

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЖИГА МОЛИБДЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ИЗВЕСТИЮ В ВОЗДУШНОЙ АТМОСФЕРЕ

Ю.В. Соколова

Юлия Васильевна Соколова (ORCID 0000-0003-1702-9697)\*

Кафедра энергоэффективных и ресурсосберегающих технологических процессов, Национальный исследовательский технологический университет МИСиС, Ленинский пр., 4, Москва, Российская Федерация, 119049

E-mail: sokolova.yv@misis.ru\*

*Изучен окислительный обжиг стандартного молибденового концентрата с содержанием Мо 54,7% в токе воздуха в присутствии СаО в интервале температур 450 – 600 °С. В работе использовали концентрат МКФ-1 с содержанием молибденита 91,2% и размером частиц <5 мкм - 51%, 5-10 мкм - 46%, >10 мкм - 2%. Результаты термодинамического расчета взаимодействия МоS<sub>2</sub> с кислородом в присутствии СаО показали, что в интервале температур 25 – 700 °С процесс характеризуется значительной убылью энергии Гиббса ( $\Delta G^{\circ}_{25} = -4017,526$  кДж/моль), величина константы равновесия велика (при температуре 25 °С  $\lg k = 308$ , при 700 °С  $\lg k = 161$ ), т.е. процесс кинетически необратим. Методами РФА, ТГ, ДТА и СЭМ-ЭДС установлено, что процесс имеет экзотермический характер и протекает в интервале температур 451 – 715 °С. Обжиг сопровождается образованием рыхлого слоя СаМоО<sub>4</sub> и СаSO<sub>4</sub>; промежуточными продуктами являются МоО<sub>3</sub> и SO<sub>3</sub>. Процесс включает стадию окисления молибденита кислородом с образованием паров МоО<sub>3</sub> и SO<sub>2</sub>, окисление SO<sub>2</sub> до SO<sub>3</sub>, и взаимодействие МоО<sub>3</sub> и SO<sub>3</sub> с СаО с получением твердых СаМоО<sub>4</sub> и СаSO<sub>4</sub>. Анализ зависимости степени превращения от времени для температуры 450 – 600 °С показал, что в координатах Аррениуса линейная зависимость отсутствует. Величина кажущейся энергии активации для температуры 450 – 500 °С (220,9±0,7), для 550 – 600 °С - (49,1±0,2) кДж/моль, и характер зависимости степени превращения от  $1/\sqrt{t}$  позволяют сделать вывод о том, что при 450 – 500 °С лимитирующей стадией является химическая кинетика; в интервале температур 550 – 600 °С процесс протекает в смешанном режиме, когда скорости внутренней диффузии и химической реакции соизмеримы.*

**Ключевые слова:** молибденовый концентрат, окислительный обжиг, известь, лимитирующая стадия

## STUDY OF THE MOLYBDENUM CONCENTRATE ROASTING WITH LIME IN THE AIR ATMOSPHERE

Yu.V. Sokolova

Yulia V. Sokolova (ORCID 0000-0003-1702-9697)\*

Department of the Energy Efficiency and Resource Saving of Industrial Technologies, National University of Science and Technology “MISIS”, Leninskiy pr., 4, Moscow, 119049, Russia

E-mail: sokolova.yv@misis.ru\*

*The oxidative roasting of a standard molybdenum concentrate with a Mo content of 54.7% in air in the presence of CaO at the temperature 450 – 600 °C has been studied. A flotation concentrate MKF-1 with a molybdenite content of 91.2% and a particle size of <5 μm - 51%, 5-10 μm - 46%, > 10 μm - 2% was used in the research. It has been established by XRD, TG, DTA and SEM-EDX that the process is exothermic and proceeds in the temperature range of 451 - 715 °C. Roasting is accompanied by the formation of a loose layer of CaMoO<sub>4</sub> and CaSO<sub>4</sub>. Intermediate products are MoO<sub>3</sub> and SO<sub>3</sub>. The process includes the stage of molybdenite oxidation with oxygen and the formation of MoO<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub> vapors, the oxidation of SO<sub>2</sub> to SO<sub>3</sub>, and the interaction of MoO<sub>3</sub> and SO<sub>3</sub>*

*with CaO to obtain solid  $\text{CaMoO}_4$  and  $\text{CaSO}_4$ . Analysis of the dependence of the transformation degree on time for a temperature of 450 – 600 °C showed that there is no linear dependence in the Arrhenius coordinates. It was concluded that at 450 - 500 °C the rate – controlling step is chemical kinetics. In the range 550 – 600 °C the process proceeds in a mixed mode, when the rates of internal diffusion and chemical reaction are comparable.*

**Key words:** molybdenite concentrate, oxidation roasting, lime, rate – controlling step

**Для цитирования:**

Соколова Ю.В. Исследование обжига молибденового концентрата с известью в воздушной атмосфере. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 2. С. 120–126

**For citation:**

Sokolova Yu.V. Study of the molybdenum concentrate roasting with lime in the air atmosphere. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2022. V. 65. N 2. P. 120–126

**ВВЕДЕНИЕ**

Основным способом переработки сульфидного молибденового концентрата (МК) на первом этапе является окислительный обжиг при температуре 570-580 °С, позволяющий получать концентрат  $\text{MoO}_3$  с содержанием остаточной серы в огарке 0,1-0,2% при использовании многоподовых печей, и 2-3% – печей кипящего слоя [1]. Недостатками процесса являются образование  $\text{SO}_2$  с низкой концентрацией в потоке, что затрудняет получение из него серной кислоты, и возможность извлечения рения только из газовой фазы (50-60% от содержания в МК [1]). В настоящее время разрабатываются новые методы переработки МК, направленные на повышение степени извлечения Mo и Re, а также уменьшение выброса соединений серы при его обжиге.

