

Исследования по обжигу низкокачественного молибденового продукта с карбонатом натрия

^{1*}**ТУСУПБЕКОВА Таншолпан Шугайбековна**, докторант, tansholpan_87.09@mail.ru,

¹**БАИМБЕТОВ Болотпай Сагинович**, д.т.н., профессор, b.baimbetov@satbayev.university,

²**МАМЯЧЕНКОВ Сергей Владимирович**, д.т.н., зав. кафедрой, s.v.mamiachenkov@urfu.ru,

³**КАРИМОВА Люция Монировна**, д.т.н., доцент, l.karimova@kazgidromed.kz,

¹**МАКАШЕВА Гулдана Какимовна**, докторант, mguldanka@mail.ru,

¹НАО «Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева», ул. Сатпаева, 22а, Алматы, Казахстан,

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, Россия,

³ТОО «КазГидроМедь», ул. Орлова, 103/2, Караганда, Казахстан,

*автор-корреспондент.

Аннотация. Эксперимент проведен на медно-молибденовой руде Шатыркуль-Жайсанского кластера. Месторождение Шатыркуль расположено в Шуйском районе Жамбылской области (Республика Казахстан) в 35 км к востоку от станции Бирлик и является одним из участков Шатыркульского-Жайсанского кластера. Для проведения исследований по обжигу молибденового промпродукта наработан молибденовый промпродукт с выходом 0,07%, с содержанием молибдена 22,23% и извлечением 74,91% из медно-молибденовой руды. Разработка рационального способа извлечения молибдена из бедного сырья позволила бы существенно расширить сырьевую базу, увеличить извлечение молибдена в конечные продукты, сократив тем самым его потери. Проведены исследования по обжигу промпродукта с карбонатом натрия и последующей гидрометаллургической переработкой. В лабораторных исследованиях выявлено, что изменение температуры обжига оказывает значительное влияние на извлечение молибдена в раствор. При увеличении температуры обжига с 500 до 650°C извлечение молибдена в раствор, при выщелачивании огарка, возрастает с 92,08 до 97,73%.

Ключевые слова: молибденовый промпродукт, обжиг, выщелачивание, извлечение, раствор.

Введение

В настоящее время в Казахстане установленные запасы молибдена определяются в объеме 1,1 млн т и занимает 4 место в мире и первое среди стран Азии. Сырьём для получения триоксида молибдена, ферромолибдена, металлического молибдена и других продуктов в настоящее время является кондиционный молибденовый концентрат, который является основным продуктом обогащения молибденовых руд [1-3].

Однако, учитывая постоянное истощение природных ресурсов, необходимо вовлекать в переработку промпродукты и отходы. Разработка рационального способа извлечения молибдена из бедного сырья позволила бы существенно расширить сырьевую базу, увеличить извлечение молибдена в конечные продукты, сократив тем самым его потери [4]. К основным способам переработки

молибденовых концентратов относятся:

- окислительный обжиг концентрата с последующим получением ферромолибдена;
- спекание с железной окалиной с получением молибдата железа;
- обжиг с последующим выщелачиванием: в кипящем слое, с растворами карбоната натрия;
- обжиг при температуре 800-900K с выщелачиванием аммиачно-сульфатными растворами;
- автоклавное выщелачивание с применением азотной, серной кислот и их смесей.

В каждой технологической схеме переработки концентратов можно различать следующие стадии: разложение концентрата, получение технической молибденовой кислоты, очистка от примесей и получение товарного продукта.

В настоящее время ведутся исследования по разработке альтернативных и экономически эффективных технологий производства молибдена. Предложены способы по обжигу молибденового концентрата с последующим кислотным выщелачиванием, обжиг с добавкой $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и дальнейшим щелочным выщелачиванием и т.д.

