

**НАВОЙСКИЙ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ
НАВОЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ**

На правах рукописи
УДК 622.279.8:669 054

ХОЛИКУЛОВ ДОНИЁР БАХТИЁРОВИЧ

**ОЧИСТКА МОЛИБДЕНОВОГО
КОНЦЕНТРАТА ОТ МЕДИ**

Специальность 05.15.08. – Обогащение полезных ископаемых

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

НАВОИ 2006 г.

Работа выполнена в Ташкентском государственном техническом университете и Навоийском государственном горном институте

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор **АБДУРАХМОНОВ С.А.**

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

Шевко В.М.

кандидат технических наук

Попов Е.Л.

Ведущая организация: институт Узрангметлойиха (г. Ташкент)

Защита состоится «10» февраля 2006 г. в 10⁰⁰ часов на заседании Специализированного совета К.067.46.01 в Навоийском государственном горном институте по адресу: 706800, г. Навоий, ул. Навоий, 51, тел: (436)-22-4-90-41, факс: (436)-22-4-90-41

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Навоийского государственного горного института (706800, г. Навоий, ул. Навоий, 51)

Автореферат разослан «7» января 2006 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
кандидат технических наук, доцент



НОСИРОВ У.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность работы. Одним из основных условий дальнейшего расширения отечественного производства цветных металлов, в том числе молибдена и меди, является усовершенствование действующих и внедрение новых технологических процессов. В настоящее время в республике основным исходным сырьем для производства молибденовой продукции являются медьсодержащие молибденовые концентраты производства ОАО «Алмалыкский ГМК».

Существующая технология производства молибдена не отвечает современным требованиям из-за ряда имеющихся технологических недостатков:

- при азотнокислой переработке молибденового продукта медь, осажденная сернистым аммонием, выбрасывается в хвосты, а медь, находящаяся в комплексном соединении, остаётся в готовой продукции - в аммоний молибденово-кислом и загрязняет основной металл;

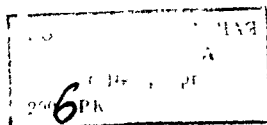
- при аммиачном выщелачивании молибденовой кислоты (полученного при азотно-кислотном разложении молибденового концентрата) раствор молибдата аммония содержит большое количество примесей меди и цинка в виде прочных комплексных анионов $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и органику;

- при переработке молибденовой кислоты с повышенным содержанием примесей, особенно меди, увеличивается расход сернистого аммония на очистку и содержание примесей в парамолибдате аммонии не соответствует мировым требованиям;

- азотно-кислотное разложение усложняет переработку растворов, утилизацию отходящих газов и доведение выбросов воздушного и водяного бассейна до норм ПДВ и ПДК.

Для устранения этих недостатков необходимо отделить молибденовый концентрат от соединений меди. Разделение компонентов коллективного концентрата является сложным, но необходимым процессом. Сложность процесса заключается в том, что все компоненты ассоциированы друг с другом, т.е. взаимосвязаны и для их разделения требуется использование специальных методов. Для получения металла требуемого качества необходимо соответствующее сырьё, свободное от вредных примесей. Несмотря на всю остроту и актуальность проблемы, до сих пор отсутствует современная, эффективная, экономически целесообразная технология отделения меди от молибдена. Кроме того, из молибденового концентрата не извлекается медь из-за отсутствия экономически приемлемой технологии. Этим определяется актуальность поставленных в диссертационной работе задач, которые соответствуют основным направлениям по созданию основ очистки молибденового продукта от меди.

Степень изучения проблемы. Многочисленные исследования были направлены на переработку медно-молибденовой руды и повышение качества молибденового концентрата. Вопросы очистки молибденового концентрата, с



последующим выделением, отдельного медного продукта в отечественной и зарубежной научной литературе неосвещены.

Работа выполнена по инициативной теме, учитывая проблемы ОАО «Алмалыкский ГМК» и Узбекского комбината твердых и жаропрочных металлов по очистке молибденового концентрата от меди.

Цель исследования заключается в разработке эффективных и экологически чистых технологических процессов извлечения ценных составляющих молибденового концентрата с использованием термopарообpаботки, выщелачивания в различных средах и ионной флотации, обеспечивающий очистку концентрата от меди, повышение его качества, увеличение степени извлечения молибдена и сокращение затрат на переработку.

Идея исследования заключается в использовании термopарообpаботки с последующим сернокислотным выщелачиванием огарка и извлечением металлов из раствора ионной флотацией для очистки молибденового концентрата от меди и повышения её качества.

Объектом исследований послужил молибденовый концентрат (промпродукт молибденовый ППМ) ОАО «Алмалыкский ГМК».

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- изучение вещественного и минералогического состава молибденового концентрата;

- изучение поведения сульфидов молибдена, меди и железа при термopарообpаботке;

- экспериментальное обоснование поведения компонентов молибденового продукта при выщелачивании в различных средах;

- изучение возможности применения ионной флотации для извлечения меди, молибдена и железа из сернокислых растворов,

- разработка рациональной технологии переработки молибденового продукта.

Научные положения, выносимые на защиту:

- установлена закономерность и механизм термopарообpаботки для переработки молибденового продукта;

- всесторонне изучен и раскрыт механизм выщелачивания медных и молибденовых соединений в сернокислых растворах;

- разработана технология извлечения металлов (медь, молибден, железо) из сернокислых растворов методом ионной флотации с использованием диэтилдитиокарбамата натрия;

- разработана технология извлечения меди из молибденового концентрата включающая в себя термopарообpаботку, выщелачивание и ионную флотацию.

Научная новизна:

- установлен механизм удаления органических веществ и серы из молибденового сырья и окисления минералов молибдена, меди и железа термopарообpаботкой, а также раскрыт химизм процесса в области температур 400-800°C;

- установлена катализирующая роль соединений серы, входящая в состав исходного концентрата в процессе термопарообработки;

- установлена зависимость растворения соединений минералов меди и молибдена одновременно, в присутствии друг друга и примесей в сернокислых растворителях;

- обоснован механизм флотуруемости ионов меди, молибдена и железа из сернокислых растворов с использованием диэтилдитиокарбомата натрия.

Научная значимость результатов исследований состоит в изучении закономерностей протекания процессов и обосновании параметров технологического режима, применяемых при очистке молибденового концентрата от меди. Совокупность исследований позволило разработать термохимические основы переработки молибденового продукта, предусматривающие комплексное извлечение ценных компонентов с учетом охраны окружающей среды.

