Записки Ленинградского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени горного института, том XXXI, 1955 г.

Памяти лауреатов Сталинской премии Николая Пудовича Асеева и Евлампия Ивановича Антоновского

Н. С. ГРЕЙВЕР и С. М. БОЛОТИНА

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МОЛИБДЕНА ИЗ БЕДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ И ПРОМПРОДУКТОВ

Первые работы по гидрометаллургии молибдена были начаты Ленинградским горным институтом в 1932 г. и осуществлялись на бедном сырье Тахтарвумчоррского месторождения, чрезвычайно далеком от обычных кондиций. В течение двух последующих лет результаты этих работ были обсуждены и одобрены на проводившихся академиком А. Е. Ферсманом широких совещаниях в г. Кировске [1] и Ленинграде, но практическое использование получили позднее, в связи с проблемой извлечения молибдена, содержащегося в балхашских медных рудах.

В октябре 1941 г. на Балхашском заводе был введен в эксплуатацию цех, предназначенный для передела некондиционных молибденовых продуктов методом, разработанным в Ленинградском горном институте. Благодаря широкой постановке исследовательских работ, которые частью предшествовали проектированию, частью же велись параллельно с проектированием, строительством и не прекращались в период пуска, освоение этого нового и оригинального предприятия прошло весьма успешно, практически без всяких технологических и аппаратурных затруднений. Соответственно, в отличие от мировой молибденовой промышленности, базирующейся исключительно на высококачественных концентратах, была получена возможность перерабатывать практически любые, в том числе и весьма бедные, некондиционные концентраты и промпродукты с широко варьирующими содержаниями молибдена, меди, вредных примесей и силикатной части; другими словами, появилась возможность повысить извлечение, улучшить качество основной продукции и полностью ликвидировать брак на всех действующих молибденовых обогатительных фабриках. Вместе с тем итоги исследовательских работ и опыт пуска цеха убедительно показали возможность использования молибденового рудного сырья, трудно поддающегося обогащению до кондиций, считавшихся общепринятыми. Такого эффекта удалось добиться путем неразрывного сочетания методов обогащения, пирометаллургии и гидрометаллургии, подчиненного одной руководящей идее: выбрать комбинацию методов, обеспечивающую возможно более высокое извлечение полезной составляющей в конечный продукт.

В течение последних лет Горный институт не имел поручений на осуществление исследовательских работ по технологии молибдена. Од-

[1] Хибинские апатиты. Сборник VI, 1933, стр. 147—153.

нако в порядке творческого содружества в институт периодически поступали на заключение различные материалы по этой проблеме и просьбы поделиться имеющимся опытом. Вместе с тем мы имели возможность неоднократно убеждаться, что в ряде случаев наши работы используются не в полной мере из-за отсутствия надлежащей о них информации. Вот почему, получив ныне возможность принять участие в выпуске закрытого сборника, мы сочли полезным поместить краткую сводку наших исследований.

Было бы крайне желательно, чтобы исследования последних лет были также напечатаны, что дало бы всем работающим в данной области возможность критического сопоставления и широкого использования имеющихся достижений.

I. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

1. ВЫБОР ПРОЦЕССА

Выбор металлургического процесса извлечения любых металлов определяется прежде всего химической и физической характеристикой материала, поступающего в передел. Исходным материалом мировой молибденовой промышленности служат флотационные концентраты с содержанием молибденита не ниже 80, а обычно порядка 90%; содержание меди в концентратах допускается не свыше одного процента, при практическом отсутствии прочих вредных примесей. Совершенно очевидно, что передел такого богатого и чистого материала в товарный продукт, пригодный для нужд металлургии качественных сталей, не представляет особых затруднений.

Основным материалом для работ Горного института служили пробы некондиционных концентратов различных месторождений Союза. Пробы этих концентратов, присланные в количестве свыше трех десятков, отличались чрезвычайным разнообразием и химического, и минералогического состава (табл. 1 и 2) при весьма больших колебаниях в содержании основных составляющих. Это наглядно иллюстрируется следующей сводкой:

	Содержание, %				
	Mo	Cu	$\frac{Cu \cdot 100}{Mo}$	Fe	S
От	1,11	0,03	0,8	0,6	0,86
До	44,13	18,47	565,0	10,6	26,2

Не менее значительно отличались концентраты по содержанию силикатной части. В балхашских и агаракских концентратах на долю силикатной части приходилось порядка 10—15%; в присланных нам концентратах Тырны-Ауза и типичных кольских — свыше 50—65%.

Наконец, весьма интересным представлялось наличие углерода, химически констатированного во всех кольских, балхашских и агаракских концентратах. Вопрос о происхождении углерода — «рудном» или «приносном» (загрязнение) — вызывал оживленные споры. Дело в том, что при обогащении углерод ведет себя так же, как и молибденит, и, попадая в концентрат, сильно снижает содержание молибдена. Это обстоятельство заставляет привести некоторые соображения, могущие пролить свет на вопрос о «происхождении» углерода концентратов.

Обозначение концентрата	Содер								
	Mo	Cu	Fe	S	C	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	CaO
Балхашские									
I	11,30	7,40	3,20	13,74	—	8,60	—	3,63	—
II	7,38	9,30	5,54	14,01	—	10,34	0,29	5,10	1,90
III	6,09	10,45	3,98	12,45	—	11,20	—	4,51	—
IV	2,07	4,22	—	6,32	—	—	—	—	—
V	3,54	6,40	6,07	10,50	—	10,25	0,22	3,15	0,37
VI	3,27	18,47	—	22,53	—	—	—	—	—
VII	1,94	0,47	0,52	2,26	—	6,00	—	3,82	—
VIII	7,49	4,00	1,42	7,93	—	8,40	0,17	3,20	0,30
IX	22,32	10,94	7,02	25,44	—	15,40	0,30	2,67	—
Кольские концентраты (Тахтар									
Проба руды	0,16	Следы	10,49	0,18	—	50,01	1,42	12,67	3,14
2	1,11	—	—	0,86	4,24	—	—	—	—
1	2,37	0,09	10,45	1,89	8,44	45,93	1,70	7,08	3,03
8	2,42	0,016	11,33	2,63	10,27	38,68	2,42	9,25	3,42
5	2,62	0,05	10,30	2,13	10,86	42,88	1,80	9,14	2,23
7	2,76	0,03	8,89	2,92	—	38,86	1,66	10,48	5,92
6	2,95	—	—	—	—	—	—	—	—
3	4,78	0,55	9,63	4,17	17,22	38,60	1,50	4,77	2,91
4	7,00	0,06	9,13	5,04	26,14	31,12	1,55	6,49	2,11
Агаракский									
Проба руды	0,02	0,46	2,85	0,95	—	67,20	0,31	15,68	2,04
	—	—	—	—	—	—	0,10	1,65	3,66
Концентрат									
*	14,04	1,69	10,63	13,75	—	26,75	—	6,80	15,54
Чикойский									
9/0	44,13	—	—	—	—	—	—	—	—

* WO_3—1,70; Zn—3,07

Таблица 1

новых концентратов

жание %

MgO	MnO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	As	Sb	Bi	Pb
концентраты								
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,63	0,01	—	—	0,025	0,006	Не обн.	Следы	Не обн.
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,46	0,01	0,18	0,41	Не обн.	Следы	Не обн.	Следы	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,58	Следы	0,08	0,37	Следы	Следы	Не обн.	Следы	—
—	—	—	—	0,023	—	—	—	—
вумчоррское месторождение)								
0,76	—	—	—	—	0,004	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,91	0,24	4,32	3,24	0,43	0,010	0,018	Нет	—
0,04	0,30	—	—	1,56	0,022	—	—	—
—	—	—	—	0,70	—	—	—	—
0,05	0,16	—	—	3,02	0,025	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,40	0,25	4,76	2,52	0,26	0,013	0,017	Нет	—
—	—	—	—	0,60	—	—	—	—
концентрат								
—	1,30	—	—	—	0,008	—	—	—
1,53	—	—	—	—	—	—	—	—
Тырны-Ауза								
1,66	—	—	—	0,80	0,06	—	0,14	—
концентрат								
—	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 2

Минералогическая характеристика концентратов

Сульфиды	Нерудные минералы	
Балхашские концентраты		
Молибденит—отдельные чешуйки, изредка срастающиеся с халькопиритом или с замещающими халькопирит вторичными сульфидами	Кварц—основной минерал	Свободные зерна, редко в сростках с сульфидами (ковеллин)
	Полевой шпат сильно измененный—реже	
Халькопирит—отдельные зернышки, часто замещающиеся с поверхности каемками ковеллина и очень редко халькозина	Вторичная слюда—серицит—чешуйки и скопления	
Ковеллин—отдельные мелкие зерна, а также каемки на халькопирите, сростки с халькопиритом, реже с пиритом и прозрачными минералами	Уголь—изотропные коричневато-серые (в отраженном свете) зерна, отражающие свет немного сильнее кварца. Зерна бесструктурны или обнаруживают волокнистость, хрупкие, очень мягкие, легко царапаются иглой. Изредка в зернах угля тонкие включения пирита. Сростков угля с молибденитом не констатировано	
Халькозин		
Пирит—отдельные зерна различной крупности, иногда с тонкими включениями халькопирита		
Кольские концентраты		
Молибденит—чешуйки и агрегаты размером от 0,15 до 0,002 *мм*	Эгирин—значительное количество	
Халькопирит—редкие зерна	Полевой шпат—меньше	
	Нефелин—еще меньше	
	Слюда—биотит, Апатит, Роговая обманка, Флюорит, Ильменит, Астрофиллит, Энигматит	Небольшие количества
	Графитит—в количествах, примерно пропорциональных содержанию молибденита. Графитит, как и молибденит, чешуйчатый и примерно такой же окраски и твердости. Часто наблюдались сростки графитита и молибденита	
Агаракский концентрат		
Молибденит	Серицитизированный полевой шпат	
Халькопирит	Кварц	
Пирит	Кремень	
	Графит (уголь)	
Концентрат Тырны-Ауза		
Молибденит, Халькопирит, Сфалерит, Пирит, Пирротин, Арсенопирит	В порядке убывания	
	Пироксен, Кварц, Кальцит, Гранат, Хлорит, Роговая обманка, Плагиоклаз	В виде отдельных зерен

В кольских концентратах минералоги отчетливо видели графитит, часто в виде сростков с молибденитом. Содержание углерода колебалось в довольно широких пределах — от 4% при однопроцентном молибденовом концентрате до 26% в концентрате с содержанием 7% мо-

либдена. При этом наблюдалась строго прямолинейная зависимость между содержанием молибдена и углерода (рис. 1, левая часть). Именно этой связью молибдена с углеродом, тонким взаимным прорастанием молибденита и графитита минералоги объясняли неудачу попыток сколько-нибудь значительного повышения концентрации молибдена методами механического обогащения. Действительно, хотя содержание молибдена в кольских концентратах и доходило до 7%, но типичными надлежало считать концентраты 2,5—3-процентные, так как дальнейшее повышение содержания неизменно влекло за собой резкое падение извлечения. Так, получение концентрата с 9% молибдена сопровождалось потерей порядка 90% общего количества молибденита в хвостах.

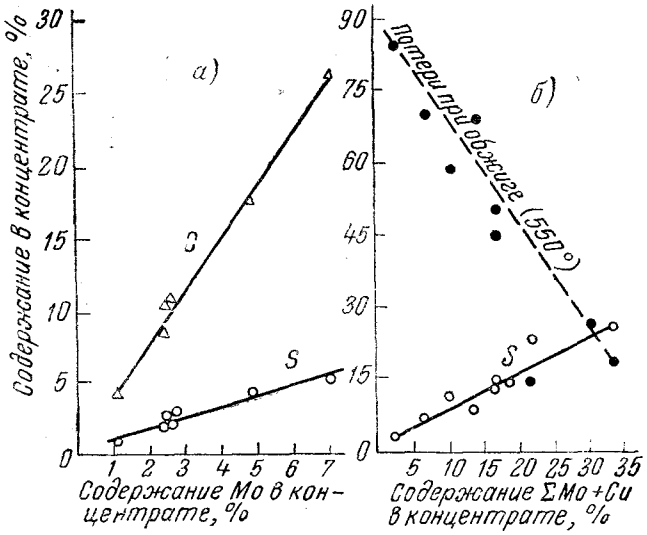


Рис. 1. Зависимость между содержанием в концентратах молибдена, углерода и серы.
Концентраты: *а*—кольские; *б*—балхашские

В агаракском концентрате содержание углерода составляло 41,06% (п. п. прок. 60,5%). По исследованиям И. И. Красильникова, 37% от общего количества углерода находилось в виде свободных зерен, 17% было тонко связано с породой, а 46% представлено органическими соединениями, возможно остатками флотореагентов.

Наличие тесного взаимного прорастания зерен молибденита и графитита в кольских концентратах и тесной связи части углерода с породой в агаракских не оставляло сомнений в том, что исходная руда этих месторождений действительно содержала некоторые количества углерода. Иную картину имеем для балхашских концентратов. Прямого определения углерода в этих концентратах мы не производили, но о количествах его можно получить представление по величине потерь в весе концентратов при обжиге, характеризующихся следующими данными:

Обозначение концентрата	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Потеря в весе при обжиге (550), %	51,4	44,8	48,8	69,8	58,2	14,2	84,6	66,8	17,5

Приведенные цифры показывают, что прямой пропорциональности между содержаниями молибдена и углерода в присланных нам балхашских концентратах, полученных из медных руд, — не наблюдалось. Более того, в балхашских концентратах намечалась скорее обратная зависимость между суммарным содержанием молибдена и меди в исходных концентратах и характеризующими содержание углерода потерями в весе при обжиге (рис. 1, правая часть).

Минералоги, констатируя наличие в балхашских концентратах угля, отмечали отсутствие сростков углерода с молибденитом и породой. Наблюдающиеся же изредка тонкие включения пирита в зернах угля могли и не являться компонентами руды. Вместе с тем обогатители установили [1], что если принять особые предосторожности в добыче и транспортировке руды и промыть руду перед флотацией, то содержание углерода в концентратах резко падает. Таким образом, возможно, что углерод балхашских концентратов был «внешнего» происхождения и не имел непосредственной связи с рудой данного месторождения. Но, если учесть, что выход молибденового концентрата при обогащении медной руды ничтожен, а сокращение по отношению к руде порядка 2000—4000 раз, то возможность загрязнения концентратов углистыми веществами в условиях работы промышленной установки совершенно очевидна. Кроме того, неизбежно значительное загрязнение концентратов остатками флотореагентов, в частности керосина.

Наряду с этим при непременном соблюдении основного условия, которое мы ставим обогатителям, — обязательности высокого извлечения — вполне вероятны колебания в составе некондиционных концентратов и промпродуктов как в сторону более высоких, так и в сторону более низких содержаний молибдена, при весьма разнообразных соотношениях между содержаниями молибдена и меди, различном количестве и составе породы и широко варьирующих содержаниях вредных примесей.

Совершенно очевидно, что при бедных молибденово-медных концентратах отпадают все способы непосредственного передела исходного материала на технические продукты — молибдаты кальция и железа, осуществляемые путем прокаливания обожженных концентратов с соединениями указанных металлов. Применение этих методов связано с полным переводом всей породы концентрата в конечный продукт, что в нашем случае повлекло бы получение молибдата абсолютно никуда не годного качества.

Отпадают различные варианты методов возгонки в виде окиси, так как при обжиге бедных концентратов молибден переходит частично в связанное с породой состояние, препятствующее достаточно полному его улетучиванию.

Отпадают многочисленные способы, базирующиеся на плавке сырых или обожженных концентратов с добавкой солей щелочных и щелочно-земельных металлов и окислителей, так как при последующем выщелачивании сплава значительная часть породы несомненно перешла бы в раствор.

При бедных молибденово-медных концентратах отпадают все методы электрохимического окисления — растворения молибдена из исходного материала.

Наконец, представляется нежелательной и вся группа кислотных способов химического передела, неизбежно связанных с частичным разложением пустой породы и полным растворением всей меди.

---

[1] Сообщение Н. В. Зашихина.

Вышеизложенное привело нас к заключению, что гидрометаллургический процесс с применением щелочных растворителей является, если не единственным, то, во всяком случае, одним из наиболее перспективных путей к разрешению проблемы извлечения молибдена из бедных концентратов. А так как молибденит не поддается воздействию щелочей, то процессам мокрого пути должен предшествовать окислительный обжиг материала с целью перевода молибдена в растворимое состояние. Вместе с тем, совершенно очевидно, что поставленная перед нами задача — создать универсальный метод, пригодный для передела практически любых молибденитовых концентратов, независимо от содержания в них молибдена, меди и породы, при бедности и своеобразии исходного сырья, а также обязательности высокого извлечения и получения конечного продукта практически свободного от вредных примесей, — представляла проблему значительной сложности.

2. ОБЖИГ КОНЦЕНТРАТОВ

А. Оптимальный температурный режим обжига

Обжиг молибденитовых концентратов является первой стадией нашей технологической схемы. Качество обжига окажет решающее влияние на успешность всего последующего гидрометаллургического передела: плохой обжиг неизбежно повлечет за собой низкое извлечение молибдена и может сделать весь процесс совершенно неэффективным.

В результате обжига молибден должен быть представлен окисленными формами, легко реагирующими со щелочами. Означенная цель в значительной степени определяет собой и условия обжига: необходимо держать окислительную атмосферу в печи и осуществлять интенсивное перегребание обжигаемого материала.

Процесс обжига кондиционных молибденитовых концентратов является непременной составной частью общепринятых технологических схем получения ферромолибдена, молибдата кальция и молибдата аммония. Обжиг подобных концентратов в течение ряда лет осуществляется как за границей, так и у нас. Но вопрос об оптимальном температурном режиме обжига бедных концентратов, предназначенных для гидрометаллургического передела описанным ниже методом, оставался открытым и требовал тщательного экспериментального обследования. Этот вопрос был нами детально изучен на примере кольских концентратов, а установленный режим проверен в дальнейшем путем передела концентратов других месторождений.

Кольские концентраты с содержанием молибдена от 2—3 до 7% подвергались обжигу в одних и тех же физических условиях, но при различных температурах. Для характеристики качества обжига производилось определение количества молибдена, переходящего в раствор при обработке обожженного концентрата растворами аммиака, соды или едкого натра. Результаты одиннадцати серий опытов обжига концентратов, представленные на рис. 2, дают четкие указания на целесообразный температурный режим процесса.

При надлежащих условиях обжига окисление молибденита протекало относительно быстро, причем затягивание процесса обжига отнюдь не влекло за собой повышения извлечения молибдена в раствор. Совершенно очевидно, что в заводских условиях необходимая продолжительность обжига неразрывно связана как с качеством исходного концентрата, так и со всей совокупностью факторов, характеризующих процесс обжига:

толщиной слоя концентрата, атмосферой в печи, интенсивностью перегребания и пр.

Кривые, представленные на рис. 2, показывают, что для кольских концентратов зависимость между температурой обжига и извлечением молибдена в раствор определяется природой растворителя. При выщелачи-

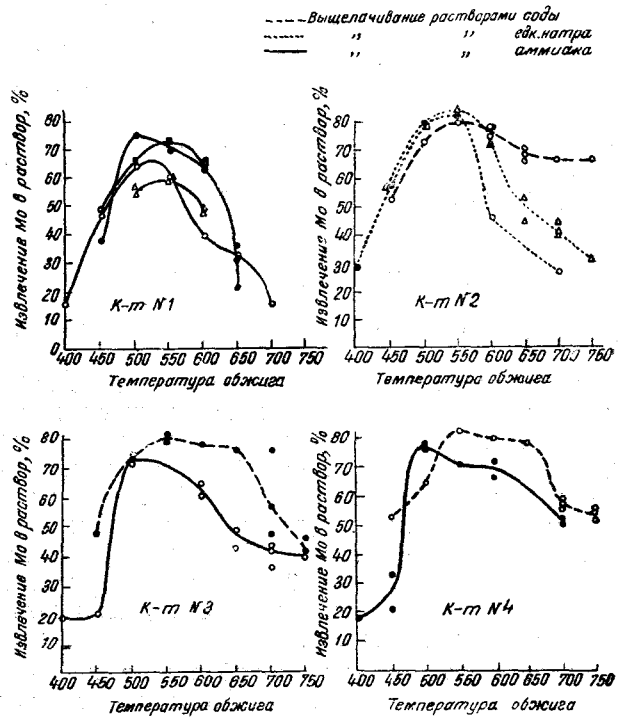


Рис. 2. Влияние температуры обжига концентратов на извлечение молибдена при выщелачивании

вании растворами аммиака или едкого натра кривые зависимости извлечения молибдена в раствор от температуры обжига концентрата имели резкий максимум. При выщелачивании раствором соды влияние температуры обжига сказывалось значительно меньше. Это обстоятельство было изучено более подробно.

Молибденовые концентраты, обожженные при разных температурах (от 450 до 700°), подвергались выщелачиванию растворами аммиака или едкого натра. Хвосты от выщелачивания вторично обрабатывались раствором соды. Результаты этих опытов представлены на рис. 3. При температуре обжига выше оптимальной извлечение молибдена растворами аммиака или едкого натра резко падало. Одновременно росло количество молибдена, переходящее в содовый раствор при вторичной обработке. Кривые суммарного извлечения молибдена в растворы последовательных обработок имели такой же характер, как и кривые извлечения молибдена одними содовыми растворами.

Иначе обстояло дело при обратной последовательности двойного выщелачивания — сперва растворами соды, а затем едкого натра; в этом случае извлечение молибдена при вторичной обработке оставалось почти не зависящим от температуры обжига.

Малое извлечение молибдена в выщелачивательные растворы из материала, обожженного при низких температурах, вполне понятно и должно быть отнесено за счет недостаточного окисления молибденита.

