

УДК 622.7:622.342

**ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ НИЗКОКАЧЕСТВЕННЫХ
РЕНИЙСОДЕРЖАЩИХ МОЛИБДЕНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ****Стяжкина Е.Н., Антропова И.Г., Кашкак Е.С., Хомоксонова Д.П.**
*ФГБУН «Байкальский институт природопользования СО РАН», Улан-Удэ,
e-mail: styazhkina82@inbox.ru, inan@binm.bscnet.ru*

Предложена принципиальная технологическая схема переработки низкокачественного ренийсодержащего молибденового концентрата, включающая процесс термохимического разложения – спекание, позволяющий в одном процессе вскрыть и перевести трудноразделяемые минеральные фазы в водорастворимые соединения. Установлены оптимальные технологические параметры спекания низкокачественного молибденового концентрата с сульфатом натрия, и разработаны условия разделения ионов рения и молибдена при совместном присутствии металлов из водных растворов их солей (система $\text{NaReO}_4 - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$). Хорошие показатели по извлечению рения из растворов получены с использованием слабоосновного пористого анионита типа АН-21. Для разделения сульфат-, молибдат-ионов предложено осаждение молибдена в виде его трисульфида (MoS_3). Согласно разработанной схеме, сквозное извлечение молибдена и рения в конечные продукты (трисульфид молибдена и перренат аммония) составляет 70,35 и 78,20% соответственно.

Ключевые слова: спекание, сорбция, схема переработки, перренат, молибдат натрия, трисульфид молибдена

**THE TECHNOLOGY OF PROCESSING LOW-QUALITY
RHENIUM-CONTAINING MOLYBDENUM CONCENTRATES****Styazhkina E.N., Antropova I.G., Kashkak E.S., Khomoksonova D.P.**
*FSBIS «Baikal Institute of Nature Management SB RAS», Ulan-Ude,
e-mail: styazhkina82@inbox.ru, inan@binm.bscnet.ru*

The proposed technological scheme of processing of low-quality molybdenum concentrate containing rhenium, comprising the thermochemical decomposition – sintering, allowing the process to open and translate mineral phases are difficult divided into water-soluble compounds. Determined the optimal technological parameters of sintering low-quality molybdenum concentrate with sodium sulfate and developed conditions for the separation of rhenium and molybdenum in the presence of metal ions from aqueous solutions of their salts (system $\text{NaReO}_4 - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$). Good performance on extraction of rhenium from solutions obtained using weakly basic porous type anion exchanger an-21. For the separation of sulfate-, molybdate-ions it was proposed that the deposition of molybdenum in the form of its trisulfide (MoS_3). According to the developed scheme, total recovery of molybdenum and rhenium in the end products (trisulfide, molybdenum and ammonium perrhenate) is 70,35 and 78,20% respectively.

Keywords: sintering, sorption, processing scheme, perrhenate, molybdate sodium, molybdenum trisulfide

Развитие промышленности невозможно без увеличения производства таких стратегически важных металлов, как молибден и рений. В практическом отношении важнейшими сырьевыми источниками получения первичного рения в промышленном масштабе являются молибденовые и медные сульфидные концентраты. В общем балансе производства рения в мире на них приходится более 80%. Остальное в основном приходится на вторичное сырьё. Главной технологической задачей в производстве редких металлов является извлечение металла из руд, его концентрирование и отделение от сопутствующих компонентов [1, 2, 5].

Производство молибдена в России значительно отстает от потребностей в нем. Вместе с тем в Восточной Сибири, включая Бурятию, не реализуется потенциал разведанных запасов. Освоение месторождений Бурятии может резко сократить дефицит молибдена в стране. Необходимость создания рациональных технологий переработки

молибденовых руд связана, прежде всего, с сокращением сырьевой базы молибденовой промышленности нашей страны. В России разведано более десяти месторождений с промышленными запасами молибдена, и семь из них представлены к промышленному освоению, однако в настоящее время разрабатываются только два месторождения: Сорское медно-молибденовое и Тырныаузское вольфрамо-молибденовое месторождения.

Таким образом, разработка рациональных технологий переработки молибденовых руд с попутным извлечением из них рения является актуальной задачей.

В основу решения актуальной задачи – разработки научных основ технологии комплексной переработки некондиционных молибден- и ренийсодержащих концентратов положен процесс термохимического разложения – спекание, позволяющее в одном процессе вскрыть и перевести ценные компоненты в водорастворимые соединения. Спекание концентрата прове-

дено не с содой, как это принято в настоящее время, а с сульфатом натрия, чтобы связать рений в труднолетучий перренат натрия NaReO_4 .

