

## ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБА И ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРАТА-ОГАРКА

**Султонова Интизор Кобил кизи**

Учительница 15-школа, город Ташкент Алмазарского района,

[E-mail: iqsultonova@gmail.com](mailto:iqsultonova@gmail.com)

**Бозоров Аминжон Нуриллович**

Государственное унитарное предприятие «Фан ва тараккиёт» при  
Ташкентского Государственного технического Университета  
имени Ислама Каримова, PhD, старший научный сотрудник,

E-mail: [amin\\_109@inbox.ru](mailto:amin_109@inbox.ru)

### АННОТАЦИЯ

В данной работе изучены существующие способы гидрометаллургической переработки огарков промпродукта молибдена до получения тетромolibдата аммония, где в отвальных кеках молибдена содержится до 7-8%. Предложена другой способ переработки огарка методом спекания с содой, после содового выщелачивания содержание молибдена в кеках составил 2 %.

**Ключевые слова:** молибден, кек, огарка промпродукта молибдена, спекания, концентрат.

## МОЛИБДЕНЛИ КОНЦЕНТРАТ-КУЙИНДИНИ ҚАЙТА ИШЛАШ ЖАРАЁНИ ВА УСУЛЛАРИНИ ТАДҚИҚ ЭТИШ

### АННОТАЦИЯ

Мавжуд гидрометаллургия усуллари орқали саноат маҳсулоти молибден куйиндисини тетромolibдат олингунга қадар қайта ишлаганда, қолдиқ кекда молибденнинг миқдори 7-8% ни ташкил этиши тадқиқ қилинди. Тақдим этилаётган қайта ишлаш усулида, куйиндини сода ёрдамида қиздириб сўнг содали эритмадан молибденни ажратиб олганда, қолдиқ кекдаги унинг миқдори 2 % га тушишини кўрсатади.

**Калит сўзлар:** молибден, саноат маҳсулоти молибден куйиндиси, қиздириш, концентрат.

## STUDY OF THE METHOD AND PROCESS OF PROCESSING MOLYBDENUM-CONTAINING CONCENTRATE CINDER

### ABSTRACT

In this paper, the existing methods of hydrometallurgical processing of molybdenum middling cinders to obtain ammonium tetromolybdate, where molybdenum tailings contain up to 7-8%, are studied. Another method for processing cinder by sintering with soda was proposed; after soda leaching, the content of molybdenum in cakes was 2%.

**Keywords:** molybdenum, cake, molybdenum middling cinder, sintering, concentrate.

*Введение.* Широкое применение молибдена потребовало проведения широких научных исследований его свойств, особенно, в области разработки экологически безвредной и безопасной технологии получения его соединений из руд, получения чистого молибдена.

Молибденовые руды, нашедшие промышленное применение, представлены молибденитом. Попутно молибден может быть выделен из полиметаллических руд, к которым относятся медно-молибденовые, вольфрам-молибденовые, свинцово-молибденовые, ванадиево-молибденовые. Эти руды после соответствующих стадий обогащения являются молибденовыми концентратами.

В наибольших количествах существуют окислительные молибденовые руды и в настоящее время перерабатываемый огарок промпродукта молибдена АО Алмалыкский горно-металлургического комбината, являющийся низкосортным концентратом, содержащий трёхокись молибдена и наконец, всевозможные отходы, кеки, хвосты от переработки руд и концентратов, которые занимают значительную долю в металлургии молибдена.

Как известно [1], существуют различные способы переработки молибденовых концентратов и молибденсодержащих отходов-огарка. Обогащение молибденовых руд проводят в основном методом коллективной или селективной флотации.

В настоящее время самым распространенным в промышленности является гидрометаллургический способ переработки молибденсодержащих концентратов [2].

Среди гидрометаллургических способов переработки молибденсодержащих концентратов можно выделить разложение азотной кислотой, а также разложение растворами аммиака, то есть технологии

переработки огарка, являющегося отходом металлургического производства меди. Эти два способа разложения молибденового огарка-концентрата в настоящее время широко применяются в промышленном масштабе во многих металлургических производствах мира, в том числе был использован в Узбекистане.