Практическая значимость результатов исследования. На основе сформулированных в диссертации общих принципов и научных положений разработана технология очистки молибденового концентрата от меди, с повышением его качества и дополнительным получением меди в готовом продукте.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций работы подтверждается удовлетворительным сходством результатов лабораторных и опытно-промышленных испытаний. Соответствие имеет место как по результатам общего химического анализа продуктов переработки, так и по результатам анализа их вещественного и минерального состава.

Реализация результатов. Технология прошла испытания в СП «Узметаллтехнолодж» и рекомендована к внедрению для переработки молибденового продукта в АГМК и СП «Узметаллтехнолодж». Результаты теоретических исследований и отдельные методические разработки, представленные в диссертации нашли отражение в виде учебных пособий для бакалавров по направлению «Металлургия» при изучении курса «Технология обогащения полезных ископаемых», «Металлургия редких металлов» и «Металлургия цветных металлов».

Апробация работы: Основные положения диссертационной работы докладывались и получили одобрение: на V республиканской научной конференции «Ўзбекистон мустақиллиги – унинг фани ва технологияларини ривожлантириш кафолати» (Ташкент 2001 год 4-6 июля); научно-практической конференции «Современные проблемы развития минерально-сырьевой базы республики Узбекистан» (Ташкент 2001 год, 2 октября); международной научно-практической конференции «Иновация» (Ташкент 16-18 октябрь 2002 год; Ташкент 21-22 октябрь 2004 год); международной научно-практической конференции «Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр» (Москва 16-18 сентябрь 2002, 15-18 сентябрь 2003 г); республиканской научно – технической конференции (с международным участием) «ISTIQLOL» (2002, 2004); научно-технической и теоретической

конференциях профессорско–преподавательского состава (ТашГТУ 1999, 2000, 2001, 2002, 2004 и НГГИ 2003).

Публикация. Научные результаты диссертации опубликованы в 12 научных работах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 разделов и заключения, содержит 119 страниц текста, включая 36 иллюстраций, 24 таблиц, список литературы из 102 наименований, а также из приложения на 20 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Литературный обзор содержит сведения о современном состоянии теории и технологии переработки молибденового продукта: флотационного разделения и очистки продукта; обжиг – выщелачивания различными растворителями (аммиак, азотная, хлоридная, сульфатная кислота, сода); возгонка; прямое выщелачивание продукта различными растворителями (азотная, хлоридная, сульфатная кислота); нетрадиционные методы очистки меди от молибденового продукта; извлечение молибдена и меди из растворов. Приведены и охарактеризованы различные методы переработки сырья – преимущества и недостатки. Проанализированы данные различных способов выщелачивания.

Определено направление исследований по созданию эффективной технологии очистки меди из молибденового концентрата.

Глава 2 посвящена изучению объекта исследования (молибденового продукта), описанию техники проведения экспериментов в соответствии с задачами исследования, характеристики использованных реагентов и методик.

Объектом исследований служил молибденовый продукт (ППМ) ОАО «Алмалыкского ГМК», следующего химического состава, %: Mo – 26,41; Cu_{об} – 4,7; Cu_{ок} – 0,34; S_{об} – 28,91; As – 0,01; Re – 0,091; H₂O – 0,6; флотомасло – 1,16; Fe – 6,7; Zn – 0,78; C – 2,33; P – 0,11; SiO₂ – 10,4; Mg – 1,9; Ca – 2,1. Установлено, что основные источники растворяющегося металла – медь и молибден, ассоциированы с сульфидами, что является препятствием их эффективного выщелачивания. Крупность материала – 0,074 мм (до 96 %), + 0,074 (до 6 %). Влажность продукта – до 2,41 %.

Глава 3 посвящена изучению поведения соединений молибдена и меди при термопарообработке. Изучена термодинамическим методом термическая устойчивость и ход разложения составляющих молибденового продукта при умеренных температурах, а также анализированы возможные протекающие реакции при термопарообработке. Установлено, начало возгонки элементарной серы (150-200⁰С) и разложения пирита (при 450-500⁰С). Полное разложение пирита, арсенипирита и халькопирита завершается при температуре 700⁰С. При этом в газовую фазу переходят такие летучие оксиды, как диоксид серы (сернистый ангидрид), трехоксид мышьяка и другие легколетучие компоненты. Результаты проведенных исследований показали, что при нагревании сложных

сульфидов меди наблюдается многоступенчатое разложение, протекающие в широком температурном интервале – 400-700°C.

Термодинамические расчеты протекающих реакций при термopарообработке сульфидного молибденового продукта производили по специально разработанной компьютерной программе.

Судя по расчетным данным изобарно-изотермического потенциала реакции, установлено окисление сульфида молибдена и меди в присутствии водяного пара, который идет по следующему механизму: сера (присутствующая в продукте в свободном состоянии и образующаяся при разложении сульфидных соединений) взаимодействует с водяным паром:



Продукт этих реакций - сернистый газ - реагирует с сульфидами молибдена и меди. В этом процессе элементарная сера служит носителем кислорода через воду, т.е. она является катализатором реакции взаимодействия сульфидов молибдена, меди и железа с парами воды. В этих условиях водяной пар непосредственно участвует в переводе серы в каталитически активную форму SO_2 .

Интенсивное протекание этих реакций очень важно при термopарообработке сульфидных минералов, т.к. с одной стороны, дает возможность селективно извлекать элементарную серу из сульфидных минералов и, с другой стороны, обеспечивает соответствие процесса экологическим требованиям.

Элементарная сера и сера, образующаяся при разложении сульфидов, взаимодействуют с парами воды, образуя диоксид серы, который взаимодействует с сульфидными минералами; при недостатке кислорода и в присутствии слабого окислителя - водяного пара сульфид молибдена превращается в основном, в MoO_2 , а медь в CuO ; термopарообработка исключает образование $CuMoO_4$, который всегда препятствовал разделению молибдена от меди в последующем цикле.

Доказана точность термодинамических расчетов путём прослеживания поведения Cu_2S при нагревании в потоке водяного пара и кислорода воздуха.

Следует отметить, что одной из причин высокого расхода кислоты при азотнокислотном разложении (традиционным способом переработки) молибденового сырья является наличие в них флотомасла. От 200°C начинается улетучивание флотомасла и практически полностью заканчивается этот процесс при 300°C.