Иную картину мы имеем при температурах обжига выше оптимальной. В этом случае окисление, несомненно, достаточно полное, но часть трехокиси молибдена переходит, повидимому, в связанное с породой со-

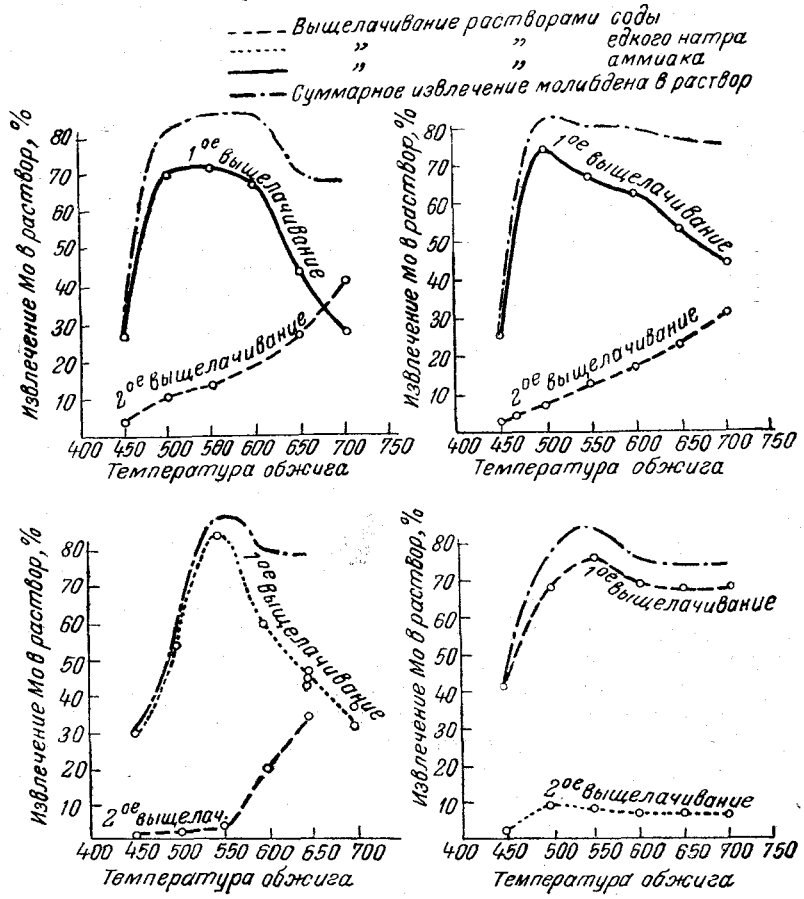


Рис. 3. Влияние температуры обжига концентратов на извлечение молибдена при выщелачивании (опыты двойной обработки)

стояние, образуя молибдаты. Аммиак — слабый растворитель и лишь в малой степени растворяет молибден, находящийся в связанном состоянии; поэтому извлечение молибдена растворами аммиака из концентратов, обожженных при температуре, превышающей оптимальную, резко падает. Содовые растворы экстрагируют молибден, связанный с породой, гораздо интенсивнее, чем аммиачные, переводя образовавшиеся молибдаты щелочно-земельных или более тяжелых металлов в растворимый молибдат натрия. Растворы едкого натра должны извлекать связанный молибден не в меньшей степени, чем растворы соды. Пониженное же содержание молибдена в растворах едкого натра следует отнести за счет вторичных реакций образования соединений молибдена, выпадающих в осадок в виде молибдатов, обладающих пониженной растворимостью при щелочности применявшихся растворов, или, возможно, в виде соединений типа кремне-молибденовой кислоты. Анализ выщелачивательных

растворов действительно показывает, что повышение температуры обжига влечет увеличение количества кремнезема, переходящего в выщелачивательный раствор едкого натра.

Проведенные исследования однозначно решают вопрос об оптимальном температурном режиме обжига. Если при выщелачивании применять растворы аммиака или едкого натра, то интервал оптимальных температур обжига будет 525—575°; при работе с растворами соды пределы оптимальных температур составляют 525—575—625°. Таким образом, применение растворов соды позволяет допустить более широкий диапазон колебания температур обжига, чем выщелачивание растворами аммиака или едкого натра. Это обстоятельство говорит за использование соды в качестве реагента при выщелачивании.

Проверка оптимального режима обжига была произведена путем передела трех десятков проб концентратов всех упомянутых выше месторождений. Концентраты были весьма различны по своему минералогическому составу и содержанию молибдена, но во всех без исключения случаях правильность установленного режима обжига была констатирована совершенно четко: соблюдение этого режима неизменно и надежно обеспечивало возможность успешного извлечения молибдена при последующем выщелачивании.

Б. Улетучивание молибдена при обжиге

Попытки полного выделения молибдена из бедных концентратов путем дестилляции закончились неудачей. Но при обжиге концентратов, несмотря на относительно невысокую температуру в печи, некоторое количество молибдена все же улетучивается. Причина этого явления кроется в образовании местных перегревов на поверхности горящих частиц угля и сульфидов. Соответственно все факторы, способствующие общему или местному повышению температур в обжигаемом материале, должны увеличивать количество улетучивающегося молибдена. К таким факторам в первую очередь следует отнести: повышение температуры в обжиговой печи, резкое повышение интенсивности процесса (в особенности в начальный период обжига), например путем вдувания кислорода, а также наличие в концентрате значительного количества керосина, применяемого в качестве флотореагента.

Приведенные соображения подтверждаются экспериментальными данными, показывающими, что при нормальных условиях обжига концентратов самого разнообразного состава количество улетучивающегося молибдена колеблется в довольно узких пределах. Так, при температуре обжига порядка 550° количество улетучивающегося молибдена и для кольских, и для балхашских концентратов составляло 5—12% как при лабораторных, так и при полупромышленных экспериментах.

Нет никаких сомнений, что улетучивающийся молибден в условиях заводской работы может быть в подавляющей части уловлен. Вместе с тем совершенно очевидно, что одновременно с осаждением трехокиси будет происходить улавливание пыли, выносимой из обжиговой печи током воздуха. Полученный продукт должен рассматриваться как оборотный.

В. Изменение состава концентратов при обжиге

При процессе обжига будет происходить окисление сульфидов молибдена, меди и железа, а также выгорание углерода, обычно присутствующего в молибденовых концентратах.

Следует отметить, что выгорание углерода при обжиге происходило не полностью. Результаты анализа 16 проб обожженных концентратов на содержание углерода оказались следующими:

Кольские концентраты . . . . . 3,2—3,8%

Балхашские „ . . . . . 3,8—6,2%

Эти анализы, подтверждая неполноту выгорания углерода, свидетельствуют, однако, что содержание углерода в обожженных продуктах примерно одинаково и не зависит от содержания его в исходных концентратах. Последующая работа показала, что небольшие содержания углерода в обожженном материале не препятствуют достаточно полному окислению молибденита и не сказываются на результатах выщелачивания. Таким образом, процесс окисления молибденита заканчивается ранее полного выгорания углерода; другими словами, при обжиге нет никакой необходимости добиваться полного удаления углерода.

Окисление сульфидов не вызовет особо значительных изменений в весе материала при обжиге. При небольших содержаниях углерода выгорание последнего не отразится существенно на процентном содержании основных составляющих. Такая картина наблюдалась при обжиге типичных кольских концентратов. Содержание углерода в этих концентратах не превышало 10%, а выход обожженного продукта был обычно порядка 95%. При таком высоком выходе повышение содержания молибдена, которое должно проистекать от уменьшения количества материала, не покрывало даже убыли молибдена от улетучивания. Соответственно, процентное содержание молибдена в обожженных кольских концентратах, как правило, было ниже, чем в концентратах исходных.

Иначе обстояло дело при переработке концентратов, полученных из балхашских медных руд и характеризующихся значительным содержанием углерода, т. е. большими потерями в весе при обжиге. В этом случае содержание молибдена и меди в обожженном материале оказалось значительно более высоким, чем в исходном, что наглядно иллюстрируется данными табл. 3. Данные этой таблицы позволяют вычислить степень обогащения при обжиге различных балхашских концентратов.

Обозначение концентрата	VII	VIII	IV	V	I	II	III	VI	IX
Степень обогащения:									
медью	6,49	3,01	3,31	2,39	2,06	1,81	1,95	1,17	1,21
молибденом[1]	6,16	2,83	2,94	2,31	1,90	1,61	1,75	1,02	1,15

Эти данные свидетельствуют о том, что для бедных концентратов с высоким содержанием углерода степень обогащения оказывается весьма значительной, а обжиг является не только процессом, необходимым для технологического передела, но одновременно и эффективным способом дальнейшего обогащения исходного материала за счет сокращения его количества.

Удаление углерода при обжиге молибденовых концентратов не представляет особых затруднений, но при значительных содержаниях влечет затягивание процесса.

[1] Несколько более низкое значение коэффициентов обогащения концентрата молибденом обусловлено частичным улетучиванием его при обжиге.

Таблица 3

Изменение состава балхашских некондиционных концентратов при обжиге

Обозначение концентрата	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Содержание в исходном концентрате, %									
Mo	11,30	7,38	6,09	2,07	3,54	3,27	1,94	7,49	22,32
Cu	7,40	9,30	10,45	4,22	6,40	18,47	0,47	4,00	10,94
Выход обожженного продукта, %	48,6	55,2	51,2	30,2	41,8	85,8	15,4	33,2	82,7
Содержание в обожженном концентрате, %									
Mo	21,52	11,90	10,65	6,08	8,19	3,35	11,95	21,22	25,70
Cu	15,23	16,85	20,41	13,97	15,31	21,53	3,05	12,05	13,22

Г. Определение конца обжига

При заводском осуществлении процесса чрезвычайно важно своевременно заканчивать обжиг материала: продолжительность обжига обусловит не только производительность печей, но скажется и на потерях молибдена, в особенности в виде пыли.

Конец заводского обжига определялся путем своеобразной колориметрии. Опыт показывает, что в зависимости от содержания молибдена, характера примесей и пустой породы цвет обожженного материала оказывается весьма различным (светлосерым, желтовато-серым и даже чисто желтым). При этом цвет обожженного материала всегда резко отличается от цвета исходного продукта. Подвергнув несколько навесок данного концентрата лабораторному обжигу в оптимальных условиях, но различной продолжительности, часть полученных продуктов выщелачивали раствором соды, определяли вес хвостов и содержание в них молибдена. Обожженный продукт, дающий хорошее извлечение при минимальной продолжительности обжига, мог служить своеобразным «стандартом». При наличии такого «стандарта» грубая оценка достаточности обжига осуществляется путем сравнения цвета обжигаемого материала с цветом «стандарта».

Другой способ определения конца обжига сводится к грубому, но быстрому определению содержания сульфидной серы. Опыт показывает, что извлечение молибдена тем выше, чем меньше сульфидов осталось после обжига. Это наглядно иллюстрируется следующими данными:

Продолжительность обжига, час.	Содержание сульфидной серы в хвостах от выщелачивания, %	Содержание молибдена, %		Процент извлекаемого молибдена
		в обожженном концентрате	в том числе растворимого в растворах соды	
1	9,91	32,40	19,10	59,0
1,5	5,83	33,24	25,23	75,8
2	0,88	33,93	32,23	95,1
3	0,09	34,44	34,10	99,0

Таким образом, контроль полноты обжига может быть сведен к контролю содержания сульфидной серы.

3. ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ОБОЖЖЕННЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

А. Сопоставление выщелачивательной активности различных растворителей

Опыт работы гидрометаллургических установок свидетельствует о том, что наибольшие потери полезной составляющей почти всегда приходятся на долю хвостов от выщелачивания. Поэтому вопрос о выборе растворителя и условий выщелачивания является основным, определяющим собой эффективность всего процесса.

Выше, при выборе метода передела бедных некондиционных молибденовых концентратов, мы пришли к заключению о перспективности щелочного гидрометаллургического процесса. При этом совершенно очевидно, что выбор реагента для выщелачивания может быть произведен исключительно на основе результатов экспериментальной оценки относительной выщелачивательной активности различных растворителей, которая в свою очередь определится спецификой состава и формы соединений молибдена в обожженном материале.

Результаты сотен опытов, поставленных на кольских концентратах, могут быть представлены в виде следующей сводки:

Обозначение концентрата	Содержание молибдена в исходном сыром концентрате, %	Среднее извлечение Mo — % к общему его содержанию в исходных концентратах (при выщелачивании растворами)		
		NH_4OH	NaOH	Na_2CO_3
2	1,11	—	—	75
1	2,37	66	81	79
3	4,78	72	82	80
4	7,00	73	—	84

Полученные данные свидетельствуют о том, что извлечение молибдена растворами соды и едкого натра примерно одинаково и на 8—15% выше, чем извлечение аммиаком. Следует иметь в виду, что аммиак вообще непригоден для передела молибденовых концентратов, содержащих значительные количества меди, таких, например, как балхашские и агаракские.

В качестве наиболее дешевого и удобного для работы реагента намечается сода. Опыты показали, что выщелачивание одного и того же надлежащим образом обожженного концентрата растворами соды дает чрезвычайно устойчивые извлечения. Так, для кольского концентрата № 1 среднее извлечение молибдена составляло 90% (к содержанию Mo в обожженном концентрате) при следующих отклонениях отдельных результатов:

Извлечение, %	85	86	87	89	90	91	92	93	94
Число опытов	1	2	4	11	7	8	9	2	1

Таким образом, около 80% опытов дали извлечение $90 \pm 2\%$ и свыше 90% опытов $90 \pm 3\%$. Такую близость результатов при массовой постановке опытов передела столь далекого от обычных кондиций концентрата,

содержащего всего лишь 2,37% молибдена, следует считать исключительно хорошей.

Испытание выщелачивательной активности содовых растворов на пробах различных некондиционных концентратов — балхашских, агаракских, тырны-аузских, чикойских — полностью подтвердило выводы, сделанные выше. Более того, при переделе этих концентратов неизменно достигались извлечения молибдена гораздо более высокие, чем для концентратов кольских. Для всех этих концентратов извлечение молибдена не опускалось ниже 94% от содержания его в обожженном материале, составляя в среднем порядка 97%. Потери молибдена в хвостах колебались от 0,3—1 до 4,5—5,7%, составляя в среднем 2,2% от содержания молибдена в исходном материале.

Четкую картину распределения молибдена при обжиге и выщелачивании дает приводимая ниже табл. 4, составленная для различных проб балхашских концентратов. Эта таблица прекрасно подтверждает все выводы, сделанные ранее, а исключительно хорошее совпадение результатов свидетельствует о их несомненной надежности.

Таблица 4

Распределение молибдена при обжиге и выщелачивании балхашских некондиционных концентратов

Обозначение концентрата	Улетучившийся при обжиге молибден, %	Потеря в хвостах от выщелачивания, %	Извлечение в раствор при выщелачивании, %	
			по разности	по анализу
I	7,4	1,2	91,4	92,0
II	10,0	1,7	88,3	88,0
III	10,4	1,6	88,0	87,5
IV	12,0	0,4	87,6	87,0
V	3,3	3,3	93,4	93,5
VI	6,9	4,6	88,5	88,0
VII	5,2	4,1	90,7	90,5
VIII	5,9	0,9	93,2	89,5
IX	4,8	1,4	93,8	94,4
Среднее арифметическое	7,3	2,1	90,4	90,1

Следует отметить, что извлечение молибдена в выщелачивательные растворы практически почти не зависело от состава исходного материала. Так, при переработке балхашских концентратов с содержанием молибдена от 2 до 22% и меди от 0,5 до 18% извлечение молибдена при выщелачивании колебалось от 95—96 до 99—100%. Очень важно, что, несмотря на чрезвычайную разнохарактерность проб, подвергнутых гидрометаллургическому переделу, извлечение неизменно оказывалось не только высоким, но и устойчиво-постоянным.

При переделе кольских концентратов извлечение молибдена было достаточно высоким, но все же порядка 10% его терялось в хвостах от выщелачивания. Все попытки повысить извлечение молибдена — применение растворов повышенной щелочности, выпаривание концентратов с содовыми растворами, обжиг с введением в шихту различных количеств Na_2CO_3, $NaNO_3$, $Na_2CO_3 + NaNO_3$, $NaNO_3 + NaCl$ — не дали положительных результатов. Это свидетельствовало о том, что потери в хвостах от выщелачивания тахтарвумчоррских концентратов следует отнести

за счет молибдена, тонко вкрапленного в породе, растворение которого невозможно без химического разложения самой породы.

Именно этим обстоятельством объясняется и вторая особенность в поведении кольских концентратов — несколько более резко выраженная зависимость между содержанием молибдена в материале и извлечением его при выщелачивании. Эту зависимость полезно сопоставить с другой, характеризующей извлечение молибдена из кольских руд при флотации, а именно:

Содержание молибдена в концентрате, % . .	1,1	2,5	7
Извлечение при флотации, %	90	85	25
Извлечение в раствор при выщелачивании[1], %	75	79	84

Таким образом, и для кольских концентратов колебания в содержании молибдена хотя и сказывались на извлечении, но решающего влияния не оказывали. Для подобного сырья, с особо резкой зависимостью извлечения при обогащении от содержания в концентрате, последний вывод имеет исключительное значение при оценке метода гидрометаллургического передела.

Более того, можно с уверенностью утверждать, что колебания в извлечении молибдена из кольских концентратов при выщелачивании материала с различным его содержанием, с точки зрения промышленности, вообще являлись как бы фиктивными. Молибденит кольских концентратов, как уже упоминалось, представлен частью в виде свободных зерен, частью вкраплен в пустой породе. При перечистке типичных кольских концентратов обогатители теряют в хвостах основную массу молибдена. При этом, естественно, молибденит, тонко вкрапленный в пустой породе, переходит в хвосты в относительно повышенном количестве. А так как этот молибденит мало доступен извлечению в раствор без химического вскрытия пустой породы и является основной причиной потерь при гидрометаллургическом процессе, то потеря его при обогащении обусловливает повышение извлечения молибдена из обогащенных концентратов в выщелачивательные растворы.

Не менее интересными оказались результаты передела бедных чикойских продуктов. Командированный в 1940 г. на Чикойскую обогатительную фабрику Д. А. Краснов экспериментально доказал, что перефлотацией хвостов, содержащих порядка 0,06% молибденита, можно без особого труда получить продукт с содержанием 1,5—3% молибдена. Результаты опытов извлечения молибдена из этих продуктов приведены в табл. 5. С получением этих данных возможность дополнительного извлечения молибдена из хвостов обогатительных фабрик с последующим гидрометаллургическим переделом полученного продукта также можно было считать доказанной.

Наконец, несомненный интерес представляли в то время опыты выщелачивания содовыми растворами полупродуктов и отвалов Московского завода твердых сплавов (табл. 6). Полученные данные убедительно показали принципиальную возможность доизвлечения молибдена из хвостов аммиачного выщелачивания, считавшихся тогда отвальными, что в последующем и было осуществлено в оригинальном технологическом варианте, отвечающем профилю данного завода.

[1] Извлечение отнесено к содержанию молибдена в концентрате. Так как при обжиге имеет место улетучивание молибдена, который улавливается и возвращается в процесс, то извлечение с учетом оборотов должно быть значительно выше.

Таблица 5

Опыты передела промпродуктов Чикойской обогатительной фабрики

Наименование исходного материала	Выход обожженного продукта, %	Содержание Mo в обожженном продукте, %	Извлечение Mo в раствор, %	Содержание Mo в хвостах, %	Потери Mo в хвостах, %
Концентрат	95	3,23	97,53	0,15	3,89
»	95	3,23	91,97	0,22	5,93
»	97,5	3,96	91,41	0,30	6,77
»	97,5	3,96	96,97	0,22	4,95
Хвосты перечистки	95,5	1,20	87,73	0,15	11,76
»	95,5	1,20	89,41	0,15	11,76

Таблица 6

Опыты выщелачивания полупродуктов и отвалов Московского завода твердых сплавов

Наименование продукта	Содержание молибдена в продукте, %	Извлечение молибдена в раствор — % к количеству его в исходном продукте	Потери молибдена в хвостах, %
Хвосты от однократного выщелачивания аммиаком обожженного чикойского концентрата	17,17	91,8 91,8	9,2 9,3
То же от двукратного выщелачивания аммиаком	7,86	86,5 86,7	13,5 13,3
То же после повторного обжига в лаборатории	—	95,8 95,5	4,2 4,5
Отвал законченного заводского процесса	5,30	74,6 79,0	25,4 21,0
То же после повторного обжига в лаборатории	—	93,6 87,6	6,4 12,4

Б. Исследование факторов, характеризующих процесс выщелачивания

Для практического осуществления процесса выщелачивания основной интерес представляют следующие вопросы: оптимальная концентрация выщелачивательных растворов, необходимое количество реагента и распределение растворяемого металла по растворам последовательных обработок [1].

Концентрация растворов соды относительно мало изменяет извлечение молибдена при выщелачивании. Это наглядно иллюстрируется данными табл. 7, в которой приведены результаты многочисленных опытов обработки различных проб балхашских концентратов растворами вариантных концентраций. Высокое извлечение молибдена достигалось

[1] Вопрос об оптимальной температуре выщелачивания разобран ниже.

Таблица 7

Опыты выщелачивания обожженных балхашских концентратов растворами различной концентрации и с различным суммарным количеством соды

Обозначение концентрата	Содержание молибдена в сыром концентрате, %	Концентрация соды в растворе, %	Суммарное количество соды по отношению к весу молибдена в концентрате	Выход хвостов от выщелачивания, — %	Содержание молибдена в хвостах от выщелачивания — % к весу		Извлечение молибдена в раствор, — % к содержанию его в обожженном материале
					хвостов	исходных сырых концентратов	
I	11,30	5,0	4,0	35,0	0,18	0,06	99,5
I	11,30	2,5	4,0	35,1	0,17	0,06	99,5
I	11,30	1,0	4,0	35,0	0,16	0,05	99,6
I	11,30	5,0	3,5	34,5	0,14	0,05	99,6
I	11,30	5,0	2,5	35,2	0,19	0,06	99,5
I	11,30	2,5	2,5	35,4	0,16	0,06	99,5
I	11,30	1,0	2,5	34,8	0,20	0,07	99,4
I	11,30	1,0	2,5	29,0	0,50	0,14	98,7
III	6,09	1,0	2,5	39,2	0,25	0,10	98,4
VII	1,94	0,5	2,5	12,8	1,40	0,18	90,7
VII	1,94	0,25	2,5	12,4	1,65	0,20	89,7
VIII	7,49	1,0	2,5	22,6	0,91	0,21	97,1
I	11,30	1,0	1,75	30,4	0,91	0,28	97,5
II	7,38	1,0	1,75	40,4	0,57	0,23	96,9
VII	1,94	0,5	1,75	12,6	1,15	0,14	92,8
VII	1,94	0,25	1,75	12,4	0,82	0,10	94,8
VIII	7,49	1,0	1,75	22,4	1,15	0,26	96,5
I	11,30	2,5	1,5	37,4	0,33	0,12	98,9
I	11,30	1,0	1,5	37,3	0,57	0,21	98,2

легко даже при весьма слабых растворах с содержанием соды всего лишь 0,25%. Аналогичную картину мы имели для кольских концентратов, итоги многочисленных опытов переработки которых могут быть суммированы в следующем виде:

Концентрация раствора соды, %	0,25	1	2	3	5
Извлечение молибдена — % к содержанию его в обожженном концентрате	86	85	85	87,5	89

Таким образом, при заводской работе концентрация выщелачивательных растворов может быть выбрана любая, исходя исключительно из соображений практического характера.

Несколько сложнее обстоит дело с минимально необходимым количеством соды.

При переделе балхашских концентратов (табл. 7) с относительно небольшим содержанием силикатной части полуторакратного (по отношению к молибдену) весового количества соды в выщелачивательных растворах было вполне достаточно для обеспечения высокого извлечения. Иную картину мы имеем при обработке концентратов с высоким содержанием силикатной части. В этом случае приходится брать реагент в значительном избытке. Для кольских концентратов это весьма наглядно представлено на рис. 4, где по оси ординат отложено извлече-

ние молибдена [1], а по оси абсцисс — суммарное количество соды в выщелачивательных и промывных растворах на 100 весовых единиц исходного концентрата. При изменении количества соды по отношению к исходному концентрату № 1 от 10 до 50% извлечение молибдена оставалось почти постоянным. При меньшем количестве соды извлечение молибдена быстро падало. Таким образом, для успешного извлечения молибдена нужно было иметь в выщелачивательных растворах пятикратное (по весу) количество соды по отношению к молибдену.

