозных газов водой с регенерацией азотной кислоты и осаждение из полученных кислых растворов молибдата кальция, пригодного для выплавки ферромolibдена.

Разработанная технология позволяет увеличить сквозное извлечение молибдена из руды в товарный продукт не менее чем на 12-15% и исключить дорогостоящие переделы глубокого обогащения.

На защиту выносятся:

- результаты исследований минералогического, гранулометрического, химического составов низкосортного молибденитового Бугдаинского концентрата;
- результаты исследований кинетики выщелачивания низкосортного молибденитового концентрата азотной кислотой и предложенный механизм перевода молибдена в раствор;
- результаты исследований влияния предварительной механоактивации концентрата и присутствия в выщелачивающем растворе серной кислоты на процесс выщелачивания;
- предложенная технологическая схема процесса.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на 63-й, 64-й и 65-й научных конференциях молодых учёных МИСиС, г. Москва (2008-2010 г.г.); Международной научно-практической конференции «Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы», г. Москва (2009 г.).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в рекомендованных ВАК изданиях – 3, в прочих печатных изданиях – 2, в сборниках тезисов докладов научных конференций – 4, всего – 9 научных работ, получено 1 ноу-хау.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 148 страницах, содержит 44 таблицы, 41 рисунок и список использованной литературы, включающий 66 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований.

В первой главе дан аналитический обзор литературы по теме исследований, в котором рассмотрены гидрометаллургические способы переработки молибденитовых концентратов и способы улавливания отходящих нитрозных газов. Приведён анализ состояния и развития, как мирового, так и российского рынка молибдена.

Среди гидрометаллургических способов можно выделить три группы: разложение молибденита в водной или щелочной средах; разложение молибденита азотной кислотой при повышенных температурах и давлении; разложение молибденита азотной кислотой при атмосферном давлении и температурах до 100°C. Все они достаточно полно изучены применительно к кондиционным (50%-ным по Mo) молибденитовым концентратам. Переработке же низкосортных концентратов посвящено всего несколько работ, результаты которых не обобщены. В них, тем не менее, отмечено, что радикальное улучшение показателей по извлечению молибдена из руд может быть достигнуто лишь в результате осуществления мероприятий, охватывающих не только металлургический передел, но и обогащение сырья.

В настоящее время самым распространённым в промышленности гидрометаллургическим способом переработки кондиционного молибденитового концентрата является его автоклавное разложение азотной кислотой. Технология отработана, хорошо изучена кинетика и термодинамика этого процесса. Однако, нет данных о применимости выявленных закономерностей в отношении низкосортных концентратов, а также данных о рентабельности использования указанного способа для переработки 5-20%-ных концентратов ввиду низкой производительности автоклавов при работе на низкосортном сырье. Вышеизложенное с учётом одного из основных требований к технологиям в настоящее время – энергосбережения, определило направление поисковых исследований по переработке низкосортных молибденитовых концентратов. Выбран безавтоклавный вариант разложения таких концентратов азотной кислотой путём абсорбции нитрозных газов водой с регенерацией азотной кислоты. При этом используются обычные реакторы в кислотостойком исполнении.

Мировой финансовый кризис сильно ударил по сырьевому рынку. Менее чем за полгода цены практически на все концентраты и металлы снизились, достигнув многолетних минимумов. На некоторые виды металлов они упали до критического уровня, что привело к остановке ряда металлургических предприятий из-за убыточности производства. В последнее время многие горно-обогатительные комбинаты находятся в поиске новых решений по увеличению рентабельности производства.

Рынок молибдена в 2010-2013 гг., скорее всего, будет характеризоваться дефицитом вследствие увеличения спроса на металл для нужд производства специальных сталей. .

В результате критического анализа опубликованных результатов исследований сформулированы задачи и цели работы. Главная из них – повысить рентабельность технологии получения молибдена за счёт её упрощения и повышения сквозного извлечения молибдена из руды в конечные продукты путём вовлечения в переработку некондиционного сырья.

Во второй главе приведена характеристика исходного материала. Дана краткая справка о Бугдаинском месторождении (Читинская область), представлены результаты исследований минерального, гранулометрического и химического составов концентрата.

Минералогический состав концентрата изучали с использованием комплекса методов технологической минералогии, который включает в себя: визуальные и оптические минералогические методы исследования, ситовой и химический анализы. Для оптических методов исследований использовали аппаратуру фирмы "Nikon": поляризационный микроскоп ECLIPSE LV100-POL, оптический стереомикроскоп SMZ-1500, оснащенный цифровой фотомикрографической системой DS-5M-L1, и стереомикроскоп SMZ-645. Результаты минералогических исследований уточнены пересчётом химического состава на минеральный по методу П. Ниггли.

Для исследований использован концентрат с содержанием Мо 16-17%, представляющий собой продукт гравитационно-флотационного обогащения полупромышленной технологической пробы БТП-1-пп золото-молибден-полиметаллической руды юго-восточного фланга Бугдаинского месторождения. Проба отобрана на Удоканской опытно–промышленной установке (ОПУ) в соответствии с требованиями ГОСТ 14180-80.

В пробе обнаружены молибденит, пирит, галенит, халькопирит, сфалерит, англезит, ковеллин, халькозин, в небольшом количестве – блеклая руда. Породообразующие минералы составляют около 18% (таблица 1).

Таблица 1 – Минералогический состав низкосортного Бугдаинского концентрата

Минерал	Содержание, %	Минерал	Содержание, %
Молибденит	29,2	Кварц	2,6
Пирит	26,9	Полевые шпаты	1,0
Халькопирит	10,0	Слюды	1,3
Галенит	5,6	Каолинит	1,0
Сфалерит	4,0	Ярозит, гидроксиды Fe	0,8
Англезит	1,9	Кальцит	0,6
Ковеллин, халькозин	0,7	Рутил	0,2
Блеклая руда	0,5	Пустая порода	13,0
Оксиды молибдена	0,7	Сумма	100,0

Гранулометрический состав определяли по стандартной методике мокрым способом с применением набора лабораторных сит (ГОСТ 3584-72). Основная масса пробы с размером зёрен $-0,044+0$ мм составляет 74,41%.

Полный силикатный химический анализ Бугдаинского концентрата проводили по методикам, рекомендованным Научным советом по аналитическим методам Всероссийского научно-исследовательского института минерального сырья. Установлено, что основными промышленно-ценными компонентами являются молибден (16,5%), свинец (12,73%), медь (3,56%) и железо (12,44%), в меньшем количестве присутствует цинк (2,53%), из породообразующих компонентов преобладает кремнезём.

Для определения содержания в молибденовом концентрате редких и благородных металлов (таблица 2) использован метод искровой масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы (ICP-MS, масс-спектрометр с двойной фокусировкой JMS-BM2 производства JEOL, Япония). Метод применим для определения низких содержаний элементов (при высоких содержаниях ошибка анализа весьма значительна).

Таблица 2 – Элементный состав низкосортного Бугдаинского концентрата

Оксид	ПО, % масс.	Содержание, % масс	Оксид	ПО, % масс.	Содержание, % масс
Na ₂ O	0,0002	0,064	K ₂ O	0,002	0,19
MgO	0,0001	0,083	CaO	0,001	0,12
Al ₂ O ₃	0,001	0,81	TiO ₂	0,001	0,091
P ₂ O ₅ *	0,006	0,15	MnO	0,001	0,028
S _{общ} *	0,002	28,0	Fe ₂ O ₃	0,001	1,86

* информационные данные

Элемент	ПО, г/т	Содержание, г/т	Элемент	ПО, г/т	Содержание, г/т
V	7	19,3	Re	0,004	3,8
Cr	4	57,0	Mo	0,2	Основа
Co	0,1	22,0	Au	0,9	< ПО
Ni	3	17,1	Ag	0,3	336
Cu	2	22519	Cd	14	51,2
Zn	2	15967	Pb	0,4	83828
As	0,2	819	Sb	0,2	663
Zr	0,3	12,0	Ba	0,4	49,5
W	0,3	81,9	Bi	0,08	565

Примечание: ПО – порог обнаружения.

