

МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА МОЛИБДЕНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

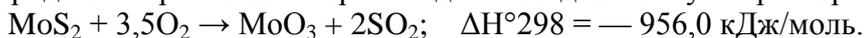
Тураев Набилло Нуридинович
магистрант, Ташкентский Государственный Технический Университет,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Якубов Махмуджон Махамаджанович
д-р техн. наук, проф., Кафедра Металлургия, Ташкентский Государственный
Технический Университет,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

При обжиге молибденитовых концентратов протекает ряд химических реакций. Они могут быть подразделены на четыре группы:

- окисление молибденита с образованием триоксида молибдена;
- вторичное взаимодействие между триоксидом молибдена и молибденитом с образованием диоксида молибдена;
- окисление сульфидных минералов сопутствующих элементов (меди, железа и др.) с образованием оксидов и сульфатов;
- взаимодействие между триоксидом молибдена и кислородными соединениями примесей (оксидами, сульфатами, карбонатами) с образованием молибдатов [1].

При температурах выше 500°C минерал молибденит интенсивно взаимодействует с кислородом с образованием триоксида молибдена по суммарной реакции:



Изменение энергии Гиббса реакции в зависимости от температуры описывается уравнением [2]:

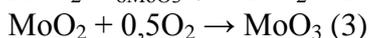
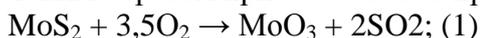
$$\Delta G^{\circ}T = -1109,4 - 0,034T \lg T + 0,349T, \text{ кДж/моль;}$$

$$\text{при } 600 \text{ }^{\circ}\text{C } \Delta G^{\circ}T = -892,0 \text{ кДж/моль, константа равновесия } K_P = 1053$$

Такое большое значение константы равновесия обуславливает практическую необратимость реакции: окисление MoS₂ должно протекать при сколь угодно малой концентрации кислорода в газовой фазе. Для таких реакций решающее значение приобретает кинетика процесса [3].

В процессе окисления частицы молибденита покрываются оболочкой образующегося триоксида молибдена. Поэтому скорость реакции определяется структурой оксидной оболочки, через которую кислород и сернистый газ должны диффундировать в противоположном направлении. Исследования показали, что в интервале 400—600°C молибденит взаимодействует с кислородом с образованием MoO₃, минуя стадию образования MoO₂. Наблюдаемая при 550-600°C тонкая промежуточная прослойка диоксида молибдена обусловлена реакцией вторичного взаимодействия MoS₂ с MoO₃ [4]

Таким образом при 550—600°C протекают следующие реакции:



При 400 и 500 °C единственный обнаруженный продукт окисления — MoO₃, так как реакция (2) протекает со значительно меньшей скоростью, чем реакции (1) и (3). Скорость и закономерности окисления MoS₂ при различных температурах зависят от структуры оболочек твердых продуктов реакции. При 550—600°C оболочка триоксида молибдена пористая и не оказывает существенного диффузионного сопротивления [5-6].

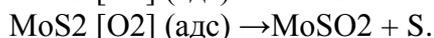
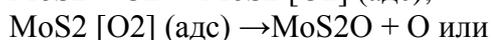
Окисление протекает во времени с постоянной скоростью (при 600°C линейная скорость окисления, K=0,0085 мм/мин). Процесс проходит в кинетической области, энергия активации реакции окисления E = 180 кДж/моль. При 500°C оксидная оболочка

более плотная; по мере ее утолщения происходит переход от кинетического режима к промежуточному, а затем к чисто диффузионному [7]. При 400°C оксидная оболочка плотная и механически отделяет поверхность минерала от газовой фазы. Осуществляется чисто диффузионный режим, характеризуемый параболической зависимостью:

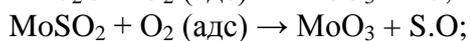
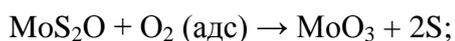
$$X^2 = K\tau, \text{ где } x \text{ — глубина окисления; } \tau \text{ — время; } K_{400} = (1 \div 5)10^{-12} \text{ мм}^2/\text{мин}.$$

Первоначальным актом взаимодействия кислорода с дисульфидом молибдена является химическая адсорбция молекул кислорода на активных участках поверхности минерала. Высокая концентрация активных центров характерна для полупроводников, к которым относится молибденит (энергия, необходимая для нарушения валентной связи и перехода электрона в зону проводимости, у MoS₂ равна 0,7 эВ). Примеси и дефекты в кристаллической решетке увеличивают число активных центров.