Обзор информации по этому направлению приведен в работе [2]. Наиболее эффективным гидрометаллургическим методом вскрытия МК является автоклавное вскрытие с использованием растворов щелочи [3],  $\text{HNO}_3$  [4, 5],  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с добавками  $\text{MnO}_2$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  [6, 7]. В ряде работ описан обжиг МК с различными солевыми добавками: при использовании  $\text{NaCl}$  выброс  $\text{SO}_2$  уменьшается на 30% [8]; с введением  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  извлечение Mo и Re в продукт составило 70,35 и 78,20% соответственно [9]. В работе Singh et al. 1988 г. [10] исследован обжиг бедного МК с гашеной известью с образованием  $\text{CaMoO}_4$  и  $\text{CaSO}_4$  (550 °С, время 1 ч, массовое отношение известь:МК = 0,875). Отделение Re, количественно перешедшего в спек, осуществляли водой, выщелачивание Mo(VI) проводили 2н. раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (80-90 °С, 2 ч). Авторы работы [11] успешно использовали спекание никель-молибденовой руды (содержание Mo 5,42, S 10,2%) с добавкой CaO для уменьшения выделения сернистого газа. В процессе окислительного обжига бедного МК (содер-

жит Mo в виде молибденита и повеллита), содержащего гидроксилapatит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  и ангидрит  $\text{CaSO}_4$  (источник Ca присутствовал в составе руды), при 650 °С в течение 4 ч получен  $\text{CaMoO}_4$ ; выброс  $\text{SO}_2$  при обжиге значительно уменьшен [12]. Авторы работы [13] предлагают вести обжиг гранулированного МК с  $\text{CaCO}_3$  в режиме фильтрационного горения. В сообщении [14] при обжиге сульфидного МК (42% Mo) Южно-Шамейского месторождения с CaO в массовом отношении МК:CaO от 1:2 до 1:2,5 при температуре 550-600 °С в течение 2 ч получены  $\text{CaMoO}_4$  и  $\text{CaSO}_4$  с извлечением Mo и Re из спека в растворы выщелачивания более 99%; сообщается, что выброс  $\text{SO}_2$  при обжиге незначителен. При обжиге отработанных катализаторов, содержащих сульфид молибдена, с известью в потоке воздуха (575 °С, продолжительность 40-44 мин) достигнуто связывание серы более чем на 95% [15]. Таким образом, по данным работ [10-15], при спекании сульфидного молибденосодержащего сырья с соединениями кальция достигается значительное снижение выбросов соединений серы, и количественное улавливание Re и Mo, содержащихся в сырье. Извлечение Mo из огарка возможно раствором серной кислоты [2] и соды [14], но в последнем случае расход реагента значителен из-за образования осадка двойных карбонатов натрия – кальция в системе [16].

Использование обжига стандартного МК с известью представляет значительный практический интерес, т.к. в этом случае можно ожидать значительного сокращения выбросов серы, а также легкого и количественного выделения рения из огарка. Целью настоящего исследования являлось изучение взаимодействий, протекающих при окислительном обжиге молибденита с CaO, и кинетики процесса, что необходимо для определения его оптимальных параметров.

## МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Материалы и реагенты. Использовали МК марки МКФ-1, получаемый с использованием метода флотации, с содержанием, масс. %: Mo 54,7, S 41,2, Re 0,026, As < 0,03, Sn < 0,02, P < 0,02. Содержание в МК молибденита составляло 91,2%, кварцита – 8,8%. Частицы концентрата имели размер: <5 мкм – 51%, 5-10 мкм – 46%, >10 мкм – 2%. Использовали CaO квалификации «х.ч.», предварительно прокаленный при температуре 600 °С до постоянного веса.