Из вредных примесей можно отметить присутствие мышьяка, содержание которого составило 0,08%. В значимых количествах присутствует серебро – 336 г/т, содержание золота и платиноидов ниже порога обнаружения, содержание рения – 3,8 г/т.

В пробе молибден присутствует в виде минерала молибденит. Размер его зёрен 0,005-0,12 мм, преобладающий – 0,03 мм. В классе крупности $+0,071$ мм присутствуют пластинки и

розетки молибденита размером 0,12 мм и сростки молибденита с кварцем (рисунок 1). В более тонком материале количество молибденита значительно выше, чем в классе +0,071 мм, пластинки и розетки свободны от сростков.

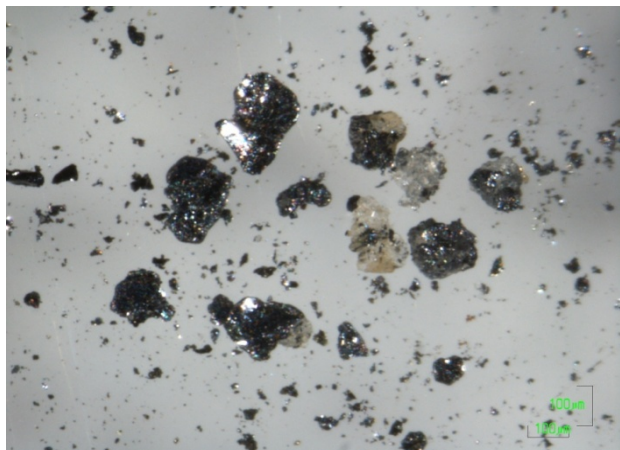


Рисунок 1 – Пластинки молибденита (в правой части) и сростки молибденита с кварцем (в левой части). Класс крупности +0,071 мм. Изображение под стереомикроскопом.

Молибденит на 95–98% находится в виде свободных зёрен. Сростки в основном обнаружены в классе +0,071 мм и представлены кварц-молибденитовыми агрегатами (рисунок 1), также обнаружено незначительное количество сростков с галенитом (рисунок 2). Структура частиц концентрата представлена на рисунке 3.

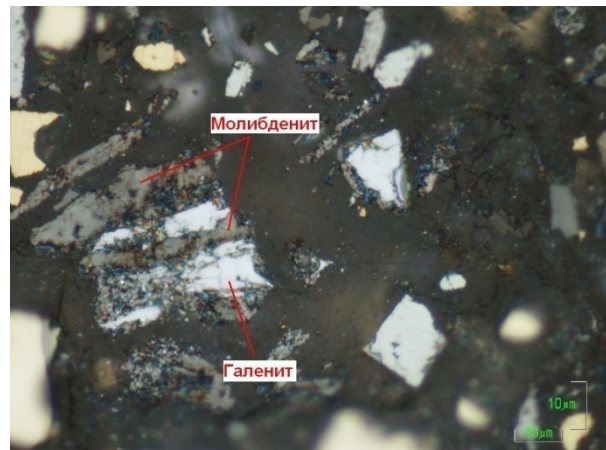


Рисунок 2 - Молибденит и галенит как в сростании, так и в виде свободных зёрен. Флотационный концентрат, брикет.

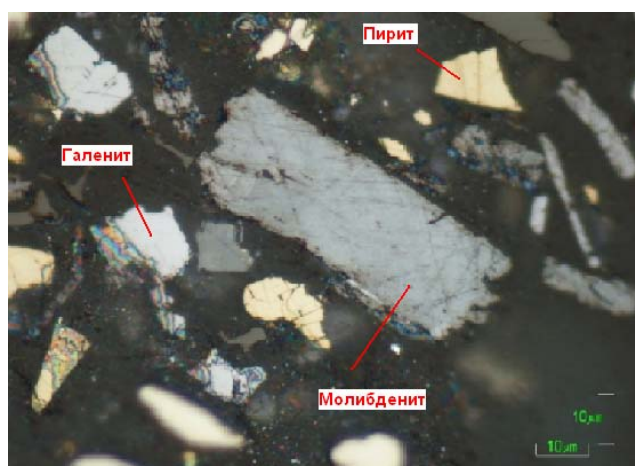


Рисунок 3 – Структура частиц концентрата. Флотационный концентрат, брикет.

В третьей главе приведены методика экспериментов и результаты исследования кинетики азотнокислотного выщелачивания низкосортного молибденитового концентрата, а также влияния различных факторов (предварительной механоактивации концентрата и присутствия в выщелачивающем растворе серной кислоты) на извлечение молибдена в раствор

Выщелачивание осуществляли с помощью перемешивающего устройства ПЭ-8100 (НПО “Экрес”). Для поддержания температуры выщелачивания использовали ультратермостат UTU-2. По окончании выщелачивания пульпу фильтровали, кек промывали водой, сушили и анализировали на содержание молибдена. Промводы объединяли с фильтратом и анализировали на молибден. Извлечение молибдена определяли как по анализу

раствора, так и по анализу кека. Разброс данных не превышал 1-2%. Содержание молибдена в растворах определяли фотоколориметрически, в кеках – объёмным комплексонометрическим методом (по ГОСТ 2082.3–81). Количественный элементный анализ проб проводили методом эмиссионной спектроскопии на спектрометре Spectro Ciros Vision фирмы SPECTRO Analytical Instruments GmbH (Германия). Погрешность определения основных компонентов составляла не более 3% (отн.), примесей – не более 10 % (отн.).

Для определения энергии активации процесса провели кинетические опыты по выщелачиванию низкосортного молибденитового концентрата азотной кислотой при различных температурах (25–90°C) и большом термодинамическом избытке азотной кислоты ($[\text{HNO}_3] = 350 \text{ г/л}$, Т:Ж = 1:100) (рисунок 4). Для определения порядка процесса по реагенту сняли кинетические кривые при постоянной температуре (90°C) и большом термодинамическом избытке азотной кислоты (Т:Ж = 1:100), меняя её концентрацию от опыта к опыту в интервале 220-660 г/л (рисунок 5).