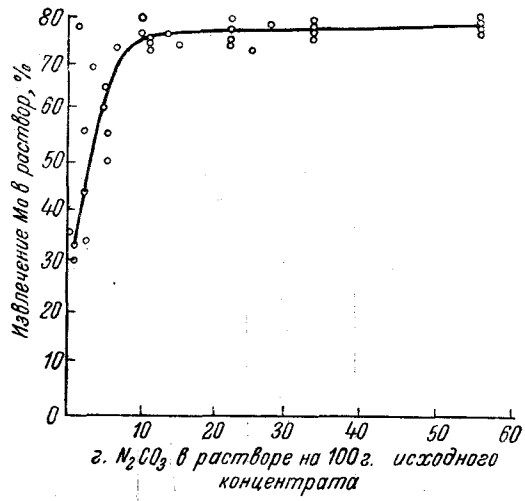


Рис. 4. Зависимость извлечения молибдена из обожженного концентрата № 1 от количества Na_2CO_3 в выщелачивательных растворах

Аналогичную зависимость для концентратов Тырны-Ауза можно иллюстрировать данными, заимствованными из работы В. В. Доливо-Добровольского и Дудиловской, выполненной в институте Механобр.

Эти данные свидетельствуют, что для концентратов Тырны-Ауза суммарное содержание соды в выщелачивательных растворах также должно было составлять 4—5-кратное весовое количество по отношению к молибдену.

Количество соды в растворе кратное (по весу) молибдену в обожженном материале . .	2	3	4	5	8	12
Извлечение молибдена в раствор — % к содержанию его в обожженном материале . .	52,0	60,8	95,2	96,0	98,4	97,6

Еще более резкая картина была получена при переделе промпродуктов Тырны-Ауза, не поддающихся разассигнованию при выделении основной массы молибденита в виде кондиционного концентрата. Как показали опыты, необходимое для гидрометаллургического передела подобного материала количество соды возрастало до 8—10-кратного.

В обожженных молибденовых концентратах наряду с окислами частично остаются неразложившиеся сульфаты меди и железа. В процессе выщелачивания эти сульфаты, естественно, реагируют с содой. Однако возможные количественные соотношения компонентов не позволяют приписать указанным реакциям сколько-нибудь значительного влияния на расход соды. Необходимость большого избытка соды при переделе богатых силикатами концентратов не может быть также объяснена расходом реагента на разложение обожженных силикатов. Некоторое взаимодействие соды с силикатами действительно имеет место, но масштаб его весьма ограничен, ибо анализ показывает лишь неболь-

[1] Извлечение молибдена дано в процентах к содержанию в исходном концентрате.

шие содержания кремнезема и глинозема в выщелачивательных растворах.

Наиболее вероятным представляется следующее объяснение. Не подлежит сомнению, что при обжиге концентратов имеет место образование молибдатов как за счет окисей меди и железа, так и за счет металлов силикатной части. При процессе выщелачивания эти молибдаты с различной легкостью для различных металлов вступают в обменную реакцию с содой, образуя растворимый молибдат натрия. Реакции между молибдатами и содой являются несомненно обратимыми, а следовательно, извлечение молибдена должно зависеть от действующей массы соды. Для успешности процесса выщелачивания необходимо иметь в растворах некоторое, определенное для данного концентрата, минимальное количество соды. Чем больше компоненты данного концентрата склонны к образованию молибдатов и чем труднее эти молибдаты поддаются переводу в молибдат натрия, тем выше будет необходимое количество реагента. Установление этого количества для любого данного материала может быть легко произведено чисто экспериментальным путем.

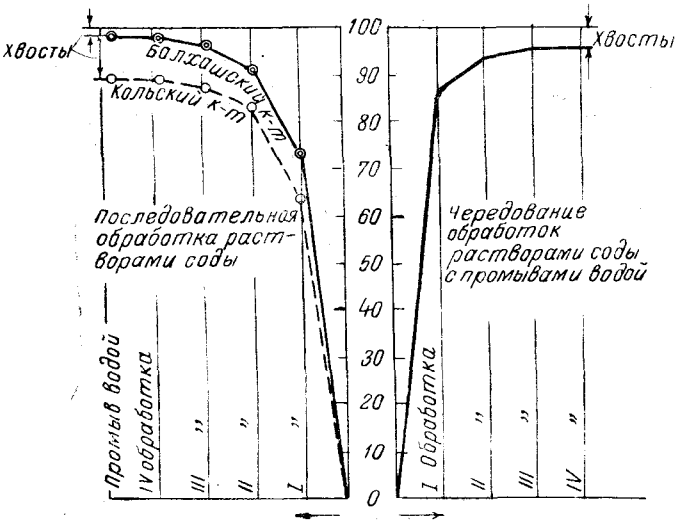


Рис. 5. Переход молибдена в последовательные выщелачивательные растворы

Растворение молибдена при выщелачивании обожженных концентратов протекает легко и быстро. На рис. 5 (левая часть) представлены кривые извлечения молибдена в последовательные выщелачивательные растворы соды. Кривые показывают, что в первый раствор переходит 71—74% от общего количества извлекаемого при выщелачиваниях молибдена, а во второй — дополнительно извлекается порядка 21—18%. Таким образом, в первые два раствора переходит 92% от общего количества молибдена, растворяющегося при выщелачиваниях.

Еще более резкой получается картина, если чередовать выщелачивание растворами соды с промывами водой (рис. 5, правая часть). В этом случае уже при первой обработке (выщелачивания содовое и водное) извлекается порядка 91%, а при двух обработках — 98% от общего количества растворимого молибдена. Следует, однако, иметь в виду, что кривые, аналогичные кривым рис. 5, будут получаться только в тех случаях, когда в каждом выщелачивательном растворе имеется достаточное количество соды для растворения молибдена из обрабатывае-

мого материала. Если количество соды в каждом растворе будет ниже необходимого для успешного растворения молибдена, то, естественно, характер распределения молибдена по последовательным растворам соответственно изменится.

Описанные выше многообразные исследования осуществлялись на продуктах, содержавших молибден в форме молибденита. Результаты этих исследований позволяют констатировать, что процесс экстрагирования молибдена из подобных, предварительно обожженных, материалов не представляет затруднений. Он может быть успешно осуществлен растворами соды практически любых концентраций при вполне приемлемом расходе реагента и высоком извлечении молибдена.

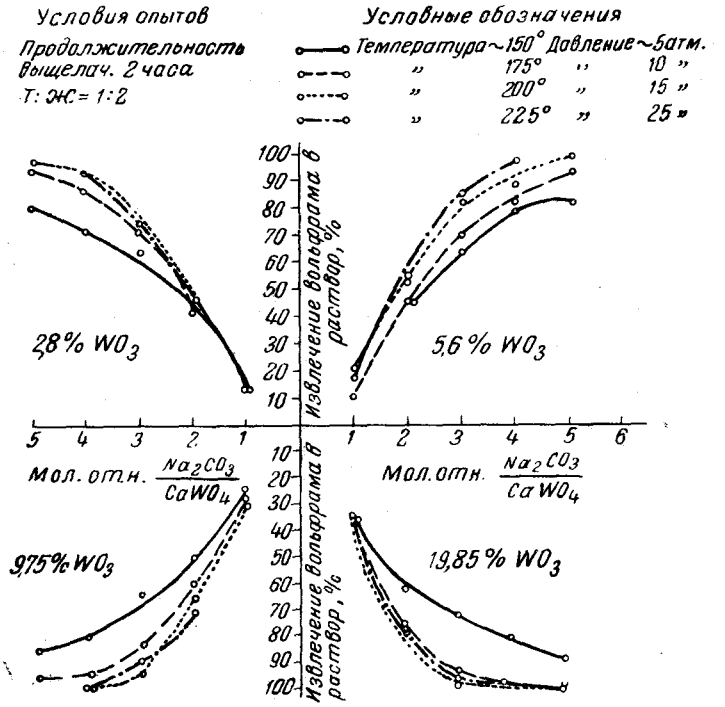


Рис. 6. Извлечение вольфрама из бедных шеелитовых концентратов при обработке растворами соды в автоклаве

Вместе с тем необходимо отметить, что в последние годы появился новый вид некондиционных материалов, содержащих вариантные количества повеллита. Выщелачивание молибдена, представленного этой формой, содовыми растворами встречает, повидимому, некоторые трудности. Опыты, поставленные по нашему заданию студентом С. П. Кормилицыным, показали, однако, что трудности эти легко преодолимы при осуществлении процесса выщелачивания под давлением, т. е. при более высокой температуре. В этом отношении намечается полная аналогия с переделом шеелитовых концентратов. На рис. 6 нами сведены данные профессора И. Н. Масленицкого, занимавшегося переделом вольфрамовых продуктов. Диаграмма четко фиксирует условия, при которых обратимая реакция $CaWO_4 + Na_2CO_3$ (раствор) $\rightleftarrows CaCO_3 + Na_2WO_4$ (раствор) идет практически полностью направо, позволяя успешно перерабаты-

вать даже весьма бедное исходное сырье. Нет необходимости доказывать, что в свете опыта работы алюминиевой и других отраслей нашей промышленности практическое осуществление выщелачивания под давлением (если в том окажется технологическая надобность) не представит затруднений, во всем же остальном контуры схемы передела остаются без изменения.

В. Поведение меди при выщелачивании

Требования, предъявляемые к молибденовым концентратам в отношении содержания меди, весьма строги. Имеются сведения, что концентраты со стандартным содержанием молибдена не принимаются заграницей на рынке при количестве меди, превышающем 1%. Таким образом, предельное содержание меди в кондиционных концентратах должно быть примерно в 50 раз ниже содержания молибдена. В доставленных нам балхашских концентратах содержание меди было в десятки и даже сотни раз выше указанного предела. Естественно поэтому, что вопросам перехода меди в выщелачивательные растворы и последующей очистке растворов от меди надлежало уделить серьезное внимание.

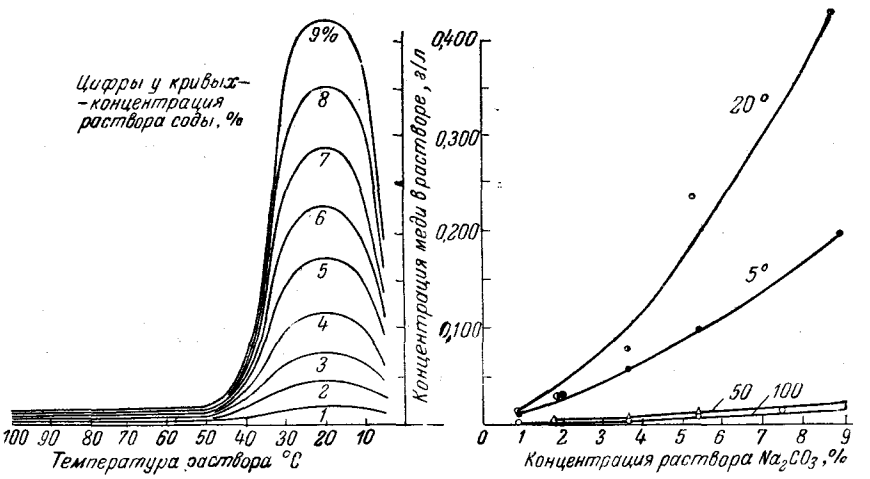


Рис. 7. Растворимость меди в растворах соды

Предварительное ознакомление с растворимостью меди было осуществлено путем постановки нескольких специальных серий опытов. Небольшое количество раствора медного купороса вводилось в содовые растворы различной концентрации. Большая часть меди выпадала в виде нерастворимой основной углемедной соли, часть же меди оставалась в растворе в виде растворимого комплексного соединения, окрашивающего раствор в синий цвет различной интенсивности. Все растворы брались в равных объемах и предварительно подогревались до заранее заданной температуры. После введения сульфата раствор выдерживался при заданной температуре в течение двух часов, осадок отфильтровывался, а в растворе определялось содержание меди. Найденные содержания меди в растворах, отнесенные к единице объема, в дальнейшем изложении условно названы «растворимостью меди в содовых растворах».

Результаты опытов представлены на рис. 7. Приведенные кривые не отвечают равновесным состояниям, но тем не менее дают совершенно четкую и определенную ориентировку в вопросе растворения меди.

Опыты показывают, что растворимость меди в растворах соды вообще невелика (сотые и тысячные доли процента) и возрастает с повышением концентрации раствора соды. Чрезвычайно своеобразно сказывается влияние температуры. Температурные кривые растворимости меди имеют весьма интересную форму с резко выраженным максимумом (рис. 7, левая часть). Эти кривые свидетельствуют, что, осуществляя выщелачивание при нагреве, можно ожидать получения растворов с низким содержанием меди.

В обожженных концентратах медь будет в виде сульфата и окиси. Соответственно все сказанное выше относительно перехода меди в раствор должно иметь место и при выщелачивании обожженных молибденовых концентратов. Это было проверено путем постановки опытов выщелачивания обожженных балхашских концентратов растворами соды постоянной концентрации (5% Na_2CO_3) при различных температурах. Результаты этих опытов представлены на рис. 8.

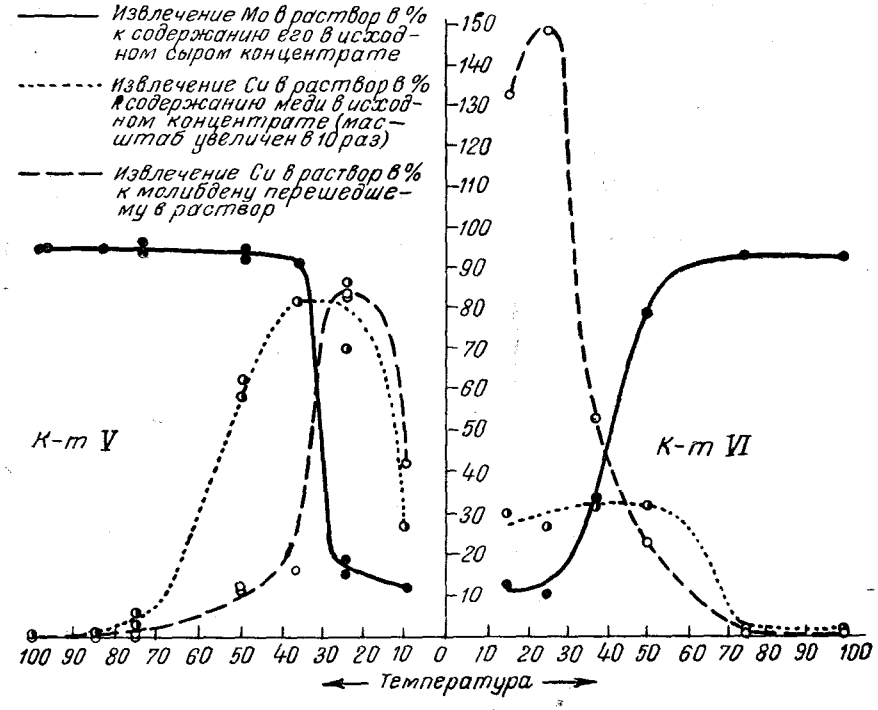


Рис. 8. Влияние температуры выщелачивания на переход в раствор молибдена и меди при обработке балхашских концентратов

Сплошные кривые диаграммы (рис. 8) характеризуют извлечение молибдена в раствор при различных температурах выщелачивания. При низких температурах извлечение молибдена весьма мало. С повышением температуры кривые резко поднимаются вверх: извлечение скачкообразно растет и быстро достигает максимума, дальнейшее повышение температуры на извлечении не сказывается.

Кривые извлечения в раствор меди (пунктирные) показывают, что даже при низкой температуре извлечение меди относительно велико, а с повышением температуры до 40—50° еще более возрастает, достигая максимума. Но уже при температуре порядка 75° и выше извлечение меди не превышает десятых долей процента от содержания ее в исход-

ном концентрате. Количество растворяемой меди в процентах к извлеченному молибдену при низких температурах также велико (кривая, показанная черточками). С повышением температуры выщелачивания до 20—30° относительное количество меди в растворе растет. Когда кривые извлечения молибдена делают скачок вверх, относительное содержание меди резко падает. А при температурах выщелачивания порядка 75° и выше содержание меди в растворе, как правило, выражается только десятыми долями процента от извлекаемого молибдена.

Следует отметить совершенно одинаковый характер кривых, построенных на основе результатов опытов изучения растворимости сульфата меди в содовых растворах и опытов обработки концентратов. Идентичность этих результатов совершенно очевидна из сопоставления кривых рис. 7 (левая часть) с кривыми рис. 8 (пунктирные).

Несомненная надежность результатов блестяще подтверждается данными анализа целого ряда растворов от выщелачивания обожженных концентратов разных месторождений при температуре 80° (табл. 8).

Таблица 8

Извлечение меди в выщелачивательные растворы

Обозначение концентрата	Концентрация раствора соды, %	Содержание меди в исходном концентрате — % к содержанию молибдена	Извлечение в раствор меди — % от растворенного молибдена
		Балхашские концентраты	
I	5	65,5	0,6 0,4
II	5	126,0	0,6 0,3
III	5	171,6	0,3 0,3
IV	5	203,9	0,3 0,3
V	5	180,8	0,2 0,2
VI	5	564,9	1,0
VII	5	24,2	0,6 0,6
VIII	5	53,4	0,1 0,1
		Концентраты Тырны-Ауза	
М-2	5	12,1	Очень мало
	7,5		Очень мало
	10		0,5
	12,5		2,9
	20		3,8
	30		4,2

Вышеизложенное позволяет решить вопрос об использовании хвостов от выщелачивания обожженных медно-молибденовых концентратов. При выщелачивании медь практически полностью остается в хвостах. Если выход хвостов низкий, то они оказываются гораздо более богатыми медью, чем концентраты, поступившие с обогатительной фабрики (табл. 9). Нет надобности доказывать, что подобный материал может быть с успехом задан в отражательную печь. Возможен, конечно, и гидрометаллургический путь извлечения меди из хвостов. Во всяком случае организация молибденового производства на базе медных руд не должна повлечь за собой практически никаких дополнительных потерь меди.

Таблица 9

Состав хвостов от выщелачивания

Обозначение концентрата	Содержание в исходном концентрате, %		Номер опыта	Выход хвостов от выщелачивания — % к весу исходного концентрата	Содержание в хвостах от выщелачивания, %		Cu в хвостах
	Mo	Cu			Mo (по анализу)	Cu (по расчету)	Cu в исходном концентрате
I	11,30	7,40	29	29,04	0,30	25,0	3,38
			30	29,01	0,59	24,4	3,36
II	7,38	9,30	14	38,35	0,21	24,8	2,67
			18	40,10	0,59	23,2	2,50
III	6,09	10,45	15	36,75	0,34	28,4	2,73
			19	37,30	0,21	27,9	2,67
IV	2,07	4,22	77	25,90	0,39	16,2	3,89
			78	23,20	0,22	18,1	4,29
V	3,54	6,40	2	32,78	0,26	19,5	3,05
			3	32,74	0,29	19,6	3,07
			6	33,66	0,59	19,0	3,00
			9—12	—	0,29	—	—
VII	1,94	0,47	69	12,70	0,63	3,7	7,87
			70	12,50	0,64	3,7	7,87
VIII	7,49	4,00	20	22,20	0,30	18,0	4,50
		Среднее арифметическое			0,38		

Г. Условия образования растворимого медного соединения

При обжиге медно-молибденового сульфидного концентрата основная масса меди переходит в окись и часть в сульфат. В процессе выщелачивания обожженного концентрата раствором соды окись меди остается вне реакции, а сульфат образует осадок основной углемедной соли и частично переходит в раствор, придавая ему синюю окраску. Кипячение раствора приводит к заметному ослаблению окраски вследствие разложения растворимого синего соединения меди.

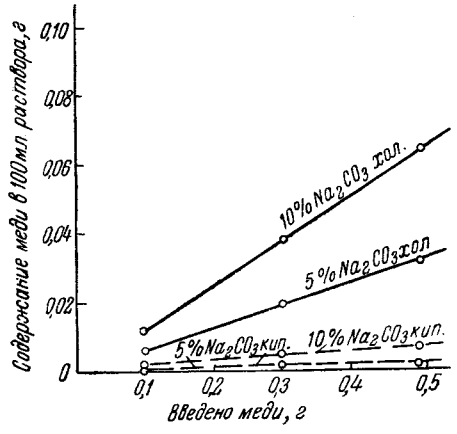


Рис. 9. Зависимость перехода меди в раствор от массы введенной меди

Зависимость «растворения» меди от концентрации соды и температуры в основном освещена выше. В дальнейшем условия образования синего медного растворимого соединения были изучены более детально. [1]

Опыты показали, что содержание меди в растворе зависит не только от концентрации соды и температуры, но и от массы введенной меди (рис. 9). Абсолютное содержание меди в растворе вообще невелико. Это содержание тем выше, чем больше медного купороса участвовало в реакции с содой. При этом дан-

[1] Работа выполнена в Ленинградском горном институте проф. Ю. В. Морачевским.

ной концентрации и температуре отвечает определенное, постоянное распределение меди между осадками и раствором, не зависящее от массы введенной меди. Другими словами, существует равновесие между медью в осадке и медью в растворе.

Не подлежит сомнению, что медь переходит в раствор в виде комплексного соединения углекислой меди и углекислого натрия; но наличие большого избытка соды не позволяет определить состав этого соединения, и в литературе констатируется лишь факт, что водные растворы соды и особенно бикарбоната натрия растворяют немного углекислой меди с образованием растворов голубого и синего цветов. Этому синему соединению в общем виде можно приписывать одну из формул

$$[m\mathrm{CuCO_3}\cdot n\mathrm{Na_2CO_3}] \text{ или } [m\mathrm{CuCO_3}\cdot n\mathrm{NaHCO_3}].$$

При взаимодействии медного купороса с содой образуется основная углемедная соль по схеме

$$2\mathrm{CuSO_4} + 2\mathrm{Na_2CO_3} + \mathrm{H_2O} = \mathrm{CuCO_3}\cdot\mathrm{Cu(OH)_2} + 2\mathrm{Na_2SO_4} + \mathrm{CO_2}.$$

При избытке соды между реагентом и основным карбонатом идет реакция, ведущая к образованию растворимого соединения. Не зная состава этого соединения и не имея путей к его установлению, мы лишены возможности дать однозначное толкование этой реакции; приведем два ее варианта, представляющиеся нам наиболее вероятными.

Предположим, что растворимое синее соединение имеет состав $\mathrm{CuCO_3}\cdot 2\mathrm{Na_2CO_3}$. В этом случае интересующая нас реакция может быть охарактеризована следующим уравнением:

$$\mathrm{CuCO_3}\cdot\mathrm{Cu(OH)_2} + 4\mathrm{Na_2CO_3} + \mathrm{CO_2} \rightleftarrows 2[\mathrm{CuCO_3}\cdot 2\mathrm{Na_2CO_3}] + \mathrm{H_2O}.$$

Такое представление о ходе реакции хорошо согласуется с констатированным выше равновесным состоянием, определяемым концентрацией соды и температурой. Роль концентрации соды очевидна. Повышение же температуры, ведущее к потере $\mathrm{CO_2}$ (или, что то же, к разрушению бикарбоната), должно понижать содержание растворимого комплекса в растворе. Вместе с тем предложенная схема хорошо согласуется с характером меди как центрального атома в комплексе, так и с указаниями о том, что синее комплексное соединение легче образуется при действии бикарбоната.

Специального внимания заслуживает вопрос о кристаллах медного соединения, выпадающих из раствора при его стоянии, на образование которых обратил внимание еще Беккерель.