Хемосорбция молекулы кислорода сопровождается образованием промежуточного поверхностного соединения. При окислении MoS₂, по всей вероятности, промежуточными соединениями могут быть соединения типа оксосульфидов, что приводит к следующей схеме (в которой MoS₂ обозначает активный центр):



Дальнейшее взаимодействие кислорода с промежуточными соединениями идет самопроизвольно с выделением энергии. Реагирование облегчается генерацией поверхностью MoS₂ свободных атомов кислорода и серы, а также бирадикалов S·O. Можно представить следующий ряд реакций, в результате которых образуются MoO₃ и SO₂:



Таким образом, частично осуществляется известный цепной механизм окисления серы. Свободные атомы кислорода могут в адсорбированном слое вступать в поверхностную реакцию, образуя те же промежуточные соединения (MoS₂O и др.). В изложенном представлении о механизме окисления молибденит непосредственно окисляется до MoO₃, минуя стадию образования MoO₂, что согласуется с экспериментальными данными.

Изучая кинетику окисления в кипящем слое частиц чистого молибденита и гранул молибденитового концентрата крупностью 0,5—2,6 мм, имевших пористость 55%. Навеску вводили в кипящий слой инертного материала — кварцевого песка, что обеспечивало изотермические условия снятия кинетических кривых по количеству выделившегося сернистого газа.

В интервале 550—620°C кажущаяся энергия активации окисления молибденита в кипящем слое равна 180 кДж/моль. Скорость окисления не зависит от концентрации кислорода в газовом потоке, т. е. реакция имеет нулевой порядок по кислороду. Из этих данных следует, что процесс окисления в кипящем слое протекает в кинетической области.

Высокий тепловой эффект реакции окисления молибденита обеспечивает возможность обжига молибденитовых концентратов за счет теплоты процесса. Как известно, сульфиды окисляются самопроизвольно выше температуры их возгорания, при которой скорость выделения тепла в результате экзотермической реакции выше скорости отвода тепла. Температура возгорания зависит от крупности частиц (скорость реакции зависит от удельной поверхности) и от способа проведения обжига, определяющего скорость отвода тепла.

Ниже приведены температуры начала окисления (по появлению в газах следов SO₂) и возгорания порошков молибденита различной крупности при прососе воздуха через

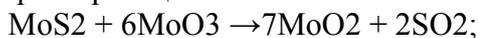
неподвижный слой порошка; температуру возгорания определяли методом записи дифференциальных кривых нагревания:

Крупность частиц порошка, мм	<0,063	0,09—0,127	0,2—0,35	Температура, С:
начала окисления	207	230	300	
возгорания	365	465	510	

Сопоставление примерно для одного класса крупности температур возгорания молибденита и сульфидов других металлов показывает, что по возрастанию температуры они располагаются в ряд: $\text{FeS}_2 > \text{MoS}_2 > \text{Cu}_2\text{S} > \text{ZnS} > \text{NiS} > \text{PbS}$. Температура возгорания порошка молибденита в кипящем слое выше, чем в неподвижном слое, через который просасывается воздух, вследствие большой скорости отвода тепла. Так, для концентрата с размерами частиц <0,063 мм возгорание в кипящем слое наблюдается при 490 — 500°C против 360—390 °C в неподвижном слое.

Взаимодействие между MoS_2 и MoO_3

При недостаточном доступе кислорода (воздуха), например внутри насыпного слоя молибденита или внутри спекшихся кусков обжигаемого концентрата, при температурах выше 400°C с заметной скоростью, а выше 550°C быстро MoO_3 реагирует с MoS_2 по суммарной реакции:



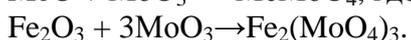
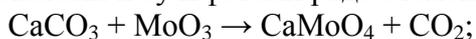
$$\Delta G^\circ T = 185,3 + 0,24T \lg T - 0,914T \text{ кДж/моль.}$$

Из расчета следует, что равновесное давление SO_2 для реакции достигает атмосферного при 250°C, а при 300 и 600°C оно равно 0,515 и 52 МПа (5,15 и 5,2-102 ат) соответственно.