Таким образом, анализируя проведенных литературных обзоров о состоянии вопроса получения аммония молибденовокислого из различных видов молибденосодержащего сырья (от стандартного молибденового концентрата до некондиционного молибденового сырья) гидрометаллургическим способом [3] можно сделать вывод, что наиболее распространенными методами вскрытия молибдата и разложение молибденового бедного концентрата в промышленном производстве являются кислотный и аммиачный способы. Огарок молибденового концентрата выщелачивают растворами кислоты и аммиака. Из полученного кислотного и аммиачного раствора после очистки его от примесей производят аммоний молибденовокислый.

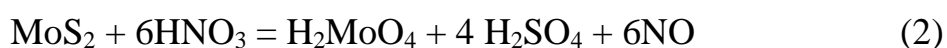
Как отметем выше наиболее распространённым способом разложение молибденового огарка является выщелачивание раствором аммиака [4], при котором трехоксид молибдена растворяется с образованием молибдата аммония по реакции:



Однако данного способ технологии переработки молибденосодержащих отходов не обеспечивают максимального извлечения меди из огарка. При этом выщелачивание аммиаком проводят до четырех раз. В данных условиях в отвальных кеках содержание молибдена остается до 5-6%.

Несмотря на распространенность аммиачной технологии во многих странах мира следует отметить, что в процессе выщелачивания огарка при температуре 50-60°C происходит бурная реакция. В результате экзотермической реакции выделяются густой аммиачной пар и этот метод экологически небезопасный.

Другой наиболее распространенным методом вскрытия молибдата, как было отмечено выше является разложение концентрата-огарка кислотами. Многократная обработка молибдата горячей азотной кислотой приводит к окислению минерала. При этом образование молибденовой кислоты происходит по следующей реакции:



Как известно химизм этих процессов приводят к значительному ухудшению условия труда в промышленных цехах и вредят здоровью рабочему персоналу и окружающей среды в связи с их агрессивностью [5].

Поэтому способы, особенно, аммиачный способ переработки молибденосодержащего огарка считается вредными производствами для окружающей среды. В связи с этим в настоящее время от аммиачного способа отказывается.

Необходимо отметить, что молибденосодержащее руде содержание молибдена в нем находится в пределах от 37 до 52,6%, а у промпродукта или огарка промпродукта молибдена Алмалыкский ГМК, содержание молибден находится от 26 до 32 %, что значительно затрудняет технологию очистки молибдена от вредных примесей, из-за большого количества комплексных химических соединений и балластных материалов.

В последнее время огарок промпродукта молибдена, являющиеся отходом молибденового производства Алмалыкский ГМК перерабатывались гидрометаллургическим способом до получения тетромolibдата аммония на НПО «Редких металлов и твердых сплавов» АО «Алмалыкский ГМК». Из них получали компактные молибденовые заготовки предназначенные только для получения легирование сталей. Данный материал в своем составе имеют множество вредных примесей, которые делают технологически невозможным использование его для более глубокой переработки. Например, получение аммоний молибденовокислый соответственно проволоки и других изделий [6].

Вскрытия молибдата методом разложения концентрата-огарка многократной обработкой, а также многократной обработке молибдата горячей азотной кислотой приводит к окислению минерала и образованию молибденовой кислоты.

Кроме того азотная кислота концентрации 40-50% не обеспечивает полного разложения молибденита, что заставляет прибегнуть к двухстадийной схеме разложения. Это, в свою очередь, приводит к значительному расходу кислоты. Кроме этого, для разложения огарка промпродукта молибдена в азотной кислоте требуется аппаратура из нержавеющей стали и реакторы в кислотостойком исполнении, а также необходимо утилизация сбросных нитрозных газов в атмосферу. Этот метод также, как аммиачный экологически небезопасный [7].

По этому разработка усовершенствованного способа переработки молибденосодержащего отхода-огарка молибденового производства и получения на их основе аммония молибденовокислого, железа и цветных металлов является актуальной проблемой.

**Целью данной работы** является исследование и разработка эффективной, экологически безвредной и безопасной технологии переработки огарка молибдена, являющихся отходом медеплавильного производства и получения

тетромолибдата аммония и аммония молибденовокислого для получения различных высокопрочных и легированных сталей.