Одним из вариантов переработки концентратов может быть обжиг промпродукта, с предварительной подшихтовкой карбоната натрия, и последующая гидрометаллургическая переработка [5, 6]. Преимуществом этого метода является практически полное отсутствие вредных выбросов, сернистый газ преобразуется в сульфат натрия и в газовую фазу не выделяется, а молибден в огарке остается в виде молибдата натрия [7-9].

Цель работы – определение влияния спекания с содой на фазовый состав огарка и извлечение в раствор молибдена.

Материалы и методы

Для проведения исследований наработан промпродукт из медно-молибденовой руды Шатыркуль-Жайсанского кластера.

Химический состав пробы молибденового промпродукта определялся традиционным «силикатным» химическим анализом, содержание золота и серебра – пробирным анализом (таблица 1), элементный состав пробы установлен масс-спектральным анализом с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Фазовый состав определяли с использованием дифрактометра «D2 Phaser» фирмы «Bruker». Изучение рудных минералов проводилось в отраженном свете в полированных аншлифах с применением микроскопа OLYMPUS BX 53, видеокамеры SIMAGIS XS-3CU и программного обеспечения для анализа изображений Минерал C7 компании SIAMS.

Технологическая схема разделения медно-молибденового концентрата включает: основную флотацию (хвосты основной флотации являются медным концентратом), три перечистки и дофлотация хвостов первой перечистки. Разделение коллективного медно-молибденового концентрата осуществлялось при депрессии сульфидов меди

сернистым натрием, для снижения расхода сернистого натрия проводили пропарку при 80-90°C [8].

По разработанной технологической схеме получили молибденовый промпродукт с выходом 0,07%, с содержанием молибдена 22,23% и извлечением 74,91%. В таблице 1 приведены результаты химического анализа молибденового промпродукта.

Полученный молибденовый промпродукт характеризуется явным преобладанием целевого компонента – молибденита, а также высокой степенью раскрытия всех рудных минералов.

Молибденит в количественном отношении является одним из основных рудных минералов. Выделения молибденита тонко-чешуйчатые в виде пластинчатых, таблитчатых, листоватых, местами деформированных, иногда бочкообразных форм (рисунок 1 а, б, с). Молибденит хорошей сохранности, без признаков окисления.

Подавляющая часть его зерен (80% от общего содержания) находится в свободном от сростков состоянии размером 0,003-0,5 мм по удлинению.

Соответственно, около 20% зерен молибденита находится в сростках с другими рудными минералами, чаще всего с халькопиритом (рисунок 1 с, d), очень редко с гематитом, пиритом и нерудными минералами, образуя простые и сложные сростания, в основном, в виде бинарных, эпизодически полиминеральных агрегатов с вышеперечисленными минералами.

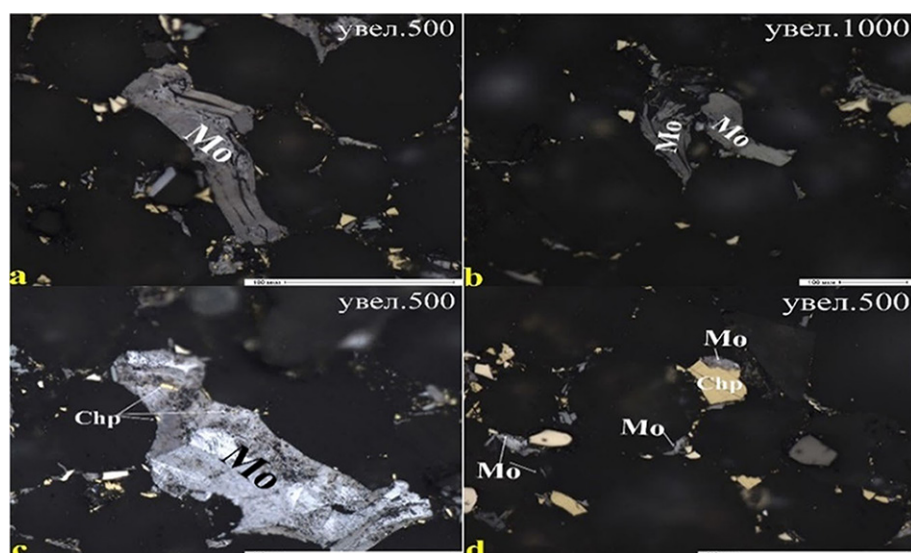
Рудная минерализация Мо-промпродукта представлена на рисунке 2.