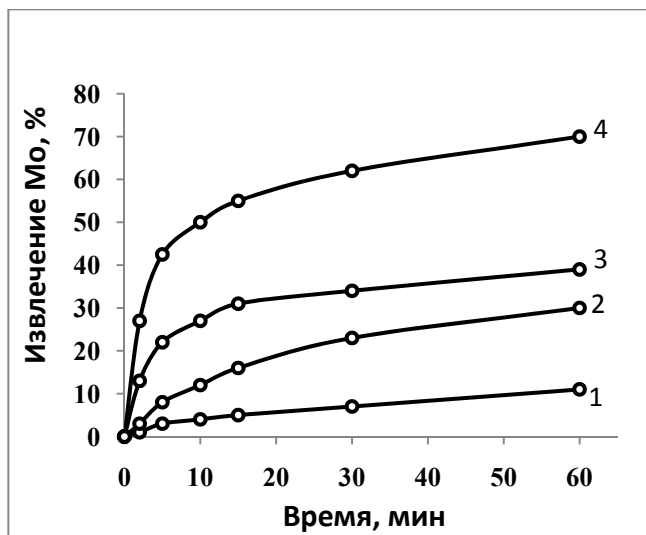


Рисунок 4 – Кинетические кривые выщелачивания при $[\text{HNO}_3]=350 \text{ г/л}$ и температурах:
1 – 25°C, 2 – 50°C, 3 – 70°C, 4 – 90°C

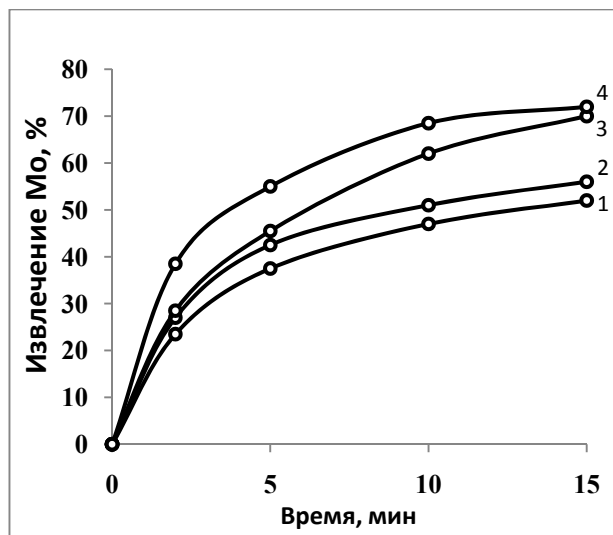


Рисунок 5 – Кинетические кривые выщелачивания при температуре 90°C и $[\text{HNO}_3]$: 1 – 220 г/л, 2 – 350 г/л, 3 – 500 г/л, 4 – 660 г/л.

На основании полученных данных рассчитаны значения энергии активации и порядка процесса по азотной кислоте на начальных этапах выщелачивания. Энергия активации (рисунок 6) и порядок реакции по азотной кислоте (рисунок 7), определённые для вышеуказанных условий соответственно равны 51 кДж/моль и ~0,5. Полученные данные свидетельствуют о том, что лимитирующей стадией процесса на начальных стадиях является химическое взаимодействие.

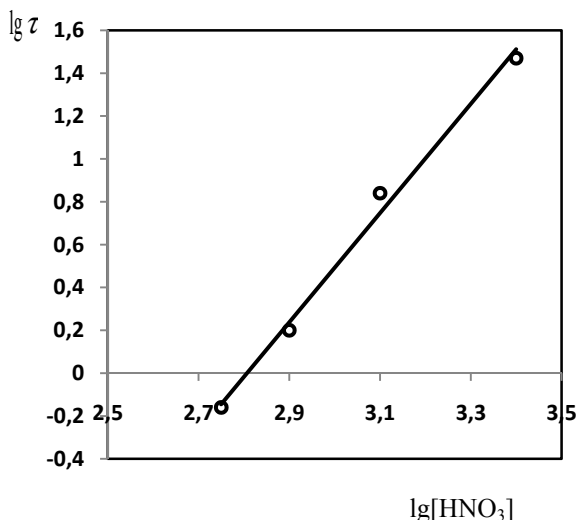


Рисунок 6 – График для определения энергии активации ($[\text{HNO}_3] = 350$ г/л, интервал температур: 25-90°C).

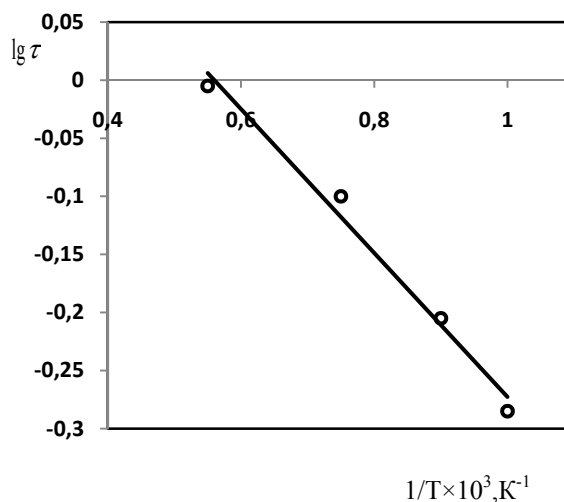
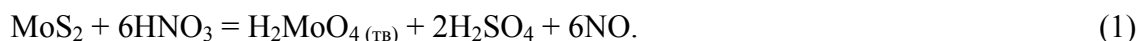


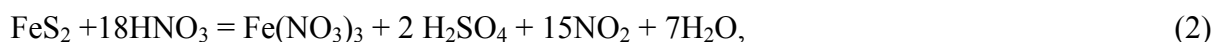
Рисунок 7 – График для определения порядка реакции по азотной кислоте ($[\text{HNO}_3] = 220\text{--}660$ г/л, температура 90°C).

В настоящее время в молибденовой промышленности используют кондиционные (50%-ные по Mo) концентраты, азотнокислотное разложение которых описывается суммарным уравнением реакции (1):



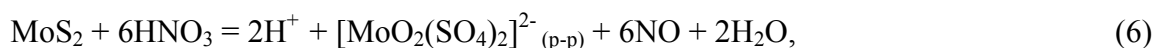
При этом в начальный период времени весь окисленный молибден переходит в раствор, где находится в составе катионов MoO_2^{2+} , $\text{Mo}_2\text{O}_5^{2+}$. При увеличении в растворе концентрации серной кислоты часть молибдена связывается в анионные сульфатные комплексы (например, $[\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$). Дальнейшее увеличение в растворе концентрации молибдена в условиях недостатка сульфат-ионов приводит к коагуляции $\text{H}_2\text{MoO}_4(\text{тв})$. В производственной практике 80% молибдена выпадает в осадок в составе молибденовой кислоты, а 20% остаётся в маточном растворе в составе анионных комплексов.

Особенность низкосортных молибденитовых концентратов заключается в том, что в них содержится большое количество сопутствующих молибдениту сульфидов, которые реагируют с азотной кислотой по реакциям (2-5):

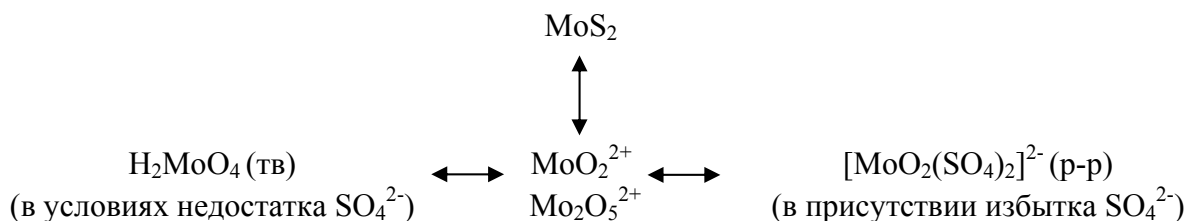


При этом по реакциям (4,5) выделяется монооксид азота, который окисляет молибденит, а по реакциям (2, 4) выделяется достаточное количество серной кислоты, чтобы

удержать весь окисленный молибден в растворе. Азотнокислотное выщелачивание молибденита в таком случае описывается уравнением реакции (6)



Таким образом, при выщелачивании молибденитовых концентратов, имеет место следующее динамическое равновесие между исходным молибденитом и продуктами его окисления:



При добавлении дополнительного количества серной кислоты повышается концентрация сульфат-ионов в растворе и равновесие смещается в сторону образования анионных комплексов $[\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, что позволяет полностью удерживать молибден в растворе, а также ускорить процесс окисления MoS_2 за счёт отвода первичного продукта реакции (MoO_2^{2+} , $\text{Mo}_2\text{O}_5^{2+}$). Кроме того, известно, что H_2SO_4 улучшает смачиваемость концентрата, что обеспечивает протекание реакции окисления молибденита с максимальной скоростью с самого начала. В связи с вышеизложенным были проведены эксперименты по изучению влияния серной кислоты на азотнокислотное выщелачивание концентрата, результаты которых (рисунок 8) показали, что H_2SO_4 существенно ускоряет процесс перевода молибдена в раствор.