Сопоставим результаты анализа этих кристаллов с данными, которые приводит Иоргенсен.

	Иоргенсен	Морачевский
$\mathrm{Na_2CO_3}$	37,39%	36,2%
CuO	28,10	30,5
$\mathrm{CO_2}$	15,30	15,1
$\mathrm{H_2O}$	19,60	18,2
	100,39%	100,0%
Вес остатка после прокаливания — % к исходному	65,44	65,3

Иоргенсен полагает, что кристаллы отвечают формуле $\mathrm{CuCO_3}\cdot\mathrm{Na_2CO_3}\cdot\mathrm{H_2O}$. Близкое же совпадение данных анализа Горного инсти-

тута и Иоргенсена позволяет нам приписать этому осадку тот же состав.

Не подлежит никакому сомнению, что состав синего комплексного соединения в растворе не отвечает составу выпадающих из него кристаллов. Содержание меди в синем растворе регулируется равновесием, зависящим от концентрации соды, и никак не может считаться аналогичным содержанию ее в насыщенном растворе. Таким образом, мы имеем дело не с пересыщенным раствором, постепенно кристаллизирующимся, а с изменением состава комплекса. Если принять нашу гипотетическую формулу растворимого комплекса $CuCO_3 \cdot 2Na_2CO_3$, то образование кристаллов происходит за счет отщепления молекулы соды и гидратации полученного соединения. К сожалению, проверить это не удалось, так как мы не видим путей к установлению состава синего комплекса.

Если вместо карбоната применить бикарбонат, то распределение меди между раствором и осадком оказывается резко передвинутым в сторону раствора (по сравнению с аналогичными опытами с нормальным карбонатом). В этом случае реакция могла бы быть представлена уравнением

$$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 4NaHCO_3 + CO_2 \rightleftarrows 2[CuCO_3 \cdot 2NaHCO_3] + H_2O.$$

Следует отметить некоторые качественные отличия этой реакции: цвет раствора бледноголубой, а не синий, несмотря на значительно большую абсолютную концентрацию меди. Цвет кристаллов также бледно-зеленовато-голубой, а не синий. Заметим, что уменьшение интенсивности синей окраски (побледнение ее) неизменно наблюдалось при пропускании углекислого газа в интенсивно синие растворы, образовавшиеся в результате взаимодействия нормального карбоната натрия и медного купороса. Эти наблюдения заставляют допустить существование различных форм комплексных медных соединений, а оба приведенных выше варианта отнюдь не должны рассматриваться, как исключающие друг друга.

Д. Выщелачивание по противотоку

Для получения показателей, могущих характеризовать заводский процесс выщелачивания обожженных концентратов, были проведены многочисленные серии опытов в условиях, приближающихся к промышленным: выщелачивание по принципу прерывистого противотока, при котором каждый концентрат обрабатывался четырьмя растворами, а каждый раствор заливался последовательно на четыре концентрата.

Не приводя весьма обширный материал этих исследований, осуществленных в укрупненном масштабе на балхашских, кольских и чикойских концентратах, ограничимся помещением балансовой табл. 10, характеризующей распределение молибдена при обжиге и выщелачивании.

Приведенный материал позволяет сделать ряд весьма важных выводов. Результаты работы по заводской схеме полностью подтвердили все заключения, сделанные ранее, и прежде всего в отношении основного фактора гидрометаллургического процесса — извлечения в выщелачивательные растворы. Это извлечение, отнесенное к содержанию молибдена в обожженном концентрате, составляло для чикойских концентратов порядка 99%, для балхашских 96—99%, а для Кольских 88—90%, что прекрасно согласуется с данными, изложенными выше.

Следует подчеркнуть, что и в этих опытах зависимость извлечения молибдена в раствор от содержания его в обожженном концентрате оказалась весьма незначительной. При обработке материалов разных место-

Таблица 10

Баланс молибдена при опытах выщелачивания обожженных концентратов по принципу противотока

Балхашские концентраты

Обозначение концентрата	Распределение молибдена — % к содержанию его в исходном концентрате				
	II	IV	V	XIII	XV
Извлечение в выщелачивательные растворы	88,6	88,8	89,2	94,5	85,5
Потеря молибдена в хвостах	2,1	3,6	3,6	0,8	1,3
Улетучивание при обжиге (по разности)	9,3	7,6	7,2	4,7	13,2
Итого	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Обозначение концентрата	Распределение молибдена — % к содержанию его в обожженном концентрате				
	II	IV	V	XIII	XV
Извлечение в выщелачивательные растворы	97,7	96,1	96,0	99,1	98,5
Потеря молибдена в хвостах	2,3	3,9	4,0	0,9	1,5
Итого	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Типичные кольские концентраты (2,5% Mo)

Обозначение серии опытов	Распределение молибдена — % к содержанию его в исходном концентрате				
	2	4	5	6	7
Извлечение в выщелачивательные растворы	77,7	79,0	78,5	77,7	79,7
Потери молибдена в хвостах	10,3	9,0	9,5	10,3	8,3
Улетучивание при обжиге (по разности)	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
Итого	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Обозначение серии опытов	Распределение молибдена — % к содержанию его в обожженном концентрате				
	2	4	5	6	7
Извлечение в выщелачивательные растворы	88,3	89,8	89,2	88,3	90,6
Потеря молибдена в хвостах	11,7	10,2	10,8	11,7	9,4
Итого	100.0	100,0	100,0	100,0	100,0

Продолжение табл. 10

Чикойские концентраты

	Распределение молибдена — % к содержанию его			
	в исходном концентрате		в обожженном концентрате	
Извлечение в выщелачивательные растворы	85,8	85,9	98,8	99,0
Потеря молибдена в хвостах . . .	1,0	0,9	1,2	1,0
Улетучивание при обжиге	13,2	13,2	—	—
Итого	100,0	100,0	100,0	100,0

рождений с различным содержанием молибдена цифры извлечения получались весьма близкими между собой, и притом неизменно высокими. Отсюда чрезвычайно важный вывод о том, что при обогащении надлежит, конечно, добиваться получения богатых молибденовых концентратов, но только не за счет снижения извлечения. Если же повышение содержания в концентрате сопровождается сколько-нибудь значительным падением извлечения, то, безусловно, целесообразнее получать какую-то часть от общего количества молибдена в виде богатого кондиционного концентрата, выводя из процесса остальное количество молибдена в форме более бедного продукта, но при обязательном высоком извлечении. Гидрометаллургический процесс получения молибдена из подобного продукта также возможен при высоком извлечении. Следовательно, подобная комбинация процессов обеспечит максимальное общее извлечение полезной составляющей из руды в конечный продукт, что при редких металлах является основным показателем правильности избранного пути передела.

Чрезвычайно большое значение имеет вопрос о содержании молибдена в растворах от выщелачивания. При данной производительности завода по молибдену концентрация его в растворах определит собой объем всех гидрометаллургических агрегатов, т. е. размеры всего гидрометаллургического цеха. Выше мы видели, что концентрация соды в выщелачивательных растворах не оказывает существенного влияния на извлечение молибдена. Вместе с тем было установлено, что для каждого данного концентрата необходимо определенное минимальное количество соды в выщелачивательных растворах на единицу веса молибдена в обожженном материале. Если заданы: а) содержание молибдена в обожженном концентрате, б) необходимый избыток соды и если, исходя из практических соображений, зададимся желательным нам отношением твердого к жидкому, то концентрация соды в выщелачивательных растворах будет тоже величиной заданной.

Растворимость молибдата натрия весьма значительна [1]. Поэтому при заданном избытке соды концентрация молибдена в растворах будет

[1] Растворимость молибдата натрия в воде выражается величинами следующего порядка:

Температура,°	0	10	20	40	60	80	100
Количество молибдата, *г/л*	205	298	303	315	336	361	390

Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин. 1931, т. VI, стр. 369.

пропорциональна концентрации раствора соды и, следовательно, также будет величиной твердо обусловленной. Поясним это примером. Пусть отношение Т : Ж = 1 : 2,5, а количество соды в выщелачивательных растворах на единицу веса молибдена двукратное. Если пренебречь потерями молибдена в хвостах, то получим следующую картину:

Содержание молибдена в обожженном концентрате, %	2,5	5	10	15	20
Необходимая концентрация раствора соды, %	2	4	8	12	16
Концентрация молибдена в выщелачивательном растворе, %	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0

На основании аналогичных расчетов построен график (рис. 10), группа кривых которого приурочена к различным отношениям твердого к жидкому (от 1 : 2 до 1 : 5). Каждая из сплошных линий отнесена к определенному заданному избытку соды на единицу веса молибдена (от 1,5 до 10-кратного) и характеризует концентрации растворителя, необходимые для передела концентратов с различным содержанием молибдена. Установив экспериментально нужный для данного сырья избыток соды и зная содержание молибдена в обожженном материале, задаемся, исходя из практических соображений, отношением твердого к жидкому и определяем по графику необходимую концентрацию выщелачивательного раствора.

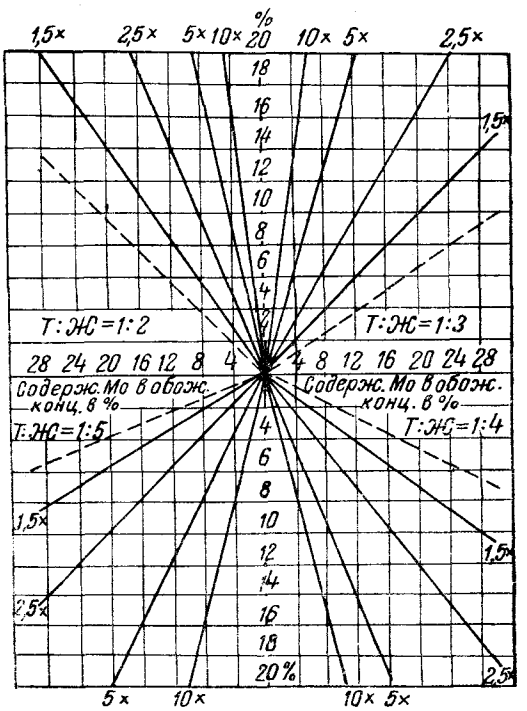


Рис. 10. График для определения концентрации растворителя, необходимой при переделе различных концентратов

Пунктирные кривые рис. 10 показывают концентрацию молибдена в выщелачивательных растворах [1]. Эта концентрация при правильно выбранных условиях выщелачивания будет зависеть только от отношения Т : Ж. График с большой наглядностью показывает, что при процессе выщелачивания может быть получена высокая концентрация молибдена в растворах, в особенности при переделе не слишком бедного и упорного материала. В таких случаях при работе по заводской схеме мы достигали концентрации молибдена в растворах до 40—80 и даже 130 *г/л*.

4. ОЧИСТКА ВЫЩЕЛАЧИВАТЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ПРИМЕСЕЙ

А. Состав выщелачивательных растворов

Металлургия качественных сталей вправе предъявлять весьма высокие требования к качеству молибденовых присадок. Так как чистота

[1] При расчете условно принято 100-процентное извлечение молибдена в раствор.

конечного продукта гидрометаллургического процесса определяется прежде всего успешностью операции очистки растворов, то эта операция приобретает решающее значение для процесса извлечения молибдена.

В табл. 11 приведены анализы растворов от выщелачивания различных концентратов. Если выразить содержание основных вредных для металлургии примесей в процентах к содержанию молибдена в растворе, получим следующую картину:

	Cu, %	P, %	As, %
Кольские концентраты	—	1,6—2,6	0,37—0,44
Балхашские „	0,3—0,8—2,0	0,04—0,19	0,01—0,09
Тырны-аузские „	0,5	0,38	0,7
Агаракские „	4,2	0,62	0,6

Таким образом, основными примесями, подлежащими удалению, являются медь, фосфор и мышьяк. Количество этих примесей хотя абсолютно и невелико, но для нужд металлургии качественных сталей неприемлемо. Вместе с тем нет никакой гарантии, что в процессе промышленной работы на завод не будут временами поступать концентраты с повышенным содержанием растворимых вредных примесей. А чтобы это обстоятельство не стало препятствием получению качественного молибденового продукта, необходимо было заблаговременно и кардинально разрешить вопросы очистки.

Вышеизложенное заставило уделить процессу очистки большое внимание. Проведенные же многочисленные испытания завершились разработкой простых методов, принципы которых изложены ниже.

Б. Выделение меди

Вопрос о поведении меди при выщелачивании и условиях образования растворимого синего комплексного соединения углекислой меди — углекислого натрия был освещен выше. Мы видели, что содержание меди в растворе при прочих равных условиях возрастает с увеличением концентрации раствора соды и резко падает с повышением температуры выщелачивания. Таким образом, можно ожидать, что понижение щелочности поступивших в очистку растворов и кипячение их должны создавать условия, благоприятствующие выделению меди. При этом упомянутая выше комплексная соль должна переходить в выпадающий в виде сине-зеленого осадка основной карбонат, который при дальнейшем кипячении будет разлагаться, образуя окись меди.

Имея в виду установить оптимальную щелочность, отвечающую успешному выделению меди, мы поставили опыты очистки синтетических растворов. Проба подлежащего очистке раствора титровалась 30-процентной серной кислотой при комнатной температуре с применением в качестве индикатора фенолфталеина. Количество кислоты, необходимой для нейтрализации соды, принималось двойным против затраченного на титрование.[1] В исходный раствор вводилась 30-процентная серная кислота в вариантных частях от количества, необходимого

[1] При всех дальнейших экспериментах по очистке растворов количество кислоты, необходимой для нейтрализации соды, определялось таким же способом. Следует отметить, что потребное для нейтрализации количество кислоты, рассчитанное по титрованию с фенолфталеином (двойное), всегда меньше количества, определяемого путем титрования с метилоранжем. Причина этого кроется в том, что при титровании по метилоранжу часть кислоты расходуется на молибдат и бикарбонат натрия. Подробнее мы остановимся на этом вопросе ниже.

Таблица 11

Анализ растворов от выщелачивания

Обозначение опыта	Обозначение концентрата	Растворитель		Содержание в растворе, *г/л*											
		наименование	концентрация, %	Mo	Cu	P	As	Sb	Bi	Pb	S	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
Балхашские концентраты															
4	I	Na_2CO_3	10	6,48	0,05	0,0025	0,0017	Не обн.	Не обн.	0,089	0,287	—	—	—	—
22	I	Na_2CO_3	10	7,20	—	0,0035	0,00078	Не обн.	Следы	0,0079	—	—	—	—	—
2	V	Na_2CO_3	10	5,71	0,017	0,0107	0,0050	Не обн.	Следы	Не обн.	2,03	—	—	—	—
Противоток	IV+V	Na_2CO_3	10	11,01	0,03	0,0057	0,002	Не обн.	Следы	Не обн.	3,04	0,58	Следы	0,018	0,003
Кольские концентраты															
357	I	NH_4OH	7	2,42	0,105	0,017	0,012	Не обн.	—	—	—	0,015	Не обн.	0,075	0,06
359	I	NaOH	2	2,74	Не обн.	0,021	0,0045	Не обн.	—	—	—	0,637	Не обн.	0,585	0,03
358	I	Na_2CO_3	2	2,79	Следы	0,072	0,0105	Не обн.	—	—	—	0,049	Не обн.	0,24	0,03
667—672	I	Na_2CO_3	5	—	—	0,072	—	—	—	—	—	—	—	—	—
666	5	Na_2CO_3	5	3,21	—	0,045	0,014	—	—	—	—	0,0105	—	—	—
Концентрат Тырны-Ауза															
М-2		Na_2CO_3	10	23,8	0,12	0,09	0,04	—	Следы	—	—	0,032	—	—	—

для нейтрализации соды. После двухчасового кипячения отфильтровывался образовавшийся осадок, а раствор анализировался на содержание меди.

Результаты поставленных таким образом опытов (рис. 11, сплошная кривая) показали, что раствор практически полностью освобождается от меди при надлежащем количестве введенной предварительно кислоты, обусловившем необходимую «степень нейтрализации».

Указанный способ выделения меди был проверен путем постановки ряда опытов очистки выщелачивательных растворов различного исходного состава. Опыты показали, что необходимая «степень нейтрализации» зависит от состава раствора, поступившего в очистку, на чем подробнее остановимся ниже. Здесь же отметим, что при надлежащей «степени нейтрализации» во всех случаях были получены прекрасные результаты — практически полное выделение меди.

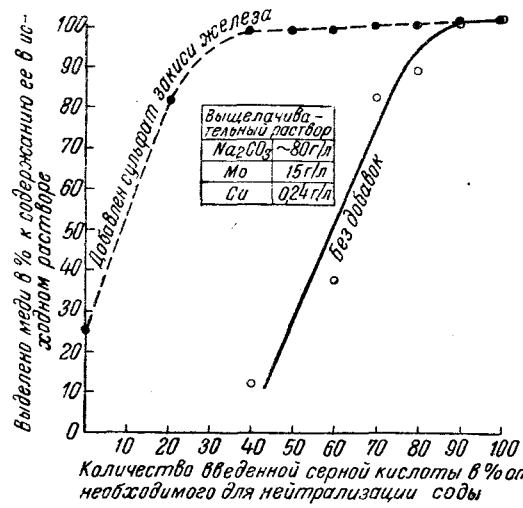


Рис. 11. Выделение меди из растворов различной щелочности

Наряду с вышесказанным было установлено, что введение в раствор сульфата закиси железа чрезвычайно благоприятствует выделению меди, позволяя успешно осуществлять его в широком диапазоне щелочности (рис. 11, пунктирная кривая).

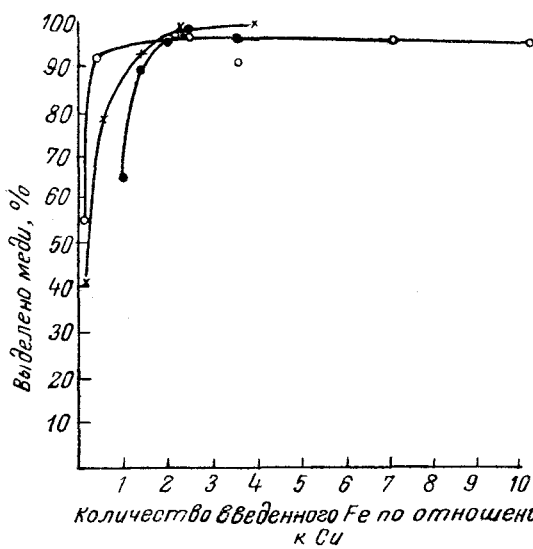


Рис. 12. Выделение меди сульфатом закиси железа

На рис. 12 сведены результаты опытов проф. Ю. В. Морачевского, проведенных для более детального ознакомления с реакцией осаждения меди сульфатом закиси железа. Опыты, поставленные при комнатной температуре для сохранения более высокой концентрации меди в растворе, показали, что медь растворимого комплекса переходит в нерастворимое соединение при действии примерно двукратного (против меди) количества железа. Следует иметь в виду, что прибавляемая к содовому раствору железная соль частично образует основные карбонаты закиси железа и потому ожидать более четкой картины соотношений меди и железа в осадках было бы трудно. Соответственно мы не могли установить достаточно однозначно и определенно форму, в ко-

торой медь выделяется из раствора сульфатом закиси железа. Наиболее вероятным предположением является замещение атомов натрия в растворимом медном комплексе атомами железа, т. е. реакция, идущая по схеме

$$CuCO_3 \cdot 2Na_2CO_3 + 2FeSO_4 = CuCO_3 \cdot 2FeCO_3 + Na_2SO_4.$$

Такое представление согласуется с необходимостью применения двукратного количества железа против имеющегося веса меди и не противоречит ранее принятым допущениям.

В. Удаление фосфора и мышьяка

Способы выделения фосфора и мышьяка сходны. А так как содержание фосфора в выщелачивательных растворах всегда было выше, чем содержание мышьяка, то, естественно, внимание прежде всего надлежало направить на разработку методов удаления фосфора. К нахождению таких методов вел путь длительных исканий. Варьировались осадители, щелочность растворов, температура и условия осаждения. В рамках настоящей статьи нет необходимости воспроизводить обширный экспериментальный материал, а потому ограничимся изложением результатов работы, выполненной совместно с В. В. Доливо-Добровольским.

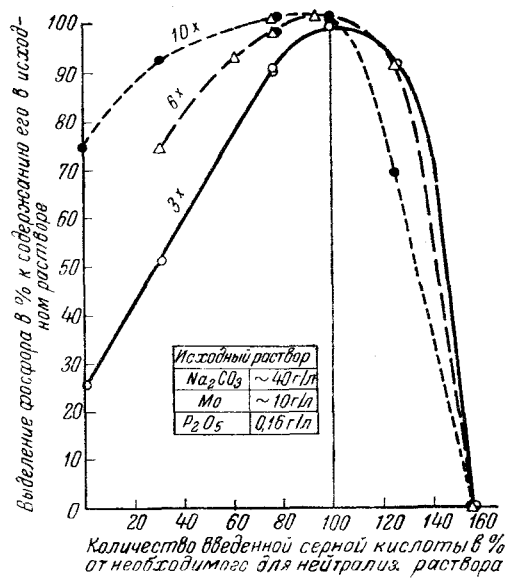


Рис. 13. Осаждение фосфора солями окиси железа из растворов разной щелочности

Опыты, поставленные в начальной стадии наших исследований, привели к установлению способа выделения фосфора смесью хлористого магния с солями окиси железа. В раствор, подкисленный серной кислотой, вводилось тройное количество каждой из составных частей осадительной смеси (в виде раствора), после чего раствор при сильной агитации усреднялся добавкой соды или аммиака. Выпадающий осадок заключал в себе практически весь фосфор и лишь небольшое количество молибдена.

Указанный способ представлялся достаточно надежным, но довольно громоздким. Продолжая работу в направлении возможного упрощения этого способа, мы попытались выяснить вопрос о влиянии щелочности раствора на осаждение фосфора и молибдена солями железа.

Значительная методическая работа, проведенная на синтетических растворах, и многочисленные опыты очистки растворов от выщелачивания обожженных молибденовых концентратов показали, что при правильно выбранной «степени нейтрализации» соды (рис. 13) соли окиси железа выделяют фосфор с достаточной для практики полнотой.

В дальнейшей работе соли окиси железа были заменены солями закиси. Результаты этих опытов, представленные графически на рис. 14 и 15, с несомненностью показывают, что условия выделения фосфора солями закиси железа принципиально тождественны условиям, установ-

ленным ранее для солей окиси железа. Необходимая же для успешного выделения фосфора солями закиси железа «степень нейтрализации» соды оказалась оптимальной и для осаждения меди.