Фазовый состав исходного материала для обжига приведена на рисунке 3.

Проведены исследования по обжигу промпродукта с карбонатом натрия и последующей гидрометаллургической переработкой. Лабораторные исследования по обжигу молибденового промпродукта проводили в муфельной печи (марка SNOL 15/1200). Обжиг проводили при следующих условиях: навеска шихты – 30 г, соотношение сульфид: сода – 1:2, температура – 500-650°C (температуру контролировали с помощью термпары (марка ДЕПК 145-0919.1000.1),

Таблица 1 – Химический состав молибденового промпродукта

Компонент	Cu	Ag, г/т	Au, г/т	Fe	S	Zn	Pb	As	Mo
Массовая доля, %	7,52	167,0	10,60	16,54	28,6	0,049	0,053	0,006	22,23
Компонент	Co	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Pb	As	Re, г/т	Cd
Массовая доля, %	0,028	11,42	2,13	1,15	1,24	0,053	0,006	62,3	<



а, b, c, d – форма и сростки молибденита

Рисунок 1 – Характеристика выделений молибденита. Увел. 500/1000

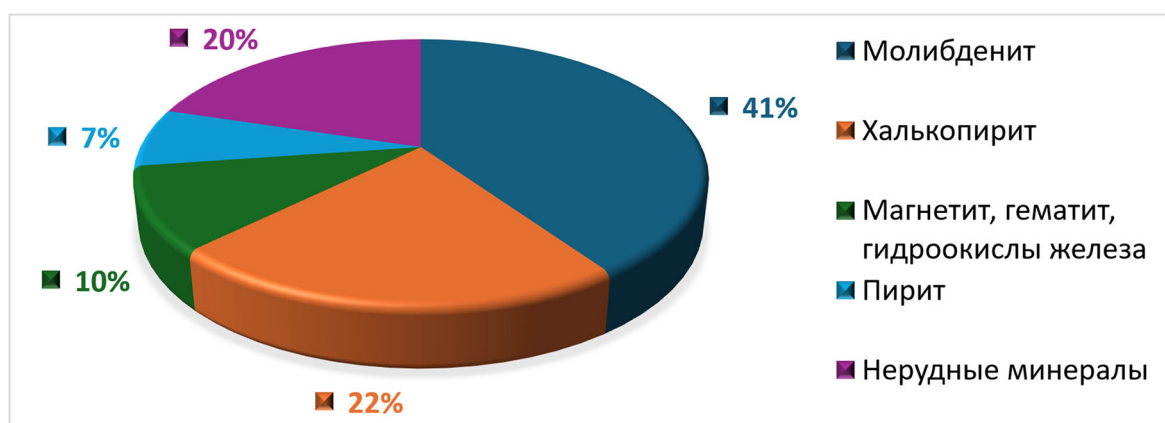


Рисунок 2 – Рудная минерализация Мо-промпродукта

продолжительность 2 часа. Высота слоя шихты составляла – 2,5 см.

Для извлечения молибдена из огарка выщелачивание проводили при перемешивании механической мешалкой, отношении Ж:Т=4:1, температуре – 60°C, продолжительности – 120 минут.

Результаты и обсуждение

Исследования проводили по схеме: обжиг промпродукта с карбонатом натрия, водное выщелачивание огарка и фильтрация пульпы.