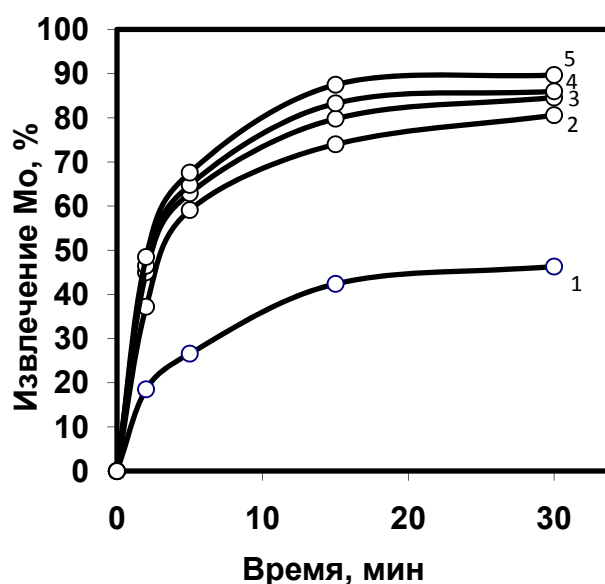


Рисунок 8 – Влияние концентрации серной кислоты на извлечение Mo в раствор ($[\text{HNO}_3]=350\text{г/л}$). 1 – без серной кислоты, 2 – 100 г/л H_2SO_4 , 3 – 200 г/л H_2SO_4 , 4 – 300 г/л H_2SO_4 , 5 – 500 г/л H_2SO_4 .

С целью изучения возможности интенсификации выщелачивания исследовано влияние предварительной механоактивации низкосортного молибденитового Бугдаинского концентрата. Продукты с содержанием молибдена 6,7% и 16,5% подвергали активированию в центробежной планетарной мельнице ЛАИР - 015 при факторе энергонапряжённости – 25g, Отношении $M_{\text{ш}}:M_{\text{мат}} = 40:1$, длительности активирования 3 мин. Режим активирования – воздушный.

Увеличение запаса избыточной энергии в результате механической обработки определяли методом дифференциально-термического анализа на термогравитометре NETZCH STA 409 PC/PG. Нагрев 16,5%-ного по Мо концентрата проводили в алундовом тигле в среде кислорода при скорости нагрева 10°C (температурный интервал – 30-700°C).

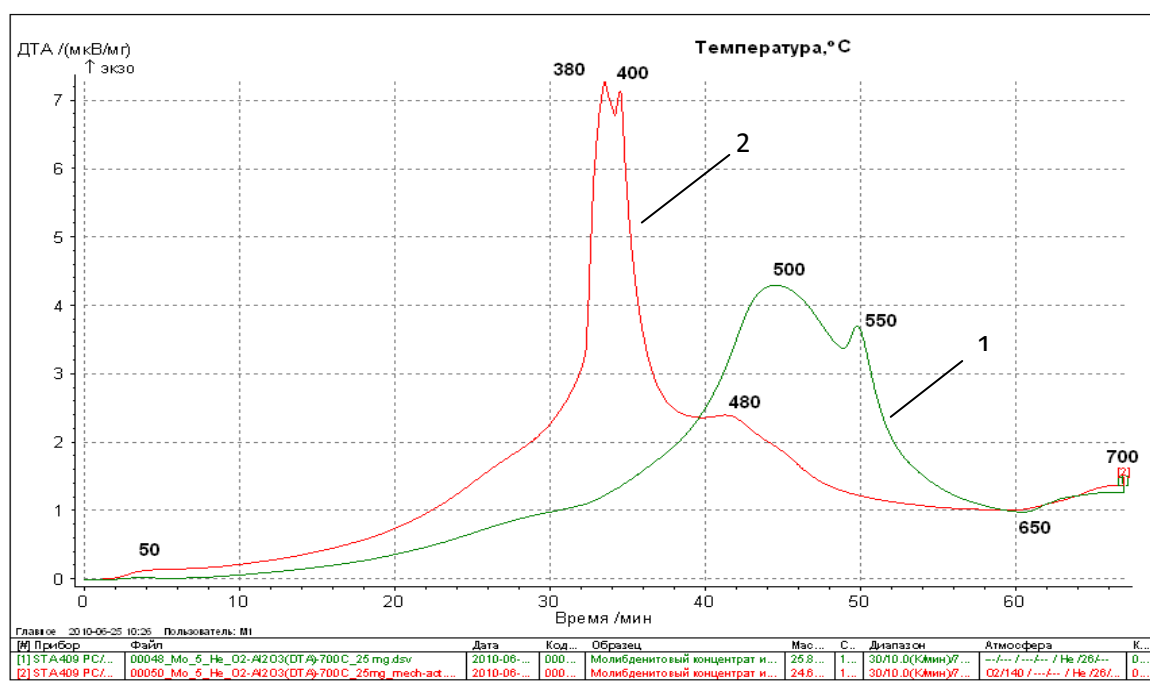


Рисунок 9 – Сравнение ДТА-кривой неактивированного концентрата (1) и ДТА-кривой активированного концентрата (2)

Наблюдается (рисунок 9) смещение температуры начала окисления присутствующих в концентрате сульфидов в сторону низких температур, что свидетельствует об активации этих сульфидов за счет увеличения запаса избыточной энергии (уменьшения энергии активации).

Более ясную картину о превращении сульфидов, входящих в состав концентрата, может дать рентгенофазовый анализ. О нарушениях кристаллической решетки судили по уширению линий рентгеновской дифракции. На рисунке 10 представлен фрагмент дифрактограммы концентрата, на котором изображён пик, соответствующий MoS_2 . Уширение линии рентгеновской дифракции свидетельствует об измельчении блоков мозаики и наличии микронапряжений, вызванных изменением в кристаллической решетке молибденита. Задача выявить вклад каждой из вышеуказанных составляющих в уширение рентгеновских линий, так же как и характер дефектов, вызывающих микронапряжения, в работе не ставилась.