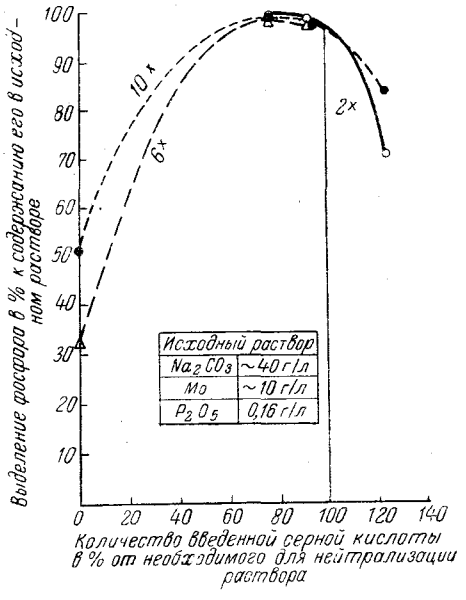


Рис. 14. Осаждение фосфора солями закиси железа из растворов разной щелочности

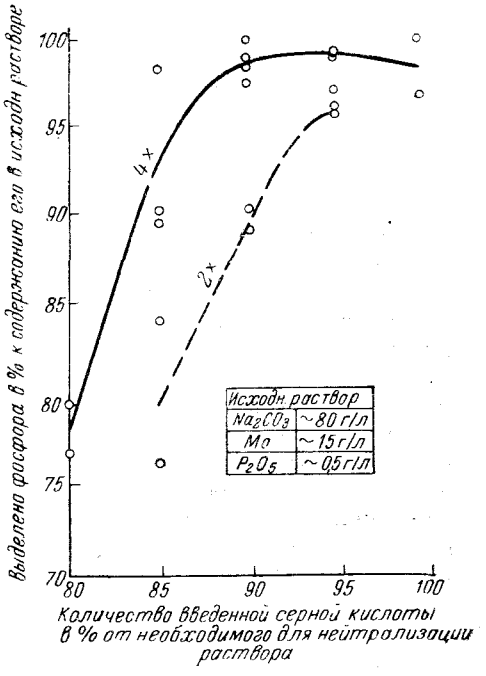


Рис. 15. Осаждение фосфора солями закиси железа из растворов разной щелочности

Многочисленные опыты, поставленные в самых разнообразных условиях, показали, что выпадение фосфата железа происходит немедленно после добавки реагента и протекает одинаково успешно при любых температурах очищаемого раствора, как это видно из следующей сводки:

Температура раствора, °	20	30	40	50	60	70	80	90
„Степень нейтрализации" соды, %	Выделено фосфора в осадок, %							
90	—	—	—	—	99,2	99,0	98,5	99,4
	—	—	—	—	99,3	—	—	—
	—	—	—	—	98,4	98,6	97,4	—
	—	—	—	—	—	97,9	98,9	—
	97,5	—	97,9	95,1	99,5	99,1	100,0	—
95	—	—	—	—	98,2	98,4	98,9	—
	99,7	97,6	98,9	98,9	98,3	99,3	99,3	—
	—	—	—	—	99,4	99,0	97,1	—
	—	—	—	—	—	—	99,1	—

Однако в дальнейшем было установлено, что если выпадающий осадок фосфата железа не отфильтровывать, то при горячих растворах фосфор снова начинает растворяться. Это наглядно иллюстрируется следующими цифрами:

„Степень нейтрализации" соды, %	80	85	90	95	100
Выделено фосфора, %					
осаждением при 80° с немедленным отделением осадка	78,0	92,6	98,7	98,6	98,3
осаждением при 80° с выдерживанием раствора в течение 12 часов	67,3	73,8	80,7	80,3	94,7
при этой же температуре и с последующим фильтрованием	62,8	68,7	77,2	80,8	93,5

Наблюдающийся при высоких температурах обратный переход фосфора в раствор приводит к необходимости осуществлять процесс выделения фосфора при низких температурах.

Опыты показали, что для выделения примесей достаточно дву- и трехкратного теоретического количества осадителя. Осадитель в виде концентрированного раствора надлежит медленно вливать в очищаемый раствор при интенсивном перемешивании последнего. Получающийся осадок количественно невелик, но фильтруется плохо и пролезает через фильтр. Для устранения этого необходимо перевести закисное железо в окисное, например путем продувки растворов воздухом.

5. ВЫДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА ИЗ РАСТВОРОВ

А. Осаждение молибдата кальция

По литературным данным, выделение молибдена в виде молибдата кальция должно производиться из растворов, нейтрализованных серной кислотой. Наши опыты показали, однако, что достаточно полное выделение молибдена может быть достигнуто только из относительно богатых растворов, при непременном значительном избытке осадителя [1]. Такие же результаты были получены американскими исследователями.

Длительные искания установили, что имеется полная возможность успешного осаждения молибдена при условии введения в раствор некоторого количества аммиака. Раствор, очищенный от примесей, нейтрализовался серной кислотой по метилоранжу и кипятился в течение 10 минут для удаления углекислоты. После введения определенного количества аммиака добавлялся хлористый кальций и раствор кипятился при интенсивной агитации. Результаты подобных опытов показали, что таким путем при количестве хлористого кальция 1,2—1,3 от теоретически необходимого для образования молибдата кальция достигалось выделение из раствора свыше 96—97% от общего количества содержащегося в нем молибдена. Такие результаты получались при осаждении молибдена хлористым кальцием даже из бедных исходных растворов с содержанием 2—4 *г/л* [2].

Очевидный недостаток способа заключается в необходимости применения относительно дорогого реагента — аммиака. Первоначально мы полагали, что присутствие в растворе аммонийных солей является необ-

[1] Полноте выделения способствуют интенсивное перемешивание и кипячение растворов.

[2] Следует иметь в виду, что выделение молибдена в аналогичных условиях сернокислым кальцием и окисью кальция происходило менее полно, чем при добавке хлористого кальция.

ходимым условием для успешного протекания процесса. Это заключение подкреплялось тем, что выделение молибдена в виде молибдата кальция из водных растворов молибдата аммония не представляло никаких затруднений. Однако дальнейшая работа показала, что основным фактором, определяющим успешность процесса осаждения, является надлежащая концентрация водородных ионов раствора, а присутствие аммонийных солей отнюдь не является необходимым.

Выше мы видели, что нейтрализация соды выщелачивательного раствора путем добавки серной кислоты в двойном по фенолфталеину количестве еще не отвечает полной нейтрализации раствора по метилоранжу. Остановимся на этом несколько подробнее.

Положим, что титрованию подвергнут раствор трехокиси молибдена в избыточном количестве раствора соды определенной концентрации. Протитровав свободную соду раствора по фенолфталеину [1], получим возможность определить расход реагента на растворение молибдена. Этот расход оказывается примерно равным 2 *молям* соды на *моль* молибдена. Таким образом, реакцию растворения трехокиси молибдена в избытке соды можно представить в следующем виде:

$$MoO_3 + 2Na_2CO_3 + H_2O = Na_2MoO_4 + 2NaHCO_3.$$

В выщелачивательных растворах присутствуют сода [2], бикарбонат и молибдат натрия. Конец титрования по фенолфталеину отвечает замещению свободной соды бикарбонатом. Введение двойного против требующегося по фенолфталеину количества кислоты выводит из раствора всю свободную соду и бикарбонат в количестве, ей эквивалентном. При нейтрализации по метилоранжу вся сода и весь бикарбонат переходят в сульфат и, кроме того, нейтрализуется молибдат натрия.

Расход кислоты на нейтрализацию соды и бикарбоната, считая по натрию, один и тот же. Отсюда возможность определить расход кислоты, необходимой для нейтрализации молибдата (по метилоранжу).

Если количество кислоты, требующееся для нейтрализации растворов — исходного содового и полученного после растворения трехокиси,— оказалось бы одинаковым, то, значит, $Na_2MoO_4 \rightarrow H_2MoO_4$. Если же количество кислоты окажется иным, значит, моменту нейтрализации отвечают другие соединения молибдена.

Эксперименты, поставленные на синтетических растворах, показали следующую картину:

Количество растворенного молибдена, *г/л*	4,8	9,6	9,6	23,4	46,4	156,0
Уменьшение количества кислоты, требующегося для нейтрализации раствора (по метилоранжу) $\frac{г\text{-}мол\ H_2SO_4}{г\text{-}атом\ Mo}$	0,36	0,36	0,36	0,29	0,28	0,31
Расход кислоты на нейтрализацию молибдата (по метилоранжу) $\frac{г\text{-}мол\ H_2SO_4}{г\text{-}атом\ Mo}$	0,64	0,64	0,64	0,71	0,72	0,69
Среднее значение . . .	0,67					

[1] Опыт показывает, что молибдат натрия с фенолфталеином не дает окраски.

[2] Следует заметить, что при недостаточном количестве соды бикарбонат также принимает участие в реакции растворения, которая идет до образования свободной углекислоты.

Таким образом, опыт показывает, что титрование молибдата натрия (по метилоранжу) идет не до молибденовой кислоты, а до каких-то промежуточных соединений, близких к $Na_2Mo_3O_{10}$, ибо молярные отношения Na_2MoO_4 к H_2SO_4 порядка $1:\frac{2}{3}$, т. е. соответствуют уравнению

$$3Na_2MoO_4 + 2H_2SO_4 = 2Na_2SO_4 + Na_2Mo_3O_{10} + H_2O.$$

При осаждении хлористым кальцием должен образоваться осадок $CaMoO_4$. Естественно поэтому предположить, что и в растворе, поступающем на осаждение, молибден желательно иметь в форме простого молибдата Na_2MoO_4. А следовательно, затруднения в выделении молибдена из растворов, нейтрализованных по метилоранжу, совершенно понятны. На самом деле оптимальная «степень нейтрализации» должна отвечать нормальному молибдату натрия и, соответственно, лежать в области между нейтрализацией соды (двойное по фенолфталеину количество кислоты) и нейтрализацией раствора (по метилоранжу).

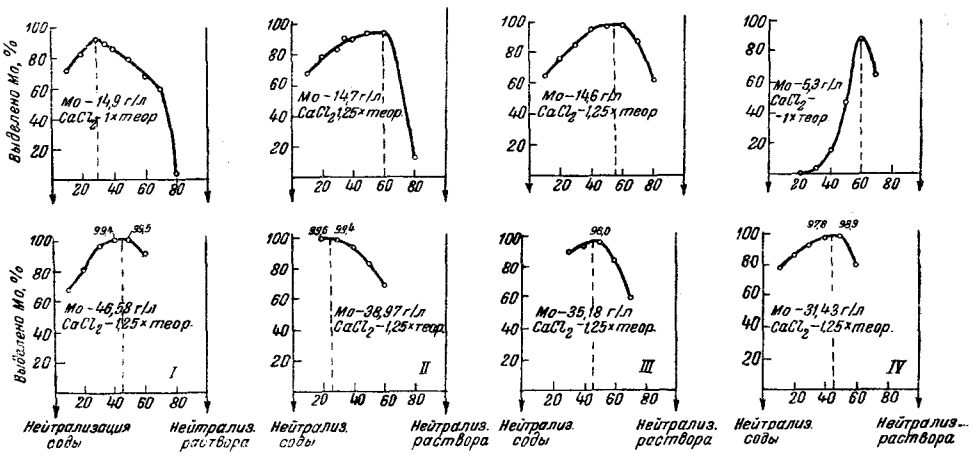


Рис. 16. Влияние щелочности раствора на выделение молибдена хлористым кальцием

Для исследования вопроса о влиянии щелочности раствора на процесс выделения молибдена были поставлены систематические опыты в следующих условиях. В выщелачивательный раствор, в котором сода нейтрализована из расчета по фенолфталеину (двойное количество кислоты), вводилась серная кислота в количествах, составляющих вариантную часть от количества, дополнительно потребного для полной нейтрализации раствора по метилоранжу. Раствор кипятился в течение 10 минут для удаления углекислоты, затем добавлялось заданное количество хлористого кальция (в виде раствора) и раствор кипятился еще в течение одного часа.

Результаты опытов, представленные на рис. 16, свидетельствуют о наличии резкого оптимума щелочности, при которой выделение молибдена идет наиболее успешно.

Кривые диаграммы (рис. 16), определяющие оптимальную «степень нейтрализации», также позволяют вычислить расход кислоты на нейтрализацию нормального молибдата (табл. 12).

Этот же расход может быть подсчитан и другими путями. Пример одного из вариантов расчета приведен в табл. 13. В обоих случаях расход *г-молей* H_2SO_4 на *г-моль* молибдена выразился величиной того же порядка: 0,60 и 0,59.

Таблица 12

Расход кислоты на нейтрализацию молибдата натрия

Обозначение серии опытов	I	II	III	IV
Содержание молибдена в исходном растворе, *г/л*	46,58	38,97	35,18	31,43
Требуется H_2SO_4 для нейтрализации раствора (по метилоранжу), *г/л*	66,8	36,5	43,7	39,9
Требуется H_2SO_4 для нейтрализации соды (двойное количество по фенолфталеину), *г/л*	12,0	4,6	5,2	5,7
Разность, *г/л*	54,8	31,9	38,5	34,2
Оптимальная „степень нейтрализации", %	45	25	45	45
Расход кислоты на нейтрализацию Na_2MoO_4 $\frac{\text{г-мол } H_2SO_4}{\text{г-атом Mo}}$	0,63	0,60	0,59	0,59
Среднее значение				0,60

Таблица 13

Расход кислоты на нейтрализацию молибдата натрия

Обозначение серии опытов	I	II	III
Содержание Na_2CO_3 в исходном растворе, поступившем на выщелачивание, *г/л*	95,00	95,00	95,00
Содержание молибдена в выщелачивательном растворе, *г/л*	19,90	39,75	57,65
Распределение Na_2CO_3 при выщелачивании, *г/л*			
а) на образование Na_2MoO_4	21,70	43,90	63,65
б) остаток свободной соды (двойные количества по фенолфталеину)	53,95	24,90	12,85
в) перешло в бикарбонат	19,35	26,20	18,50
Расход H_2SO_4 на нейтрализацию выщелачивательного раствора по метилоранжу, *г/л*	79,50	71,30	63,10
а) на нейтрализацию свободной соды	49,85	23,00	11,90
б) на нейтрализацию бикарбоната	17,90	24,20	17,10
в) на нейтрализацию Na_2MoO_4	11,75	24,10	34,10
Расход кислоты на нейтрализацию Na_2MoO_4 $\frac{\text{г-мол}}{\text{г-атом}}\frac{H_2SO_4}{Mo}$	0,59	0,60	0,58
Среднее значение		0,59	

Полученные значения расхода кислоты на нейтрализацию Na_2MoO_4 при работе на выщелачивательных растворах несколько ниже, чем при синтетических растворах. Возможно, что при растворах более сложного состава нейтрализация сопровождается образованием двух или нескольких полимолибденовых солей, находящихся в каждый данный момент нейтрализации в равновесии друг с другом, которое определяется значением pH раствора, его солевым составом и в особенности содержанием молибдена. А так как при титровании мы имеем последовательное изменение pH, то переходная окраска индикатора будет также соответствовать некоторому количественному соотношению между полисолями, в отдельных предельных случаях совпадая с одной из них. К сожалению, отсутствие данных об устойчивости полимолибденовых солей в условиях нашего процесса лишает возможности произвести математический анализ этого сложного случая химического равновесия.

Это обстоятельство не препятствует практическому, однако, использованию установленной закономерности. На рис. 17 приведены результаты опытов установления оптимальной степени нейтрализации различ-

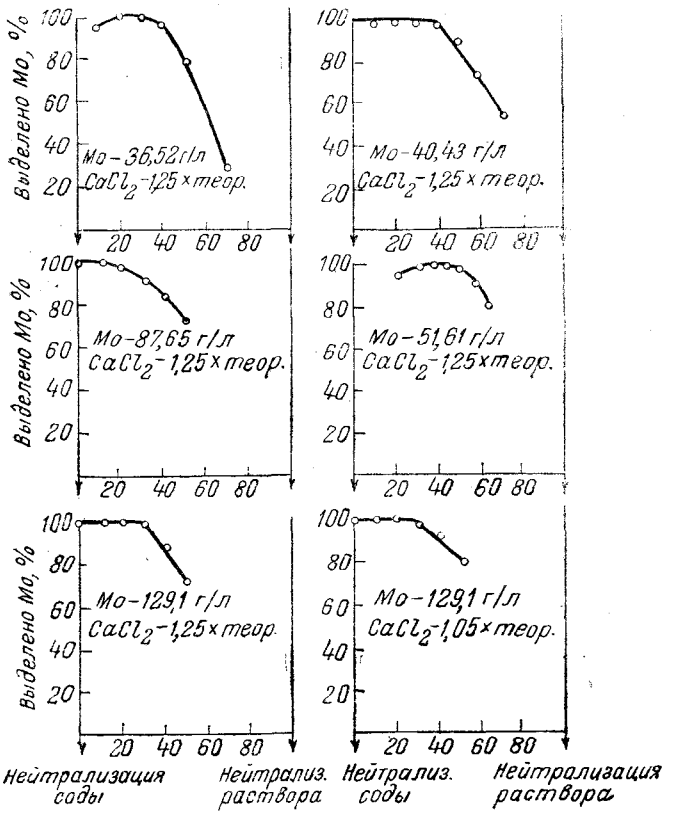


Рис. 17. Влияние щелочности раствора на выделение молибдена хлористым кальцием

ных растворов, полученных при выщелачивании балхашских и чикойских концентратов. В табл. 14 приведен расчет оптимальной «степени нейтрализации» для тех же растворов. Удовлетворительное совпадение опытных и расчетных результатов с несомненностью свидетельствует о возможности определения необходимой «степени нейтрализации» расчетным путем. В этом окончательно убеждает опыт работы гидроцеха Балхашского завода, который будет освещен ниже. Вместе с тем следует иметь в виду, что и экспериментальное определение оптимальной степени нейтрализации для каждого данного конкретного случая не представляет затруднений [1].

[1] Для экспериментального установления оптимальной «степени нейтрализации» ставилось несколько опытов осаждения молибдена из проб раствора, доведенных добавкой кислоты до различной заданной щелочности. В фильтратах производилось либо количественное определение молибдена обычным путем, либо качественная оценка его содержания. В последнем случае к пробам фильтрата, одинаково подкисленным серной кислотой, добавлялся гранулированный цинк; молибден восстанавливался, и через 20—30 минут можно было дать оценку результатам осаждения по интенсивности появляющегося синего окрашивания.

Несомненно, что освоение методики достаточно точного определения значений pH данных растворов значительно ускорило бы экспериментальное определение необходимой степени нейтрализации.

Таблица 14

Расчеты оптимальной степени нейтрализации

	Растворы от выщелачивания обожженных концентратов				
	балхашских			чикойских	
Содержание молибдена в растворе, *г/л* . . .	36,52	40,43	87,65	51,61	129,09
Требуется H_2SO_4 для нейтрализации раствора, *г/л*	36,12	34,44	56,71	61,57	97,65
Требуется H_2SO_4 для нейтрализации, *г/л*, считая:					
а) $\frac{0{,}67\ г\text{-}мол\ H_2SO_4}{г\text{-}атом\ Mo}$	25,23	27,69	60,04	35,35	88,43
б) $\frac{0{,}60\ г\text{-}мол\ H_2SO_4}{г\text{-}атом\ Mo}$	22,67	24,86	53,90	31,74	79,33
Необходимая степень нейтрализации, %					
в варианте а	30	20	—	43	10
„ „ б	37	28	5	49	19

Достигнутое в результате настоящей работы понимание сущности процесса позволяет сознательно осуществлять его и регулировать в направлении получения наивысших показателей. Это прекрасно подтверждается нижеследующими результатами укрупненных опытов осаждения

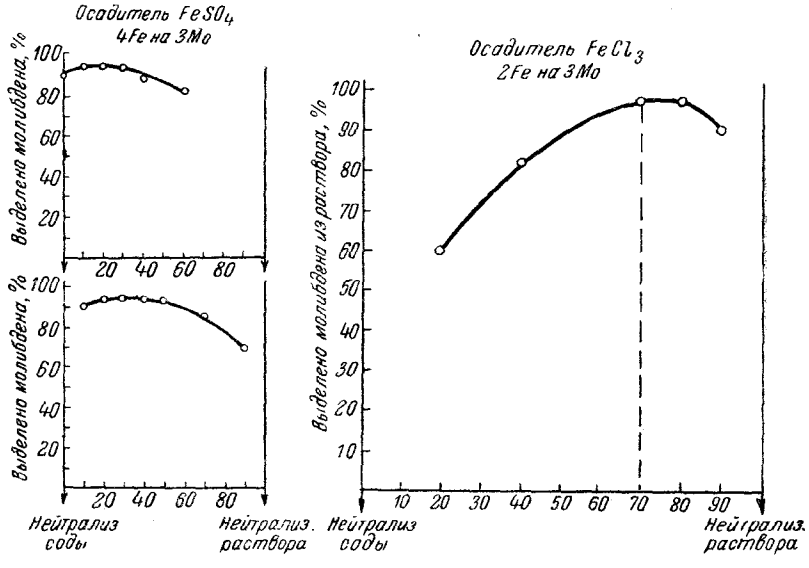


Рис. 18. Влияние щелочности раствора на выделение молибдена

молибдена из богатых растворов от обработки балхашских и чикойских концентратов, при которых извлечение молибдена в осадок составляло: 99,3; 99,3; 98,5; 99,8; 99,7; 99,7; 99,8% и т. д. Даже при бедных растворах обычно достигалось выделение 97% молибдена.

Наличие оптимума щелочности при выделении молибдена из растворов имеет место не только при получении молибдата кальция. На рис. 18 представлены результаты опытов выделения молибдена сульфатом закиси железа и хлорным железом из растворов различной щелочности. И в данном случае влияние щелочности на полноту выделения молиб-

дена сказывалось совершенно таким же образом. Это обстоятельство позволяет полагать, что установленная закономерность имеет гораздо более широкое значение, выходящее за рамки технологии молибдена.

Опыты осаждения молибдена из бедных растворов (рис. 19) показали, что полнота выделения обеспечивается при 20—30-процентном избыточном количестве осадителя — хлористого кальция.

Исходя из вышесказанного, были выработаны следующие условия осаждения. Раствор доводится до надлежащего значения pH и кипятится для удаления углекислоты. Затем в кипящий, интенсивно агитируемый раствор постепенно вводится хлористый кальций в количестве 1,2—1,3 от теоретически необходимого на молибден. После этого раствор подвергается кипячению при агитации еще в течение одного часа, что способствует уплотнению осадка и повышению его качества.

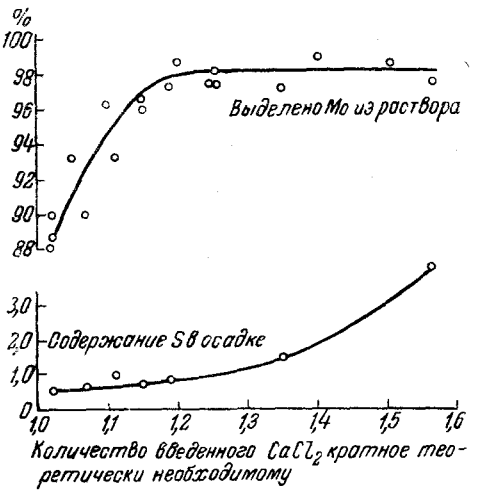


Рис. 19. Выделение молибдата кальция из бедных очищенных растворов

В процессе дальнейших исследований, когда была выявлена возможность получения в ряде случаев более концентрированных по молибдену растворов, методика осаждения была несколько изменена.

Опыты выделения молибдена из богатых растворов показали, что необходимое и достаточное для процесса количество хлористого кальция может быть резко снижено. Так, при выделении молибдена из раствора, содержащего 129,1 *г/л* Mo, вариантными количествами осадителя были получены следующие результаты:

Количество хлористого кальция, кратное теоретически необходимому	1,00	1,05	1,10	1,15	1,20
Осаждено молибдена — % к общему содержанию его в исходном растворе	96,54	99,23	99,91	99,83	99,92

Таким образом, с несомненностью было установлено, что при работе с богатыми растворами операция осаждения молибдата может быть вполне успешно осуществлена при количестве осадителя, лишь немногим превосходящем теоретически необходимое.