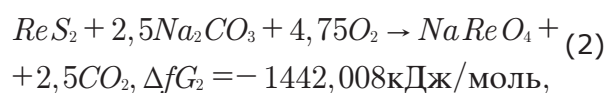
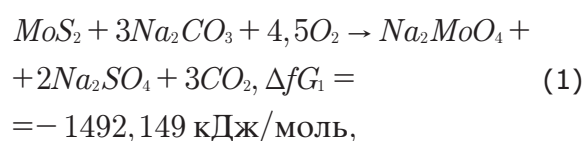
Принципиальная технологическая схема получения молибдата натрия из молибденового промпродукта с применением обжига приведена на рисунке 4.

С целью определения количества тепла

химических реакций при обжиге молибденового промпродукта с карбонатом натрия проводили термохимические расчеты.

Исходные данные по теплоте образования основных компонентов процесса определяли по справочнику [10].

Основные реакции с определением энергии Гиббса (ΔfG) (при температуре 650°C) спекания могут быть выражены следующими взаимодействиями:



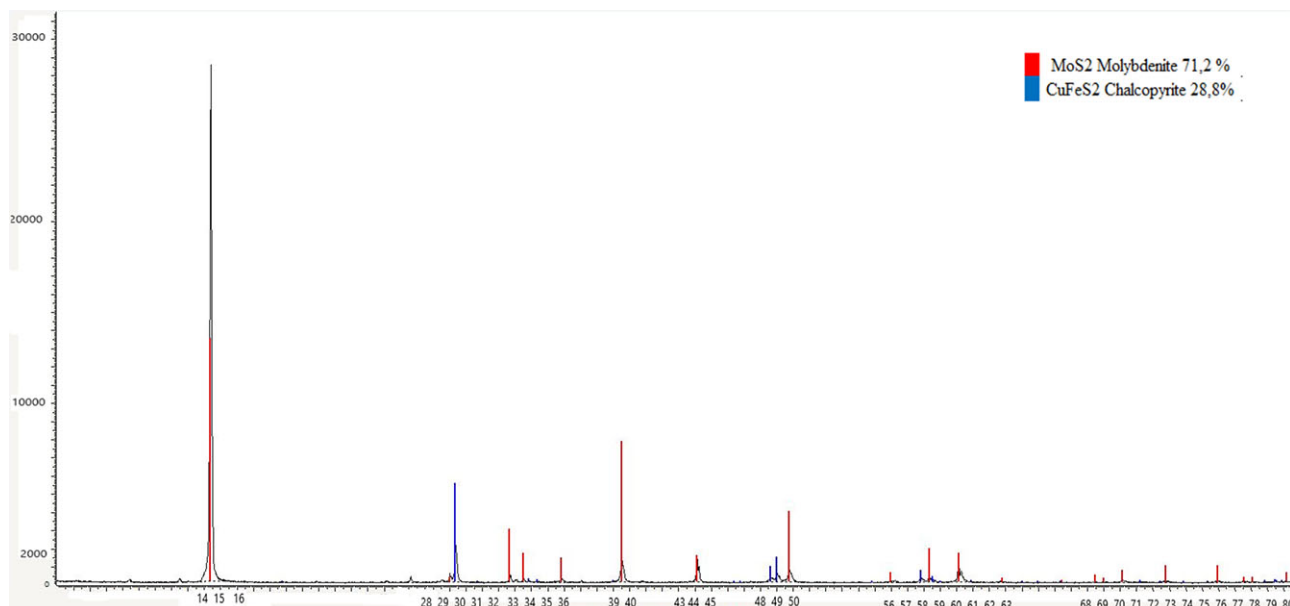
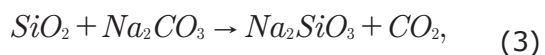


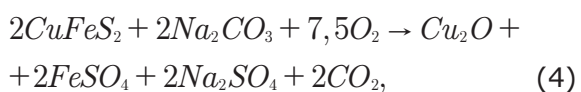
Рисунок 3 – Рентгенофазовый состав молибденового промпродукта



Рисунок 4 – Принципиальная технологическая схема получения молибдата натрия из молибденового промпродукта с применением обжига



$$\Delta fG_3 = -39,261 \text{ кДж/моль},$$



$$\Delta fG_4 = -2029,213 \text{ кДж/моль}.$$

По реакциям 1-4 видно, что сернистый газ в газовую фазу не выделяется, а сера сульфидов связана в сульфат натрия. Полученные значения энергии Гиббса подтвер-

ждают прохождение данных реакций.