**Методы исследования.** Концентрацию Mo(VI) в твердых образцах после их вскрытия в смеси HNO<sub>3</sub> и HF определяли эмиссионно-спектральным методом с индукционно связанной плазмой на приборе iCAP 6300. Точность определения Mo составляла 3%. Для определения содержания S использовали инфракрасно-абсорбционный метод (анализатор CS-230IH (США)). Твердый образец в присутствии железных чипсов и плавня Lescocel II HP № 502-173 сжигали в муфельной печи в токе O<sub>2</sub>. Точность определения S равнялась 5%. Элементный анализ и микрофотографии методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) выполнены с использованием микрондового рентгеновского анализатора Cam Scan MV-2300 с энергодисперсионным детектором Link INCAENERGY 200C. Распределение частиц по размеру определяли с помощью микроскопа Carl Zeiss Axio Imager В 46-0046d. Определение кристаллической структуры фаз осуществляли на дифрактометре ДРОН-4.0 с использованием CoK<sub>α</sub>-излучения. Для интерпретации дифракционного спектра использовали пакет программ [17]. Точность определения периодов решеток Δa/a составляла 0,0015. Термическое поведение образцов МК изучали с помощью дифференциального термического анализа и термогравиметрии (ДТА-ТГ) на дериватографе «NETZSCH STA 449F1 Jupiter» в атмосфере, объем. %: 80 Ar + 20 O<sub>2</sub>; скорость нагрева образцов равнялась 10 °С/мин.

**Методика эксперимента.** Изучение обжига МК с CaO проводили проточным методом. Смесь МК с CaO насыпали слоем на дно лодочки из корунда, которую помещали в муфельную печь, нагретую до заданной температуры, через которую пропускали с помощью компрессора воздух со скоростью 3 л/мин. Для определения изменения массы продуктов обжига лодочку извлекали из печи, охлаждали в эксикаторе, взвешивали, перемешивали и возвращали в печь. Момент завершения обжига устанавливали по окончанию изменения массы образца. Сравнение результатов опытов,

включающих периодическое извлечение образцов из печи и без него, показало практическое совпадение результатов. Степень приближения к равновесию (α) рассчитывали, как отношение изменения массы образца в конкретный момент времени к ее общему изменению в эксперименте, в долях от единицы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы использованного МК и продуктов его обжига с CaO приведены на рис. 1. Взаимодействие МК при обжиге с CaO в воздушной атмосфере, по данным РФА (рис. 1б), протекает с образованием CaMoO<sub>4</sub> и CaSO<sub>4</sub>, поэтому процесс можно описать уравнением

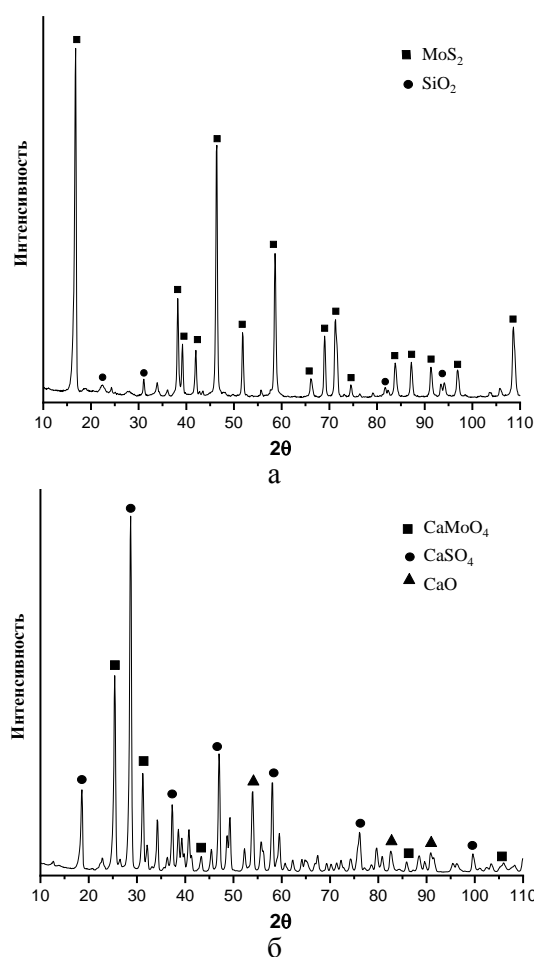
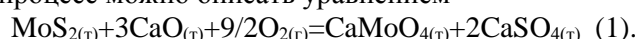


Рис. 1. Дифрактограммы исходного МК (а) и продуктов обжига МК с CaO (m(CaO) = 1,2 г/г МК, 600 °С, время обжига 1 ч) (б)  
Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the initial MC (a) and the products of roasting MC with CaO (m (CaO) = 1.2 g/g MC, 600 °C, roasting time 1 h) (b)

Результаты термодинамического расчета взаимодействия MoS<sub>2</sub> с кислородом в присутствии

CaO по уравнению (1) с использованием программы HSC 6.1 Chemistry показали, что в интервале температур 25-700 °С процесс характеризуется значительной убылью энергии Гиббса ( $\Delta G_{25}^{\circ} = -4017,526$  кДж,  $\Delta G_{700}^{\circ} = -4017,5$  кДж); величина константы равновесия велика (при температуре 25 °С  $\lg k = 308$ , при 700 °С  $\lg k = 161$ ), т.е. процесс кинетически необратим.

