

ISSN 2091-5527
№ 1/2025

Ўзбекистон

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Ўзбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

ОБЖИГ СУЛЬФИДНЫХ РЕНИЙ СОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ

¹Хасанов Абдурашид Салиевич, ²Ахмедов Ёрал Чориевич, ³Хакимов Камол Жураевич

¹Заместитель главного инженера АО “Алмалыкский ГМК” по науке, док. техн. наук, профессор

²Термезском государственном университете инженерии и агротехнологий, кан. Хим. наук, доцент

³Зав.каф. Термезском государственном университете инженерии и агротехнологий, д.ф.т.н., доц.

Аннотация. В данной статье рассмотрены процессы обжига молибденитовых концентратов, содержащих рений, с целью оптимизации условий выделения и улавливания редкого металла. Проведён анализ первичных и вторичных химических реакций, происходящих в процессе термической обработки концентратов, с учётом влияния температуры, состава руды и условий обжига. Определены ключевые факторы, влияющие на полноту окисления MoS_2 и извлечение рения в летучие соединения. Исследованы особенности распределения рения между газовой фазой, огарком и отходами. Полученные результаты могут быть использованы для совершенствования технологий переработки рений содержащего сырья.

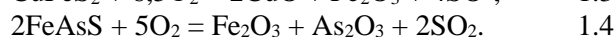
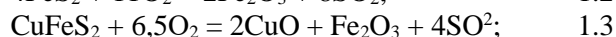
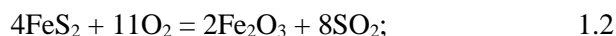
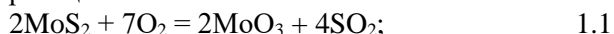
Ключевые слова: обжиг, молибденит, рений, оксиды молибдена, термическая обработка, переработка руд, улавливание рения, летучие соединения.

Введение. При обогащении молибденовых и медно-молибденовых руд рений в основном следует за молибденом при флотации. Сначала он попадает в коллективный сульфидный медно-молибденовый концентрат, а при последующем его разделении – в молибденовый концентрат. Получаемые из медно-молибденовых руд медные сульфидные концентраты содержат мало рения (порядка 1 г/т). Но так как их масса значительно больше по сравнению с молибденовыми сульфидными концентратами, существенная часть рения (80-90%) уходит с ними. Часть рения остаётся в хвостах обогащения. Предполагают, что это рений, связанный с пиритом и окисленными минералами. Кроме того во время флотации некоторая часть рения окисляется и переходит в раствор.

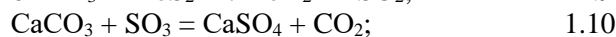
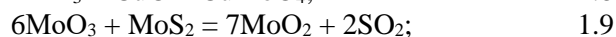
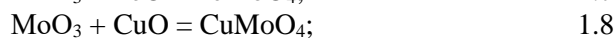
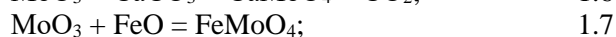
Обжиг молибденита (MoS_2) – очень важная операция в технологии извлечения молибдена и рения из рудных концентратов.

Рассмотрим вначале поведение молибдена и примесей при обжиге концентратов. В результате обжига из MoS_2 образуется трёхокись молибдена (MoO_3), хорошо растворимая в растворах щелочей, соды и аммиака. Полнота обжига в значительной мере определяет степень извлечения молибдена из концентратов в товарные химические соединения и качество последних.

Рассмотрим реакции обжига молибденитовых концентратов, в которых находятся помимо молибденита MoS_2 , также пирит FeS_2 , халькопирит CuFeS_2 , арсенопирит FeAsS , кальцит CaCO_3 , кварц SiO_2 , апатит, небольшое количество алюмосиликатов и др. При обжиге протекают следующие первичные реакции:



Из вторичных процессов, имеющих существенное значение для последующего извлечения и очистки молибдена, отметим следующие:



Молибдаты образуются как в твёрдой фазе, так и с участием газообразной MoO_3 .