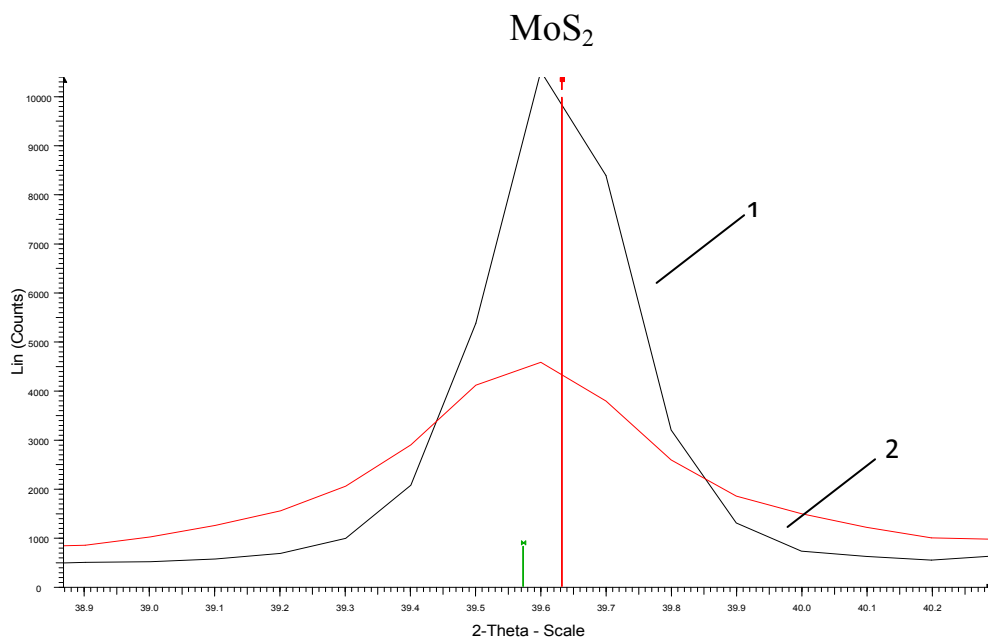


Рисунок 10 – Фрагмент дифрактограммы молибденита.

1 – без предварительной механоактивации, 2 – с предварительной механоактивацией.

После активирования молибденитовые концентраты подвергали азотнокислотному выщелачиванию. Следует отметить, что чем беднее концентраты по Мо, тем менее эффективна предварительная механоактивация. В таких случаях, бо́льшая часть энергии расходуется на активирование сопутствующих молибдениту сульфидов, что, во-первых, снижает энергоэффективность процесса активирования молибденита, а во-вторых, активирование сопутствующих сульфидов способствует при выщелачивании загрязнению раствора попутными элементами. В таблице 3 приведены результаты экспериментов.

Таблица 3 – Влияние механоактивации на извлечение молибдена в раствор при азотно-сернокислотном выщелачивании молибденитового концентрата ($t=80^{\circ}\text{C}$, $\tau=30$ мин, $T:Ж=1:6$, $n=350$ об/мин, $[\text{HNO}_3]=350$ г/л, $[\text{H}_2\text{SO}_4]=200$ г/л)

Содержание Мо в концентрате, %	Предварительная механоактивация	Концентрация Мо в растворе, г/л	Извлечение Мо в раствор, %
16,5	Нет	6,44	44,5
16,5	Да	13,20	83,2
6,7	Нет	5,80	80,9
6,7	Да	9,30	88,2

Как видно из полученных результатов при выщелачивании предварительно активированного концентрата имеет место заметное увеличение извлечения молибдена в раствор. С одной стороны это обусловлено увеличением реакционной способности активированного молибденита, с другой – при механоактивации концентратов возрастает и реакционная способность сульфидов сопутствующих металлов (таблица 4), следовательно, за счет ускорения реакций (2,4) в растворе увеличивается концентрация сульфат-ионов, что, как показано выше, способствует ускорению перевода молибдена в раствор и удержанию в нём.

Анализируя данные, представленные в таблице 3, можно сделать вывод о нецелесообразности применения предварительной механоактивации для слишком бедных концентратов (5-10%). При таком содержании молибденита в концентрате молибден за 30 мин. переходит в раствор на 80% и без предварительной активации концентрата.

В таблице 4 приведены сведения по влиянию предварительной механоактивации на перевод в раствор сопутствующих молибдену металлов.

Таблица 4 – Влияние механоактивации на извлечение молибдена и сопутствующих элементов в раствор при азотно-сернокислотном выщелачивании молибденитового концентрата ($m_{\text{навески}}=5\text{ г}$, $t=80^{\circ}\text{C}$, $\tau=30\text{ мин}$, $T:Ж=1:4$, $n=350\text{ об/мин}$, $[\text{HNO}_3]=350\text{ г/л}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]=200\text{ г/л}$)

Элемент	Содержание в концентрате, %	Предварительная механоактивация концентрата			
		Нет	Да	Нет	Да
		Концентрация в растворе после выщелачивания, г/л (для Ag и As – мг/л)		Извлечение в раствор, %	
Mo	16,5	6,44	13,2	44,49	83,2
Cu	2,25	1,18	2,05	59,79	94,76
Ag	0,0336	0,24	0,13	0,82	0,40
Fe	13,00	10,07	12,04	88,31	96,32
Zn	1,60	1,19	1,44	84,79	93,60
Pb	8,38	98,4	44,0	1,34	0,55
As	0,0819	42,9	56,1	59,79	71,06

Видно, что при выщелачивании предварительно активированного низкосортного молибденитового Бугдаинского концентрата увеличивается извлечение в раствор всех концентрирующихся при выщелачивании в жидкой фазе элементов. Извлечение же в раствор свинца и серебра, концентрирующихся при выщелачивании в твёрдой фазе, уменьшается. Это свидетельствует о том, что при механоактивации концентрата помимо молибденита происходит активирование и других сульфидов, которое позволяет более полно сконцентрировать свинец и серебро в кеке.

На основании проведённых исследований можно рекомендовать добавление серной кислоты (~200 г/л) при азотнокислотном выщелачивании низкосортного (16,5%-ного по Mo) молибденитового Бугдаинского концентрата для более быстрого и полного перевода молибдена в раствор. Предварительная механоактивация указанного концентрата ускоряет процесс его азотнокислотного выщелачивания, однако, её применение на производстве не рекомендовано, поскольку является слишком дорогостоящим для таких бедных концентратов и повышает загрязнение продукционных растворов примесями.

В общем случае – чем беднее концентраты, тем меньше необходимость в их предварительной механоактивации и добавлении при выщелачивании серной кислоты.

Одна из задач, ставившаяся в работе – предотвращение выброса образующихся при выщелачивании нитрозных газов в атмосферу. Решению этой задачи посвящена **четвёртая глава**. Наиболее подходящим из известных способов улавливания нитрозных газов является абсорбция их водой за счёт реакций (7-11):



Преимуществом этого способа является получение в качестве продукта абсорбции водного раствора азотной кислоты, который можно возвращать на выщелачивание концентрата. Это особенно актуально при переработке низкосортного сырья, характеризующейся высоким расходом реагентов. Низкосортные молибденитовые концентраты весьма разнообразны по своему составу, и при их азотнокислотном выщелачивании в большом объёме образуются нитрозные газы сложного состава, поэтому необходимы дополнительные исследования по абсорбции этих газов водой с целью показать возможность их полного улавливания.

Оксиды азота получали путём обработки низкосортного молибденитового концентрата азотной кислотой. Схема установки показана на рисунке 11.

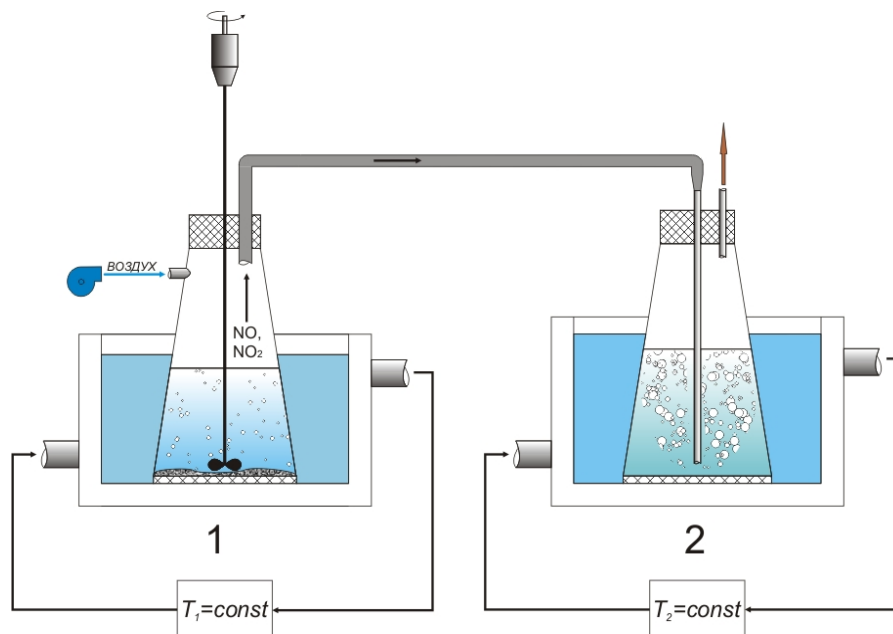


Рисунок 11 – Схема лабораторной установки для улавливания нитрозных газов.