Данные дериватографического исследования обжига смеси МК с CaO, взятом с 10% избытком от стехиометрически необходимого по уравнению (1) количестве (массовое отношение CaO:МК ( $m$ ) = 1,2 г/г) (рис. 2) свидетельствуют о протекании ряда процессов. Экзотермический процесс до 451 °С без потери массы, по-видимому, связан в основном с деструкцией флотореагентов; экзоэффект в интервале 451-715 °С с увеличением массы на ~17% суммарно отражает окисление молибденита в присутствии CaO. Экзотермический процесс при 348-451 °С, сопровождающийся небольшим уменьшением массы ( $\approx 1\%$ ), очевидно, соответствует началу массового окисления молибденита кислородом; экзоэффект при температуре больше 700 °С без изменения массы, возможно, связан с разложением CaSO<sub>3</sub> [18] (присутствие 2-3% CaS наблюдали в составе огарка при температурах обжига 700 и 750 °С) по уравнению:

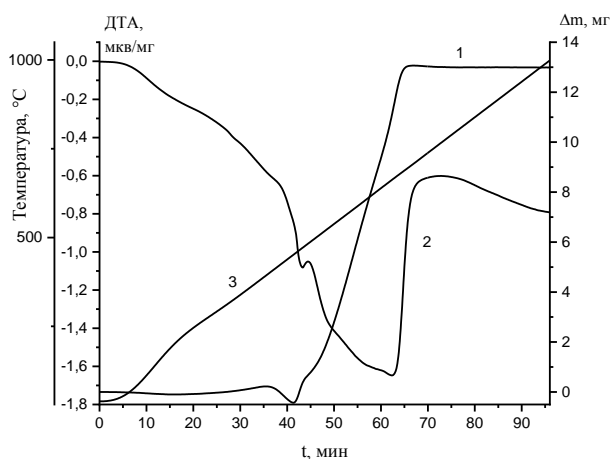
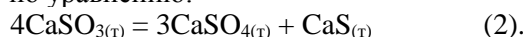


Рис. 2. ТГ (1), ДТА (2) и Т (3) кривые обжига смеси МК и CaO в атмосфере 80% Ar + 20% O<sub>2</sub>  
Fig. 2. TG (1), DTA (2) and T (3) roasting curves of a mixture of MC and CaO in an atmosphere of 80% Ar + 20% O<sub>2</sub>

С целью изучения процесса определены составы промежуточных твердых фаз. По данным РФА, в опытах при одинаковых условиях и разной продолжительности процесса, в составе твердой фазы (огарка) присутствует, кроме CaMoO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, непрореагировавшего молибденита и извести, оксид молибдена(VI) (таблица).

Таблица

Состав огарка при обжиге МК с CaO (575 °С,  $m=1,1$ )  
Table. Composition of the calcine during roasting MC with CaO (575 °С,  $m=1.2$ )

Время обжига, мин	Состав продуктов обжига, %, по данным РФА				
	CaMoO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	MoO <sub>3</sub>	CaO	MoS <sub>2</sub>
7	14,9	29,0	<0,5	45,5	1,07
15	27,0	43,0	9,9	19,3	0,7
60	32,7	49,4	5,0	12,9	<0,5

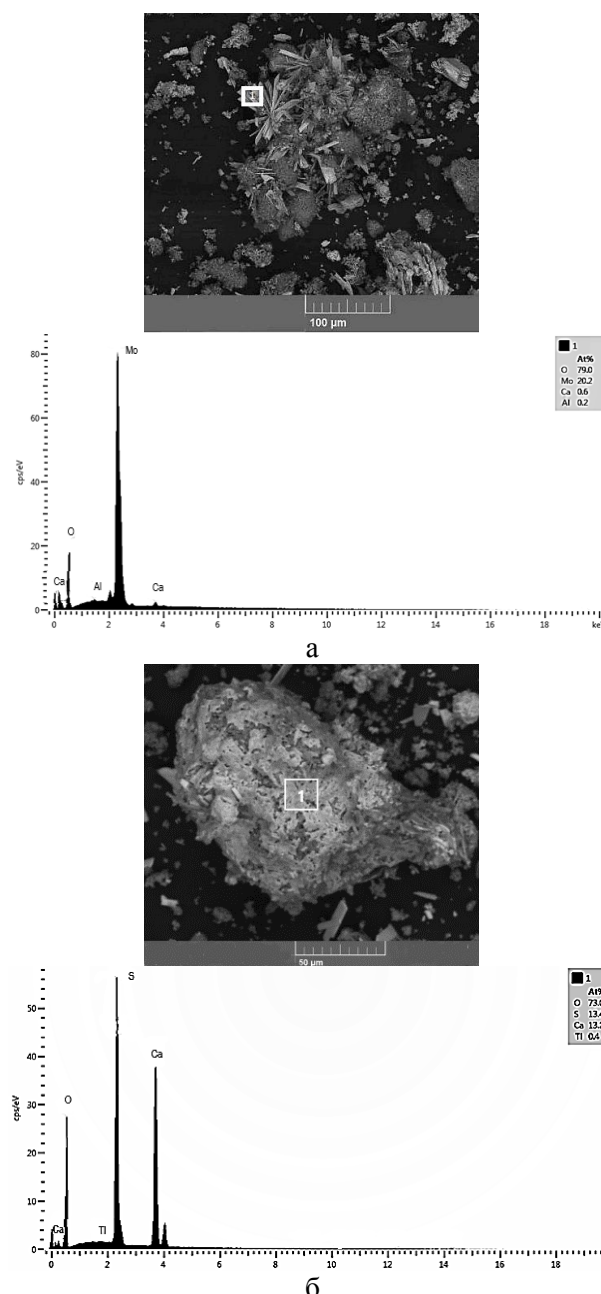
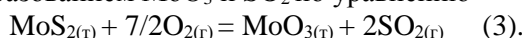