При нагревании смеси $\text{MoS}_2 + 6\text{MoO}_3$ в среде аргона за 60 мин вступает в реакцию 45% смеси, а при 700 °C около 90%. Поскольку диоксид молибдена малорастворим в аммиачной воде или растворах соды, используемых при выщелачивании молибдена из огарков, необходимо проводить обжиг в условиях, исключающих присутствие диоксида в огарках.

Образование молибдатов. При окислительном обжиге молибденитовых концентратов примеси сульфидных минералов меди, железа, цинка свинца образуют оксиды и частично сульфаты [катализаторами реакции $\text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2 \leftrightarrow \text{SO}_3$ являются оксиды меди, железа и особенно триоксид молибдена. Образованию сульфатов благоприятствуют низкие температуры обжига (550— 580°C)]. При этом следует учитывать, что сульфаты железа диссоциируют в значительной степени выше 450 — 500°C, сульфаты меди выше 600—650 °C, сульфат цинка выше 700°C. Часто присутствующий в концентратах карбонат кальция (кальцит) может в той или иной степени (в зависимости от условий обжига) перейти в сульфат кальция.

В интервале 500—600°C триоксид молибдена взаимодействует с оксидами, карбонатами и сульфатами ряда элементов-примесей с образованием молибдатов:



Сульфат кальция реагирует с MoO_3 при более высокой температуре (выше 800 °C).

Вследствие присутствия молибдатов огарки плавятся при температурах ниже точки плавления MoO_3 (795°C), что объясняется образованием эвтектик в системах молибдат — триоксид молибдена:

Система	тпл.эвт
$\text{CaMoO}_4 - \text{MoO}_3$	727
$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{MoO}_3$	722
$\text{CuMoO}_4 - \text{MoO}_3$	700
$\text{ZnMoO}_4 - \text{MoO}_3$	660

Соответственно ниже температура начала спекания огарка в насыпном слое, которая наблюдается при 580 - 600°C (в зависимости от состава огарков).

Список литературы:

1. А.А. Юсупходжаев, С.Б. Мирзажоннова, Ш.Т. Хожиев. Повышение комплексности использования сырья при переработке сульфидных медных концентратов// Proceedings of the III International Scientific and Practical Conference “Scientific and Practical Results in 2016. Prospects for their Development” (December 27 – 28, 2016, Abu-Dhabi, UAE). Ajman, 2017, № 1(17), Vol. 1, с. 45 – 48.
2. Yusupkhodjaev A.A., Khojiev Sh.T., Valiev X.R., Saidova M.S., Omonkhonov O.X. Application of Physical and Chemical Methods for Processing Slags of Copper Production // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. Vol. 6, Issue 1, January 2019. pp. 7957 – 7963.
3. Khojiev Sh.T. Pyrometallurgical Processing of Copper Slags into the Metallurgical Ladle // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. Vol. 6, Issue 2, February 2019. pp. 8094 – 8099.
4. Khojiev Sh.T., Irsaliyeva D.B., Muhammadiev Sh.A., Ergasheva M.S. Method for recycling of converter slags into the metallurgical ladle // Современная наука: Актуальные вопросы, достижения и инновации: сборник статей VI Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2019. С. 56 – 58.
5. Khojiev Sh.T., Tolibova X.G’, Abdikarimova F.O’, Rakhmataliev Sh.A. Solubility of copper and cobalt in iron-silicate slags // Современные технологии: Актуальные вопросы, достижения и инновации: сборник статей XXVII Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2019. С. 65 – 67.
6. Khojiev Sh.T., Suyunova M.N., Babaev B.S., Yavkochiva D.O. Recycling of copper slags with local reductants // Современные технологии: Актуальные вопросы, достижения и инновации: сборник статей XXVII Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2019. С. 71 – 73.
7. Khojiev Sh. T., Safarov A. X., Mashokirov A. A., Imomberdiyev S. F., Khusanov S. U., Umarov B.O. New method for recycling of copper melting slags// Международный научный журнал “Молодой Учёный”, № 18 (256), часть II. -Казань: издательства «Молодой ученый», 2019. С. 133 – 135.