В таблице 2 представлены результаты зависимости от температуры обжига на извлечение молибдена, меди и железа в раствор.

Как показывают результаты экспериментов (таблица 3), изменение температуры обжига оказывает значительное влияние на извлечение молибдена в раствор. При увеличении температуры обжига с 500 до 650°C извлечение молибдена в раствор, при последующем выщелачивании, возрастает с

92,08 до 97,73%, что является оптимальным в данной серии опытов.

Результаты фазового состава полученного огарка после обжига в интервале температур 500-650°C представлен на рисунке 5.

Из данных результатов следует, что при температуре 500°C образуется молибдат натрия на 27,1%, оксид железа и сульфат натрия, остаточным содержанием халькопирита и молибденита на 0,2 и 8,9% соответственно. При температуре 650°C образуется молибдат натрия на 67,2%.

Закключение

1. Получен молибденовый промпродукт по технологической схеме: основная флотация (хвосты основной флотации являются медным концентратом), три перерешетки и дофлотация хвостов первой перерешетки.

2. По вещественному составу: содержа-

ние молибдена в промпродукте составляет 22,23% и меди 7,52%. По минералогическому анализу характеризуется явным преобладанием целевого компонента – молибденита, а также высокой степенью раскрытия всех рудных минералов.

3. Проведены исследования по обжигу промпродукта с карбонатом натрия и последующей гидрометаллургической переработкой. Изучены основные реакции с определением энергии Гиббса (ΔfG) (при температуре 650°C) спекания, а также проанализированы фазовый состав полученного огарка после обжига.

В результате исследования процесса обжига с карбонатом натрия (содой) получен молибдат натрия с извлечением молибдена в раствор 97,73%, при последующем выщелачивании. Оптимальная температура обжига – 650°C.

Таблица 2 – Влияние температуры обжига на извлечение компонентов (Mo, Cu, Fe) в раствор

Температура, °C	Выход кека, %	Содержание элементов в кеке, %				Извлечение в раствор, %		
		Mo	Cu	Fe	S	Mo	Cu	Fe
500	18,00	2,67	12,71	28,84	3,40	92,08	5,84	10,26
600	18,13	1,12	13,12	28,00	1,16	96,85	5,31	14,80
650	29,40	0,55	8,75	19,03	14,03	97,73	3,67	7,20
750	26,40	0,60	9,57	20,98	15,44	97,71	3,64	7,38

