

Эта часть работы выложена в ознакомительных целях. Если вы хотите получить работу полностью, то приобретите ее воспользовавшись формой заказа на странице с готовой работой:

<https://stuservis.ru/vak/166040>

Тип работы: ВАК

Предмет: Metallургия

-

Обзор технологий производства молибдена

Петров П.П.

Студент Институт металлургии РАН, г., Россия

*e-mail: p.petrov@yandex.ru

Производство молибдена является важной отраслью для развития экономики Российской Федерации. Приблизительно 80 % получаемого металла используется при производстве специальных сталей. Цель данной работы краткий обзор существующих технологий добычи и производства молибдена. Кроме этого охарактеризовать и проанализировать динамику производства молибденовых концентратов и ферромолибдена за последние годы. Также в выводах указано вклад основных предприятий-производителей молибдена в России в экономику страны.

Ключевые слова: молибден; молибденовые руды; производство; окисление; выщелачивание; экспорт; импорт.

Введение. Молибден - редкий элемент. Основные минералы, включающие молибден: молибдошеелит, ферримолибдит, вульфенит, повелит и молибденит. Важное место среди минералов, используемых в промышленности, занимает молибденит (MoS₂), содержащий 90% молибдена. По составу молибденовые руды делятся на вольфрам - молибденовые, молибденовые и медно - молибденовые. Молибден используется в металлургии производства стали как легирующий элемент; следует отметить, что около 80% молибдена, производимого в мире именно в виде ферромолибдена, используется таком производстве. Исходя из материалов, опубликованных на сайте Геологической службы США (USGS), документально подтвержденные запасы молибдена в мире на 01.01.2018 составили 20 миллионов тонн [1, 2]. КНР обладает наибольшими запасами молибдена, за ней следуют США и Чили. Основными производителями являются Китай, США, Чили и Перу, на которые в совокупности приходится 85-90% мирового производства молибденовых руд.

Технологии производства молибдена.

Нашедшие свое промышленное применение молибденовые руды в основном составе имеют молибденит. Попутно молибден можно выделить из полиметаллических минералов, которые включают медь-молибден, вольфрам-молибден, свинец-молибден, ванадий-молибден. Эти минералы представляют собой концентраты молибдена в зависимости от их соответствующих уровней концентрации [3]. Флотационным методом (коллективной или селективной флотации) осуществляется в основном обогащение молибденовых руд. Важную часть металлургии молибдена составляют наибольшее количество окисленных молибденовых руд, недостаточно обработанных флотационными методами, и, наконец, все виды отходов, хвостов, кеков и концентратов обогащения полезных ископаемых [4-5].

Основные методы переработки концентратов сульфида молибдена включают:

- получением ферромолибдена путем обжига концентрата с применением силикотермических, углеродосодержащих и алюмотермических методов;
- выщелачивание различными растворителями: аммиак, растворы гидроксидов, карбонаты щелочных металлов;
- получение молибдата кальция или молибдата железа прокаливанием с загрузкой извести или отложений железа для последующего производства ферромолибдена;
- горение с возгонкой диоксида молибдена;
- спекание с содой и сульфидом натрия или сульфатом натрия вместе с углем и последующее водное выщелачивание, осаждение дисульфида молибдена (используется для окисленных молибденовых руд, содержащих, например, вульфенит);
- хлоридвозгонка в присутствии хлорида натрия или прямое хлорирование (относится к полиметаллическим

рудам, в которых содержится молибден);

