

Карагандинский государственный технический университет

УДК 621.744

На правах рукописи

**АЛЪКЕНОВА АКБОТА БЕЙСЕМБАЕВНА**

**Разработка технологических основ переработки медно-молибденовых  
кеков**

5D070900 – Metallurgiya

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора философии (PhD)

Научный консультант  
д.т.н., профессор  
Исагулов А.З.

Научный консультант  
доктор PhD, профессор  
Университета Лотарингии  
(Франция)  
Алан Азотте

Республика Казахстан  
Караганда, 2015

## СОДЕРЖАНИЕ

|     |                                                                                                                    |    |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
|     | <b>СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ</b>                                                                                    | 4  |
|     | <b>ВВЕДЕНИЕ</b>                                                                                                    | 5  |
| 1.  | <b>СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНО-МОЛИБДЕНОВЫХ РУД</b> | 9  |
| 1.1 | Сущность процесса обогащения молибденовых руд.                                                                     | 9  |
| 1.2 | Окислительный обжиг молибденовых концентратов                                                                      | 12 |
| 1.3 | Переработка молибденовых промпродуктов на Балхашском комбинате.                                                    | 16 |
| 1.4 | Переработка молибденовых низкосортных концентратов по способу Симоли.                                              | 17 |
| 1.5 | Переработка молибдено-медного промпродукта с использованием автоклавного окисления в щелочных средах.              | 19 |
| 1.6 | Извлечение молибдена из окисленных руд и бедных концентратов.                                                      | 21 |
| 1.7 | Хлорные способы получения чистого триоксида молибдена                                                              | 24 |
| 1.8 | Получение триоксида молибдена из отходов механической обработки и вторичного сырья.                                | 29 |
| 1.9 | Выводы по материалам обзора и задачи настоящего исследования                                                       | 30 |
| 2   | <b>РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНО-МОЛИБДЕНОВОЙ РУДЫ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ</b>                           | 31 |
| 2.1 | Краткая характеристика сырья                                                                                       | 31 |
| 2.2 | Подготовка медно-молибденевой руды к лабораторным испытаниям                                                       | 35 |
| 2.3 | Изучение кинетики измельчения забалансовой руды                                                                    | 37 |
| 2.4 | Исследования по флотационной переработке забалансовой руды                                                         | 38 |
| 2.5 | Подготовка концентрата к обжигу                                                                                    | 41 |
| 2.6 | Исследования процесса обжига медно-молибденовых концентратов в лабораторных условиях                               | 45 |
| 2.7 | Опытно-промышленные испытания технологий окускования и обжига концентрата                                          | 47 |
| 2.8 | Лабораторные исследования процесса выщелачивания медно-                                                            | 50 |

|     |                                                                                                  |    |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
|     | молибденового огарка                                                                             |    |
| 2.9 | Выводы по разделу                                                                                | 55 |
| 3   | <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ <math>\text{CuMoO}_4</math> - C</b>                | 57 |
| 3.1 | Дифференциально-термический анализ молибдата меди                                                | 57 |
| 3.2 | Оценка энергии активации эндотермических процессов по дериватографическим данным                 | 61 |
| 3.3 | Расчёт термодинамики реакций восстановления молибдатов меди с использованием углерода            | 65 |
| 3.4 | Выводы по разделу                                                                                | 70 |
| 4   | <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА ТРИОКСИДА МОЛИБДЕНА ДО МОЛИБДЕНА В ТОКЕ ВОДОРОДА</b> | 72 |
| 4.1 | Установление основных параметров при переработке молибденовых концентратов, в токе водорода      | 72 |
| 4.2 | Термодинамический анализ реакции триоксида молибдена с водородом                                 | 73 |
| 4.3 | Математическая обработка результатов экспериментальных исследований                              | 75 |
| 4.4 | Выводы по разделу                                                                                | 79 |
|     | <b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>                                                                                | 80 |
|     | <b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ</b>                                                          | 82 |
|     | <b>ПРИЛОЖЕНИЕ А</b>                                                                              | 89 |
|     | <b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б</b>                                                                              | 90 |

## ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

КМФ- молибденитовый флотационный концентрат

МДК- молибдат кальция

ПМА – парамолибдат аммония

КС печи - печи кипящего слоя

УЛФ – укрупнено-лабораторная флотомашна

Е - энергия активации.

TG – Кривая дериватограммы отображающая изменение веса образца.

DTA – Дифференциальнотермоаналитическая кривая дериватограммы отображающая разность температур между исследуемым и инертным образцами.