1 – термостат с реактором для выщелачивания, 2 – термостат с сосудом для улавливания нитрозных газов.

В водяную баню, разогретую до 50°C, помещали реактор для выщелачивания, в который насыпали концентрат и приливали необходимый объём раствора азотной кислоты.

Выделяющиеся нитрозные газы по шлангу пропускали через воду в сосуд для улавливания. В первый реактор подавали воздух для окисления оксида азота до диоксида и транспортировки газовой смеси в реактор для улавливания.

При продувке нитрозных газов через воду образуется азотная кислота низкой концентрации (1-4 г/л), присутствие которой определяли по удельной электропроводности (ρ , мСм/см) с помощью кондуктометра Meteor Toledo «X-mate».

При улавливании нитрозных газов установлено, что лучшие результаты достигаются в ёмкостях с бóльшим сечением, а не с бóльшей высотой столба жидкости. Это позволяет предположить, что реакции (7-11), в основном, протекают на поверхности раздела фаз, а не в объёме, что необходимо учитывать при разработке аппаратного оформления процесса. Абсорберы должны быть колонного (с насадками) или полочного типа.

Установлено, что концентрация азотнокислого раствора в герметичном сосуде продолжает расти с течением времени и после окончания барботирования нитрозных газов.

Это связано с тем, что часть газов в начальный момент времени находится в воде в диспергированном виде. С течением времени эти газы начинают реагировать с водой с образованием азотной и азотистой кислот, концентрация которых в растворе растёт. Так, за неделю концентрация HNO_3 в закрытой колбе увеличилась в 6,5 раз, а в открытой – в 2,5 раза (рисунок 12), потому как из открытой колбы нитрозные газы постепенно удаляются, а в закрытой – большая их часть продолжает реагировать с водой на поверхности раздела фаз.

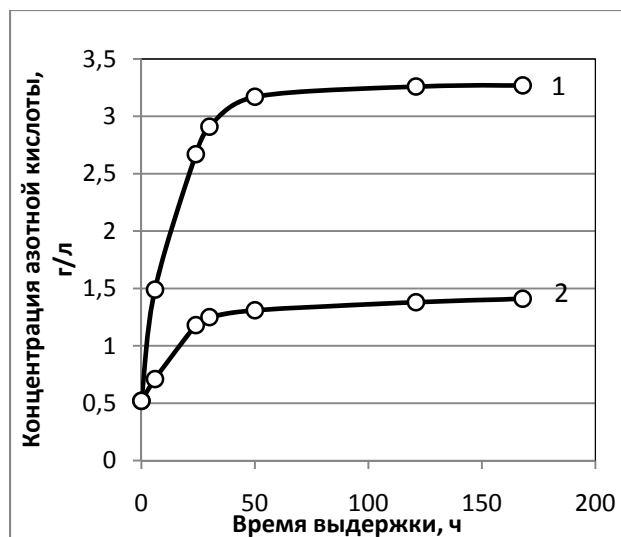
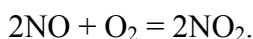
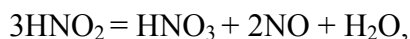
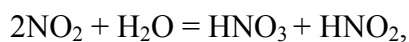


Рисунок 12– Изменение концентрации водного раствора азотной кислоты с течением времени.

1 – колба плотно закрыта, 2 – колба открыта

Отмечено, что при открывании колбы спустя 24 ч бесцветный газ над раствором приобретал жёлтый цвет, что объясняется окислением NO до NO_2 порцией воздуха, поступившей в колбу. По-видимому, в закрытой ёмкости диоксид азота, диспергированный в воде, взаимодействует с ней с образованием азотной и азотистой кислот. Азотистая кислота неустойчива и разлагается с образованием монооксида азота, азотной кислоты и воды. Кислород воздуха окисляет образовавшийся NO до NO_2 , который вновь взаимодействует с водой с образованием азотной и азотистой кислот. То есть имеет место цикл реакций:



Со временем весь кислород воздуха расходуется и в газовом объёме колбы остаётся только NO. После открывания ёмкости, в неё попадает воздух, который окисляет NO до NO₂, что и объясняет резкую смену окраски.

Состав газовой смеси, находящейся в газовом объёме колбы, исследован на газовом хроматографе «Кристалл 2000м» с колонкой насадочного типа с цеолитовым наполнителем. Одну пробу газа отобрали сразу после опыта, а другую спустя 24 ч (рисунок 13).

Таблица 6 – Количество O₂ и N₂ в пробах газовой фазы, отобранных из плотно закрытых колб

τ, ч	Компонент	Концентрация, %
0	O ₂	20,58
	N ₂	79,19
24	O ₂	12,45
	N ₂	87,28

Установлено (таблица 6), что в начальный момент состав газовой фазы близок к составу воздуха, но с течением времени в газовом объёме колбы уменьшается содержание O₂, который расходуется на окисление NO до NO₂.

Проведены эксперименты по улавливанию нитрозных газов водой в каскаде трёх лабораторных колонн объёмом 500 мл и высотой 40 см каждая. В таблице 7 приведены экспериментальные данные по улавливанию нитрозных газов, полученных при температуре выщелачивания 50°C, [HNO₃]=350 г/л и Т:Ж=1:10. Температура воды в колоннах – 25°C.

Таблица 7 – Улавливание нитрозных газов в каскаде из трёх колонн

№ колонны	Удельная электропроводность, мСм/см	Концентрация [HNO ₃], г/л
1	16,48	2,68
2	4,46	0,71
3	1,16	0,17

Видно, что концентрация полученной азотной кислоты в колоннах последовательно уменьшается, что говорит об эффективном улавливании нитрозных газов. Условия абсорбции во всех колоннах были одинаковы, поэтому по уменьшению концентрации образующейся азотной кислоты можно определить, что при прохождении газов через абсорбционную колонну их количество сокращается в ~4 раза, а каскад из трех колонн обеспечивает 15-ти

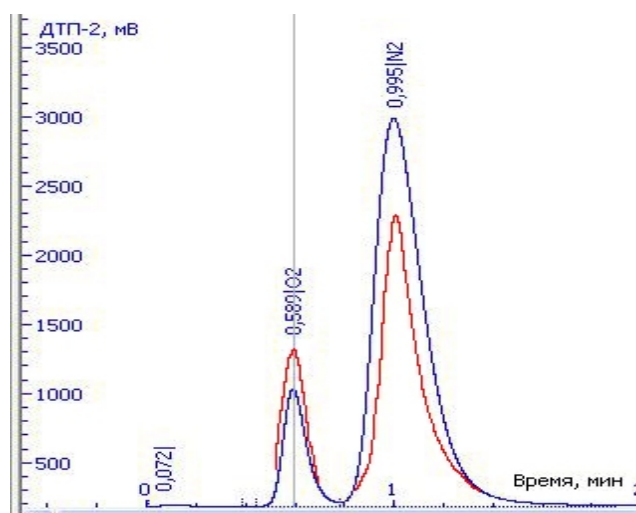


Рисунок 13 – Хроматограмма пробы газа, отобранной из колбы (красная – при τ=0; синяя – при τ=24 ч)

кратное сокращение выброса нитрозных газов. Для соответствия выбросов нитрозных газов ПДК число абсорберов может быть рассчитано или подобрано экспериментально в каждом конкретном случае.