Рис. 3. Результаты СЭМ – ЭДС продуктов обжига ( $m = 1,2$ , 575 °С): а - через 15 мин обжига, состав в точке 1; б – через 30 мин обжига, состав в точке 1  
Fig. 3. SEM - EDX results of the roasting products ( $m = 1.2$ , 575 °С): а - after 15 min roasting, composition at point 1; б - after 60 min roasting, composition at point 1

Морфология частиц и их состав при обжиге видны из данных, полученных при исследовании обгарка методом СЭМ - ЭДС (рис. 3).

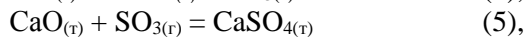
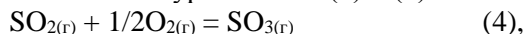
Приведенные результаты позволяют сделать вывод, что процесс протекает с образованием паров  $\text{MoO}_3$  (рис. 3а, образования в виде игл, «растущих» из пористой твердой оболочки, состав в точке 1 отвечает  $\text{MoO}_3$ ), и сопровождается образованием рыхлых оболочек  $\text{CaMoO}_4$  и  $\text{CaSO}_4$  (рис. 3б, состав в точке 1 соответствует  $\text{CaSO}_4$ ), через которые легко осуществляется диффузия газообразных  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$ .

Полученные данные позволяют сделать ряд выводов о механизме протекания процесса. Первой стадией является окисление молибденита кислородом с образованием  $\text{MoO}_3$  и  $\text{SO}_2$  по уравнению



В работе [19] показано, что взаимодействие протекает через адсорбцию молекулы  $\text{O}_2$  на активных участках поверхности молибденита; процесс имеет нулевой порядок по  $\text{O}_2$ , и окисление идет с образованием твердого  $\text{MoO}_3$ . Лимитирующей стадией процесса при 550-620 °С является химическая кинетика ( $E_{\text{акт.}} = 179,9$  кДж/моль молибденита). Установленное в настоящей работе образование паров  $\text{MoO}_3$  на поверхности образца имеет место, по-видимому, из-за заметного повышения температуры в зоне реакции с высоким тепловым эффектом (по данным [19], энтальпия реакции  $\Delta H_{298}^0 = -956$  кДж;  $\text{MoO}_3$  заметно сублимирует при температуре выше 600 °С).

Далее  $\text{SO}_2$  окисляется кислородом до  $\text{SO}_3$  по уравнению (4), и оба продукта вступают во взаимодействие с  $\text{CaO}$  по уравнениям (5) и (6):



В начальный момент времени пары  $\text{MoO}_3$  непосредственно реагируют с  $\text{CaO}$ . В дальнейшем процесс сопровождается образованием рыхлых твердых продуктов  $\text{CaMoO}_4$  и  $\text{CaSO}_4$  на поверхности молибденита, поэтому включает диффузию  $\text{O}_2$  через слой твердых продуктов.

Для определения лимитирующей стадии обжига изучена зависимость степени превращения  $\alpha$  от времени в интервале температур 450-600 °С. Результаты даны на рис. 4а. Видно, что скорость процесса сильно зависит от температуры. До температуры 500 °С скорость мала; далее, с ростом температуры, она резко увеличивается, и время завершения процесса при 600 °С составляет 30 мин. С целью определения  $E_{\text{акт.}}$  процесса данные экспе-

римента (для  $\alpha = 0,2$ , когда толщина слоя продуктов на частицах молибденита мала) приведены в координатах  $\lg \frac{\partial \alpha}{\partial \tau} - 1/T$  (рис. 4б). Отсутствие линейной зависимости в данном случае может быть связано со сменой лимитирующей стадии процесса с ростом температуры. В температурном интервале 450-500 °С кажущаяся  $E_{\text{акт.}}$  составляет  $(220,9 \pm 0,7)$  кДж/моль, что указывает на кинетический режим процесса. В интервале 550-600 °С эта величина равна  $(49,1 \pm 0,2)$  кДж/моль, что может быть признаком протекания процесса в переходном режиме [20]. На рис. 5 представлена зависимость степени превращения от  $\frac{1}{\sqrt{\tau}}$ . Линейный характер зависимости имеет место для 550 и 600 °С, что указывает на наличие внутридиффузионного сопротивления при переходе  $\text{O}_2$  через твердую оболочку продуктов [21].