Это обстоятельство имеет громадное значение, и притом не только по соображениям экономии хлористого кальция. Многочисленные эксперименты (рис. 19) показали, что содержание серы в осадке молибдата кальция зависит от количества реагента, применяемого при осаждении: уменьшение расхода хлористого кальция позволяет получить осадки, менее загрязненные серой. Это обстоятельство еще более наглядно иллюстрируется нижеследующими результатами фракционного осаждения молибдена.

Выделено молибдена из раствора, %	Содержание в осадке %		Выход осадка, %
	Mo	S	
93,8	47,52	0,78	90
Дополнительно 6,2	28,16	8,84	10

Если на основе этих данных произвести соответствующий расчет, то окажется, что средний состав всего осадка следующий: Mo 45,6%, S 1,59%.

Учитывая вышеизложенное, мы стали сопровождать добавку осадителя систематическим контролем содержания молибдена в растворе, что дало возможность обходиться действительно минимально необходимым количеством реагента. Реальные результаты этого сразу же сказались.

Приводим данные, характеризующие один из укрупненных опытов осаждения молибдена, сопровождавшийся контролем содержания его в растворе:

Содержание молибдена в растворе, *г/л*	Осаждено молибдена, %	Содержание в осажденной фракции молибдата, %	
		Mo	S
161,37	—	—	—
18,80	89,35	46,10	0,39
5,77	96,42	45,55	0,47
0,36	99,78	43,58	0,79
0,125	99,93	1,65	21,32

Средний состав осадков, получаемых при различной степени осаждения молибдена, в условиях данного опыта оказался следующим:

Выделено молибдена, %	89,35	96,42	99,78	99,93
Среднее содержание в осадке, %				
Mo	46,10	46,06	45,97	44,20
S	0,39	0,40	0,41	1,25

Заметим попутно, что фосфор ведет себя при осаждении несколько иначе, чем сера. Как видно из приводимых ниже данных, попытка сконцентрировать фосфор в какой-либо одной из фракций, получив остальную массу осадка с пониженным содержанием этой вредной примеси, не удалась, так как выделение фосфора в осадок происходило примерно одновременно с осаждением молибдена.

Количество $CaCl_2$, кратное теоретически необходимому на молибден	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25
Осаждено—% к содержанию в исходном растворе (Mo 25 *г/л*, P 0,75 *г/л*):					
молибдена	15,1	35,4	59,9	81,4	99,3
фосфора	34,6	43,0	74,1	99,8	97,3

Таким образом, метод фракционного осаждения не дает возможности освобождаться от фосфора. Впрочем, как увидим далее, в этом и не встретилось необходимости.

Из вышеизложенного с несомненностью следует, что аналитический контроль процесса осаждения дает возможность ограничиваться введением минимально необходимого количества осадителя и соответственно получить качественные осадки.

Вместе с тем очевидно, что осуществлять подобное осаждение следует из растворов, достаточно точно доведенных до оптимальной щелочности. Эта несложная операция является необходимой и действенной предпосылкой для нормального протекания процесса осаждения, так как при отклонении значения pH в сторону щелочных растворов будет осаждаться карбонат, а при избытке введенной серной кислоты — сульфат кальция. И только при растворах оптимальной щелочности оказывается возможной работа с количеством осадителя, близким к теоретическому, и получением подлинно качественных осадков.

Б. Обессеривание молибдата

При очистке от вредных примесей и осаждении молибдата кальция доведение растворов до надлежащего pH осуществлялось путем добавки серной кислоты. Естественно, что анализ осадков молибдата кальция неизменно показывал наличие примеси сульфата, причем содержание серы (рис. 19) при количестве осадителя 1,2—1,3-кратном теоретическому доходило до 1—1,5%. Правда, было доказано, что при уменьшении количества осадителя (путем надлежащего контроля над процессом) состав молибдата резко улучшается, но и в этом случае содержание серы все же могло оказаться превышающим норму и, соответственно, требующим специальных операций для ее удаления.

Высказывалось мнение о том, что можно получать бессернистый осадок, осуществляя нейтрализацию раствора соляной кислотой. Однако при режиме обжига, установленном для молибденовых концентратов, неизбежно образование сульфатов, вследствие чего анализ выщелачивательных растворов, полученных при работе в лаборатории и на укрупненной установке, неизменно показывал наличие некоторого количества ионов SO_4''. Соответственно осадки молибдата кальция, полученные при солянокислом варианте процесса, тоже могут оказаться загрязненными серой.

По данным иностранной литературы [1], содержание серы в осадке молибдата кальция можно как угодно снизить кипячением этого осадка с нейтральным раствором молибдата натрия. Однако наши попытки применения данного метода для высокосернистых молибдатов с использованием выщелачивательных (подкисленных до оптимального pH) растворов успеха не имели. Удалить серу полностью возможным не представлялось, но удавалось снизить содержание ее до 0,3—0,5%.

Многочисленные опыты показали, что значительная часть серы удаляется при обработке молибдата кальция растворами соды. Однако при количествах соды, близких к теоретически необходимому для обессеривания, удаление серы не превышало обычно 80—85% (рис. 20). Повышение же расхода соды, хотя и позволяет получать лучшие результаты по обессериванию, но сопровождается переводом в раствор части молибдена. Чтобы избежать потерь, такой раствор пришлось бы завернуть в цикл выщелачивания.

---

[1] Ernst Pokorny. Molybdän, 1927.

Для удаления серы химическим путем представляется принципиально наиболее простым связать ее в виде соединения, растворимого в каком-либо реагенте, слабо действующем на молибдат кальция. Если, например, восстановить сульфат кальция до сульфида, то экстрагирование можно было бы произвести водой. Эта идея привела к следующему оригинальному методу. Осадок молибдата кальция тщательно замешивался с нефтью или мазутом до тестообразного состояния и прокаливался в закрытых тиглях. Полученная коричневая масса истиралась и выщелачивалась кипящей водой при интенсивном перемешивании. Таким путем содержание серы в молибдате кальция понижалось до 0,02—0,04% и даже до следов. Последующий непродолжительный окислительный обжиг осадка удалял углистый остаток и в результате получался белый порошок обессеренного молибдата кальция с почти теоретическим содержанием молибдена.

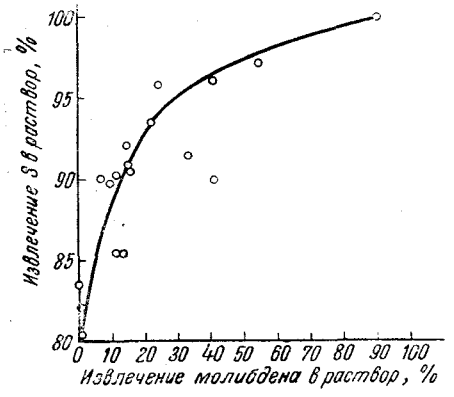


Рис. 20. Обессеривание молибдата кальция путем выщелачивания растворами соды

Дальнейшие исследования показали, что сера может быть удалена и другим путем. Если осадок, прокаленный с нефтью, подвергнуть воздействию пара, то благодаря выделению сероводорода содержание серы может быть снижено до 0,04—0,09%. Однако результаты не всегда оказываются устойчивыми, и для безотказного получения качественных осадков необходимо было определенное мастерство.

Та же идея перевода серы в легко растворимое соединение может быть успешно реализована в виде другого варианта. Если осадок молибдата кальция смочить раствором соды и прокалить, то сера оказывается в форме сульфата натрия, который легко может быть экстрагирован водой. При температуре обжига, превышающей 550°, переход не превосходит десятых долей процента (рис. 21). Необходимая продолжительность обжига также невелика и в укрупненно-лабораторных условиях не превышала одного часа.

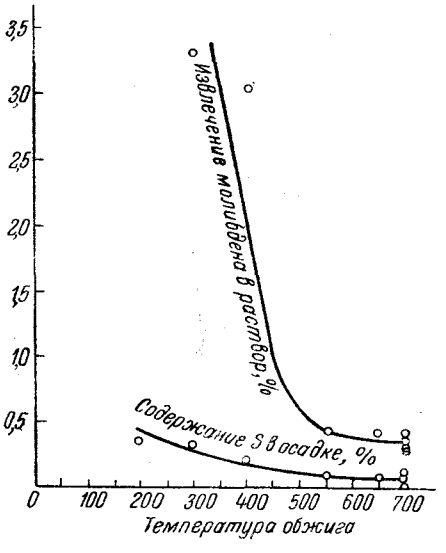


Рис. 21. Обессеривание молибдата кальция путем обжига с содой и последующего выщелачивания (количество соды—теоретическое на серу)

Из осторожности было рекомендовано вводить при обессеривании несколько повышенные против теоретически необходимого количества соды. Если избыточное количество соды не превышало 10—25%, то это обеспечивало эффективное удаление серы при незначительном растворении молибдена. Наглядным подтверждением могут служить нижеследующие результаты опытов обессеривания, осуществленных при вариантных количествах введенной соды:

Количество соды, кратное теоретически необходимому на серу	1	1,1	1,25	1,50
Содержание S в осадке, %	0,02	0,01	0,01	0,01
Извлечение Mo в раствор — % к общему его содержанию	0,24	0,41	0,35	7,28

В заключение приведем результаты ряда укрупненных опытов обессеривания осадков молибдата кальция, выделенных различными количествами реагента и соответственно, содержащих различные количества серы. Эти осадки были смочены растворами соды (1,1 от теоретически необходимого на серу), в течение часа прокалены при 650° и дважды выщелочены водой при комнатной температуре и Т : Ж = 1 : 5.

Содержание серы в исходном молибдате кальция, %	2,82	2,72	1,89	1,78	1,77	1,10	0,39
Содержание в осадке после обессеривания, %							
S	0,02	0,01	0,03	0,02	0,02	0,01	следы
Mo	41,6	42,05	43,01	43,51	44,25	45,60	47,99
Извлечение молибдена в раствор — % к общему его содержанию	0,55	0,79	0,81	0,73	0,92	—	—

Общая картина настолько очевидна, что в пояснениях не нуждается. Вместе с тем в дальнейшем нами будет описано предложение Б. Н. Ранского, еще более упрощающее процесс обессеривания.

В. Качество конечного продукта

В табл. 15 приведены анализы осадков молибдата кальция, полученных в Ленинградском горном институте из некондиционных концентратов различных месторождений. Для сравнения дан анализ типичного американского торгового продукта, выполненный в Нью-Йорке Леду и К° [1]. Заметим, что уже в период проведения настоящих работ легирование сталей молибдатом кальция широко применялось в США, Канаде и других странах.

Таблица 15

Состав молибдатов кальция

Содержание, %	Наименование концентрата			
	балхашский	тырныаузский	кольский	американский
MoO_3	70,88	69,48	71,70	60,75
(Mo)	(47,25)	(46,32)	(47,80)	(40,50)
CaO	28,18	30,38	27,18	23,30
$CaO + MoO_3$	99,06	99,86	98,88	84,05
Al_2O_3	0,04	—	0,32	0,79
Fe_2O_3	0,04	0,04	0,23	3,72
SiO_2	0,01	0,06	0,13	9,70
P	0,009	0,004	0,013	0,014
As	Следы	0,03	Не обн.	—
S	Не обн.	—	0,03	0,22
H_2O	—	—	0,18	—

[1] Blast Furnace and Steel Plant, 1930, N 5, 784.

В США молибдат кальция приготовляется из кондиционных высокопроцентных концентратов путем обжига до удаления серы, смешения с известью и последующего прокаливания. При этом вся пустая порода, содержавшаяся в концентрате, попадает в конечный продукт. Между тем при нашей работе происходило полное отделение всей породы, в результате чего из бедного и совершенно некондиционного сырья получался продукт гораздо более высокого качества, чем американский, приготовленный из богатых кондиционных концентратов. Это обстоятельство весьма убедительно иллюстрируется данными состава наших и американских молибдатов (табл. 15).

За последние годы американцы стали вводить в качестве легирующей добавки механическую смесь обожженного концентрата и окиси кальция, но очевидно, что существо сделанных выше выводов от этого не меняется.

6. ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Рассмотренный выше метод представлял комбинацию механического обогащения пиро- и гидрометаллургических процессов. Однако огромный прогресс в развитии электрохимии за последние десятилетия и глубокое внедрение ее в металлургию цветных металлов заставляли и в нашем случае остановиться на возможности и целесообразности комбинирования вышеупомянутых процессов с приемами электрохимии.

Работы, проведенные в нашем институте доцентом П. П. Порфировым, показали принципиальную возможность применения электролиза как метода концентрации полезной составляющей путем осаждения ее в виде гидроокиси. Сущность процесса сводится к катодному восстановлению Mo^{VI} до Mo^{III} в слабо кислом растворе и выделению катодного осадка $Mo(OH)_3$.

Основным препятствием промышленному использованию процесса катодного выделения молибдена является необходимость вести работу при низкой плотности тока. Это обстоятельство делает установку для электролиза молибдена громоздкой, а самый метод электрохимического выделения неконкурентоспособным с весьма простым методом химического осаждения молибдата кальция. При этом следует иметь в виду, что включение электролиза в технологическую схему извлечения молибдена не освобождает от необходимости осуществлять процесс очистки растворов, а катодный осадок получается более загрязненным, чем при химическом осаждении.

Другим вариантом является комбинация электролитического восстановления молибдена в кислом растворе с последующим химическим осаждением щелочами гидроокиси молибдена. В этом случае возможно применение повышенных плотностей тока, но осадок оказывается сильно загрязненным солями натрия.

Для рафинирования подобного продукта необходима третья операция — отгонка трехокиси с электростатическим ее улавливанием. При отсутствии процессов очистки молибдена от сопутствующих ему примесей в предыдущих стадиях процесса эта операция является наиболее ответственной. Опыты показали, что для достаточно интенсивной отгонки трехокиси необходима температура порядка 1000—1100°. Отгоняющийся продукт частично конденсируется в холодных частях прибора, частично же должен быть уловлен с помощью электростатического пылеуловителя.

Ориентировочные опыты показали, что отгонка трехокиси молибдена и ее электростатическое улавливание протекают вполне удовлетворительно. При этом решающее значение имеют условия выделения молибдена из раствора. Так, осадок, выделенный едким натром, содержал от 3 до 11% солей натрия и при последующей возгонке давал легкоплавкий, плохо и даже совсем не возгоняющийся продукт. Лучший продукт — легковозгоняющийся и трудноплавкий — получался при осаждении аммиаком. Несомненно, что и в этом случае осадок содержит некоторое количество солей натрия, присутствие которых может привести к невозможности полной отгонки молибдена. По этому вопросу допустимого содержания солей натрия в осадке гидроокиси молибдена, а также изучению метода промывки осадков необходимо уделить надлежащее внимание.

Для характеристики результатов опытов приведем анализы исходного раствора и продуктов отгонки:

Наименование составляющих	Mo	SiO_2	Al_2O_3	Fe	S	Cu	P_2O_5
Состав исходного раствора, г/л . .	20,0	0,01	0,30	0,005	5,0	0,15	0,1
Состав отогнанной трехокиси, %							
I	65,33	Следы	Не обн.	Следы	Не обн.	0,005	0,003
II	—	Следы	Не обн.	Следы	Не обн.	—	0,005

Таким образом, возможность получения чистой трехокиси молибдена из бедных и совершенно некондиционных материалов можно также считать принципиально доказанной. Однако этот метод еще не доведен до состояния, позволяющего уверенно рекомендовать его для использования в промышленности.

7. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА

Схема разработанного Горным институтом метода передела бедных некондиционных молибденовых и медно-молибденовых концентратов является по существу типичной для любого гидрометаллургического завода. Но осуществление каждого из процессов этой схемы — обжига, выщелачивания, очистки растворов, осаждения молибдата и его рафинирования — своеобразно и требует четкого соблюдения условий, установленных в результате настоящей работы.

Обжиг концентратов

1. Обжиг концентратов должен производиться в окислительной атмосфере при интенсивном перегребании материала.

2. Оптимальная температура обжига $575 \pm 50°$.

3. При обжиге бедных концентратов с высоким содержанием углерода происходит значительное обогащение материала полезными составляющими. Удаление углерода при обжиге молибденовых концентратов не представляет особых затруднений, но при значительных содержаниях влечет затягивание процесса.

4. В обожженном материале остается 88—95% от общего количества молибдена, содержавшегося в исходном концентрате. Остальные 5—12% молибдена, благодаря образованию местных перегревов на поверхности горящих частиц угля и сульфидов, улетучиваются в виде трех-

окиси. Улетучивающийся молибден может быть успешно уловлен в электростатическом или ином пылеуловителе.

Выщелачивание обожженных концентратов

1. В качестве реагента целесообразно применять раствор соды, осуществляя выщелачивание при перемешивании и температуре порядка 80°.

2. При надлежащих условиях обработки растворение молибдена протекает легко и быстро.

3. Колебания в содержании молибдена в испытанных нами концентратах относительно слабо влияли на процент извлечения его в выщелачивательный раствор. Наличие резко колеблющихся количеств меди также не оказывало сколько-нибудь существенного влияния на извлечение молибдена.

4. Извлечение молибдена в выщелачивательные растворы, в процентах к содержанию его в обожженном материале, составляло для балхашских концентратов порядка 97% (и выше), а для типичных кольских (содержащих ~ 2,5% Mo) — порядка 90%. Для отдельных испытанных проб концентратов других месторождений извлечение в растворы также составляло 90—99%. Наиболее низкое извлечение получается при переделе материала с тонкой вкрапленностью молибденита, закрытого в пустой породе, например промпродуктов, неразассигновывающихся при обогащении. Извлечение молибдена для данного материала чрезвычайно устойчиво, с весьма небольшими отклонениями от среднего значения.

5. При указанной выше температуре выщелачивания медь переходит в раствор в весьма ограниченном количестве, не превышающем 1—2% от молибдена.

6. Концентрация соды в выщелачивательных растворах практически не оказывает влияния на процесс растворения молибдена. В промышленных условиях концентрация растворов соды может быть принята, в сущности, любая, исходя из выбранного отношения Т : Ж и соображений практического характера.

7. Суммарное количество соды в выщелачивательных растворах, необходимое для успешного извлечения молибдена из концентратов кольских и Тырны-Ауза, было 4—5-кратным (весовым) по отношению к молибдену. Для тырны-аузских, неразассигновывающихся при обогащении промпродуктов расход соды возрастал до десятикратного. Наоборот, для балхашских концентратов это количество весьма значительно понижается.

В условиях наших опытов полуторакратного количества соды было достаточно для обеспечения высокого извлечения молибдена. Возможно, что при заводской работе эти показатели несколько изменятся. Но сам факт необходимости для процесса лишь относительно небольших (по отношению к молибдену) количеств соды установлен совершенно четко.

8. При опытах систематического выщелачивания бедных обожженных концентратов по прерывистому противотоку содержание молибдена в растворах доходило до 15—20 *г/л*, а при исходных концентратах благоприятного состава с повышенным содержанием молибдена — даже до 40—100 *г/л* и выше.

9. При переделе медно-молибденовых концентратов медь практически полностью остается в хвостах, которые могут быть направлены на отражательную плавку. Таким образом, организация молибденового производства на базе медных руд не влечет за собой практически никаких дополнительных потерь меди.

Очистка растворов

1. Основные вредные примеси, подлежащие выделению из выщелачивательных растворов — медь, фосфор и мышьяк.

2. Выщелачивательный раствор добавкой серной кислоты доводится до заданной щелочности. Необходимая «степень нейтрализации» может быть определена по расчету.

3. Выделение меди достигается путем кипячения раствора. Осаждению меди чрезвычайно благоприятствует введение в раствор небольшого количества сульфата закиси железа.

4. Выделение фосфора и мышьяка производится сульфатом закиси железа из холодных растворов. Необходимое количество реагента — порядка дву-трехкратного теоретического на фосфор — в виде концентрированного раствора медленно вливается в очищаемый раствор при интенсивном перемешивании последнего. Выпадение фосфата железа происходит немедленно после добавки реагента. Но для получения хорошо фильтрующегося осадка необходимо перевести закисное железо в окисное (продувка растворов воздухом).

5. Описанными выше способами удается практически полностью удалить медь, а фосфор и мышьяк в количествах, превышающих 97—99% от содержания их в растворе.

6. Количество молибдена, теряемого при очистке растворов (в осадках), совершенно незначительно и колеблется от десятых долей до одного процента от общего содержания его в очищаемом растворе.

Выделение молибдена из растворов

1. Выделение молибдена из растворов целесообразно производить в виде молибдата кальция — продукта, непосредственно применяемого в металлургии для производства легированных сталей.

2. Для выделения молибдата кальция необходимо подкислить раствор до pH промежуточного между «нейтрализацией соды» и «нейтрализацией раствора», прокипятить для удаления углекислоты и в кипящий, интенсивно перемешиваемый раствор постепенно вводить хлористый кальций. Содержание молибдена в растворе все время контролируется анализами с тем, чтобы осуществить процесс осаждения молибдата минимально необходимым количеством реагента. После окончания осаждения раствор подвергается кипячению при перемешивании еще в течение одного часа для уплотнения осадка и повышения его качества.

3. Нужная «степень подкисления» в каждом отдельном случае может быть определена расчетом или экспериментально. Точное доведение раствора до оптимальной щелочности — необходимая предпосылка для успешного осуществления операции осаждения и получения качественного осадка.

4. Следует заметить, что процессы очистки растворов и осаждения молибдата могут быть сближены за счет осуществления одной единственной нейтрализации, за которой последуют три операции: выделение меди, очистка от фосфора и мышьяка и осаждение молибдата кальция.

5. Необходимое количество осадителя при более или менее богатых растворах и строгом соблюдении описанных выше условий осаждения приближается к теоретически необходимому.

6. При надлежащих условиях осаждения извлечение молибдена в осадок составляло порядка 97% и выше от содержания его в растворе.

Рафинирование осадка

1. Полученный осадок молибдата кальция, благодаря присутствию сульфата кальция, содержал серу в количествах, доходивших в отдельных случаях до 1—1,5%. Обработка осадка свежим, надлежаще нейтрализованным выщелачивательным раствором понижала содержание серы до 0,3—0,5%.

2. Дальнейшее обессеривание может быть достигнуто путем замешивания осадка молибдата с содой (1,1—1,25 от количества, теоретически необходимого на серу), прокаливания шихты при 600—650° и последующего экстрагирования водой образовавшегося сульфата натрия. Этим путем содержание серы легко и надежно снижается до 0,01—0,03% и даже до следов. Уместно отметить, что этот же метод был нами впоследствии успешно применен для обессеривания окиси кобальта.

3. Качество осадков, полученных нами при переделе концентратов различных месторождений, выше, чем у американских молибдатов, получаемых из кондиционных концентратов.