В атмосфере водяного пара отгонка серы начинается при 200-220°C. Увеличение расхода водяного пара способствует ускорению удаления серы из продукта. При относительно низкой температуре оно возрастает пропорционально, а при высоких температурах ($\geq 400^\circ C$) количественное удаление свободной серы может быть достигнуто при относительно низких расходах водяного пара. Полнота окисления молибденового продукта зависит от некоторых параметров: от крупности частиц продукта, от температуры, от продолжительности опытов, от скорости подачи пара и скорости вращения

печи. Чем меньше содержание серы в остаточном количестве огарка, тем выше степень десульфуризации продукта.

При термопарообработке молибденового продукта в присутствии водяного пара с увеличением продолжительности процесса степень десульфуризации продукта сначала относительно быстро растет, а потом замедляется (рис. 1). Чем выше температура, тем выше степень десульфуризации.

При температуре 400⁰С водяной пар начинает взаимодействовать с составляющими продукта, но степень превращения (α) концентрата очень низкая, в течение 2 часов $\alpha=0,09$. Проведенные процессы при более высокой температуре ведут к резкому возрастанию α . Важно отметить однотипный характер кинетических кривых окислений при различных температурах, т.е. в интервале температур 400-800⁰С окисление протекает по одному и тому же механизму. Этот вывод согласуется с данными в зависимости от скорости реакции, от времени и температуры, характер изменения скорости практически одинаков для всех температур и различается лишь максимальным ее значением, достигаемым за 25 - 30 минут. При увеличении температуры с 400 до 700⁰С скорость реакции и степень десульфуризации увеличивается более чем в 9 раз. При температуре выше 600⁰С интенсивно протекает реакция водяного пара с молибденовым продуктом. При температуре 800⁰С наблюдается возгонка MoO₃.

Повышение расхода водяного пара при термопарообработке вызывает повышение степени превращения молибденового продукта. До температуры 450⁰С расход воды мало влияет на процесс, а при температуре выше 600⁰С наблюдается быстрое повышение степени превращения. При этом количество H₂S и SO₂ увеличивается. Изменение фазового состава огарка в зависимости от продолжительности времени при 700⁰С идет в следующем виде (рис 2):

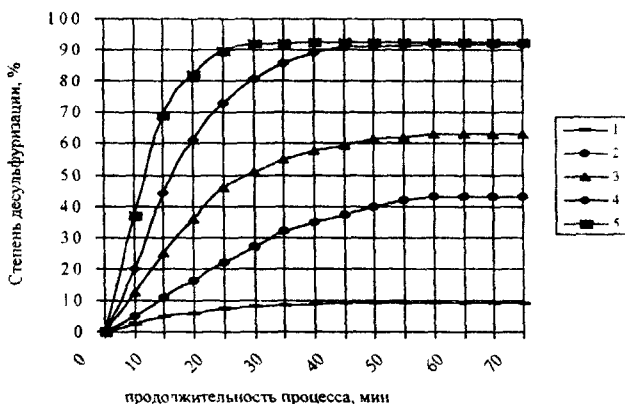


Рис. 1. Влияние продолжительности термопарообработки на степень десульфуризации молибденового продукта: 1-400⁰С; 2-500⁰С; 3-600⁰С; 4-700⁰С; 5-800⁰С.

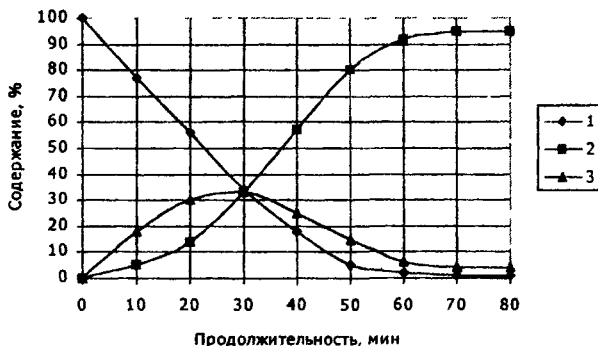
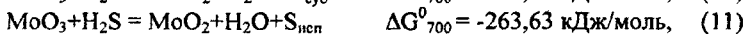
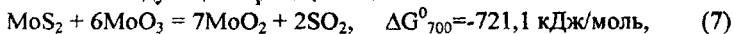


Рис. 2. Изменение содержания MoS₂ (1), MoO₂ (2) и MoO₃ (3) в огарках в зависимости от продолжительности обработки при 700°C.

первые 15 мин, в основном, происходит испарение влаги и фторореагентов. В последующие 30 мин молибденит окисляется до MoO₂ и MoO₃:



образующаяся MoO₃ реагирует с MoS₂, S и H₂S, с образованием MoO₂ в соответствии с следующими реакциями:



За 40-50 мин происходит дальнейшее окисление MoS₂ и окисление большей части MoO₃ до MoO₂ (общая степень окисления достигает 95%). На последних минутах термопарообработки содержание общей серы снижается до 1,12%. При этом наблюдается также частичная потеря молибдена в виде MoO₃ (часть которого не успевает образоваться при протекании реакции 7-12). Чем выше температурный режим процесса, тем больше потери MoO₃.

Изучено влияние различных параметров на скорость и степень возгонки MoO₃ в потоке водяного пара и воздуха. Установлено, что в потоке водяного пара возгонка MoO₃ в несколько раз меньше (0,5-0,7% от общего количества молибдена), по сравнению с улетучиванием в потоке воздуха.

В зависимости от температуры, продолжительности процесса и расхода водяного пара выход огарка составляет 69,84%. Материальный баланс, расчеты и химический анализ показывают, что при оптимальной температуре 700°C удаляется ~98,9% серы (табл. 1).

Таблица 1.

Вещественный состав исходного продукта и огарка (содержание металла), полученного при термопарообработке молибденового продукта, %

Соединение	В исходном	В огарке
Mo_{об}	26,41	37,5
в том числе: MoS ₂	44,02 (26,41)	0,98 (0,581)
MoO ₂	-	46,44 (34,83)
MoO ₃	-	1,53 (1,02)
Cu_{об}	4,7	6,62
в том числе: Сульфиды меди	6,3 (4,62)	0,09 (0,066)
Оксиды меди	0,58 (0,08)	7,35 (6,4)
Сульфаты меди	-	0,07 (0,028)
Cu _{металлич}	-	0,03 (0,03)
Fe_{об}	6,7	9,02
в том числе: Сульфиды железа	12,32 (6,675)	0,05 (0,21)
Оксиды железа	0,03 (0,025)	19,92 (8,78)

Для описания диффузионного режима топочимических реакций использованы уравнения Ерофеева-Колмогорова, Яндера и Гистлинга-Браунштейна. Константы скорости реакций, протекающих при термопарообработке молибденового продукта и аррениусовская зависимость, рассчитанная согласно различным уравнениям, имеет во всех случаях один излом и представлена прямой линией в области температур 400-800⁰С.