- методы гидрометаллургии: автоклав с азотной кислотой при повышенных давлении и температуре или с кислородом, а также с гипохлоритами щелочных металлов при нормальной температуре и давлении. Обжиг является первым и наиболее важным этапом промышленной переработки молибденового концентрата. Поставляемый на переработку концентрат молибдена содержит около 75-95% сульфида молибдена и конечно же рения, а также сульфидов сопутствующих металлов: цинка, меди, свинца, железа и неметаллических примесей: кремния, оксидов алюминия, карбонатов кальция и магния. Концентрат молибдена содержит 45-55% молибдена, 30-35% серы. для С целью удаления всей серы необходимо проводить отжиг. Сульфат и сульфид серы, присутствующие в кальцинированном концентрате, также недопустимы, поскольку они легко растворяются и загрязняют растворы, полученные при последующей гидрометаллургической обработке золы. Следует отметить, что, создавая окислительную атмосферу в печи весь свободный углерод, масла и концентраты флотационных реагентов должны быть сожжены. Из реагентов флотации особенно необходимо удалить коллекторы, которые покрывают сульфиды и оксиды слоем, которые способны сделать их гидрофобными. Уменьшение смачиваемости концентрата приводит к снижению извлечения молибдена в раствор при гидрометаллургической обработке. Большинство концентратов молибдена содержат рений. В промышленности сырьем для получения рения (80%) являются концентраты молибдена и сульфида меди. Остальное получают обработкой катализаторов Re-Pt.

При обогащении медно-молибденовых руд Re следует за Mo, который часто является спутником Cu. Во время флотации в концентрат попадает до 80% Re. При переработке медно-порфировых руд полученные молибденовые концентраты содержат от 0,02 до 0,17% Re. Окислительный обжиг концентратов сульфида молибдена проводят при $550 \div 650$ ° С. Традиционно для обжига молибденового концентрата используют следующие устройства:

- муфельные или камерные печи с ручной пепельницей;
- вращающиеся трубчатые печи;
- духовки с несколькими порогами;
- печь с псевдооживленным слоем.

Рений в концентрате образует Re_2O_7 , который уносится с газовым потоком. Улавливание металла осуществляется с помощью специальных влажных систем (очистители, барботеры) в сочетании с сухими устройствами (циклонами, рукавными фильтрами), способными улавливать от 60 до 70% Re. Извлечение рения осуществляется разными способами. Рений извлекается из растворов в виде Re_2S_7 с сульфидом натрия, сульфидом аммония, полисульфидами, в виде перрената калия $KReO_4$ с раствором KCl.

Re избирательно абсорбируется из растворов серной кислоты с последующим элюированием водным аммиаком и испарением элюатов, что приводит к образованию перрената аммония. Предлагается извлечение рения и молибдена третичными аминами из растворов серной кислоты, экстракция Re и Mo аммиаком, очистка извести от Mo, экстракция, выпаривание и производство перрената аммония.

Существующие отечественные и зарубежные технологии переработки концентратов молибдена и отрубей включают окислительный обжиг с выделением диоксида серы в газовой фазе, более половины рения в виде Re_2O_7 и части молибдена в виде MoO_3 .

Это создает экологические проблемы и приводит к безвозвратным потерям металла. Кроме того, последующая гидрометаллургическая обработка обожженного продукта приводит к появлению остаточной воды и технически сложно получить чистые продукты, например, парамолибдат аммония $((NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O)$ и перренат аммония (NH_4ReO_4) .

Дело в том, что при выщелачивании отожжённого концентрата, помимо Mo и Re, в растворах содержится большое количество вредных примесей, удаление которых приводит к дальнейшим необратимым потерям Mo и Re. В результате они извлекают не более 30-40% Re и 60-70% Mo [6] в товарных продуктах.

Существующая технология переработки молибденовых концентратов представлена на рис. 1.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Зеликман А. Н. Молибден. М.: Металлургия, 1970. 420 с.
2. Геологическая служба США // Molybdenum Statistics and Information. URL: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/molybdenum> (дата обращения 10.01.19)..
3. T. Marin, T. Utigard, and C. Hernandez, Roasting kinetics of molybdenite concentrates, Can. Metall., 48, 73-80 (2009).
4. T. Utigard Oxidation mechanism of molybdenite concentrate, Metall. Mater. Trans., 40, 490-496 (2009).