Извлечение молибдена

Предлагаемый метод переработки некондиционных молибденовых концентратов позволяет использовать материал самого разнообразного состава и характеризуется весьма высокими показателями. Так, по данным наших исследований, показатели передела балхашских и кольских концентратов представляются в следующем виде:

Концентраты	Балхашские	Кольские
Извлечение молибдена, %:		
при обжиге	88—95	88—95
выщелачивании	97—99	90
очистке растворов	99—99,7	99,7
осаждении	97—98,5	97,3

Молибден, улетучивающийся при обжиге, в основной массе безусловно может быть уловлен и возвращен в процесс. Извлечение же молибдена по прочим стадиям передела балхашских концентратов составляло свыше 93%. Даже для типичных кольских концентратов — материала исключительно бедного, содержащего значительное количество молибденита тонко вкрапленного в породе, — извлечение все же составляло свыше 87%. В заводских условиях могут быть, конечно, дополнительные потери, не проявлявшиеся при исследовательских работах. Но, тем не менее, возможность общего высокого извлечения молибдена не вызывает сомнений.

Технологическая схема

Технологическая схема извлечения молибдена из бедных молибденовых и медно-молибденовых концентратов изображена на рис. 22. В свете всего сказанного выше эта схема в пояснениях не нуждается.

II. ЗАВОДСКОЕ ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ПРОЦЕССА

На Балхашском заводе по способу Ленинградского горного института и проекту Механобра построен цех, предназначенный для переработки некондиционных молибденитовых концентратов и промпродуктов.

Трудами коллектива работников Балхашского завода и Группы металлургии Ленинградского горного института этот цех в октябре 1941 г. был успешно введен в эксплуатацию.

Ниже кратко остановимся на заводской схеме процесса и итогах пуска.

1. КОНТУРЫ ЦЕХА

В соответствии с изложенной выше технологией молибденовый цех состоит из трех отделений: обжига, гидрометаллургии и прокаливания. В свою очередь, гидрометаллургическое отделение состоит из четырех секций: выщелачивания, очистки растворов, осаждения и обессеривания. Отделения обжига и прокаливания трафаретны и особенного интереса не представляют. Наоборот, гидрометаллургическое отделение весьма интересно по своему аппаратурному оформлению, оригинально по сочетанию технологических процессов и в особенности по физико-химическим условиям их осуществления. Поэтому гидроотделению в дальнейшем изложении уделяется основное внимание.

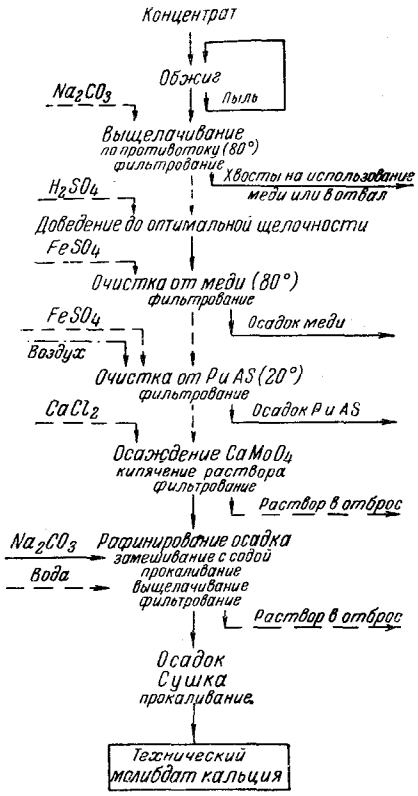


Рис. 22. Схема получения молибдена из некондиционных концентратов и промпродуктов

А. Обжиговое отделение

Краткий срок, установленный для строительства гидроцеха Балхашского завода, заставил ориентироваться на простейший обжиговый агрегат—батарею из стационарных муфелей. Каждый муфель этой батареи обогревается двумя воздушными нефтяными форсунками и является как бы отдельной печью с самостоятельным регулированием температуры. Необходимый для процесса обжига воздух подается в муфель через чугунный рекуператор, установленный в дымоходе под подом каждого муфеля. Пыль и газы поступают из муфеля в электростатический пылеуловитель и далее выбрасываются эксгаустером.

Под муфелей выложен чугунными плитами, на которые и помещается материал, подлежащий обжигу. Загрузка ручная через дверку муфеля. Перегребание материала также ручное — специальными гребками, рукоятки которых пропущены через отверстия в дверке печи и для облегчения работы опираются на специальный вращающийся валик, укрепленный на этой дверке. Выгрузка обожженного материала осуществляется скребками в железную тару.

Согласно проекту, подобная примитивная печь устанавливалась временно и подлежала замене.

Исходное сырье поступает в цех в вагонетках, взвешивается и подвергается опробованию. После лабораторного приготовления колориметрической пробы материал обжигался. Обожженный продукт также взвешивался, опробовался и с помощью тельфера либо элеватором и шнеком подавался в гидрометаллургическое отделение.

Б. Гидрометаллургическое отделение

Основная гидрометаллургическая аппаратура, применяемая в цехе, однотипна.

1. Цилиндрические чаны с мешалками диаметром 2,5 *м*, емкостью порядка 8,8 $м^3$. Нижняя часть чанов сделана в виде усеченного конуса, а мешалки несколько приближены к днищу чана. Подобная конструкция обеспечивает прекрасное перемешивание при полном отсутствии мертвого пространства. Корпус чана железный, футерованный снаружи теплоизолирующей массой. Крышка съемная, железная, покрытая сверху деревом. В крышке чана имеется люк размером 40 × 40 *см*. Дно чана расположено на высоте 1,25 *м* от уровня пола. Нагрев раствора осуществляется паром (до 3 *ат*), пропускаемым через змеевик, расположенный в нижней части чана. Конденсат возвращается в котельную.

2. Баки высотой 2,5 *м*, диаметром 4 *м*, с четырьмя аэролифтами. Корпус и крышка железные.

3. Фильтр-прессы с фильтрующей поверхностью 12 $м^2$ каждый.

4. Нутч-фильтры с фильтрующей поверхностью 2 $м^2$ каждый.

5. Насосы для перекачивания растворов и пульпы.

Вся аппаратура и коммуникация железная, не футерованная. Выщелачивательные и фильтровальные агрегаты снабжены кранами для отбора проб.

Однотипность аппаратуры весьма благоприятно сказывается на ее эксплуатации и позволяет легко осуществлять взаимозаменяемость отдельных агрегатов. Принципиальная схема цепи аппаратов всего гидрометаллургического отделения изображена на рис. 23.

Секция выщелачивания

Секция выщелачивания состоит из четырех чанов с мешалками, предназначенных для противоточного выщелачивания, а также чанов для приготовления содового раствора и хранения оборотных растворов, расположенных на нижнем горизонте. Вся эта аппаратура изображена на схеме цепи аппаратов гидроотделения (рис. 23). Следует заметить, что на этой схеме для простоты показана только основная коммуникационная сеть; кроме этой сети, имеется дополнительная коммуникация, обеспечивающая полную взаимозаменяемость чанов.

В корпус каждого чана выщелачивания вварено пять кранов, расположенных на различной высоте. Эти краны предназначены для декантации раствора после его отстаивания. Кроме того, у каждого чана имеется кран на уровне днища, предназначенный для выпуска всей пульпы.

На рис. 24 изображена последовательность операций в том виде, как она была разработана И. З. Марголиным и принята в проекте.

В первом чане выщелачивания производится обработка свежей порции обожженного концентрата вторым оборотным раствором. По окончании перемешивания пульпа отстаивается, а богатый раствор декантируется и направляется на обезмеживание. Далее в чан заливается первый оборотный раствор, пульпа взмучивается и целиком перекачивается во второй выщелачивательный чан. Затем в первый выщелачивательный чан загружается свежая порция обожженного концентрата, заливается второй оборотный раствор и цикл операций начинается сначала.

Во втором чане производится выщелачивание пульпы, перекачанной из первого.

По окончании выщелачивания пульпа отстаивается, а полученный второй оборотный раствор перекачивается в чан, предназначенный для его хранения. Далее во второй выщелачивательный чан заливается раствор соды, пульпа взмучивается и перекачивается в третий чан. Второй

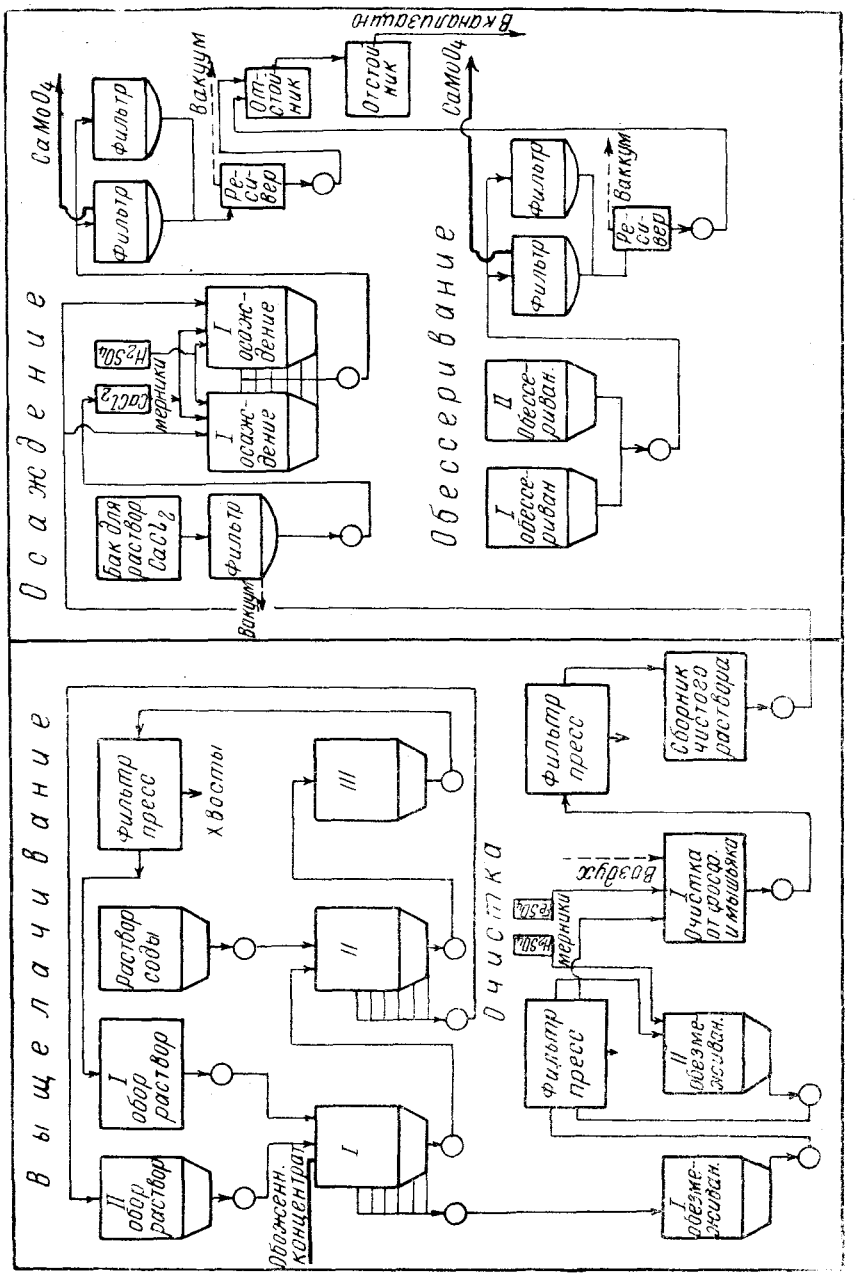


Рис. 23. Принципиальная схема цепи аппаратов гидрометаллургического отделения

чан наполняется пульпой, перекачанной из первого, после чего цикл операций начинается сначала.

В третьем чане производится выщелачивание пульпы, перекачанной из второго. После окончания выщелачивания пульпа пропускается через фильтр-пресс; раствор направляется в чан, предназначенный для хране-

ния первого оборотного раствора. Далее в третий чан перекачивается пульпа из второго выщелачивательного чана и цикл операций начинается сначала. Аналогично может быть использован и четвертый выщелачивательный чан.

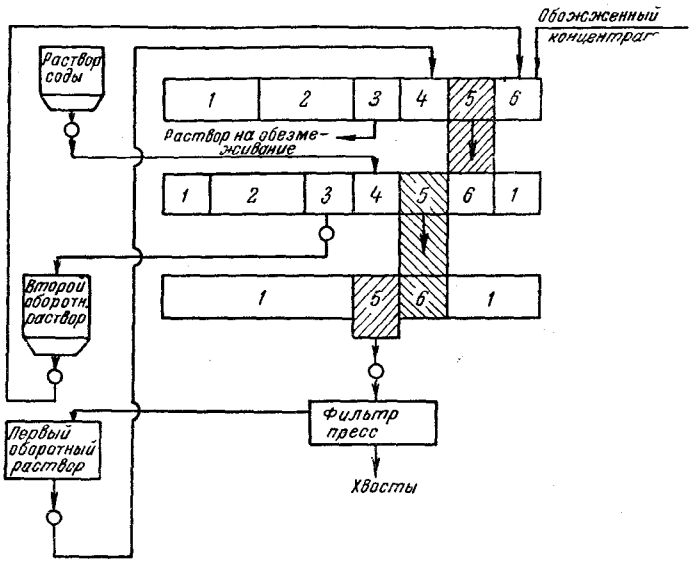


Рис. 24. Последовательность операций при выщелачивании (по И. З. Марголину).

Операции: *1*—агитация; *2*—отстаивание; *3*—декантация; *4*—взмучивание; *5*—перекачка пульпы; *6*—наполнение агитатора

Хвосты на фильтр-прессе промываются водой, продуваются воздухом и разгружаются через специальный бункер на вагонетку. Средняя проба хвостов анализируется на содержание молибдена и меди. В зависимости от содержания меди, хвосты с фильтр-пресса направляются либо в отражательную плавку, либо в отвал.

Секция очистки растворов

Секция очистки растворов состоит из двух чанов с мешалками, предназначенных для обезмеживания и двух баков с аэролифтами для обесфосфоривания. Кроме того, имеются сборный чан для хранения очищенных растворов, небольшой бак для раствора железного купороса и мерники для серной кислоты.

На принципиальной схеме цепи аппаратов (рис. 23) в секции очистки растворов показана только основная коммуникационная сеть. Как и в секции выщелачивания, существующая сеть гораздо сложнее, но зато не только обеспечивает взаимозаменяемость аппаратуры, но и позволяет, например, направлять растворы с фильтр-пресса в любой из чанов. Последнее имеет весьма большое значение, особенно при получении с фильтр-прессов мутных растворов.

Богатый молибденом выщелачивательный раствор поступает в один из чанов обезмеживания. Стремление вывести из цикла выщелачивания возможно большее количество раствора при ограниченности времени отстойки приводит к тому, что богатый раствор, поступающий на обезмеживание, содержит значительное количество мути. Поэтому этот раствор подвергается фильтрованию на фильтр-прессе, фильтрат же на-

правляется во второй чан обезмеживания, а осадок возвращается на выщелачивание. Из мерника добавляется необходимое количество серной кислоты, точно установленное лабораторией для каждого раствора, и раствор кипятится. Выделившийся медьсодержащий осадок отфильтровывается через тот же фильтр-пресс, а фильтрат согласно первоначальной схеме предполагалось направлять на обесфосфоривание.

После охлаждения раствора, поступившего на обесфосфоривание, в чан добавляется необходимое количество раствора сульфата закиси железа; фосфор и мышьяк выпадают в осадок. Аэрацией осадок закиси железа переводится в окисный. Для ускорения этого процесса целесообразно прибегать к диспергации воздуха. Осадок, содержащий фосфор и мышьяк, пропускается через фильтр-пресс; фильтрат направляется в сборник, предназначенный для хранения чистых растворов.

Серная кислота хранилась в четырех железных цистернах, в специальном кислотохранилище. Насос подавал кислоту из кислотохранилища в бачок, расположенный в верхней части гидрокорпуса. Отсюда кислота спускалась в монжюс и далее давлением воздуха подавалась в мерники. Трафаретность кислотной системы позволяет не прибегать к более подробному ее описанию.

Секции осаждения и обессеривания

Аппаратура для осаждения состоит из двух чанов, четырех нутч-фильтров, мерников для серной кислоты и хлористого кальция, баков для растворения и хранения хлористого кальция и нутча для его фильтрования.

Аппаратура для обессеривания состоит из двух чанов и четырех нутчей. В отличие от остальных, чаны обессеривания не футерованы и не имеют змеевиков.

Для улавливания мути, могущей быть при некачественном фильтровании, имеются два отстойника: один представляет собой металлический бак, расположенный в цехе, второй — углубленный в землю и отепленный бетонный резервуар.

Вакуум для нутчей создается вакуумным насосом через обычную вакуумную систему с гидравлическим затвором.

Раствор, направляемый на осаждение, поступает в один из чанов осаждения. Если щелочность не отвечает оптимальной для осаждения, то раствор доводится до надлежащего значения pH путем добавки строго определенного (устанавливаемого лабораторией для каждого данного раствора) количества серной кислоты из мерника и кипятится для удаления углекислоты. Хлористый кальций вводится из мерника. Процесс осаждения сопровождается систематическим контролем содержания молибдена в растворе для полного его выделения минимальным количеством осадителя. Дав пульпе отстояться, декантируют раствор и дважды подвергают осадок промывке (водой), также декантацией. Из осторожности, сливаемые растворы (во избежание потерь) пропускают через нутч-фильтры.

Отфильтрованный осадок молибдата замешивается с содой (1,1 от количества, теоретически необходимого на серу), прокаливается при 650° и подается в один из чанов обессеривания. После двукратного водного промыва декантацией (промывные растворы фильтруются через нутч) осадок отфильтровывается, просушивается, анализируется и поступает в упаковку.

В. Отделение прокаливания

В отделении прокаливания установлена батарея муфельных печей того же типа, как и в отделении обжига, но с площадью пода, в два раза меньшей. Поскольку в отделении прокаливания нет необходимости в перегребании материала, агрегат этот здесь вполне уместен. Назначение печей этого отделения — прокаливание молибдата кальция, замешанного с содой, и сушка конечного продукта.

2. ПУСК И ОСВОЕНИЕ МОЛИБДЕНОВОГО ЦЕХА

Пуск и освоение молибденового цеха были закончены в исключительно короткий срок — две недели. Успешное сочетание заводской работы с одновременным широким лабораторным контролем всех процессов позволило с первого же раза четко соблюсти в заводском масштабе точные условия отдельных технологических процессов, установленные в результате предшествующих исследований, и осуществить пуск без всяких технологических затруднений. Более того, опыт заводской работы привел к дальнейшему упрощению технологической схемы применительно к специфическим условиям передела местного сырья.

А. Обжиг

Процесс обжига молибденитовых концентратов был известен нам по опыту его многолетнего осуществления на Московском заводе твердых сплавов и Челябинском ферросплавном заводе. Какой бы процесс мы ни взяли — заграничный процесс производства молибдата кальция, принятые у нас процессы производства молибдата аммония и ферромолибдена — обжиг неизбежно является первой ступенью любой из технологических схем.

По проекту материалом для цеха должен был служить концентрат следующего состава: Mo 35%, Cu 3,5%, S 27%, угля 10%, влаги 15%, прочее 9,5%. На самом деле в цех поступал материал в 3—4 раза более бедный молибденом, с резко колеблющимися содержаниями меди, с чрезвычайно разнообразным соотношением между прочими составляющими. Достаточно сказать, что выход обожженного материала колебался в пределах от 20 до 90%.

Как увидим ниже, в результате обжига был получен материал, вполне пригодный для гидрометаллургического передела. Правда, в начальный период потери молибдена при обжиге были довольно высоки, так как происходило заполнение аппаратуры (пространство между чугунными подовыми плитами и кирпичной кладкой, щели и т. п.). Однако уже в следующую кампанию обжига картина резко изменилась. Баланс молибдена при этой кампании, составленный цехом, приведен в табл. 16. Данные таблицы свидетельствуют о том, что потери молибдена составили всего лишь 4%, против 6%, предусмотренных по проекту. Однако и эта кампания протекала при ненормальной работе пылеуловительной системы. Нет никакого сомнения, что при надлежащей организации пылеулавливания потери молибдена при обжиге будут в несколько раз ниже принятых в проекте.

Интересно отметить, что в сборном газоходе за муфелями собирался обогащенный осадок кристаллической трехокиси молибдена. Осадок, собиравшийся в прочей аппаратуре, был либо близок по содержанию к материалу, поступившему на обжиг, либо обеднен по сравнению с исходным сырьем. Реакция этого осадка сильно кислая. При обжиге

Таблица 16

Баланс молибдена при заводском обжиге концентратов[1]

Исходный материал			Обожженный материал		
Вес, *кг*	Содержание молибдена		Вес, *кг*	Содержание молибдена	
	%	*кг*		%	*кг*
683	8,13	55,52	404	9,89	39,96
1 190	12,69	151,01	802,5	18,10	145,25
853	8,16	69,60	648,6	9,25	59,99
1 601	11,24	179,95	1 064,3	14,27	151,88
1 986,5	7,29	144,82	1 578,2	9,21	145,33
			213,8	13,39	28,63
Итого		600,90	Итого		571,04

Содержание молибдена в пыли

Наименование пыли	Вес пыли, *кг*	Содержание молибдена	
		%	*кг*
Из теплообменника	20,9	4,54	0,95
Из борова	3,9	14,75	0,58
Из электростатического пылеуловителя	33,6	11,64	3,91
Итого			5,44

концентратов, богатых керосином, в осадке оказывалось значительное количество смолистых веществ.

Б. Выщелачивание

Процесс заводского выщелачивания осуществлялся по схеме, описанной выше, и сопровождался систематическим лабораторным контролем. Результаты этой работы сведены в табл. 17.

Данные табл. 17 свидетельствуют о том, что процесс заводского выщелачивания протекал весьма успешно. Содержание молибдена в хвостах от выщелачивания было в 4—15 раз ниже предусмотренного по проекту. Извлечение же молибдена в раствор, даже при переработке материала в 2—4 раза более бедного, чем принятый в проекте, было при всех без исключения случаях выше проектного. Последнее наглядно иллюстрируется следующей сводкой результатов:

Показатель	Проектные данные	Практические данные							
Содержание молибдена в обожженном материале, %	38,4	44,1	44,1	22,9	19,7	18,1	14,27	9,89—9,25	9,21
Извлечение молибдена при выщелачивании, %									
заводском	95,0	99,5	99,3	97,3	—	98,4	95,9	96,7	95,9
лабораторном	—	99,7	99,7	99,7	97,4	99,5	99,1	97,9	97,7

[1] Потеря молибдена при этой кампании обжига 4%.