На основании проведенных исследований можно дать следующие рекомендации по осуществлению процесса абсорбции:

1. Для повышения эффективности улавливания нитрозных газов рекомендуется после завершения барботирования их через воду, выдерживать полученные растворы в течение 2-3 суток в герметичных ёмкостях при небольшом избыточном давлении воздуха.

2. Улавливание нитрозных газов необходимо проводить в каскаде абсорберов колонного (с насадками) или полочного типа.

В пятой главе описана предлагаемая технологическая схема переработки низкосортных молибденитовых концентратов (рисунок 14).

Рекомендованы следующие режимы выщелачивания: температура – 85°C, длительность – 2 ч на каждой стадии, соотношение Т:Ж – 1:4, концентрация азотной кислоты – 350 г/л, концентрация серной кислоты – 200 г/л.

В таблице 8 приведён материальный баланс по молибдену при рекомендованных технологических параметрах.

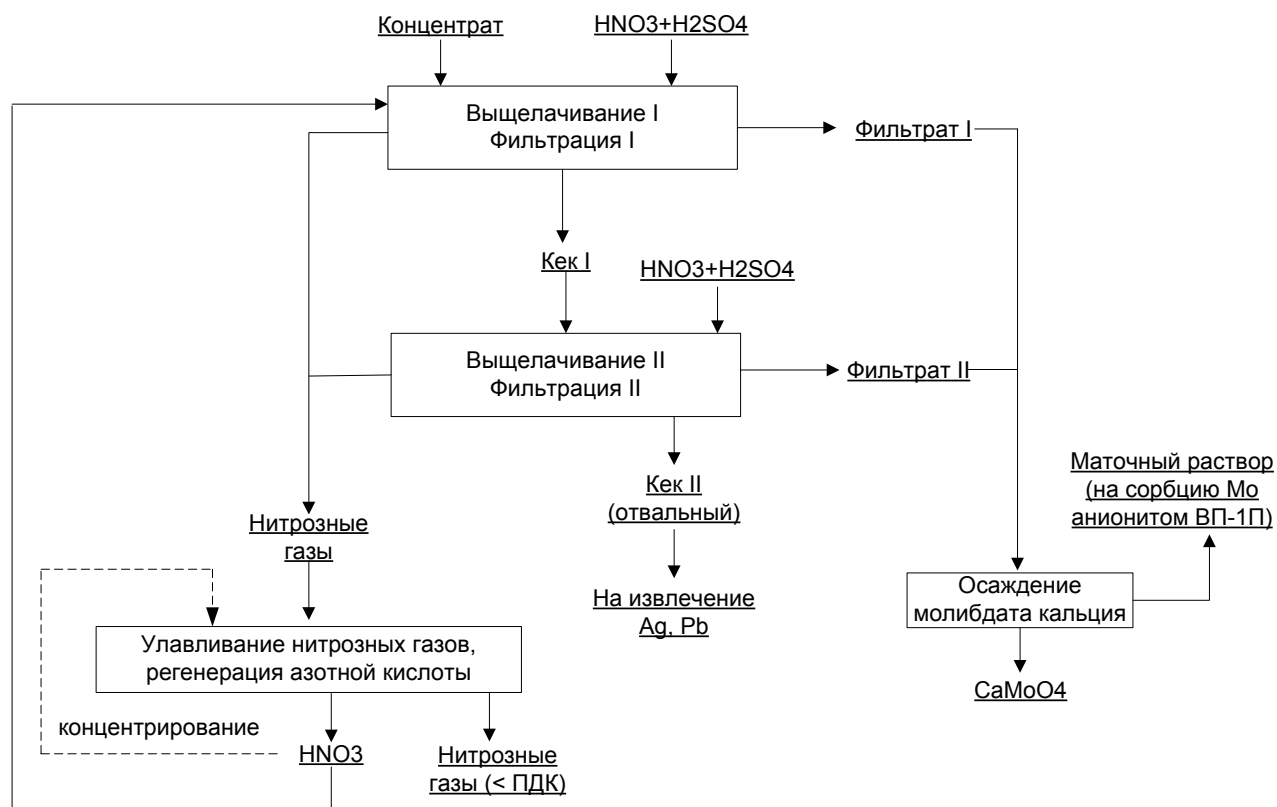


Рисунок 14 – Технологическая схема переработки низкосортных молибденитовых концентратов

Таблица 8 – Материальный баланс по молибдену ($t=85^{\circ}\text{C}$, $T:Ж=1:4$, $\tau=2$ ч на каждой стадии, $[\text{HNO}_3]=350$ г/л, $[\text{H}_2\text{SO}_4]=200$ г/л).

Наименование продукта	Содержание молибдена			
	Масса, г Объём, мл	Концен- трация Мо, г/л; %	Масса молибдена, г	Мо, % от исходного
Исходный концентрат	10,0	16,8	1,680	100,00
Раствор от первой стадии выщелачивания вместе с промводой	71	14,08	1,000	59,52
Раствор от второй стадии выщелачивания вместе с промводой	59	10,97	0,647	38,49
ИТОГО в растворе	—	—	1,647	98,01
Отвальный кек	4,22	0,72	0,030	1,79
ИТОГО	—	—	1,677	99,80
Невязка	—	—	0,003	0,20

Выявлено, что переводу молибдена в раствор способствует увеличение температуры и продолжительности процесса, а также присутствие в выщелачивающем растворе серной кислоты. Каждый из названных вариантов увеличения степени извлечения молибдена в раствор имеет свои недостатки: увеличение температуры ведёт к увеличению затрат на электроэнергию и потерям азотной кислоты за счёт испарения; увеличение длительности процесса снижает производительность; добавление серной кислоты требует дополнительных затрат. На практике выбор способа должен определяться экономикой. Экспериментально установлено, что молибден, медь, цинк, железо и мышьяк практически полностью переходят в раствор (таблица 9). В то же время свинец и серебро концентрируются в кеке. Такая ситуация достаточно благоприятна – нет элементов, которые после выщелачивания присутствуют и в кеке и в фильтрате в сопоставимых количествах, что затруднило бы их дальнейшую переработку. До 96% серебра и 99% свинца переходят в кек, при этом содержание их в кеке соответственно равны 21,5% и 0,083% (830 г/т). Такой кек, по сути, является свинцово-серебряным концентратом. Извлекать из него серебро и свинец можно плавкой на свинцовый коллектор с получением черного свинца и сплава Доре.



Рисунок 15 – Схема осаждения молибдата кальция

Таблица 9 – Распределение молибдена и примесей по продуктам выщелачивания
($t=85^{\circ}\text{C}$, $T:Ж=1:4$, $\tau=2$ ч на каждой стадии, $[\text{HNO}_3]=350$ г/л, $[\text{H}_2\text{SO}_4]=200$ г/л.)