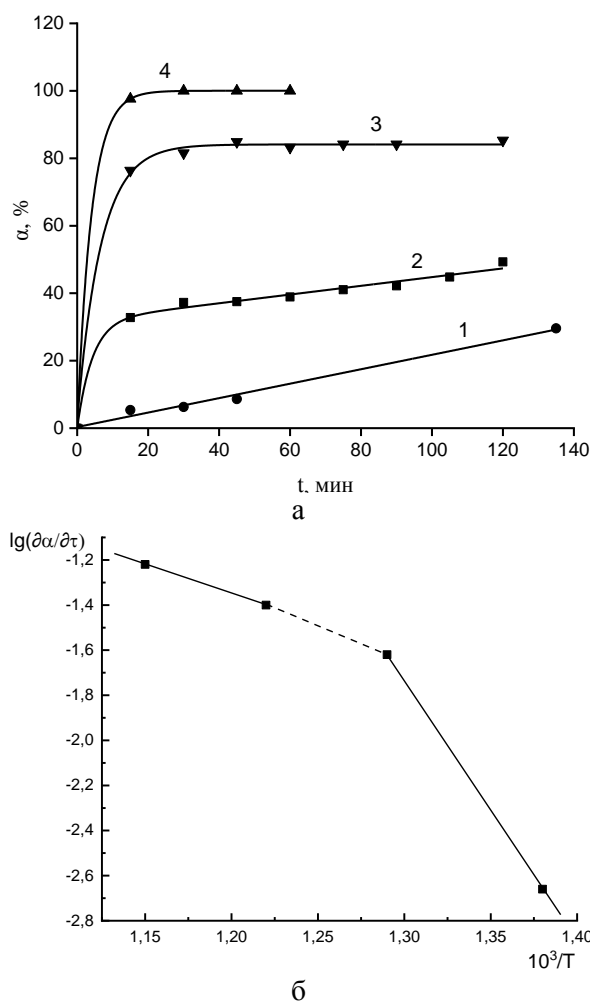


Рис. 4. Зависимость степени превращения  $\alpha$  от времени ( $m = 1,2$ ) при температуре, °С: 1 – 450, 2 – 500, 3 – 550, 4 – 600 (а), и  $\lg \frac{\partial \alpha}{\partial \tau}$  от  $1/T$  (б)

Fig. 4. Dependence of the conversion degree  $\alpha$  on time ( $m = 1,2$ ) at temperature, °С: 1 - 450, 2 - 500, 3 - 550, 4 - 600 (а), and  $\lg \frac{\partial \alpha}{\partial \tau}$  on  $1/T$  (б)

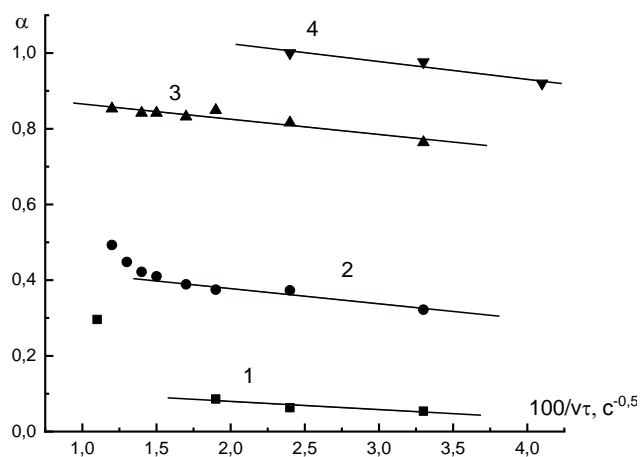


Рис. 5. Зависимость степени превращения от  $1/\sqrt{\tau}$  при температуре, °C: 1 – 450, 2 – 500, 3 – 550, 4 – 600  
 Fig. 5. Dependence of the conversion degree on  $1/\sqrt{\tau}$  at temperature, °C: 1 – 450, 2 – 500, 3 – 550, 4 – 600

Полученные данные позволяют заключить, что при температуре 450-500 °C обжиг МК протекает в кинетическом режиме, при 550-600 °C – в

смешанном, когда скорости внутренней диффузии и химической реакции соизмеримы.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Окислительный обжиг МК с CaO в воздушной атмосфере в интервале температур 450-600 °C включает стадию окисления молибденита кислородом с образованием паров  $\text{MoO}_3$  и  $\text{SO}_2$ , окисление  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$ , и взаимодействие  $\text{MoO}_3$  и  $\text{SO}_3$  с CaO с получением твердых  $\text{CaMoO}_4$  и  $\text{CaSO}_4$ .