Изучено влияние различных параметров и найдены оптимальные условия для проведения процесса термопарообработки: температура – 700⁰С; расход водяного пара – 7,5-10 л/кг продукта; продолжительность 50-60 мин. При этих условиях огарок содержит 37,5 % Мо и 6,62 % Си.

Термопарообработка обеспечивает получение огарков с низким содержанием общей серы (<1,2 %), что трудно достигнуть при обжиге традиционными методами. Кроме того, в огарке отсутствует СиМоО₄, который препятствует разделению молибдена и меди. Это объясняется тем, что СиМоО₄ при 700⁰С (при термопарообработке) полностью разлагается с образованием оксидов меди и молибдена.

В главе 4 изучена растворимость соединений молибдена и меди в различных растворах и извлечение металлов из растворов методом ионной флотации. Огарок представляет собой многокомпонентный материал (табл. 1), поэтому реакции извлечения ценного компонента протекают с разными минералами и всегда сопровождаются реакциями выщелачивания минералов пустой породы.

Из химических и минералогических анализов видно, что главными минералами в продукте являются соединения молибдена и меди. Поэтому в целях подбора реагентов и условий выщелачивания продукта термопарообработки изучали поведение сульфидов молибдена и меди в растворе аммиака, серной кислоты и серноокислого железа.

При выборе растворителя для выщелачивания огарка учтены различные факторы, из которых главными являются:

- 1) химическая и физическая природа продукта термообработки;
- 2) стоимость растворителя;
- 3) коррозионное действие растворителя на аппаратуру;
- 4) селективность действия растворителя по отношению к выщелачиваемому продукту;
- 5) возможность регенерации растворителя.

Из исследований установили, что для выщелачивания продукта термопарообработки молибденового продукта наиболее подходит серная кислота. Она является хорошим растворителем окисленных медных минералов (Cu_2O , CuO), при этом растворимость MoO_3 незначительна, а MoO_2 практически не растворяется (рис. 3). Кроме того, серная кислота отличается низкой стоимостью и оказывает сравнительно слабое коррозионное действие на гидromеталлургическую аппаратуру.

Из данных химического и фазового анализа продукта термопарообработки видно, что медь находится, в основном, в виде оксидов (98,9-99,2 %), молибден, в основном, в виде MoO_2 (95-96,5 %), и в незначительном количестве MoO_3 (2,1-3,5 %), MoS_2 (0,5-1,7 %), MeMoO_4 (где Me – Zn, Fe, Pb, Ca, Mg и др.). Другие составляющие металлы продукта термопарообработки находятся в виде соответствующих оксидов.

Раствор сульфата железа (III) является хорошим растворителем для многих природных сульфидов меди. Однако, этот растворитель в гидromеталлургии меди не имеет самостоятельного значения. Причиной этого является гидролиз $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в водных растворах. Для придания устойчивости сульфату нужно подкислять растворы серной кислотой. При выщелачивании огарка (растворении оксида железа) образуется $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:

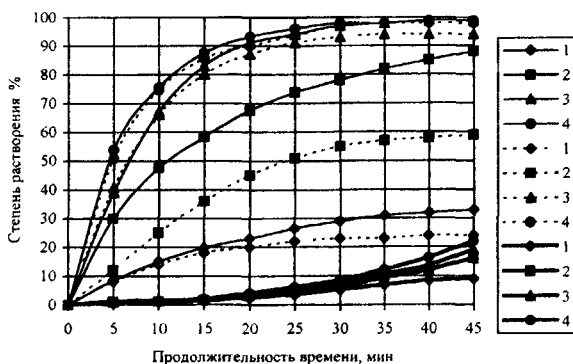
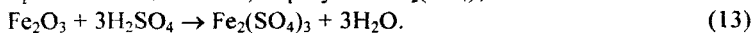
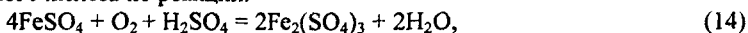


Рис. 3. Степень растворения CuO (сплошная), Cu_2O (пунктирная) и MoO_3 (сплошная толстая линия) в растворе серной кислоты во времени, при различных концентрациях, г/л: 1-50; 2-100; 3-150; 4-200.

При совместном воздействии указанных реагентов на сульфидные минералы $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ действует как окислитель сульфидов, а серная кислота является их фактическим растворителем.

Закисное железо при наличии в пульпе кислорода снова окисляется до окисного железа по реакции:



сульфат трехвалентного железа восстанавливается до FeSO_4 . Обратное окисление FeSO_4 до $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ с целью регенерации растворителя осуществляется продувкой воздухом.

Таким образом, в пульпе всегда имеется некоторое количество серноокислого трехвалентного железа – окислителя сульфидов, но растворение сульфидов протекает медленнее, чем реакция растворения оксидов. Это дает возможность дополнительного окисления минералов меди.

Степень извлечения меди при выщелачивании огарка при 75°C находится в определенной зависимости от концентрации серной кислоты и продолжительности опытов (табл. 2). Как видно из результатов опытов, оптимальной является концентрация серной кислоты 100-150 г/л. Чем выше концентрация серной кислоты, тем быстрее она расходуется на реакцию растворения, т.к. полностью растворяются не только соединения меди, но и другие минералы, что увеличивает расход кислоты.

Установлены оптимальные условия выщелачивания: концентрация кислоты 125-150 г/л, температура $70-75^\circ\text{C}$, продолжительность 30 минут.

Степень перехода меди в раствор составляет 98,8%, молибдена 2,25 %, при выходе кека 81-82 %. Кек содержит 0,27 % Cu, 45,1 % Mo, из них 97-99 % в форме двуоксида; 1-2 % в форме трёхоксида; 0,1-0,5 % в форме сульфида; т.е. очевидно, что оксиды меди полностью перешли в серноокислый раствор, а сульфиды в незначительном количестве остались в твердой фазе. Серноокислый

Таблица 2.