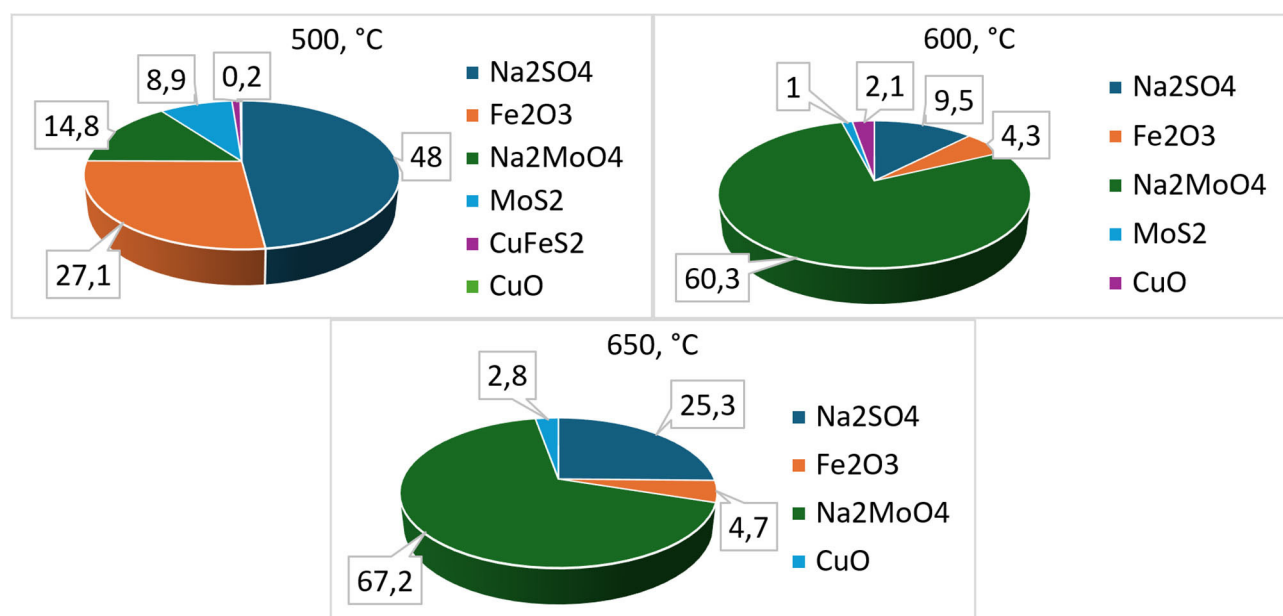


Рисунок 5 – Фазовый состав огарка в зависимости от температуры обжига

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шодиев А.Н., Норбоева Р.Н., Хасанов А.С., Түрөбов Ш.Н. Аналитический обзор способов переработки молибденовых концентратов и промпродуктов // *Universum: технические науки*. – 2022. – № 5 (98). – С. 31-34.
2. Имидиев В.А., Бербенев А.О., Александров П.В. Комбинированный способ переработки молибденовых концентратов на основе обжига с карбонатом натрия // *Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение*. – 2021. – № 2 (5). – С. 111-113.
3. Ватолин Н.А., Халезов Б.Д., Харин Е.И., Зеленин Е.А. Краткий обзор способов переработки молибденовых концентратов и поиск экологически чистой технологии // *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*. – 2011. – С. 170-175.
4. Karimova L., Kairalapov Y., Tussupbekova T., Oleinikova T., Makasheva G. Hydrometallurgical processing of molybdenum middlings from Shatyrkul-Zhaysan cluster ore // *Journal of Mining and Metallurgy Section B Metallurgy*. – 2024. – № 1.
5. Соколова Ю.В. Исследование обжига молибденового концентрата с известью в воздушной атмосфере // *Химия и хим. технология*. – 2022. – № 2. – С. 120-126.
6. Алешин Д.С., Крашенинин А.Г., Реутов Д.С., Тантуров И.Н. Обжиг молибденового концентрата с добавкой $\text{Ca}(\text{OH})_2$ // *Металлургия и материаловедение*. – 2020. – С. 876-886.
7. Yuki Semoto, Gde Pandhe Wisnu Suyantara, Hajime Miki, Keiko Sasaki, Tsuyoshi Hirajima, Yoshiyuki Tanaka, Yuji Aoki and Kumika Ura. Effect of Sodium Metabisulfite on Selective Flotation of Chalcopyrite and Molybdenite // *Minerals*. – 2021. – № 11. – С. 1-13.
8. Алешин Д.С., Крашенинин А.Г., Реутов Д.С., Тантуров И.Н. Обжиг молибденового концентрата с добавкой $\text{Ca}(\text{OH})_2$ // *Вестник Иркутского государственного технического университета*. 2020. Т. 24. № 4. С. 00-00. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2020-4-876-886>
9. Fan Xiao-hui, Deng Qiong, Gan Min, Chen Xu-ling. Roasting oxidation behaviors of ReS_2 and MoS_2 in powdery rhenium-bearing, low-grade molybdenum concentrate // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2019. Vol. 29. Issue 4. Pp. 840-848. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(19\)64994-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)64994-0)
10. Справочник термодинамических величин. Г.Б. Наумов, Б.Н. Рыженко, И.Л. Ходаковский. М., 1971.