Таблица 17

Результаты заводского выщелачивания обожженных концентратов

Обозначение концентрата	Содержание Mo в обожженном концентрате, %	Выход хвостов—% к обожженному концентрату	Лабораторное выщелачивание		Заводское выщелачивание		Заводское извлечение —% к лабораторному
			Содержание Mo в хвостах, %	Извлечение молибдена, %	Содержание Mo в хвостах, %	Извлечение молибдена, %	
По проекту	38,4	45	—	—	4,3	95	—
I	44,1	32	0,34 0,42 0,60 0,26	99,75 99,70 99,57 99,81 } 99,7	0,97	99,3	99,6
II	44,1	32	0,38	99,7	0,60 0,72	99,6 99,5	99,8
III	22,9	75	0,69 0,69 0,47 0,83 0,70 0,57 0,22	97,4 97,4 98,5 96,8 97,4 97,8 99,2 } 97,8	0,69 1,47 0,60 0,27	97,4 95,2 97,7 98,9 } 97,3	99,4
IV	19,7	74	0,63 0,94 0,57 0,62	97,6 96,4 97,9 97,6 } 97,4	—	—	—
V	9,89	85	0,26 0,32 0,26 0,26 0,12	97,8 97,3 97,8 97,8 98,9 } 97,9	0,32 0,42	97,3 96,4 } 96,7	98,6
VI	9,25	82	0,22 0,24	98,1 98,0	0,42	96,4	
VII	14,27	72	0,19 0,14 0,22 0,14	99,0 99,3 98,9 99,3 } 99,1	0,82 0,82	95,9 95,9	96,8
VIII	9,21	65	0,32 0,32 0,32 0,32	97,7 97,7 97,7 97,7 } 97,7	0 39 0,85 0,59 0,46	97,3 94,0 95,8 96,7 } 95,9	98,2
IX	18,10	49	0,16 0,24 0,16	99,6 99,3 99,6 } 99,5	0,6	98,4	98,9
Среднее				98,6	—	97,5	98,8

Величина извлечения была весьма постоянна и колебалась в очень узких пределах — 95,9—99,5%, составляя в среднем 97,5%. Это обстоятельство с исключительной убедительностью подтвердило основной вывод, сделанный при лабораторных исследованиях, о практической независимости извлечения молибдена в раствор от содержания его в обожженном материале и свидетельствует о возможности применения данного способа к переработке концентратов с практически любым содержанием молибдена.

Извлечение при заводском выщелачивании было весьма близко к лабораторному, составляя в среднем 98,8% от лабораторного. В отдельных циклах извлечение достигало до 99,8% и только в одном случае опустилось до 96,8%. Однако и в этом случае репульпация хвостов показала возможность дополнительного извлечения молибдена в раствор.

Следует заметить, что извлечение при заводском выщелачивании может быть еще более приближено к лабораторному за счет более тщательной работы, особенно при фильтровании хвостов. Несоблюдение установленного режима фильтрования приводит к весьма резким колебаниям содержания молибдена в кеках различных разгрузок фильтр-пресса, даже при фильтровании одной и той же пульпы. Иллюстрируем это следующими данными:

Показатель	Концентрат I				Концентрат II			
Содержание молибдена в хвостах, %	0,27	0,60	0,69	1,47	0,39	0,46	0,59	0,85
Потеря молибдена, %	1,1	2,3	2,6	4,8	2,7	2,3	4,2	6,0

При хорошей промывке хвостов с последующей продувкой воздухом содержание молибдена в хвостах оказывалось неизменно низким. Как уже упоминалось, дефекты промывки могут быть легко устранены путем репульпации материала, однако при строгом соблюдении установленного режима фильтрования никакой надобности в этой дополнительной репульпации не было.

Лабораторные испытания показали, что отношение Т : Ж и соответственно концентрация соды в выщелачивательных растворах может быть выбрана совершенно произвольно, исходя из соображений практического характера. Широкое варьирование этих факторов в условиях заводской работы полностью подтвердило указанное положение, что позволяет придавать процессу выщелачивания большую гибкость в смысле выбора условий его осуществления.

В. Очистка растворов

Лабораторные исследования показали, что полуторакратного теоретического (на молибден) количества соды достаточно для практически полного перевода молибдена в раствор. В заводском процессе количество соды при первом выщелачивании было 1,4—1,5-кратное[1] против веса молибдена. В результате богатые растворы, направляемые на

[1] В последующих выщелачиваниях сода вводилась с таким расчетом, чтобы второй оборотный раствор, направляемый на первое выщелачивание, не содержал избытка реагента против указанной нормы. Совершенно очевидно, что при переработке концентратов других месторождений эта норма подлежит пересмотру на основе результатов специального лабораторного исследования данной руды.

осаждение, оказались по значению pH близкими к оптимальным и, кроме того, не содержащими меди.

Последнее обстоятельство, вообще говоря, вполне понятно. Еще лабораторные исследования показали, что при данной температуре выщелачивания содержание меди в растворе зависит прежде всего от концентрации соды. При работе с недостаточным количеством соды и высокой температуре выщелачивания содержание меди в растворах должно быть весьма низким. В лабораторных условиях мы не решались работать с предельно низким количеством соды. В заводских условиях нам удалось успешно реализовать подобный процесс, в результате которого необходимость в операции обезмеживания в значительной мере отпала.

Более того, при переделе балхашских концентратов содержание фосфора и мышьяка в выщелачивательных растворах оказалось также ничтожным и операция очистки растворов от этих примесей вообще отпала. Не следует, однако, забывать, что на Балхашский завод в то время направлялись некондиционные концентраты и промпродукты с различных месторождений Союза. Это сырье могло быть некондиционным как по молибдену, так и по содержанию вредных примесей, и при переделе его могла возникнуть необходимость в осуществлении операций очистки растворов методами, описанными выше.

Г. Осаждение молибдата

Согласно изложенному выше, каждой операции заводского осаждения молибдата должно предшествовать лабораторное экспериментальное определение щелочности раствора, соответствующей оптимальным условиям процесса [1].

В табл. 18 приведены паспорта первых трех операций заводского осаждения молибдена. При осуществлении выщелачивания малыми количествами соды были получены растворы низкой щелочности, близкой к оптимальной. Необходимый расход крепкой серной кислоты оказался всего лишь 7,5—10 *л/м*^{3} раствора, вместо 45 *л/м*^{3}, предусмотренных проектом.

Лабораторные исследования процесса нейтрализации синтетических молибденовых растворов показали, что расход серной кислоты на нейтрализацию молибдата (по метилоранжу) составляет 0,67 *г-моля* на *г-атом* молибдена, что отвечает образованию соединения, близкого к $Na_2Mo_3O_{10}$. Вместе с тем мы отмечали, что при растворах более сложного состава нейтрализация сопровождается, повидимому, образованием двух или нескольких полимолибденовых солей, находящихся в каждый данный момент нейтрализации в равновесии друг с другом. Это равновесие определяется значением pH раствора, его солевым составом и, возможно, содержанием молибдена. Соответственно, переходная окраска индикатора должна отвечать некоторому количественному соотношению между полисолями, совпадая в отдельных предельных случаях с одной из них. При лабораторных опытах, поставленных на выщелачивательных

[1] Количество кислоты, необходимой для доведения растворов до оптимальной щелочности, определяется экспериментально. Испытуемый раствор анализируется на молибден, титруется по фенолфталеину и метилоранжу. В несколько (6—8) проб раствора (по 50—100 *мл* каждая) добавляется вариантное количество серной кислоты в интервале между «нейтрализацией соды» и «нейтрализацией раствора» (стр. 318—322). Растворы кипятятся в течение 15 минут для удаления углекислоты. В каждую пробу добавляется титрованный раствор хлористого кальция в количествах 0,90 или 0,95 от теоретически необходимого для осаждения молибдена. Раствор кипятится в течение 20—30 минут. Определив содержание молибдена в фильтрате, получаем возможность судить о количестве кислоты, добавка которого обеспечивает наилучшие результаты.

Таблица 18

Паспорта операций заводского осаждения молибдата кальция

Обозначение операций	Характеристика растворов	Определение оптимальной щелочности		Заводское осаждение	
		Добавлено H_2SO_4, *мл/л*	Содержание молибдена в фильтрате, *г/л*	Добавлено $CaCl_2$, *см*[1]	Содержание молибдена в растворе, *г/л*
1	Объем 2,4 *м*³				
	Содержание молибдена	4,0	2,76	0	35,10
	41, 28 *г/л*	6,0	1,92	20	24,49
	Требуется H_2SO_4	8,0	1,22	30	18,85
	для нейтрализации по:	10,0	0,20	40	13,90
	фенолфталеину	12,0	7,84	50	9,08
	4,0 *см*³/*л*	14,0	7,84	60	3,54
	метилоранжу			65	1,16
	24,0 *см*³/*л*	Необходимая добавка		67	0,37
		H_2SO_4—10 *л/м*³		67,5	0,20
2	Объем 4,5 *м*³			0	199,5
	Содержание молибдена	6,0	5,84	20	160,0
	92,85 *г/л*	8,0	4,02	30	141,9
	Требуется H_2SO_4	10.0	0,68	65	83,2
	для нейтрализации по:	12,0	1,06	75	76,1
	фенолфталеину	14,0	1,60	95	52,8
	3,0 *см*³/*л*	16,0	3,48	130	21,3
	метилоранжу	18,0	11,86	140	11,99
	42,0 *см*³/*л*			147	4,64
				149	3,27
		Необходимая добавка		152	1,03
		H_2SO_4—10 *л/м*³		153,1	0,51
3	Объем 5,31 *м*³	6,0	1,56	0	89,48
	Содержание молибдена	7,0	0,32	30	70,08
	70,95 *г/л*				
	Требуется H_2SO_4	8,0	0,20	85	29,60
	для нейтрализации по:	10,0	0,46	105	17,12
	фенолфталеину	12,0	4,60	120	5,72
	3,0 *см*³/*л*	14,0	11,44	127	1,66
	метилоранжу	Необходимая добавка		129	0,85
	32,0 *см*³/*л*	H_2SO_4—7,5 *л/м*³		131	0,22

растворах, расход серной кислоты на нейтрализацию молибдата (по метилоранжу) составлял 0,59—0,60 *г-моля* на *г-атом* молибдена. Для заводских растворов расход серной кислоты на подобную же нейтрализацию составил 0,635 *г* на 1 *г* молибдена или 0,622 *г-моля/г-атом.*

Вышеизложенное позволило написать следующее выражение для ориентировочного расчета количества кислоты, необходимого для доведения раствора до оптимальной щелочности:

$$x = n - 0{,}345m,$$

где x — количество H_2SO_4, необходимое для доведения раствора до оптимальной щелочности, выраженное в *см*³/*л* раствора;

n — количество H_2SO_4, расходуемое на нейтрализацию раствора по метилоранжу, выраженное в *см*³/*л* раствора;

m — содержание молибдена в растворе, выраженное в *г/л* раствора.

[1] Добавка $CaCl_2$ показана в сантиметрах высоты мерника (1 *см*=7,85 *л*).

Совершенно несомненно, что дальнейшее накопление экспериментальных заводских данных должно было позволить перейти к дозированию серной кислоты по расчету, без экспериментального определения оптимальной щелочности, которое хотя и не представляет затруднений, но все же требует 3—4 часов работы. В начальный же период работы приведенную формулу предлагалось использовать для ориентировочного установления оптимальной щелочности с одновременным уточнением опытным путем. Вместе с тем несомненно, что освоение методики точного определения pH подобных растворов оказалось бы наиболее простым методом регулирования процесса.

Согласно проекту нейтрализация растворов должна была осуществляться 30-процентной серной кислотой. В наших лабораторных испытаниях мы также пользовались разбавленной кислотой. Однако из-за отсутствия в тот момент на заводе футеровочного материала кислотная аппаратура молибденового цеха была сделана из железа. В результате при заводской работе пришлось пользоваться крепкой серной кислотой, что заставило более точно дозировать добавку реагента, но не внесло по существу никаких затруднений.

Выделение молибдена из растворов осуществлялось, как описано выше, минимальным количеством осадителя и было практически полным, что убедительно демонстрируется следующей сводкой:

Обозначение операции	1	1-А	2	3
Содержание молибдена в растворе, *г/л*:				
до осаждения	35,1	93,02	199,5	89,48
после осаждения	0,2	0,45	0,51	0,22
Выделено в осадок молибдена, %	99,4	99,4	99,75	99,75

Проектом были предусмотрены потери молибдена при осаждении в размере 5%. Благодаря правильной организации процесса и систематическому контролю эти потери в заводских условиях были снижены в 10—20 раз, а самый процесс осаждения не представлял абсолютно никаких затруднений.

Д. Обессеривание

Благодаря работе с низким расходом соды было резко уменьшено количество серной кислоты, требующееся для доведения растворов до «оптимальной» щелочности. Это мероприятие в сочетании с декантационным промывом осадка в чанах обеспечило получение молибдата с низким содержанием серы, не превышающим 0,2% [1]. Такое количество серы находится в пределах обычного ее содержания в типичном американском продукте. Не довольствуясь этим, мы приняли специальные меры к дальнейшему понижению содержания серы. Заводской опыт показал, что, помимо путей, описанных выше, имеется возможность удаления серы обработкой молибдата свежим выщелачивательным раствором, полученным при работе с недостаточным количеством соды. Таким образом, содержание серы удавалось снизить ниже

[1] При лабораторных исследованиях мы осуществляли промывку молибдата на фильтре. Опыт заводской работы свидетельствует о том, что удаление растворимых сульфатов отмывкой на нутчах идет весьма медленно, а содержание серы в осадке оказывается в этом случае выше, чем при декантационном промыве в чанах.

нормы (0,1%), установленной существовавшим тогда стандартом для ферромолибдена первого сорта.

Выше неоднократно отмечалась необходимость осуществления всех стадий технологического процесса в строго определенных условиях. Нарушение этих условий неизбежно влечет за собой получение продукции пониженного качества, как это одно время имело место в практике Балхашского завода (например, в 1948 г.), когда выпуск молибдата первого сорта не превышал 40%, а остальной молибдат оказывался сильно загрязненным карбонатом кальция и серой.

Занимаясь вопросом повышения сортности низкокачественных молибдатов, начальник лаборатории Балхашского завода Б. Н. Ранский применил прокаливание их при 650—700°, т. е. при температуре несколько более высокой, чем рекомендованная нами. Это прокаливание обусловливало, по данным автора, превращение карбоната кальция в окись и одновременное освобождение адсорбированного карбонатом сульфата кальция. Последующая промывка водой (лучше умягченной известью) позволяла удалять и сульфат кальция, и его окись (в форме гидрата), что, естественно, влекло соответствующее повышение содержания молибдена в конечном продукте.

В процессе нашей работы мы не имели в молибдате таких содержаний карбоната кальция, которые диктовали бы необходимость его удаления; не было необходимости и в использовании термических приемов для обессеривания. Тем не менее, если бы в силу нарушения технологического режима в молибдате оказались значительные количества серы, то метод Б. Н. Ранского, не требующий введения в шихту соды и позволяющий попутно удалять карбонат, несомненно является наиболее целесообразным путем доведения таких продуктов до кондиций. Этот метод не требует установки дополнительной аппаратуры, и его заводское использование не встречает затруднений. Однако, по нашему мнению, это ни в какой мере не освобождает от необходимости надлежащего контроля процесса и такого осуществления его, которое влекло бы получение качественного продукта без дополнительных специальных операций рафинирования.

Е. Качество заводской продукции

Состав полученной на Балхашском заводе продукции наглядно иллюстрируется данными табл. 19. Эти данные свидетельствуют о прекрас-

Состав молибдатов Таблица 19

	Содержание, %				
	молибдат Балхашского завода				Типичный американский молибдат[1]
	1	1-а	2	3	
Mo	45,50	46,12	47,04	44,88	40,50
CaO	26,40	27,10	26,11	25,80	23,30
SiO_2	0,48	0,40	0,45	0,35	9,70
Fe_2O_3	0,16	0,21	0,14	0,37	3,72
Al_2O_3	0,40	0,42	0,60	0,45	0,79
Cu	0.01	0,005	0,007	0,006	—
P	0,003	0,004	0,003	0,003	0,014
As	Следы	Следы	Следы	Следы	—
S	0,16[2]	0,06	0,07	0,085	0,22

[1] Thomas W. Hardy. Calcium Molybdate, Iron and Steel Making, Blast Furnace and Steel Plant, 1930, N 4, 5.

[2] Без обессеривания.

ном качестве молибдатов — совершенно белых, хорошо фильтрующихся мелкокристаллических осадков, полученных описанным выше методом из бедных некондиционных концентратов.

Следует особо отметить, что такое качество продукции достигнуто при работе на балхашской воде, отличающейся исключительно высоким содержанием солей, в железной нефутерованной аппаратуре и при грязных технических реагентах. Это обстоятельство еще раз убеждает в чрезвычайной неприхотливости метода.

III. ИТОГИ РАБОТЫ

Мировая промышленность легирующих цветных металлов, как правило, базируется либо на богатых рудах, либо на сырье относительно простого минералогического состава с хорошо выраженной локализированностью рудного минерала, позволяющем успешно получать высококачественные концентраты даже из низкопроцентного исходного материала. При этом основные усилия направлены на получение богатых концентратов, вопросы же извлечения стоят на втором месте. Такая ориентация неизбежно приводит к крайне неравномерному распределению производства легирующих металлов по странам.

Иначе обстоит дело в нашей стране. Для широкого удовлетворения непрерывно растущих потребностей социалистической промышленности в легирующих металлах необходимо не только использовать все благоприятные виды минерального сырья, но ставить на службу человеку и бедные, сложные по составу руды и акцессорные спутники основных металлов.

При переделе бедного и сложного сырья возможны два пути.

Первый путь заключается в том, чтобы, взяв за основу типовую технологию в «готовом» виде, подгонять исходный материал под обусловливаемые существующей технологией кондиции. Такая постановка вопроса связана с получением высокопроцентных концентратов, не взирая на потерю в хвостах от обогащения значительной, а иногда и подавляющей части рудного минерала.

Второй путь сводится к получению кондиционных концентратов при возможном для данной руды извлечении и дополнительных продуктов, обеспечивающих высокое извлечение, или вообще только одних некондиционных продуктов, но при том же непременном условии высокого извлечения. В этом случае технологам обычно приходится осуществлять передел весьма разнообразных материалов, гораздо более бедных и сложных, чем общепринятые на мировом рынке. В подавляющем большинстве случаев схема передела подобного сырья будет представлять ту или иную комбинацию процессов, выбор которой должен быть подчинен одной основной цели — добиться максимального извлечения полезной составляющей из руды в конечный продукт. Не приходится сомневаться в том, что при высокой ценности и особенно дефицитности легирующих цветных металлов путь максимального извлечения окажется наиболее правильным и целесообразным.

Комбинирование приемов обогащения, пиро- и гидрометаллургии привело к гибкому способу извлечения молибдена из бедного молибденового и медно-молибденового сырья, весьма далекого от кондиций мирового рынка. При этом в отношении простоты отечественный метод выгодно отличается от предложений иностранной патентной литературы, хотя эти предложения в подавляющем большинстве рассчитаны на сырье кондиционное, т. е. весьма высококачественное. Иллюстрируем это несколькими примерами.

Идея применения соды в качестве реагента при выщелачивании не нова и составляла предмет многих патентных заявок. Но означенные заявки предусматривают обычно либо передел кондиционного сырья, либо диктуют условия работы, гораздо более тяжелые, чем это требовалось по данным наших исследований. Так, например, Беккет [1] (американский патент) считает необходимым осуществление выщелачивания горячими насыщенными растворами соды при отношении $Na_2CO_3 : Mo$ порядка 25. Нет надобности доказывать, что работа с насыщенными растворами крайне неприятна, а в заводских условиях при малейших неполадках повлечет кристаллизацию солей и расстройство процесса. Как показали исследования, никакой необходимости в применении насыщенных растворов нет. Что же касается количества реагента, то при надлежащем учете взаимосвязи между операциями обжига и выщелачивания оно может быть взято (в зависимости от качества концентратов) в 5—15 раз меньше, чем предлагает Беккет.

В рассматриваемом способе очистка от фосфора и мышьяка предусматривалась путем добавки сульфата закиси железа в «частично нейтрализованный» холодный раствор. Благодаря надлежащему выбору pH раствора примеси сразу же после введения реагента выпадают в осадок, а молибден практически полностью остается в растворе.

В заграничной литературе описан английский патент Вестлинга—Андерсена на очистку растворов солями окиси железа [2], не использующий влияния pH на ход процесса выделения примесей. Для очистки растворов от фосфора и мышьяка рекомендуется сначала осаждать совместно с примесями весь молибден, а затем, оставляя примеси в осадке, снова растворять и вторично выделять молибден.

Совершенно очевидно, что наш вариант, использующий влияние pH и позволяющий сразу отделять фосфор и мышьяк, оставляя молибден практически полностью в растворе, гораздо проще в смысле техники осуществления и уже по одному этому дешевле. Относительная экономичность процесса еще более возрастает вследствие того, что количество реагентов, требующееся для очистки растворов, при нашем варианте в десятки раз меньше, чем при способе Вестлинга—Андерсена.

Наконец, совершенно неизвестный заграничной технике и привлекательный своей простотой метод выделения меди кипячением раствора, доведенного до надлежащего pH, решает вопрос об очистке растворов от меди, а в сочетании с выщелачиванием обожженных концентратов растворами соды разрешает проблему использования медно-молибденовых концентратов с любым встречающимся на практике соотношением между молибденом и медью.

Выше уже отмечалось, что стандартные концентраты мирового рынка могут содержать медь в крайне ограниченном количестве, превышение которого заставляет подвергать всю массу концентратов специальному химическому обогащению различными способами (выщелачиванием меди кислыми растворами солей окиси железа, обработкой концентрата крепкой кипящей серной кислотой, обработкой влажного концентрата или его суспензии газообразным хлором и т. п.) либо усложнять процесс флотации применением в качестве депрессоров хлора, цианидов и т. п.

Не приходится доказывать, что упомянутые процессы гораздо сложнее и дороже описанного выше. Кроме того, при нашем способе свыше 98—99% от всего количества меди, содержащегося в молибденовых концентратах, остается в хвостах от выщелачивания, которые далее мо-

[1] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 1935.
[2] E. P. № 115274/1917.

гут быть направлены в отражательную печь. Таким образом, организация молибденового производства на базе медных руд не влечет за собой практически никаких дополнительных потерь меди.

Процесс осаждения молибдена в виде молибдата кальция, построенный на использовании pH раствора, также гораздо эффективнее, чем предлагаемый заграничной техникой, и требует значительно меньшего количества реагента осадителя. По Бонарди [1], осадок молибдата кальция, выделенный из содового раствора, может содержать только до 37% молибдена, в то время как содержание молибдена в наших осадках было, как правило, почти на 8—10% выше.

Наконец, описанные выше способы обессеривания осадка в совокупности с процессами очистки выщелачивательных растворов обеспечивают получение конечного продукта высокой чистоты.

Необходимо особо подчеркнуть, что практика заводской работы полностью подтвердила показатели процессов по извлечению молибдена, установленные исследованиями Горного института.

В заключение отметим, что применение описанного выше метода для передела некондиционных, резко различных по составу материалов балхашских, шахтоминских, агаракских, давендовских, кольских, тырныаузских, а также промпродуктов и отвалов Московского завода твердых сплавов во всех случаях полностью оправдало возлагавшиеся на него надежды. Таким образом, метод Ленинградского горного института можно считать одинаково пригодным для передела практически любых молибденовых и медно-молибденовых концентратов, независимо от содержания в них молибдена, меди, вредных примесей и пустой породы.

Именно это обстоятельство определило предпосылки для создания на Балхашском заводе молибденового цеха. Промышленная же реализация метода позволила повысить извлечение молибдена на наших обогатительных фабриках и поставила на очередь задачу пересмотра вопроса об использовании всех типов молибденового сырья, не поддающихся обогащению до так называемых «стандартных» концентратов при высоком извлечении молибдена, создав тем самым возможность резкого расширения рудной базы нашей молибденовой промышленности.

---

[1] Bonardi. Notes of the Metallurgy of Wulfenit, Chem. and Met. Eng., 1919, N 6.