Состав осадка и раствора

№ опыта	Концентрация H_2SO_4 , г/л	Продолжительность, мин	Состав раствора, г/л		Состав кека, %	
			Mo	Cu	Mo	Cu
1.	50	10	0,32	3,80	48,30	0,65
2.	50	30	0,56	4,50	44,10	0,37
3.	50	60	0,83	5,30	41,03	0,36
4.	100	10	0,78	7,71	45,10	0,61
5.	100	30	1,12	9,25	43,70	0,36
6.	100	60	1,68	11,34	40,20	0,24
7.	150	10	1,76	8,65	46,60	0,58
8.	150	30	2,36	11,50	45,10	0,27
9.	150	60	3,21	12,13	38,80	0,17
10.	200	10	1,65	9,45	44,20	0,51
11.	200	30	3,16	12,03	39,90	0,25
12.	200	60	3,80	12,55	36,60	0,12

раствор, полученный при выщелачивании имеет $pH=5-5,5$ и содержит (г/л): $Cu - 10\div 12,5$; $Mo - 1,5\div 2,5$; $Fe - 5\div 5,5$. Медь и железо находятся в растворе в сернокислой форме.

Для извлечения металлов из полученных растворов применили метод ионной флотации. С целью выбора собирателя исследовалось извлечение ионов меди в «пенку» в зависимости от pH раствора, расхода собирателя и продолжительности флотации. Исследовались следующие собиратели: амиловый ксантогенат, этиловый ксантогенат, изопропиловый ксантогенат и диэтилдитиокарбамат натрия (ДЭДТКН). Относительно низкое извлечение ионов получено с амиловым ксантогенатом. Все собиратели образуют сухую «пенку» при высоком извлечении ионов меди.

Благодаря двойному заряду своего иона медь является элементом, который дает легко обрабатываемую пенку.

Исследования показали, что собирателя ДЭДТКН можно использовать при ионной флотации кислых растворов, содержащих медь, молибден, железо. Установили, что извлечение этих металлов из раствора происходит в определенном интервале значений pH (рис. 4). Первой флотируем медь (при $pH \approx 5-5,5$), потом железо и молибден (при $pH \approx 3-3,5$). В пенный продукт извлекается 68-70 % железа и 85-89 % молибдена.

Как показывают результаты опытов (табл. 3), из всех испытанных собирателей наиболее приемлемым оказался ДЭДТКН. При оптимальном его расходе извлечение меди составляет 98,6-99,5 %. Полученный медный продукт (концентрат) содержащий 69,8-72 % меди после сушки можно перерабатывать в конверторе. Молибденовый продукт, содержащий 20-25 % железа и 50,5-52 % молибдена можно использовать, как добавку для получения высококачественной стали.

ДЭДТКН - известный ПАВ собиратель, он является солью слабой диэтилдитиокарбамовой кислоты и давно используется в обычных флотационных процессах и имеет следующие преимущества:

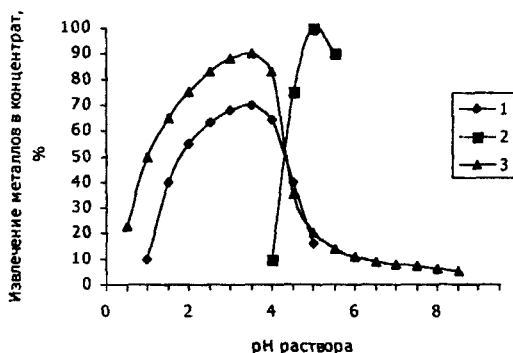


Рис. 4. Влияние pH раствора на извлечение металлов в продукт:
1- железо; 2 - медь; 3 - молибден.

Таблица 3.

Оптимальный режим флотации различными собирателями ионов меди и молибдена из серноокислых растворов

Собиратели	Расход собирателя, в % от стехиометрического	Продолжительность флотации, в мин	Извлечение, в %	
			Cu	Mo
Амиловый ксантогенат	130	10	94,0-96,0	45,0-49,0
Этиловый ксантогенат	125	10	96,0-97,5	68,0-71,0
ДЭДТКН	110	10	98,6-99,5	86,0-88,5
Изопропиловый ксантогенат	140	12	96,5-98,2	60,0-65,5

- ДЭДТКН образует весьма прочные, устойчивые в кислых средах, нерастворимые соединения со всеми тяжелыми металлами и достаточно устойчив в растворах с низким значением pH;

- сравнительно нетоксичен (ПДК составляет 0,5 мг/дм³);

- реагент сравнительно недорог.

Потери отдельных металлов в хвостах колеблется в пределах от 0 до 1,6 %, а сумма потерь всех металлов не превышает 1 %. Отработанный раствор содержащий 0,02-0,05 г/л Cu, 0,1-0,25 г/л Mo отправляется на выщелачивание огарка.

Разработанная схема, позволяет регулированием pH среды избирательно извлечь 68-70 % железа, 85-89 % молибдена, 98-99,5 % меди. Расход реагента составил 16-17,5 мг на 1 л серноокислого раствора.

Для достоверности полученных результатов ионной флотации проведена статистическая обработка, которая подтвердила, что наиболее надежные и достоверные данные получены для ДЭДТКН.

Значения коэффициента вариации при определении извлечения меди изменяются от 1,08 для ДЭДТКН до 1,89 для изопропилового ксантогената. Для амилового и этилового ксантогената эти коэффициенты составляют 1.15: 1.43, соответственно. При определении извлечения молибдена эти коэффициенты изменяются в порядке 1,65-2,18-2,8-5,94 для этилового, ДЭДТКН, изопропилового и амилового ксантогената.

Эти значения коэффициентов вариации подтверждают воспроизводимость полученных показателей с достаточной степенью достоверности и надежности.

На основании проведенных исследований рекомендуется следующая принципиальная (рис. 5) и качественно-количественная технологическая схема (рис. 6) очистки молибденового концентрата от меди.

Предлагаемая технология предусматривает комплексную переработку продуктов, включающую: термопарообработку (для удаления флотомасла, серы и окисления основных сульфидов), выщелачивание огарка серноокислыми растворами, разделение фаз фильтрацией, извлечение металлов (меди, железа и молибдена) из серноокислых растворов методом ионной флотации.