5. L. Wang, G. Zhang, J. Dang, and K. Chou, Oxidation roasting of molybdenite concentrate, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 25, 4167–4174 (2015).
6. Спорыхина Л. В., Акимова А. В., Данилин М. В. Состояние минерально-сырьевой базы цветных металлов (олово, вольфрам, молибден, сурьма и алюминиевое сырье) // *Минеральные ресурсы России*. 2017. № 4. С. 19–24.
7. Лаптева А. М., Митрофанов Н. П., Тигунов Л. П. Минерально-сырьевая база легирующих металлов: состояние, проблемы и перспективы освоения // *Горный журнал*. 2017. № 7. С. 10–16.
8. S. Wang, C. Wei, Z. Deng, C. Li, X. Li, J. Wu, et al., Extraction of molybdenum and nickel from Ni-Mo ore by pressure acid leaching," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 23, 3083–3088 (2013).
9. K.M. Smirnov, N.A. Raspopov, Y.M. Shneerson, A.Y. Lapin, G.A. Bitkov, Y.A. Men'shikov, P.N. Paskhin, and V.P. Kirichenko, Autoclave leaching of molybdenite concentrates with catalytic additives of nitric acid," *Russ. Metall.*, 588–595 (2010).
10. Z. Cao, H. Zhong, Z. Qiu, G. Liu, and W. Zhang, A novel technology for molybdenum extraction from molybdenite concentrate, *Hydrometallurgy*, 99, 2–6 (2009).
11. H. Abdollahi, M. Noaparast, S. Z. Shafaei, Z. Manafi, C. Erust, and A. Akcil, Acidic leaching with chlorate as oxidizing agent to extract mo and re from molybdenite flotation concentrate in a copper plant *Sep. Sci. Technol.*, 50, 2396–2404 (2016).
12. L. Youcai, Z. Hong, and C. Zhanfang, Molybdenum removal from copper ore concentrate by sodium hypochlorite leaching," *Min. Sci. Technol.*, 21, 61–64 (2011).
13. H. Abdollahi, S.Z. Shafaei, M. Noaparast, Z. Manafi, and N. Aslan, Bio-dissolution of Cu, Mo and Re from molybdenite concentrate using mix mesophilic microorganism in shake flask, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 23, 219–230 (2013).
14. J. Yu, H.Y. Yang, L.L. Tong, and J. Zhu, Intensified bioleaching of low-grade molybdenite concentrate by ferrous sulfate and pyrite, *Rare Met.*, 34, 207–214 (2015).
15. G.J. Olson and T.R. Clark, Bioleaching of molybdenite, *Hydrometallurgy*, 93, 10–15 (2008).
16. P.V. Aleksandrov, A.S. Medvedev, M.F. Milovanov, V.A. Imideev, S.A. Kotova, and D.O. Moskovskikh, Molybdenum extraction from molybdenite concentrates by low-temperature roasting with sodium chloride, *Int. J. Min. Proc.*, 161, 13–20 (2017).
17. P.V. Aleksandrov, A.S. Medvedev, V.A. Imideev, and D.O. Moskovskikh, Chemistry and mechanism of interaction between molybdenite concentrate and sodium chloride when heated in the presence of oxygen, *Metallurgical and Materials Trans. B.*, 48, 2, 878–888 (2017).
18. A. Khoshnevisan, H. Yoozbashizadeh, M. Mozammel, and S. K. Sadrnezhaad, Kinetics of pressure oxidative leaching of molybdenite concentrate by nitric acid, *Hydrometallurgy*, 111–112, 52–57 (2012).
19. Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2016 и 2017 годах. Москва: Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации, 2018. 341 с.
20. Тигунов Л. П., Пикалов В. С., Быховский Л. З. Легирующие металлы России. Минерально- сырьевая база: состояние, использование, перспективы развития // *Черная металлургия*. 2017. № 12. С. 3–10.
21. Алешин Д.С., Халезов Б.Д., Крашенинин А.Г. Сырьевая база молибдена // *Известия вузов. Горный журнал*. 2019. № 7. С. 113–121, ISSN 0536-1028.

Эта часть работы выложена в ознакомительных целях. Если вы хотите получить работу полностью, то приобретите ее воспользовавшись формой заказа на странице с готовой работой:

<https://stuservis.ru/vak/166040>