Цель работы – разработка технологической схемы получения солей молибдена и рения из низкокачественных молибденовых концентратов с максимальным извлечением металлов.

В данной работе в качестве объекта исследования служил низкокачественный молибденовый концентрат (НМК), полученный в результате основной и контрольной флотации труднообогатимой молибденовой руды одного из месторождений Бурятии. Состав концентрата следующий, %: 11,8 Mo; 0,0018% Re, 42,9 SiO_2 ; 5,8 Fe; 14,6 S; 3,6 CaO; 5,2 MgO; 6,9 Al_2O_3 ; 3,1 K_2O ; 1,6 Na_2O . Испытания на обогатимость этих руд показали весьма низкую эффективность их флотационного обогащения, особенно на стадиях доводки: без особых трудностей получают НМК с содержанием 10–12% Mo при извлечении 80–85%, но при дальнейшей их доводке значительная часть молибдена теряется с отвальными хвостами [4].

Сократить технологический процесс выделения металлов из НМК и промпродуктов, уменьшить объемы перерабатываемых материалов и повысить извлечение компонентов сырья возможно, используя комбинированную технологическую схему, сочетающую первичную флотацию руды, с получением НМК с высоким извлечением молибдена и последующее спекание.

Оптимизация технологических параметров спекания низкокачественного молибденового концентрата (НМК) с сульфатом натрия в восстановительной среде (активированный уголь) проведена по методу Протодьяконова [3]: температура процесса 1123–1173 К, продолжительность 90–100 мин, соотношение «концентрат: сульфат натрия: восстановитель» составляет 1:(0,8–1,0):(0,05–0,1).

При последующем двукратном выщелачивании спека водой при температуре 50–60 °С рений и молибден практически полностью переходят в сульфатно-молибденосодержащие растворы в виде молибдата и перрената натрия. Содержание в растворе Mo (VI) – 8–10 г/л, Re (VII) – 0,04–0,08 г/л, при извлечении 94–95 и 92–93%, соответственно.

Исследованы особенности разделения рения и молибдена при совместном присутствии ионов металлов из водных растворов их солей NaReO_4 , Na_2MoO_4 (система $\text{NaReO}_4 - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$). Хорошими показателями по извлечению рения

из растворов различного состава характеризуются слабоосновные пористые аниониты. Для разделения сульфат-, молибдат-ионов предложено осаждение молибдена в виде его трисульфида (MoS_3) по методике [6].

Разделение рения от молибдена осуществляли на анионитах АН-21 и АВ-17. Наибольшей избирательностью и емкостью по рению наблюдается у слабоосновного пористого анионита типа АН-21. Такой анионит позволяет селективно извлекать рений из растворов, содержащих молибден, за счет так называемого «ситового эффекта» и полимеризации молибдат-ионов. Мелкопористая структура сорбента препятствует проникновению в глубину зерна крупных полимеризованных ионов молибдена (VI) – $\text{Mo}_7\text{O}^{6-}_{24}$, $\text{Mo}_6\text{O}^{4-}_{20}$, $\text{Mo}_2\text{O}^{2+}_5$. Мономерные перренат-ионы достаточно легко реагируют с функциональными группами ионита во всем объеме набухшей матрицы. Явление «ситового эффекта» реализуется в полной мере в слабокислых средах, с повышением кислотности извлечение рения ухудшается. Наибольшее значение емкости анионита АН-21 получается в Cl-форме.

На основе проведенных исследований получены изотермы сорбции Re (VII) на анионитах АН-21 (Cl-форме) и АВ-17 (ОН-форме), которые представлены на рис. 1.

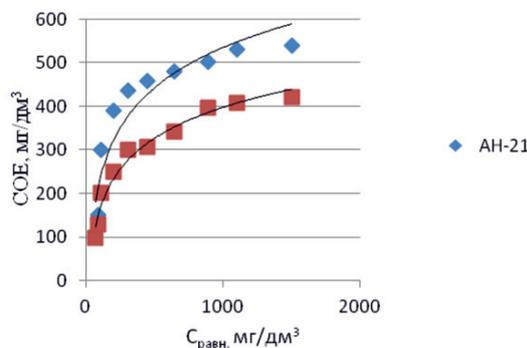


Рис. 1. Зависимость СОЕ сорбента от равновесной концентрации Re ($C_{\text{равн}}$) для анионитов АН-21 и АВ-17

Установлено, что сорбция ионов Re (VII) зависит от времени, исходной концентрации, величины рН раствора и от предварительной обработки сорбента. Выявлено, что сорбция на анионитах АН-21 протекает во внутридиффузионной области (лимитирующая стадия, гелевая диффузия).