**Объект и методики исследования.** Объектом исследований был выбран низкосортный концентрат-отход АО Алмалыкский горно-металлургического комбината огарок промпродукта молибдена.

Огарки являются продуктами обжига Алмалыкских молибденовых промпродуктов. Они представляют собой сложные многокомпонентные продукты, содержащие молибден в виде триоксида молибдена, молибдатов различных элементов, неокисленного молибденита. Кроме молибдена в них содержатся диоксид кремния, медь, молибдат двухвалентного железа, молибдаты меди и цинка, сульфат кальция и меди, двуокиси молибдена, оксид железа, молибдат кальция, алюминий, кальций, мышьяк, фосфор и другие примеси [8].

В связи с этими обстоятельствами возникла необходимость в разработке экологически безвредной и безопасной технологии переработки огарка промпродукта молибдена. Комплексный анализ литературных источников и результаты проведенных нами исследований показали, что наиболее рациональным вариантом переработки огарка является способ совместного спекания огарка с содой, которая не является агрессивной и не требует кислотостойкого оборудования.

Физико-химические исследования проводили методами объемного химического, спектрального и рентгеноспектрального анализа.

**Результаты исследований и их обсуждение.** В настоящее время огарок промпродукта молибдена (ОПМ) АГМК с относительно низким содержанием молибдена перерабатывается гидрометаллургическим способом до получения тетромолибдата аммония. Из них получают компактные молибденовые заготовки, предназначенные для легирования сталей. Данный материал в своем составе имеет множество вредных примесей, которые делают технологически невозможным использование его для более глубокой переработки из-за их повышенного содержания. Получение молибдена марки Мч возможно только при условии минимального содержания в них вредных примесей, что вынуждает уделять особое внимание к их чистоте.

В данной работе приведены результаты исследований о технологических процессах переработки низкосортных молибденовых концентратов (огарков) и получения тетромолибдата аммония и аммония молибденовокислого содовым способом.

Для получения аммония молибденовокислого в первую очередь нами были исследованы химический состав огарка промпродукта молибдена методом химического анализа.

В таблице I представлены результаты химического анализа огарка промпродукта молибдена.

Таблица I

### Результаты химического состава огарка промпродукта молибдена

Наименование	Элементы, %							
	Mo	Cu	SiO <sub>2</sub>	P	WO <sub>3</sub>	As	MoS <sub>2</sub>	Re
Огарок промпродукта молибдена	36,5	1,79	9,32	0,011	н/об	0,012	0,65	0,009

Для получения аммония молибденовокислого с повышенной чистоты нами предварительно было получено ТМА по известным способом.

Ниже приведены результаты исследования состава тетрамолибдата аммония современными аналитическими приборами последнего поколения.

Энергодисперсионные спектры ТМА получены из локальных точек исследуемого образца. На рис. 1 представлены ЭД спектры, а в табл. II приведены условия проведения съемки ЭДС и результаты анализа ТМА в каждой из этих точек.