При обжиге МК с CaO при температуре 450-500 °C лимитирующей стадией является химическая кинетика; в интервале 550-600 °C процесс протекает в смешанном режиме, когда скорости внутренней диффузии и химической реакции соизмеримы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Воронов Ю.И., Зайко В.П., Жучков В.И. Технология молибденосодержащих ферросплавов. Екатеринбург: УрО РАН. 2000. 267 с.
2. Lasheen T.A., El-Ahmady M.E., Hassib H.B., Helal A.S. Molybdenum Metallurgy Review: Hydrometallurgical Routes to Recovery of Molybdenum from Ores and Mineral Raw Materials. *Min. Proc. Extract. Metal. Rev.* 2015. V. 36. N 3. P. 145-173. DOI 10.1080/08827508.2013.868347.
3. Удоева Л.Ю., Селиванов Е.Н., Пикулин К.В. Органо-щелочное выщелачивание молибденитового концентрата. *Цвет. металлы.* 2017. № 11. С. 37 – 42. DOI: 10.17580/tsm.2017.11.07.
4. Smirnov K.M., Raspopov N.A., Shneerson, Ya.M. Auto-clave Leaching of Molybdenite Concentrates with Catalytic Additives of Nitric Acid. *Russ. Metallurgy (Metally).* 2010. N 7. P. 588-595. DOI: 10.1134/S0036029510070025.
5. Khoshnevisan A., Yoozbashizadeh H., Mozammel M., Sadrnezhad S.K. Kinetics of pressure oxidative leaching of molibdenite concentrane by nitric acid. *Hydrometallurgy.* 2012. V. 111-112. N 1. P. 52-57. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.10.002.
6. Kholmogorov A.G., Kononova O.N. Processing mineral raw materials in Siberia: ores of molybdenum, tungsten, lead and gold. *Hydrometallurgy.* 2005. V. 76. P. 37-54. DOI: 10.1016/j.hydromet.2004.08.002.
7. Antonijevic M.M., Pacovic N.V. Investigation of molybdenite oxidation by sodium dichromate. *Minerals Eng.* 1992. V. 5. N 2. P. 223-233. DOI: 10.1016/0892-6875(92)90044-A.
8. Aleksandrov P.V., Medvedev A.S., Kadirov A.A., Imideev V.A. Processing molybdenum concentrate using low-temperature oxidising-chlorinating roasting. *Rus. J. Non-Ferrous Metals.* 2014. V. 55. N 2. P. 114-119. DOI: 10.1007/s11015-021-01075-3.

#### REFERENCES

1. Voronov, Y.I., Zaiko V.P., Zhuchkov V.I. Technology of molybdenum ferroalloys. Ekaterinburg: UrO RAN. 2000. 267 p. (in Russian).
2. Lasheen T.A., El-Ahmady M.E., Hassib H.B., Helal A.S. Molybdenum Metallurgy Review: Hydrometallurgical Routes to Recovery of Molybdenum from Ores and Mineral Raw Materials. *Min. Proc. Extract. Metal. Rev.* 2015. V. 36. N 3. P. 145-173. DOI 10.1080/08827508.2013.868347.
3. Udоеva L.Yu., Selivanov E.N., Pikulin K.V. Organo-alkaline leaching of molybdenite concentrate. *Tsvet. Metally.* 2017. N 11. P. 37 – 42 (in Russian). DOI: 10.17580/tsm.2017.11.07.
4. Smirnov K.M., Raspopov N.A., Shneerson, Ya.M. Auto-clave Leaching of Molybdenite Concentrates with Catalytic Additives of Nitric Acid. *Russ. Metallurgy (Metally).* 2010. N 7. P. 588-595. DOI: 10.1134/S0036029510070025.
5. Khoshnevisan A., Yoozbashizadeh H., Mozammel M., Sadrnezhad S.K. Kinetics of pressure oxidative leaching of molibdenite concentrane by nitric acid. *Hydrometallurgy.* 2012. V. 111-112. N 1. P. 52-57. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.10.002.
6. Kholmogorov A.G., Kononova O.N. Processing mineral raw materials in Siberia: ores of molybdenum, tungsten, lead and gold. *Hydrometallurgy.* 2005. V. 76. P. 37-54. DOI: 10.1016/j.hydromet.2004.08.002.
7. Antonijevic M.M., Pacovic N.V. Investigation of molybdenite oxidation by sodium dichromate. *Minerals Eng.* 1992. V. 5. N 2. P. 223-233. DOI: 10.1016/0892-6875(92)90044-A.
8. Aleksandrov P.V., Medvedev A.S., Kadirov A.A., Imideev V.A. Processing molybdenum concentrate using low-temperature oxidising-chlorinating roasting. *Rus. J. Non-Ferrous Metals.* 2014. V. 55. N 2. P. 114-119. DOI: 10.1007/s11015-021-01075-3.
9. Styazhkina E.N., Antropova I.G., Kashkak E.S., Khomoksonova D.P. The technology of processing low-quality rhenium-containing molybdenum concentrates. *Sovr. Naukoemk. Tekhnol.* 2015. N 12-1. P. 44-46 (in Russian).