Натрий карбонаты бар төмен сапалы молибден өнімін күйдіру бойынша зерттеулер

- ^{1*}**ТУСУПБЕКОВА Таншолпан Шугайбековна**, докторант, tansholpan_87.09@mail.ru,
¹**БАИМБЕТОВ Болотпай Сагинович**, т.ғ.д., профессор, b.baimbetov@satbayev.university,
²**МАМЯЧЕНКОВ Сергей Владимирович**, т.ғ.д., кафедра меңгерушісі, s.v.mamiachenkov@urfu.ru,
³**КАРИМОВА Люция Монировна**, т.ғ.д., доцент, l.karimova@kazgidromed.kz,
¹**МАКАШЕВА Гулдана Какимовна**, докторант, mguldanka@mail.ru,
¹«Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті» КеАҚ, Сәтбаев көшесі, 22а, Алматы, Қазақстан,
²Ресей Федерациясының бірінші президенті Б.Н. Ельцин атындағы Орал федералды университеті, Мира көшесі, 19, Екатеринбург, Ресей,
³«КазГидроМедь» ЖШС, Орлов көшесі, 103/2, Қарағанды, Қазақстан,
 *автор-корреспондент.

Аңдатпа. Эксперимент Шатыркөл-Жайсан кластерінің мыс-молибден кенінде жүргізілді. Шатыркөл кен орны Жамбыл облысының Шу ауданында (Қазақстан Республикасы) Бірлік станциясынан шығысқа қарай 35 км жерде орналасқан және Шатыркөл-Жайсан кластері учаскелерінің бірі болып табылады. Күйдіру бойынша зерттеулер жүргізу үшін құрамында молибден мөлшері 22,23%, мыс-молибден кенінен бөліп алуы 74,91% және шығымы 0,07% болатын өнімталық өнімі дайындалды. Молибденді кедей шикізаттан алудың

ұтымды әдісін әзірлеу шикізат базасын едәуір кеңейтуге, молибденді соңғы өнімдерге шығаруды ұлғайтуға мүмкіндік береді, осылайша оның шығындарын азайтады. Өнімаралық өнімді натрий карбонатымен күйдіру және кейіннен гидрометаллургиялық өңдеу бойынша зерттеулер жүргізілді. Зертханалық зерттеулерде күйдіру температурасының өзгеруі молибденді ерітіндіден алуға едәуір әсер ететіні анықталды. Күйдіру температурасы 500-ден 650°C-қа дейін ұлғайған кезде ерітіндіден молибденді бөліп алу 92,08-ден 97,73%-ға дейін артады.

Кілт сөздер: молибден өнеркәсібі өнімі, күйдіру, шаймалау, экстракция, ерітінді.

Research on The Firing of a Low-Quality Molybdenum Product with Sodium Carbonate

¹***TUSUPBEKOVA Tansholpan**, Doctoral Student, tansholpan_87.09@mail.ru,

¹**BAIMBETOV Bolotpai**, Dr. of Tech. Sci., Professor, b.baimbetov@satbayev.university,

²**MAMYACHENKOV Sergey**, Dr. of Tech. Sci., Head of Department, s.v.mamiachenkov@urfu.ru,

³**KARIMOVA Lucia**, Dr. of Tech. Sci., Associate Professor, l.karimova@kazgidromed.kz,

¹**MAKASHEVA Guldana**, Doctoral Student, mguldanka@mail.ru,

¹NCJSC «Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev», Satpayev Street, 22a, Almaty, Kazakhstan,

²Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Mira Street, 19, Yekaterinburg, Russia,

³«KazGidroMed» LLP, Orlov Street, 103/2, Karaganda, Kazakhstan,

*corresponding author.