Наименование продукта	Mo, % от исходн.	Cu, % от исходн.	Zn, % от исходн.	Fe, % от исходн.	Pb, % от исходн.	Ag, % от исходн.	As, % от исходн.
Раствор от первой стадии выщелачивания	68,28	70,41	91,25	92,40	0,10	3,12	73,88
Раствор от второй стадии выщелачивания	30,10	28,11	8,33	5,64	0,20	0,71	22,29
ИТОГО в растворе	98,38	98,52	99,58	98,04	0,30	3,43	96,17
Кек	1,73	1,78	0,83	1,38	99,20	95,52	2,93
ИТОГО	100,11	100,30	100,41	99,42	99,50	98,95	99,10
Невязка	0,11	0,30	0,41	0,58	0,50	1,05	0,90

Осаждение молибдата кальция из азотно-сернокислых растворов вели по схеме, приведенной на рисунке 15. Извлечение Мо в

молибдат кальция ~94-95%. Качество полученного CaMoO_4 (таблица 9) соответствует марке МДК-2, содержащей не менее 40% Мо. (содержание примесей не более, %: P – 0,2; S – 0,23).

Таблица 9 – Качество полученного CaMoO_4

Содержание основных компонентов, %			
Mo	Ca	S	P
41,8	23	0,21	0,05

Сравнение технико-экономических показателей традиционной технологии, основанной на переработке кондиционных молибденитовых концентратов, и предлагаемой, основанной на переработке низкосортного сырья, позволяет сделать вывод о том, что последняя экономически выгоднее за счёт исключения перечисток и увеличения сквозного извлечения молибдена из руды в конечный продукт не менее чем на 12-15%. Ориентировочные экономические расчеты показали, что предлагаемая технология может дать дополнительную прибыль ~9 млн. рублей при переработке руды, содержащей 100 т Мо (без учёта затрат на дообогащение концентрата).

Выводы

1 Анализ научной литературы выявил, что из общих потерь молибдена при переработке руды до металла на стадию обогащения с получением 50%-ных по Мо концентратов приходится 20-25%, в то время как на их металлургический передел – 5-10%. Сквозное извлечение молибдена из руды в конечный продукт при этом не более 65-70%.

2. На основании результатов химического, минералогического и гранулометрического анализа установлено, что основными минералами низкосортного молибденитового Бугдаинского концентрата являются (%): MoS_2 –29,2, FeS_2 – 26,9, PbS – 5,6, CuFeS_2 – 10,0, ZnS – 4,0. На 95-98% зёрна основных минералов свободные.

3. Изучена кинетика азотнокислотного выщелачивания молибдена из низкосортного молибденитового концентрата с переводом всего молибдена в раствор. Установлено, что энергия активации, определённая для концентрации азотной кислоты 350 г/л, в интервале температур 25–90°C равна 51 кДж/моль, порядок реакции по азотной кислоте в интервале концентраций 220-660 г/л при температуре 90°C равен ~0,5. Эти данные свидетельствуют о том, что процесс на начальных стадиях протекает в кинетическом режиме.

4. Обнаружено высокое извлечение молибдена в раствор при выщелачивании концентрата азотной кислотой, что обусловлено образованием, вследствие взаимодействия сульфидов сопутствующих металлов (Fe, Cu, Pb) с азотной кислотой, избыточного количества SO_4^{2-} , достаточного для удержания всего молибдена в растворе в составе анионных комплексов $[\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$.

5. Установлено, что предварительная механоактивация низкосортного молибденитового концентрата (15-20% Mo) способствует концентрированию при азотнокислотном выщелачивании Mo, Cu, Fe, Zn, As в растворе, а Pb и Ag – твёрдом продукте выщелачивания, что позволяет использовать его в качестве сырья для получения серебра и свинца.

6. Установлено различие во влиянии предварительной механоактивации на низкосортные молибденитовые концентраты с содержанием молибдена 5-10% и 15-20%, проявляющееся в отсутствии повышения извлечения молибдена в раствор для очень бедных (5-10% Mo) концентратов, на основании чего сделан вывод о неэффективности использования для таких продуктов предварительной механоактивации.

7. Показано, что улавливание нитрозных газов, выделяющихся при выщелачивании, целесообразнее проводить в каскаде абсорберов колонного (с насадками) типа, что позволит практически полностью исключить выброс газов в атмосферу. Экспериментально установлено, что количество нитрозных газов на выходе из каскада из трёх абсорберов уменьшается в ~15 раз.

8. Предложена технологическая схема переработки низкосортного молибденитового Бугдаинского концентрата (16,5% Mo), включающая:

- двустадийное выщелачивание смесью растворов азотной и серной кислот при температуре 85°C, T:Ж=1:4, $[\text{HNO}_3]=350$ г/л, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 200$ г/л и продолжительности 2 ч на каждой стадии;
- абсорбцию образующихся нитрозных газов водой с регенерацией азотной кислоты;
- осаждение из полученных кислых растворов молибдата кальция, пригодного для выплавки ферромolibдена.

Разработанная технология позволяет исключить дорогостоящие переделы глубокого обогащения, увеличить сквозное извлечение молибдена из руды в товарный продукт не менее чем на 12-15%, , что обеспечивает более эффективное использование природных ресурсов.

Основное содержание работы отражено в публикациях:

1. Медведев А.С., Александров П.В. Поисковые исследования по переработке низкосортного молибденитового концентрата азотнокислым способом // Известия вузов. Цветная металлургия. 2009. №4. с. 39-42.
2. Медведев А.С., Александров П.В. Азотнокислотное выщелачивание молибденитовых концентратов // Технология металлов. 2010. №9. с. 14-18.
3. Александров П.В., Медведев А.С., Камкин Р.И. Абсорбция нитрозных газов, выделяющихся при азотнокислотном разложении сульфидных минералов // Известия вузов. Цветная металлургия. 2011. №2. с.12-17.
4. A.S. Medvedev, P.V. Aleksandrov Investigations on Processing Low-Grade Molybdenum Concentrate by the Nitric-Acid Method // Russian Journal Of Non-Ferrous Metals. 2009. Vol. 50. No. 4. p.353-356.
5. P.V. Aleksandrov A.S. Medvedev, R.I. Kamkin Absorption of Nitrous Gases Evolving during Nitric Acidic Decomposition of Sulfide Minerals// Russian Journal Of Non-Ferrous Metals. 2011. Vol. 52. No. 2. p.140-145.
6. Медведев А.С., Александров П.В. Переработка низкосортных молибденитовых концентратов по азотнокислотной технологии //Сборник тезисов докладов Международной научно-практической конференции «Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы». – М.: МИСиС, 2009, с. 229.
7. Медведев А.С., Малочкина Н.В., Болгаева Ф.Ш., Александров П.В. Переработка низкосортного молибденитового концентрата азотнокислым способом // Сб. тез. докл. 63-й научной конференции студентов МИСиС. – М.: МИСиС. 2008. с. 54-55.
8. Медведев А.С., Александров П.В. Исследование кинетики процессов выщелачивания низкосортного молибденитового концентрата азотной кислотой // Сб. тез. докл. 64-й научной конференции студентов МИСиС. – М.: МИСиС. 2009. с. 81.
9. Медведев А.С., Александров П.В., Камкин Р.И. О возможности улавливания нитрозных газов водой // Сб. тез. докл. 65-й научной конференции студентов МИСиС. – М.: МИСиС. 2010. с. 107-108.
10. Ноу-хау №7-341-2011 ОИС от 26 января 2011. Способ получения из низкосортных молибденитовых концентратов молибдата кальция, пригодного для выплавки ферромolibдена / Медведев А.С., Александров П.В. Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау Отдела защиты интеллектуальной собственности МИСиС.