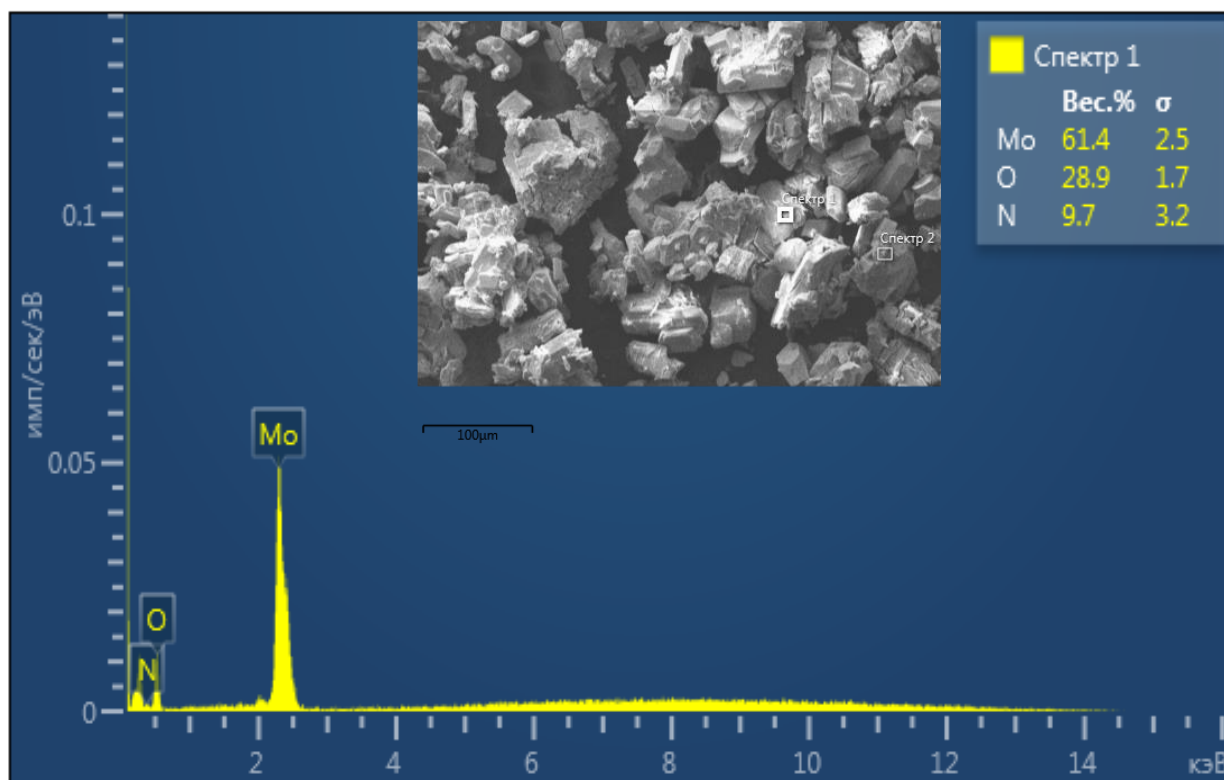


Рисунок 1. ЭД-спектр пробы ТМА в локальной точке 1

Таблица II

**Условия проведения съемки ЭДС и результаты анализа ТМА в  
локальной точке 1**

Элемент	Тип линии	Условная концентрация	Вес. %	Название эталона	Предустановленный эталон
N	К серия	0.00	9.70	BN	Да
O	К серия	0.01	28.93	SiO2	Да
Mo	L серия	0.02	61.37	Mo	Да
Сумма:			100.00		

Упаренный таким образом раствор подвергали нейтрализации добавлением азотной кислоты до pH=1,5-2,5 при температуре 50-65°C. После чего определяли значение pH. По достижении постоянства значения pH процесс нейтрализации приостанавливали и пульпу с кристаллами сливали в нутч-фильтр. Кристаллы ТМА на нутч-фильтре отжимали от влаги. Отжатые кристаллы ТМА после сушки являются готовой продукцией для получения оксидов и металлических порошков молибдена. Химический состав ТМА, полученный гидрометаллургическим способом, вполне позволяет использовать его для производства молибденовых брикетов и ферромолибдена, предназначенного для легирования сталей [9].

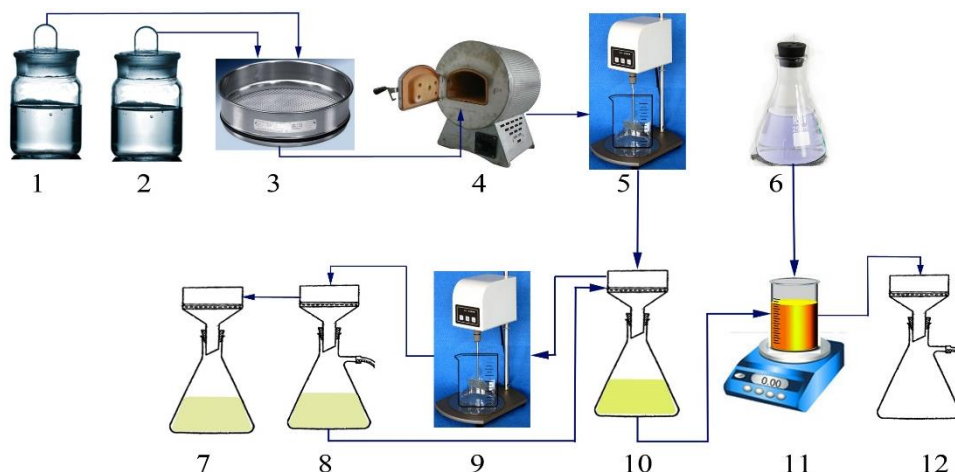
Технология получения аммония молибденовокислого из огарков промпродукта молибдена АО «Алмалыкский ГМК» с использованием кальцинированной соды. При этом реакция происходит по следующей реакции:



Как показали, экспериментальных исследований данная технология обеспечивает высокое извлечение молибдена в готовую продукцию (в отвальных кеках молибдена остается всего 2,6%), в тоже время у существующей аммиачной и кислотной технологии этот показатель составляет 6-7%.

Превышение некоторых элементов таких, как: Fe, Si, Ca, Zn и С по сравнению с утвержденными техническими требованиями на АМК для производства молибдена марки «МЧ», свидетельствует о необходимости дальнейшего проведения научно-обоснованного исследования с целью нахождения более эффективно-действующих химических реагентов или процессов для повышения извлечения молибдена из кеков и огарка продукта обжига промпродукта молибдена.

В связи с этим для получения аммония молибденовокислого с высокой чистоты нами разработаны усовершенствованного технологического процесса, на рисунке 2 приведены схемы разработанной и изготовленной модульной установки по усовершенствованной технологии переработки огарка для получения аммония молибденовокислого с высокой чистоты заключающийся в следующем: огарок промпродукта молибдена переработали по существующей технологии до получения тетромolibдата аммония (ТМА), затем раствор ТМА подкисляли до  $\text{pH} = 1,8-2,2$  азотной кислотой. Раствор после двойной фильтрации, осветленный раствор подавали на сорбцию молибдена на колонны, заполненные анионитом А100 Мо. После насыщения анионита молибденом колонну отключали и производили десорбцию молибдена раствором аммиака. Далее десорбент направляли на операцию получения ТМА, из которого после растворения в аммиаке и кристаллизации получали аммоний молибденовокислый (АМК), отвечающий по химическому составу требованиям



технических условий на АМК марки х/ч.

*1-ёмкость для огарка промпродукта Мо, 2-ёмкость для соды, 3-сито, 4-муфельная печь для спекания, 5-установка для выщелачивания, 6-ёмкость для  $\text{HNO}_3$ , 7,8-ёмкость для разделения Т:Ж, 9- установка для выщелачивания, 10- ёмкость для обработки Мо раствора  $\text{HNO}_3$ , 11-ёмкость для выпарки Мо раствора, 12-ёмкость для осаждения АМК.*

Рисунок 2. Схема разработанной усовершенствованной модульной установки для получения аммония молибденовокислого из огарка

Проведенное нами исследование заключилось в совместном спекании огарка с содой (в соотношении 2:1) при  $450-500^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. Полученный спек выщелачивали горячей водой в две стадии при Т:Ж 1:4. Раствор после фильтрации подкисляли азотной кислотой до  $\text{pH} 1,8-2,2$ . Затем подвергали очистке от примесей. Общее извлечение молибдена составило 89-90%.



Отвальные хвосты содержат не более 2,6% Мо. Составлена технологическая схема способа.

Для установления оптимального варианта технологии переработки ОПМ содовым выщелачиванием исследовательскую работу проводили по двум направлениям:

1. методом спекание огарка с содой;
2. методом прямого выщелачивания огарка раствором соды.

При этом для повышения эффективности извлечения молибдена из огарков промпродукта молибдена АО «Алмалыкский ГМК» нами была проведена работа по измельчению поступающего огарка на шаровых мельницах-мельницах сухого размола.

Наряду с этими опытами проведена исследования по определению оптимального варианта эффективного извлечение молибдена из ОПМ. Было апробировано технология переработки ОПМ спеченного при температуре 500°C в течение 1 часа и без спекания.