Образование молибдатов кальция, железа и меди, устойчивых в условиях обжига концентрата, а также MoO_2 подтверждено рентгеновским и фазовым химическим анализом огарков. Образованию SO_3 содействует каталитическое действие окислов тяжёлых металлов. Реакции SO_3 с оксидами металлов дают сульфаты. Из образующихся сульфатов только CaSO_4 вполне устойчив при температуре обжига (разлагается выше 1000°C , рис.1). Молибдаты меди и свинца образуют с MoO_3 низкоплавкие эвтектики, при застывании дающие плотные корочки, которые цементируют частицы огарка и недообожжённого концентрата, ухудшая условия доступа кислорода к частицам MoS_2 . Молибдаты меди, никеля, железа (II) и цинка хотя и устойчивы при температурах обжига, но разлагаются в растворах аммиака и соды.

На образование молибдатов оказывает влияние температура обжига, условия перемешивания и размеры частиц всех

составляющих концентрата и продуктов обжига. Реакции MoO_3 с CaO , CaCO_3 и CaSO_4 начинаются соответственно при 400, 300 и 650°C.

Для получения ферромolibдена недопустимо образование значительного количества сульфата кальция, устойчивого вплоть до температур восстановительного процесса выплавки ферромolibдена. При этом CaSO_4 восстанавливается, и сера переходит в ферросплав. Другие сульфаты при нагреве с подшихтованной при получении ферросплавов окисью кальция также образуют сульфат кальция.

Обжиг молибденового концентрата, начавшись от внешнего источника тепла (зажигание), протекает далее самопроизвольно с большим тепловыделением. Если обжиг происходит без перемешивания, то во внутренних зонах слоя концентрата на поду легко перегревается материал. В присутствии окислов металлов из мышьяковистых минералов могут образовываться As_2O_3 и As_2O_5 . Фосфат кальция, силикаты и алюмосиликаты при обжиге не изменяются, но в зонах более высоких температур могут протекать твёрдофазные реакции с их участием.

Образование CaMoO_4 , MoO_2 и PbMoO_4 особенно нежелательно в том случае, когда дальнейшая переработка огарка предусматривает выщелачивание его раствором аммиака, в котором они не разлагаются. Поэтому обжигают в таких условиях, чтобы максимально исключить образование MoO_2 и твёрдофазные реакции MoO_3 с окислами, карбонатами, уменьшая соприкосновение твёрдых частиц между собой и облегчая доступ кислорода в слой концентрата. Температура обжига не должна быть выше 550 – 600°C. Это уменьшает потери MoO_3 за счёт его возгонки, а также вероятность реакций образования MoO_2 и молибдатов за счёт газообразного MoO_3 . Парциальное давление MoO_3 при 660°C равно 0,05 мм рт. ст., при 700°C – 0,6 мм рт. ст. Промывка концентратов слабой кислотой перед обжигом снижает содержание карбоната и фосфата кальция. Промывкой огарка водой после обжига отмывают сульфат меди и щелочные металлы. Но и то и другое вызывает некоторые потери молибдена.

При обжиге концентратов ниже 550°C в огарке остаётся значительное количество сульфидов.

В процессе обжига молибденитовых концентратов с большим содержанием меди огарок заметно спекается при температуре более низкой, чем в случае обжига безмедистых

концентратов. Это связано с образованием при 560°C эвтектики: 15-16% CuO + 85-84% MoO_3 .

При более низкой температуре возможно окисление сульфидов и арсенидов с образованием сульфатов и арсенатов. В присутствии сульфидов устойчивость сульфатов понижается. Относительно невысокая температура обжига молибденита (500-600°C) способствует большому содержанию сульфатов в огарке. На рис.1 показана зависимость давления диссоциации сульфатов от температуры.

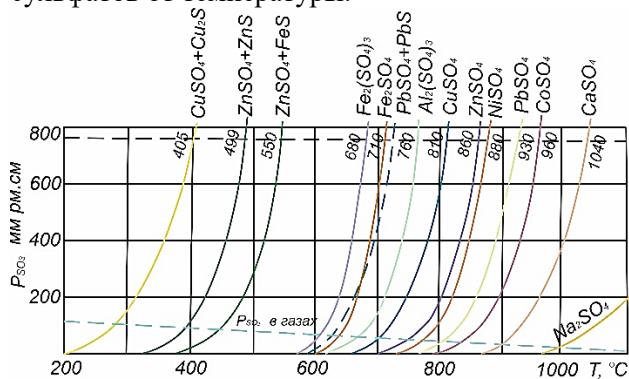


Рис.1. Зависимость давления диссоциации сульфатов от температуры

Окисление MoS_2 протекает необратимо при любой концентрации кислорода в газовой фазе и с большим тепловым эффектом. Изобарно-изотермический потенциал реакции:



при температуре обжига 6000C и константа равновесия велики: $\Delta G = - 891,6$ кДж (- 213,3 ккал); $KP = P_{\text{SO}}/P_{\text{O}} = 1053$.