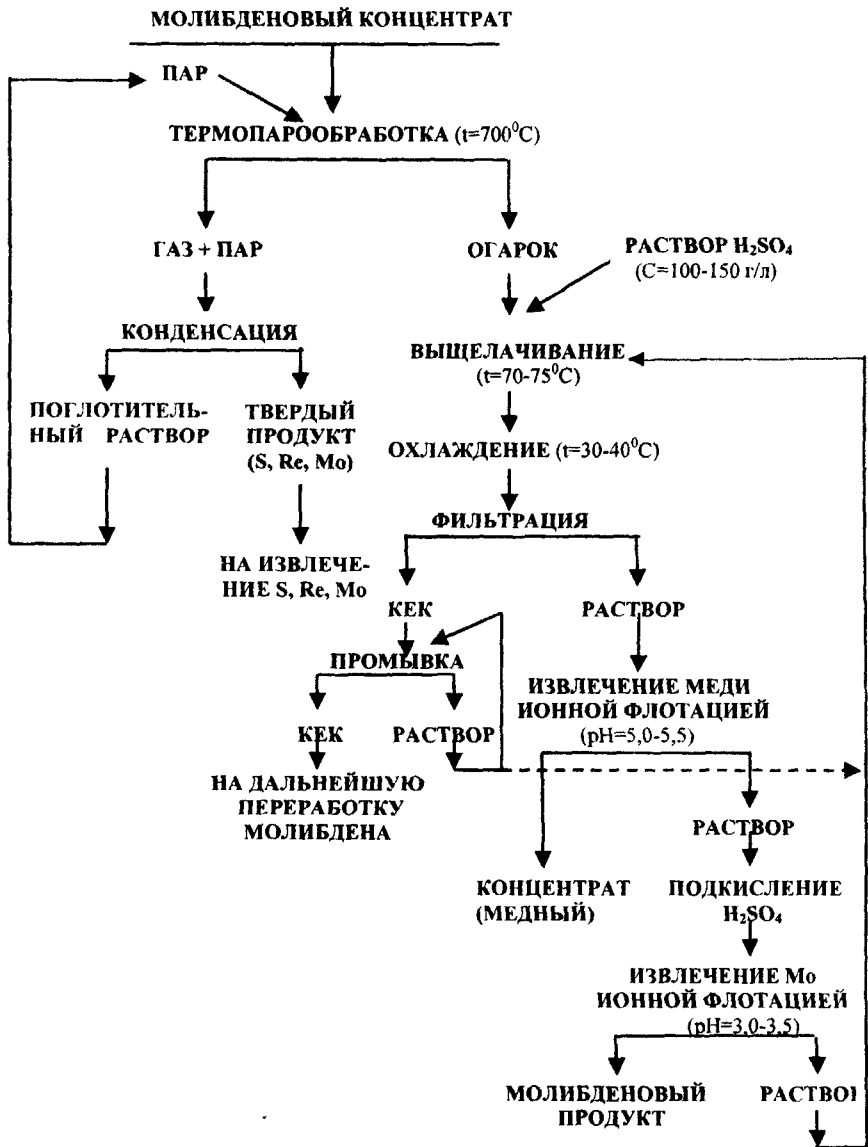


Рис. 5. Рекомендуемая принципиальная технологическая схема очистки молибденового концентрата от меди

ВЫВОДЫ

В диссертации на основе выполненных исследований дано новое решение научно-технической задачи - очистка молибденового концентрата от меди, обеспечивающая повышение его качества, увеличение степени извлечения молибдена и сокращение затрат на переработку.

Основные научные и практические результаты, выводы и рекомендации, полученные при выполнении исследований, заключаются в следующем:

1 Всесторонне исследован вещественный и минералогический состав молибденового концентрата.

2 Проведен термодинамический анализ процесса термопарообработки молибденового концентрата. Исследован механизм и факторы, влияющие на окисление сульфидов молибдена и меди, изучена роль водяного пара. В результате выявленных особенностей термопарообработки установлено, что сера служит носителем кислорода через воду и является катализатором реакции взаимодействия сульфидов молибдена, меди, железа с парами воды. В этих условиях водяной пар непосредственно участвует в переводе серы в каталитически активную форму SO_2 .

3. Экспериментально изучено влияние температуры, продолжительности, концентрации серной кислоты, скорости перемешивания на выщелачивание продукта термопарообработки и установлен оптимальный режим процесса.

4 Исследованы вопросы применения ионной флотации для извлечения меди, молибдена и железа из сернокислых растворов. Показано, что наиболее приемлемым реагентом для ионной флотации металлов является диэтилдитиокарбамат натрия (ДЭДТКН).

5. Статистическая обработка полученных результатов ионной флотации подтвердила, что наиболее надежные и достоверные данные получены для ДЭДТКН.

6. По результатам выполненной работы предложена принципиальная технологическая схема очистки молибденового концентрата от меди, обеспечивающая повышение качества концентрата с увеличением содержания молибдена с 26,41 % до 45,1 % и с уменьшением содержания меди с 4,7 % до 0,27 %.

7. Проведены укрупненно-лабораторные и опытно-промышленные исследования и рекомендована технологическая схема очистки молибденового концентрата от меди с годовым ожидаемым экономическим эффектом 56440 \$ США.