Предлагаемая технология является экологически безвредной и безопасной для здоровья работающих и окружающей среды, отсутствуют вредные производственные выбросы.

**Заключение.** Таким образом, так показали проведенные исследования и анализ полученных результатов по переработке огарков промпродукта молибдена различными способами свидетельствует, что самым оптимальным технологическим вариантом переработки огарков промпродукта молибдена с точки зрения экономичности, доступности, экологической безопасности, малозатратности и в тоже время обеспечивающей высокой степени извлечения молибдена из огарка промпродукта молибдена в готовую продукцию наиболее рациональным вариантом является переработка огарка промпродукта молибдена способ совместного спекания тонко измельченного огарка с содой, которая не является агрессивной и не требует коррозионно-стойкого оборудования. Для этой целью нами разработан научно-методический принцип технологического процесса и разработан усовершенствованной технологии переработки огарка, являющихся отходом медеплавильного производства и получения аммония молибденовокислого с высокой чистоты.

### ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. T. A. Lasheen, M. E. El-Ahmady, H. B. Hassib & A. S. Helal (2015) Molybdenum Metallurgy Review: Hydrometallurgical Routes to Recovery of Molybdenum from Ores and Mineral Raw Materials, Mineral Processing

and Extractive Metallurgy Review, 36:3, 145-173, DOI: [10.1080/08827508.2013.868347](https://doi.org/10.1080/08827508.2013.868347)

2. P. K. Tripathy & R. H. Rakhasia (2006) Chemical processing of a low grade molybdenite concentrate to recover molybdenum, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 115:1, 8-14, DOI: [10.1179/174328506X91329](https://doi.org/10.1179/174328506X91329)

3. Hoai Thanh Truong & Man Seung Lee (2017) Separation of rhenium (VII), molybdenum (VI), and vanadium (V) from hydrochloric acid solution by solvent extraction with TBP, *Geosystem Engineering*, 20:4, 224-230, DOI: [10.1080/12269328.2017.1290554](https://doi.org/10.1080/12269328.2017.1290554)

4. S.S. Negmatov, A.N. Bozorov, F.N. Rakhimov, H.T. Sharipov. Research and development of technologies of obtaining the composite metal materials from powder poor and off-balanced ores. The Proceedings of the 1st International “Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition” PPM 2013, 3-6 September 2013 Çeşme Izmir-TURKEY, p/ 889.

5. Dorfler, R.R., Laferty, J.M. Review of Molybdenum Recovery Processes. *JOM* 33, 48–55 (1981). [doi.org/10.1007/BF03354424](https://doi.org/10.1007/BF03354424)

6. Zhu, H. Carbothermic Reduction of MoO<sub>3</sub> for Direct Alloying Process. *Journal of Iron and Steel Research, International*. – 2013. – Vol. 20, Issue 10. – P. 51–56. [https://doi.org/10.1016/s1006-706x\(13\)60176-4](https://doi.org/10.1016/s1006-706x(13)60176-4)

7. Guanghui Li, Zhixiong You, Hu Sun, Rong Sun, Zhiwei Peng, Yuanbo Zhang and Tao Jiang. Separation of Rhenium from Lead-Rich Molybdenite Concentrate via Hydrochloric Acid Leaching Followed by Oxidative Roasting. *Metals*, [www.mdpi.com/journal/metals](http://www.mdpi.com/journal/metals) 16 November 2016, 6, 282; <https://doi.org/10.3390/met6110282>

8. Jin-Young Lee, Jyothi Rajesh Kumar, Ho-Seok Jeon, Joon-Soo Kim. Up-gradation of MoO<sub>3</sub> and separation of copper, iron, zinc from roasted molybdenum ore by a leaching process. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Eng. vol.30 no.2 . p.391 – 397, São Paulo Apr./June 2013. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322013000200016>

9. Xiang-Ru Chen, Qi-Jie Zhai, Han Dong, Bao-Hua Dai, Hardy Mohrbacher. Molybdenum alloying in cast iron and steel. Springer. Published online: 10 December 2019. <https://doi.org/10.1007/s40436-019-00282-1>