Температурная зависимость изобарно-изотермического потенциала (в кал) выражается зависимостью: $\Delta G = - 265180 - 8,125 \cdot \lg T + 83,35T$.

Результаты. Реакция протекает при температуре выше 250°C. Окисление MoS_2 в интервале 400 – 600°C протекает до MoO_3 без промежуточных окислов, так как скорость реакции образования MoO_3 выше скорости образования MoO_2 и других низших окислов. Такие окислы молибдена как MoO_2 и Mo_4O_{11} всё же образуются за счёт вторичной реакции на контакте MoO_3 с поверхностью ещё неокислившегося MoS_2 . Образованию MoO_2 способствует спекание частиц концентрата и плохое перемешивание, ухудшающее доступ кислорода к частицам MoS_2 .

Скорость реакции окисления MoS_2 резко возрастает выше 550°C, что связано с образованием газовой фазы MoO_3 . При 700°C реакция практически заканчивается за 10 мин. При более низкой температуре в продуктах реакции содержится Mo_4O_{11} . При обжиге до 500°C продукт окисления MoS_2 состоит только из MoO_3 .

Температура начала окисления молибденита при размере зёрен 0,063 мм составляет 207°C, а при размере зёрен 0,2 – 0,35 мм – 300°C. Скорость окисления MoS₂ зависит от температуры обжига прежде всего потому, что последняя влияет на характер и состав оболочки, образующейся на поверхности окисления частицы MoS₂. При 400°C образуется плотная оболочка, создающая чисто диффузионный режим процесса окисления. Режим процесса при 500°C носит переходный характер. Около 600°C образуется рыхлая оболочка MoO₃, не оказывающая диффузионного сопротивления проникновению кислорода к поверхности MoS₂, что создаёт кинетический режим процесса. Но при этой температуре уже возможно образование MoO₂ на поверхности частиц MoS₂.

Диффузионное сопротивление оболочки MoO₃ заметно сказывается лишь при толщине её 0,1-0,2 мм. так как все частицы флотационных концентратов меньше 0,1 мм, то окисление молибденита в концентрате протекает в кинетической области.

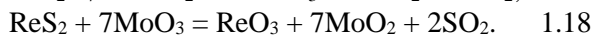
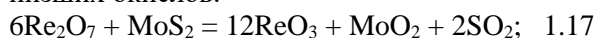
Процесс окисления изоморфной примеси сульфидов рения при обжиге молибденовых концентратов выражается следующей суммарной реакцией:



В период обжига, когда выгорела ещё не вся сера, может протекать восстановление образующейся семиокиси рения сернистым газом:



Неполнота образования Re₂O₇ и, следовательно, неполнота возгонки рения объясняется вторичными реакциями, приводящими к образованию его малолетучих низших окислов:



Низшие окислы рения неустойчивы и при повышении парциального давления кислорода в обжиговых газах окисляются до Re₂O₇.

Реакция окисления сульфида рения начинает протекать при температуре воспламенения молибденита. При температуре обжига молибденовых концентратов окись семивалентного рения сублимирует (возгоняется) в газовую фазу, благодаря высокой летучести Re₂O₇. Напомним, что точка кипения Re₂O₇ приходится на 363°C.

В табл. 1 приведены данные по полноте возгонки рения в зависимости от типа печей.