9. **Стяжкина Е.Н., Антропова И.Г., Кашкак Е.С., Хомоксонова Д.П.** Технология переработки низкокачественных ренийсодержащих молибденовых концентратов. *Совр. наукоемк. технологии*. 2015. № 12-1. С. 44-46.
10. **Singh S.M., Chetty J.M., Juneja S.J.C., Gupta C.K.** Studies on the processing of a low grade molybdenite concentrate by lime roasting. *Minerals Eng.* 1988. N 1(4). P. 337-342. DOI: 10.1016/0892-6875(88)90023-4.
11. **Wang X.-W., Peng J., Wang M.-Y., Ye P.-H., Xiao Y.** The role of CaO in the extraction of Ni and Mo from carbonaceous shale by calcification roasting, sulfation roasting and water leaching. *Int. J. Mineral Proc.* 2011. V. 100. P. 130–135. DOI: 10.1016/j.minpro.2011.05.012.
12. **Wang M., Wang X., Liu W.** A novel technology of molybdenum extraction from low grade Ni-Mo ore. *Hydrometallurgy*. 2009. V. 97. P. 126 – 130. DOI: 10.1016/j.hydromet.2008.12.004.
13. **Gudkova I.Yu., Vusikhis A.S., Lempert D.B.** Oxidative roasting of molybdenite concentrate with formation of calcium molybdate carried out in the mode of filtration combustion. *Rus. Chem. Bull.* 2016. V. 65. P. 2396–2399. DOI: 10.1007/s11172-016-1595-5.
14. **Харин Е.И., Халезов Б.Д., Зеленин Е.А.** Разработка экологически чистой комплексной технологии переработки молибденового концентрата Южно-Шамейского месторождения. *Изв. вузов. Горный журн.* 2015. № 5. С. 129 – 134. DOI: 10.5772/60671.
15. **Соколова Ю.В., Чепиков А.Н.** Окислительный обжиг промышленных отработанных катализаторов Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> гидроочистки с известью. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 11. С. 57-64. DOI: 10.6060/ivkkt.20206311.6256.
16. **Соколова Ю.В., Богатырева Е.В.** Исследование кинетики выщелачивания молибдата кальция растворами карбоната натрия. *Цвет. металлы*. 2021. № 1. С. 40 – 46. DOI: 10.17580/tsm.2021.01.05.
17. **Шелехов Е.В., Свиридова Т.А.** Программы для рентгеновского анализа поликристаллов. *Металловед. и терм. обраб. металлов*. 2000. № 8. С. 16-19. DOI: 10.1007/BF02471306.
18. *Химическая энциклопедия*. Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Сов. энциклоп. 1990. Т. 2. 671 с.
19. **Зеликман А.Н.** Молибден. М.: Metallurgy. 1970. 440 с.
20. **Дьяченко А.Н.** Химическая кинетика гетерогенных процессов. Томск: Изд-во Томск. политех. ун-та. 2014. 102 с.
21. **Вольдман Г.М., Зеликман А.Н.** Теория гидрометаллургических процессов. М.: Интернет Инжиниринг. 2003. 464 с.
10. **Singh S.M., Chetty J.M., Juneja S.J.C., Gupta C.K.** Studies on the processing of a low grade molybdenite concentrate by lime roasting. *Minerals Eng.* 1988. N 1(4). P. 337-342. DOI: 10.1016/0892-6875(88)90023-4.
11. **Wang X.-W., Peng J., Wang M.-Y., Ye P.-H., Xiao Y.** The role of CaO in the extraction of Ni and Mo from carbonaceous shale by calcification roasting, sulfation roasting and water leaching. *Int. J. Mineral Proc.* 2011. V. 100. P. 130–135. DOI: 10.1016/j.minpro.2011.05.012.
12. **Wang M., Wang X., Liu W.** A novel technology of molybdenum extraction from low grade Ni-Mo ore. *Hydrometallurgy*. 2009. V. 97. P. 126 – 130. DOI: 10.1016/j.hydromet.2008.12.004.
13. **Gudkova I.Yu., Vusikhis A.S., Lempert D.B.** Oxidative roasting of molybdenite concentrate with formation of calcium molybdate carried out in the mode of filtration combustion. *Rus. Chem. Bull.* 2016. V. 65. P. 2396–2399. DOI: 10.1007/s11172-016-1595-5.
14. **Kharin E.I., Khalezov B.D., Zelenin E.A.** The development of environmentally friendly complex technology of molybdenic concentrate processing at South-Shameisky field. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Gornyi Zhurn.* 2015. N 5. P. 129 – 134 (in Russian). DOI: 10.5772/60671.
15. **Sokolova Yu.V., Chepikov A.N.** Oxidative roasting of industrial spent catalysts Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydroprocessing with lime. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 11. P. 57-64 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206311.6256.
16. **Sokolova Yu.V., Bogatyreva E.V.** Study of the kinetics of calcium molybdate leaching with sodium carbonate solutions. *Tsvet. Metall.* 2021. N 1. P. 40–46 (in Russian). DOI: 10.17580/tsm.2021.01.05.
17. **Shelekhov E.V., Sviridova T.A.** Programs for x-ray analysis of polycrystals. *Metalloved. Term. Obrab. Metallov*. 2000. V. 42. P. 309-313 (in Russian). DOI: 10.1007/BF02471306.
18. *Chemical encyclopedia*. Ed. by I.L. Knunyants. M.: Sov. Entsiklop. 1990. V. 2. 671 p. (in Russian).
19. **Zelikman A.N.** Metallurgy of refractory rare metals. M.: Metallurgiya. 1986. 440 p. (in Russian).
20. **D'yachenko A.N.** Chemical kinetics of heterogeneous processes. Tomsk: Izd-vo Tomsk. politekh. un-ta. 2014. 102 p. (in Russian).
21. **Voldman G.M., Zelikman A.N.** Theory of hydrometallurgical processes. M.: Internet Inzhiniring. 2003. 464 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 11.05.2021  
Принята к опубликованию 07.12.2021

Received 11.05.2021  
Accepted 07.12.2021