Найденные технологические решения могут быть применены в других отраслях, связанных с переработкой медьсодержащих продуктов.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Абдурахмонов С.А., Юсупходжаев А.А., Холикулов Д.Б. Переработка бедного молибденового сырья //Вестник ТашГТУ, Ташкент. 2001. № 1. С. 129-134.
2. Холикулов Д.Б., Валиев Х.Р., Худаяров С.Р. К механизму окисления медно-молибденового сырья водяным паром //Вестник ТашГТУ, Ташкент. 2001. № 4. С. 110-115.
3. Абдурахмонов С.А., Холикулов Д.Б., Курбонов Ш.К., Кутбединов Б.А. Механизм окисления сульфидов, входящих в состав медно-молибденового продукта, при термopарообработке //Цветная металлургия. 2003. № 2. С. 22-26.
4. Абдурахмонов С.А., Холикулов Д.Б., Кутбединов Б.А. Применение ионной флотации для извлечения металлов из кислых растворов //Горный вестник Узбекистана. 2004. № 1. С. 34-35.
5. Холикулов Д.Б. Молибден ярим махсулотини қизиган буг ёрдамида қайта ишлаш //Ўзбекистон мустақиллиги - унинг фани ва технологияларини ривожлантириш қафолатлари V республика илмий конф: Мақолалар тўплами - Тошкент, 2001. с. 233-237.
6. Абдурахмонов С.А., Холикулов Д.Б. Кинетика растворения тенорита и трехокси молибдена в серной кислоте //Ўзбекистон Республикаси минерал хом-ашёлар базасини ривожлантиришнинг долзарб муаммолари. Конф. маърузалар тўплами Ташкент. 2001. с. 232-235.
7. Абдурахмонов С.А., Холикулов Д.Б. Растворимость меди и молибдена при выщелачивании продуктов термopарообработки медно-молибденового продукта //Международная научно-практическая конф. «Иновация 2002». 10-11 октября 2002 г. Сборник научных статей. -Ташкент. 2002. с. 144-146.
8. Абдурахманов С.А., Холикулов Д.Б. Комплексная переработка медно-молибденового сырья //Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технология освоения недр. Материалы I международной конф. 16-18 сентябрь 2002. - М.: Изд-во РУДН. 2002. с. 144-145.
9. Абдурахманов С.А., Холикулов Д.Б., Эгамов Р.И., Нормуродов Р.И., Шарафудинов У.З. Извлечение меди из медно-молибденового продукта с последующей термopарообработкой //IV конгресс обогатителей стран СНГ. 19-21 марта 2003 г. Материалы конгресса. I том. -М.: Альтекс, 2003. с. 30-31.
10. Абдурахманов С.А., Холикулов Д.Б., Нормуродов Р.И., Курбонов Ш.К. Сравнительное изучение возгонки MoO_3 в потоке воздуха и водяного пара //Материалы Респ. науч.-техн. конф. «ISTIQLOL» (с международным участием). 2004. 23-25 сентябрь. г. Навоий. с. 88-91.
11. Абдурахманов С.А., Холикулов Д.Б., Нормуротов Р.И. Решение новых путей переработки низкосортных молибденсодержащих продуктов в республике Узбекистан. Стратегия развития минерально-сырьевого комплекса в XXI веке. Материалы межд. конф. Москва-Бишкек, 11-15 октября 2004 г. - М.: Изд-во РУДН, 2004, с. 248-251.

12. Абдурахмонов С.А., Холикулов Д.Б., Нормуротов Р.И., Эгамов Р.И. Механизм термоларообработки молибденового концентрата //Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технология освоения недр. Материалы IV международной конф. Москва-Навоий, 18-25 сентябрь 2005. –М.: Изд-во РУДН. 2005. с. 219-221.

СОИСКАТЕЛЬ:

ХОЛИКУЛОВ Д Б

РЕЗЮМЕ

диссертации Холикулова Дониёра Бахтиёровича на тему «Очистка молибденового концентрата от меди» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.15.08 – «Обогащение полезных ископаемых».

Ключевые слова: концентрат, термopарообpоботка, пар, окисление, огарок, выщелачивание, кислота, сернокислый pаствоp, кек, очистка, ионная флотация, реагент, извлечение металлов.

Объект исследования: молибденовый продукт ОАО «Алмалыкского ГМК».

Цель работы: разработка эффективных и экологически чистых технологических процессов извлечения ценных составляющих молибденового концентрата с использованием термopарообpоботки, выщелачивания в различных средах и ионной флотации, обеспечивающий очистку концентрата от меди, повышение его качества, увеличение степени извлечения молибдена и сокращение затрат на переработку.

Методы исследований: химический, фазовый, спектральный, термодинамический.

Полученные результаты и их новизна: В лабораторных условиях разработана оптимальная технология очистки молибденового концентрата от меди, при этом всесторонне изучен и определен механизм удаления органических веществ и серы из молибденового сырья и окисление минералов молибдена, меди и железа термopарообpоботкой: раскрыт химизм процесса окисления медных и молибденовых сульфидов в области температур 400–800⁰С в присутствии водяного пара; установлена катализирующая роль серы в процессе термopарообpоботки и растворение минералов меди и молибдена в различных растворителях; обоснована флотирuemость ионов меди, молибдена и железа из сернокислых растворов.

Практическая значимость: на основе сформулированных в диссертации общих принципов и научных положений создана технология очистки молибденового концентрата от меди, обеспечивающая возможность дополнительного получения меди.

Степень внедрения и экономическая эффективность: проведено полупромышленное испытание; годовой экономический эффект при реализации проекта составляет 56440 \$ США.

Область применения: горно-металлургическая промышленность.



Техника фанлари номзоди илмий даражасига талабгор Холикулов Дониёр Бахтиёровичнинг 05.15.08 - «Фойдали қазилмаларни бойиғиш» ихтисослиги бўйича «Молибден бойитмасини мисдан тозалаш» мавзусидаги диссертациясининг

РАЗИОМЕСИ

Таянч (энг муҳим) сўзлар: бойитма, қизиган сув буғи иштирокида термик ишлов бериш, буғ. оксидланиш, куйинди, танлаб эритиш, кислота, сульфат кислота эритмаси, кек, тозалаш, ионли флотация, реагент, металлларни ажратиб олиш.

Тадқиқот объектлари: «Олмалиқ ТМК» ОАЖнинг молибден маҳсулоғи.

Ишнинг мақсади: молибден бойитмасини қизиган сув буғи иштирокида термик ишлов бериш, сульфат кислота эритмасида металлларни танлаб эритиш ва олинган эритмани ионли флотация усулида ишлов беришга асосланиб молибден бойитмасини мисдан тозалашнинг эффектив ва экологик тоза технологик жараёнини яратиш.

Тадқиқот усули: кимёвий, фазовий, спектрал, термодинамик таҳлил усуллари.

Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги: тажрибахона шароитида молибден бойитмасини мисдан тозалашнинг оптимал технологияси яратилди, шу асосда молибден маҳсулотидан олтингурт ва органик моддаларнинг ажралиши, қизиган сув буғи иштирокида термик ишлов беришда молибден ва мис минералларининг оксидланиши ҳар томонлама ўрганилди ва механизми аниқланди, қизиган сув буғи иштирокида 400-800⁰С ҳароратда молибден ва мис сульфидларининг оксидланиш жараёни химизми ишлаб чиқилди; қизиган сув буғи иштирокида термик ишлов беришда олтингуртнинг катализаторлик роли, молибден ва мис минералларининг турли хил эритувчиларда эрувчанлиги аниқланди; нордон эритмалардан мис, молибден ва темир ионларининг флотацияланиши тадқиқ қилинди.