Неполный возгон рения при обжиге на поду муфельной печи может быть обусловлен частичным взаимодействием Re₂O₇ с кальцитом,

а также с окислами железа и меди с образованием перренатов:

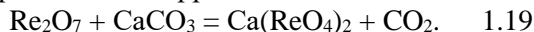


Таблица 1

Полнота возгонки рения в зависимости от типа печей	
Тип обжиговых печей	Полнота возгонки рения, %
Барабанная вращающаяся печь	до 50
Многоподовая печь	55-60
Печь кипящего слоя (КС)	90-96

Как видно из рис.2, рений удаляется с газами на 6-8 подах при обжиге в 8-подовой печи. В это время основная часть молибденита окислена: содержание сульфидной серы в обжигаемом материале не превышает 2,5%.

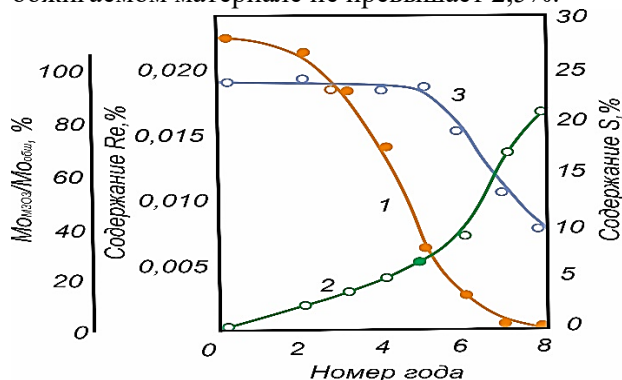


Рис.2. Изменение содержания серы (1), рения (3) и степени окисления молибденита (2) по подам печи

Установлено, что при обжиге молибденовых концентратов в первые часы обжига скорость окисления серы высокая, а рения низкая (рис.3).

Ход кривых, представленных на рис.3, указывает на то, что степень возгонки рения ниже степени окисления молибденита. Следовательно, для полного возгона рения в газовую фазу необходимо достаточно полное удаление серы, а также перевод низших окислов рения в Re₂O₇. На практике это означает, что наиболее интенсивный возгон рения будет наблюдаться к концу обжига, когда уже выгорела основная часть серы, что и подтверждают зависимости на рис.2.

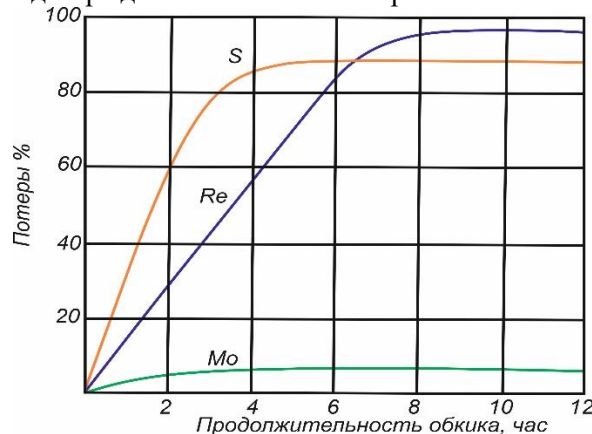


Рис.3. Скорость окисления серы и отгонки рения и молибдена при обжиге молибденитовых концентратов

Окислительный обжиг – основной способ переработки молибденитовых концентратов. За рубежом окислительный обжиг проводят преимущественно в многоподовых печах и только на некоторых небольших предприятиях – во вращающихся трубчатых печах. На предприятиях СНГ обжиг ведут в печах КС. Это процесс более производителен, экономичен и обеспечивает наиболее полное извлечение молибдена в процессе аммиачного выщелачивания огарка. На одном из заводов используют комбинированный процесс: основной обжиг в печах КС и дообжиг в трубчатой печи. При обжиге в печах КС (табл.1) в наименьшей степени протекают побочные реакции образования перренатов и в меньшей степени образуются низшие окислы рения.