Оптимальные параметры, позволяющие селективно извлекать ионы Re (VII) из растворов солей NaReO_4 , Na_2MoO_4 , приведены в таблице.

Условия сорбции Re (VII)

Сорбент	Обработка сорбента	pH	τ , мин	Извлечение, %
АН-21	HCl	3–5	20	97,0
АВ-17	NaOH	7–8	20	91,4

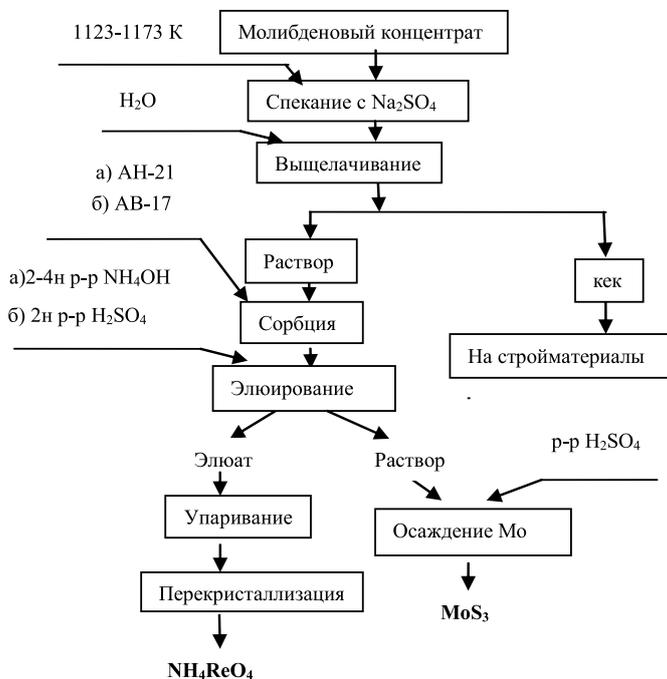


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема переработки низкокачественного молибденового концентрата по комбинированному методу

При проведении сорбционного извлечения рения на ионообменной смоле АН-21 (емкость анионита 5,6% по массе) и последующем элюировании сорбента растворами аммиака (2–6 н.), извлечение рения составило 97%. Извлечение при последующем осаждении молибдена в виде трисульфида молибдена составляет 87–89%.

На основании полученных данных предлагается принципиальная схема переработки низкосортных молибденитовых концентратов (рис. 2), согласно которой сквозное извлечение молибдена и рения составляет 70,35 и 78,20% соответственно.

Заключение

1. Установлены оптимальные технологические параметры спекания низкокачественного молибденового концентрата с сульфатом натрия в восстановительной среде, позволяющие максимально выделить молибден и рений в раствор: температура процесса 1123–1173 К, продолжительность 90–100 мин, соотношение «концентрат: сульфат натрия: восстановитель» составляет 1:(0,8–1,0):(0,05–0,1).

2. Разработана принципиальная технологическая схема переработки молибденовой

руды, в основу которой положен неравновесный процесс – спекания, позволяющий в одном процессе вскрыть и перевести трудноразделяемые минеральные фазы в отдельные продукты. Согласно разработанной схеме, сквозное извлечение молибдена и рения составляет 70,35 и 78,20% соответственно.

Список литературы

1. Ватолин Н.А., Халезов Б.Д., Харин Е.И., Зеленин Е.А. Состояние и перспективы извлечения рения из молибденовых концентратов и промпродуктов // Фундаментальные проблемы науки. Т. 2. Труды I международного симпозиума РАН. – 2010. – С. 132–140.
2. 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. – 2011. – № 12. – С. 170–175.
3. Мальшев В.П. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента. – Алма-Ата: Наука, 1977. – С 5–15.
4. Технология переработки руд цветных металлов Бурятии: сб. науч. тр. / БФ СО АН СССР; [под ред. К.А. Никифорова]. – Улан-Удэ: Изд-во БФ СО АН СССР, 1988. – 114 с.
5. Хантургаева Г.И., Стяжкина Е.Н. Термохимическая переработка молибденовых концентратов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2014. – № 1. – С. 67–71.
6. Хантургаева Г.И., Никифоров К.А., Сагалуева С.Д. Извлечение молибдена из низкокачественных молибденовых концентратов и промпродуктов // Комплексное использование минерального сырья. – 1982. – № 9. – С. 49–52.