Амалий аҳамияти: диссертацияда молибден бойитмасини мисдан тозалаш технологиясининг илмий асоси ва умумий принциплари ишлаб чиқилиши натижасида қўшимча мис олиш имконияти яратилди.

Тадқиқ этиш даражаси ва иқтисодий самарадорлиги: ярим ишлаб чиқариш шароитида тадқиқотлар ўтказилди ва ишлаб чиқаришга тадбиқ этиш натижасида йилига 56440 \$ иқтисодий фойда олинади.

Қўлланиш соҳаси: кон-мегаллургия саноати.



RESUME

Thesis of Xolikulov Doniyor Baxtiyorovich on the scientific degree competition of the doctor of technical sciences (philosophy) in specialty 05.15.08 – «Enrichment of minerals» subject: «Clearing the molybdc concentrate from copper»

Key words: the concentrate, thermostemprocessing, vapour (pair), oxidation, candle end, electoral dissolve, acid, sulphur solution, coca, clear, ion flotasion, reagent, extraction of metals.

Subjects of the inquiry: copper-molybdc product Almalik mining-metallurgical combine.

Aim of the inquiry: the development efficient economic and ecological harmless technological processes a peelings of molybdc concoction from copper in conditions an thermostemprocessing, electoral dissolve in sulphur solution and ion flotation.

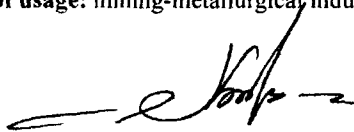
Method of inquiry: chemical, phase, spectral, thermodynamic methods of analysis.

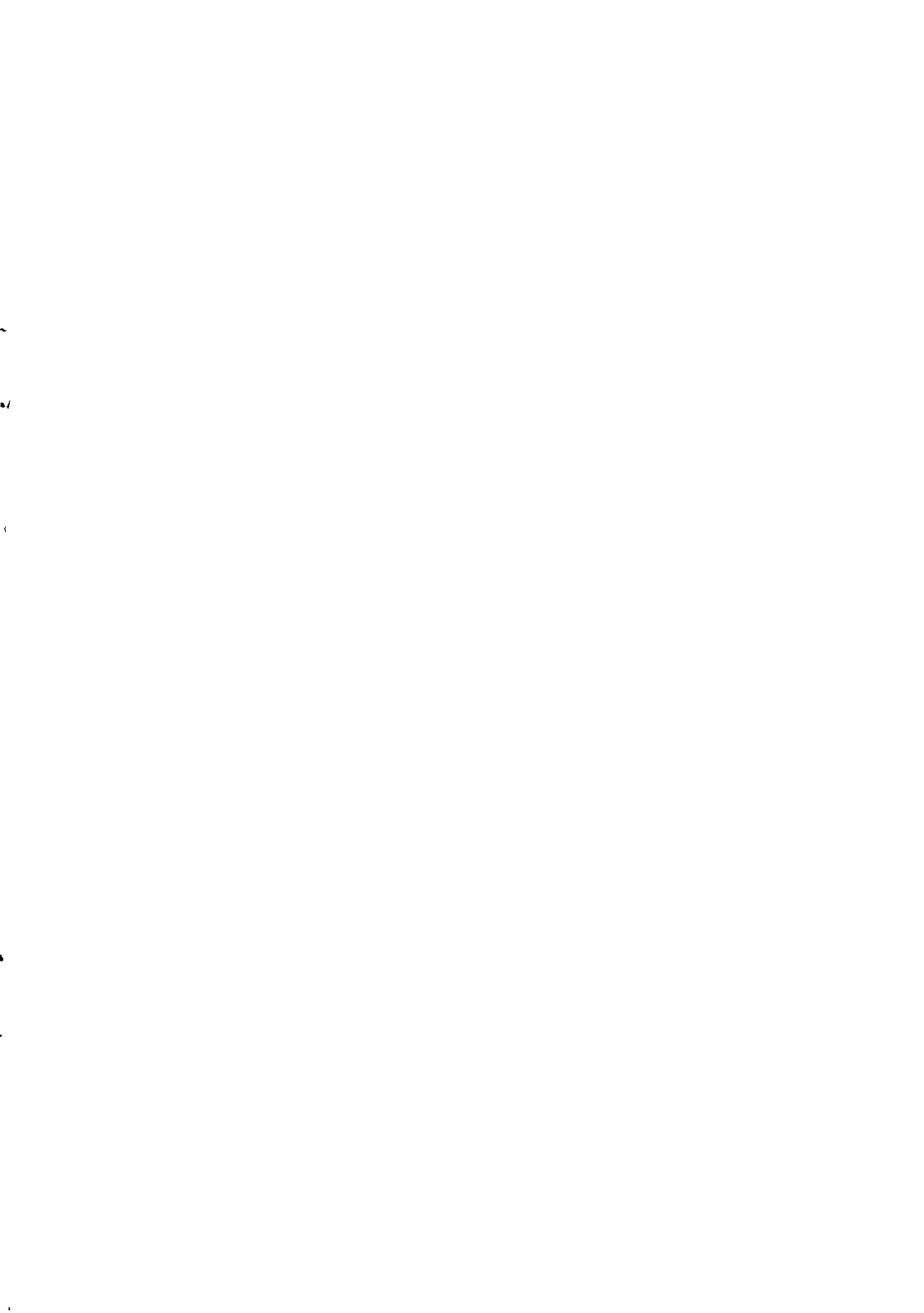
The results achieved and their novelty: In laboratory conditions is designed the optimum technology a peelings of molybdc concoction from copper, herewith all-round studied and is determined mechanism of removing the organic materials and sulphurs from copper - molybdc cheeses and oxidation of minerals of molybdenum, copper and ferrics an thermostemprocessing, reveal; open chemical process an oxidation copper and molybdc sulfides in the field of the temperature 500-800°C in whitness of water pair, is installed cotalysis role of sulphur in process an thermostemprocessing forming copper - molybdc product, dissolution of minerals copper and molybdenum in different solvents, explored flotation ions copper, molybdenum and ferric from sulphur solutions.

Practical value: on base worded in theses of the general principles and scientific positions is designed the technology a peelings of molybdc concoction from copper and is in addition received copper.

Degree of embed and economical effectivity: it is organized half industrial test, economic effect at realization of project forms 56440 \$ USA.

Sphere of usage: mining-metallurgical industry.





РНБ Русский фонд

2006-4

1868