Рений из обжиговых газов извлекают в системе пылегазоулавливания. Используется традиционная схема пылегазоочистки: циклон – сухой электрофильтр – скруббер – мокрый электрофильтр. Основное количество уносимой газовым потоком пыли улавливается в циклонах (80-85%) и в сухих электрофильтрах. Основная часть содержащейся в газах семиоксида рения конденсируется в орошающем скрубберном растворе, в который также переходят окислы серы, селена и недоизвлеченная в электрофильтрах тонкая пыль. Скрубберные растворы многократно оборачиваются с целью повышения в них концентрации рения. Выводимые из системы мокрого пылегазоулавливания (МПУ) растворы являются основным источником получения рения; они содержат, г/л: 50-150 H₂SO₄; 0,2 – 1,0 Re; 2-7 (до 10) Mo и примеси Fe, Cu, Se. Степень

извлечения рения в системе МПУ печей КС колеблется от 60 до 85%. Основными причинами более низкого извлечения рения являются нерациональная компоновка оборудования и низкая температура в аппаратах пылеулавливания (менее 300°C), что приводит к преждевременной конденсации рения в газоходах и электрофильтрах и к повышенным потерям металла с пылями. При обжиге молибденитовых концентратов рений распределяется между огарком (до 10%), растворами МПУ (60-80%), пылями (2-15%). Из всех этих продуктов рений может быть извлечен. До 30% рения безвозвратно теряется с отходящими газами.

Заключение. Результаты исследования показали, что температура обжига является ключевым фактором, определяющим степень окисления молибденита и извлечение рения. Оптимальный диапазон температур (550–600°C) способствует минимизации потерь рения за счёт его возгонки, а также предотвращению образования труднорастворимых молибдатов. Наиболее высокий уровень улавливания рения (до 96%) достигается при использовании печей кипящего слоя, что подтверждает их эффективность в сравнении с другими типами агрегатов. Исследования также показали, что повышение концентрации рения в газовой фазе требует рациональной компоновки пылегазоочистительных систем и поддержания оптимального температурного режима. Полученные данные могут быть использованы для разработки новых и усовершенствования существующих методов извлечения рения из молибденовых концентратов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Санакулов К., Петухов О.Ф. и др. Способ извлечения рения // Патент Республики Узбекистан IAP 04651, приоритет от 20.11.2009.
2. Кокушева А.А., Дайрабаева Г.А., Усабекова А.Ш., Перфельев Н.А.. Извлечение рения из сернокислотных шламов Джезказганского медеплавильного завода //Цвет. метал. –1992. -№5. –с.14-15.
3. Санакулов К.С., Курбанов М.А., Петухов О.Ф. Исследования и разработка комбинированной технологической схемы извлечения рения из руд при подземном выщелачивании // Горный журнал. – 2018. - №9. – С. 69-72.
4. Санакулов К.С., Петухов О.Ф., Рузиев Б.Т.,Шарафутдинов У.З. Извлечение золота, молибдена и рения из золы горючих сланцев месторождения «Сунгрунтау»//Горный вестник Узбекистана. – 2019. - №2. – С. 83-86.
5. Лебедев К.Б. Рений. – М.: Металлургиздат, 1963. 208 с.
6. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения - М.: Наука, 1974. 319 с.
7. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарёв А.М. Металлургия рения. – М.: Наука, 2007. 298 с.
8. Савицкий Е.М., Тылкина М.А., Поварова К.Б. Сплавы рения. – М.: Наука, 1965.
9. Санакулов К.С., Мухиддинов Б.Ф., Хасанов А.С. Химические Элементы свойства, получение, применение. Тошкент «Турон замин зиё» 2016 г. 493с.
10. Хакимов К.Ж., Ражабов Ш.Х. Методы извлечения, обработки и обогащения рения // Цифровые технологии в промышленности - Қарши, 2024 - №1 С. 54-59.