Abstract. The experiment was carried out on the copper-molybdenum ore of the Shatyrcul-Zhaysan cluster. The Shatyrcul field is located in the Shuisky district of Zhambyl region (Republic of Kazakhstan), 35 km east of the Birlik station and is one of the sites of the Shatyrcul-Zhaysan cluster. To conduct research on the firing of molybdenum industrial products, a molybdenum industrial product with a yield of 0.07%, with a molybdenum content of 22.23% and extraction of 74.91% from copper-molybdenum ore was developed. The development of a rational method for extracting molybdenum from poor raw materials would significantly expand the raw material base, increase the extraction of molybdenum into final products, thereby reducing its losses. Studies have been conducted on the firing of industrial products with sodium carbonate and subsequent hydrometallurgical processing. Laboratory studies have revealed that a change in the firing temperature has a significant effect on the extraction of molybdenum into solution. With an increase in the firing temperature from 500 to 650°C, the extraction of molybdenum into the solution, during the leaching of the stub, increases from 92.08 to 97.73%.

Keywords: molybdenum industrial product, roasting, leaching, extraction, solution.

REFERENCES

1. Shodiev A.N., Norboeva R.N., Hasanov A.S., Turobov Sh.N. Analiticheskij obzor sposobov pererabotki molibdenovykh koncentratov i promproduktov // Universum: tehnicheckie nauki. – 2022. – № 5 (98). – Pp. 31-34.
2. Imidiev V.A., Berbenev A.O., Aleksandrov P.V. Kombinirovannyj sposob pererabotki molibdenitovykh koncentratov na osnove obzhiga s karbonatom natrija // Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Himija i materialovedenie. – 2021. – № 2 (5). – Pp. 111-113.
3. Vatolin N.A., Halezov B.D., Harin E.I., Zelenin E.A. Kratkij obzor sposobov pererabotki molibdenovykh

- koncentratov i poisk jekologicheski chistoj tehnologii // Gornyj informacionno-analiticheskij bjulleten' (nauchno-tehnicheskij zhurnal). – 2011. – Pp. 170-175.
4. Karimova L., Kairalapov Y., Tussupbekova T., Oleinikova T., Makasheva G. Hydrometallurgical processing of molybdenum middlings from Shatyrkul-Zhaysan cluster ore // Journal of Mining and Metallurgy Section B Metallurgy. – 2024. – № 1.
 5. Sokolova Ju.V. Issledovanie obzhiga molibdenovogo koncentrata s izvest'ju v vozdushnoj atmosfere // Himija i him.tehnologija. – 2022. – № 2. – Pp. 120-126.
 6. Aleshin D.S., Krashenin A.G., Reutov D.S., Tanturov I.N. Obzhig molibdenovogo koncentrata s dobavkoj Ca(OH)_2 // Metallurgija i materialovedenie. – 2020. – Pp. 876-886.
 7. Yuki Semoto, Gde Pandhe Wisnu Suyantara, Hajime Miki, Keiko Sasaki, Tsuyoshi Hirajima, Yoshiyuki Tanaka, Yuji Aoki and Kumika Ura. Effect of Sodium Metabisulfite on Selective Flotation of Chalcopyrite and Molybdenite // Minerals. – 2021. – № 11. – Pp. 1-13.
 8. Aleshin D.S., Krashenin A.G., Reutov D.S., Tanutrov I.N. Obzhig molibdenovogo koncentrata s dobavkoj Ca(OH)_2 // Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta. 2020. T. 24. № 4. Pp. 00-00. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2020-4-876-886>
 9. Fan Xiao-hui, Deng Qiong, Gan Min, Chen Xu-ling. Roasting oxidation behaviors of ReS_2 and MoS_2 in powdery rhenium-bearing, low-grade molybdenum concentrate // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2019. Vol. 29. Issue 4. Pp. 840-848. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(19\)64994-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)64994-0)
 10. Spravochnik termodinamicheskikh velichin. G.B. Naumov, B.N. Ryzhenko, I.L. Hodakovskij. Moscow, 1971.