To'laboyeva Sh.S., Kasimova A.B. Maxsus kompozitsion korset buyumlarini ishlab chiqarish va dizayn jarayonlarini tahlil qilish	177
Худанов У.О., Кадиров Т.Ж., Шарифов Г.Н. Применение коллагена в процессе производства цемента ...	181
Abdurahimov X.A., Xudoyberdiyeva D.A. Mahalliy xom-ashyolardan modifikatsiyalangan kaogulyantlar olish va ular bilan oqava suvlarni tozalash	185
Tursunova F.J., Amonov M.P. Neft-gaz sanoatida qo'llanilgan katalizatorlarni qayta ishlash texnologiyasini o'rganish	188
Ibragimov T.E., Nurullaev Sh.P. Clay adsorbents Cr ⁶⁺ adsorption ionization	192
Махмудова Н.Х. Исследование морозо- и коррозионностойкости бетонов гидротехнического и дорожного назначения	195
Хасанов А.С., Ахмедов Ў.Ч., Хакимов К.Ж. Обжиг сульфидных ренийсодержащих концентратов	198
Raxmatullayeva U.S., Kamilova X.N., Mirziyodova K.B., Rasulova M.K. XIX-XX asrda Qashqadaryo va Surxondaryo milliy kostyumi materiallari. Surxondaryo va Qashqadaryo aholisini kostyumlari.....	202
Рахимов Х.Ю., Абдурахманова С.П., Ганиева Х.Б., Маматова Н.Н. Разработка композиционных химических реагентов для стабилизации буровых растворов	204
Raxmatullayeva U.S., Kamilova X.N., Mirziyodova K.B., Rasulova M.K. XIX-XX asrlarda Xorazm aholisining milliy kostyumi, matosi va uning tuzilishi xususiyatlari	206
Уринов А.А., Кадырханов Ж.М. Современное состояние и перспективах развития противокоррозионной защиты магистральных трубопроводов с целью повышения их стойкости и долговечности	209
Негматов С.С., Исмаилов Р.И., Раупова Д.Н., Рахимов Х.Ю., Мусабеков Д.Х. Разработка эффективных составов композиционных химических реагентов - деэмульгаторов для обезвоживания эксплуатационных масел металлургических предприятий	211
Негматов С.С., Мамасолиев Э.М. Исследование влияния параметров шероховатости и свойств материала на коэффициент трения зацепления хлопковых волокон при взаимодействии с модельным эпоксидным образцом	216
Рахимов Х.Ю., Юсупходжаева Э.Н., Аюбова И.Х., Халматова Н.Г., Билалова Д.Ж. Нефть-газ бургилаш кудукларида қўлланиладиган маҳаллий хом ашё ва ишлаб чиқариш чиқиндилари асосида композицион эмульгаторлар таркибини олиш ва уларни физик-кимёвий ва технологик хоссаларини ўрганиш	220
Уринов А.А., Кадырханов Ж.М. Разработка композиционных материалов для защиты от коррозии магистральных газонефтепроводов, обладающих повышенной химической адгезией	222
Кузибеков С.К., Баракаев Н.Р. Физико-механические и биохимические свойства соевых бобов и расчет траектории движения воздушного потока в процессе очистки	224

7. Вести из лаборатории

Негматов С.С., Хурсанов А.Х., Негматов Ж.Н., Негматова К.С., Эрнийёзов Н.Б. Мис-молибден рудалардан олтин ва кумушни ажратиш олиш учун импорт ўрнини босувчи композицион кимёвий реагентларнинг самарали таркиблари ва олиш технологиясини ишлаб чиқиш долзарблиги	228
Тургунов А.А., Абед Н.С., Салимова С.А., Икрамова М.Э. Разработка композиционных материалов и применение их в рельефных элементах технологической оснастки строительных изделий	230
Улдугова М.М., Талипов Н.Х., Негматов С.С. Композиционные гипсовые материалы для производства строительных изделий	231
Абдукажоров А.А., Косимов Ш.Б., Абед Н.С., Негматов Ж.Н., Тухташева М.Н. Исследование антифрикционно-износостойких свойств композиционных полипропиленовых материалов, работающих при фрикционном взаимодействии с хлопком-сырцом, для применения в рабочих органах хлопкоперерабатывающих машин и механизмов	233
Касымова М.Н., Негматова К.С. Исследование физико-механических и потребительских свойств, а также прочности окрасок хлопчатобумажных тканей, окрашенных красящими композициями	234
Талипов Н.Х., Матякубова К.М. Влияние отхода сахарного давода-дефеката на процесс формирования структуры полугидрата сульфата кальция	235
Норхуджаев Ф.Р. Цементациялаш ёрдамида пухталашнинг технологик режимларини пўлатнинг ейилишга бардошлиликка таъсирини тадқиқ қилиш	237
Tashbayeva F.K., Ermatova A.A. Distribution of heavy and toxic metal ions in the environment	240
Негматов С.С., Эсанмуродов Ш.В., Негматова К.С., Салимова С.А., Икрамова М.Э. Исследование физико-химических свойств ионов минерализованных пластовых вод	241