(T) – Температурная кривая

РФА- рентгенофазовый анализ

КЕК-осадок полученный, после процесса выщелачивания

A- предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры в небольшом температурном интервале

R- газовая постоянная

T- абсолютная температура

$\gamma$ -степень извлечения товарных продуктов

$\tau$ -продолжительность опытов

## ВВЕДЕНИЕ

Разделение металлов на черные и цветные является условным. Обычно к черным металлам относят железо, марганец и хром, а остальные металлы — к цветным. Термин "цветные металлы" не следует понимать буквально. Фактически существуют лишь два цветных металла: розовая медь и желтое золото, в отношении же остальных металлов можно говорить не об их цвете, а об их различных оттенках, чаще всего серебристо-серого или красноватого тонов.

Также условно цветные металлы можно разделить на четыре группы:

1)тяжелые металлы - медь, никель, свинец, цинк, олово; легкие металлы — алюминий, магний, кальций, калий, натрий, барий, бериллий, литий;

2)благородные металлы - золото, серебро, платина и ее природные спутники (родий, иридий, палладий, осмий);

3)редкие металлы; к этой группе относятся: тугоплавкие металлы — молибден, вольфрам, ванадий, титан, ниобий, тантал и цирконий; легкие - стронций, скандий, рубидий и цезий; радиоактивные - уран, радий, торий, актиний и протактиний; рассеянные и редкоземельные — германий, галлий, гафний, индий, лантан, таллий, церий и рений [1].

Молибден входит в число химических элементов, чья распространенность в земной коре невелика. В природе в металлическом виде он не встречается. Источниками молибдена служат молибденсодержащие, медные и медно-свинцово-цинковые руды. Известно около 20 минералов молибдена, из которых промышленное значение имеют четыре: молибденит  $\text{MoS}_2$ , повеллит  $\text{CaMoO}_4$ , молибдит  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$  и вульфенит  $\text{PbMoO}_4$ . Концентрация молибдена в рудах незначительна и составляет десятые и сотые доли процента.

За исключением молибденита, все минералы вторичные, образовавшиеся вследствие выветривания первичного минерала — молибденита. В рассеянном состоянии (в виде примеси) молибден присутствует в лимоните и некоторых сульфидных минералах, особенно в халькопирите [2].

Молибден имеет широкое и разнообразное применение. Около 80% общего его выпуска используется в черной металлургии для производства легированных сталей.

Молибден существенно улучшает свойства сталей. Присадка молибдена значительно повышает их прокаливаемость. Небольшие добавки молибдена (0,15...0,8%) в конструкционные стали настолько повышают их прочность, вязкость и коррозионную стойкость, что они используют при изготовлении самых ответственных деталей изделий.

Стали, легированные молибденом, применяют для изготовления режущего

инструмента и штампов, а многие из них относятся к нержавеющей.

Молибден вводят в стали обычно в виде ферромolibдена (50...70% Mo) или молибдата кальция ( $\text{CaMoO}_4$ ) [2].

Выпуск цветных металлов, в частности молибдена и меди высокой чистоты, возрастает из года в год. Совершенствуются прежние и создаются новые способы их производства. В связи с этим возникает необходимость разработки новой упрощенной и экономически выгодной переработки медно-молибденовых руд, с целью получения ценных компонентов, чем и являются меди и молибден.

**Актуальность темы исследования:** Уменьшение запасов кондиционных медных руд в мире и увеличение объемов руд со сложными структурами требуют исследование новых технологических решений по их применению. В настоящее время все шире внедряются передовые технологии получения металлов из забалансовых руд. Трудность вовлечения в переработку забалансовых руд несмотря на ее особую и возрастающую важность остается трудноразрешимой, связано с получением бедных концентратов из-за необходимости ограничения числа стадий обогащения ввиду неизбежных потерь целевых компонентов на каждой стадии переработки. Использование обжиговых процессов в сочетании с гидрометаллургическими, создают условия динамичного, взаимодействия материала с газообразными реагентами, в первую очередь, с атмосферным воздухом для превращения исходных материалов в легко растворимые соединения. Этим упрощается следующий гидрометаллургический цикл разделения и извлечения ценных компонентов с применением менее концентрированных растворителей.

Разработка эффективной технологии переработки медно-молибденовых руд, обусловлена в первую очередь тем, что такие руды составляют значительную часть разведанных и эксплуатируемых медно-молибденовых месторождений Республики Казахстан, к которым относятся Тастау, Коунрад, Саяк, руды этих месторождений обогащаются на фабриках, с использованием флотации с получением медного, молибденового и магнетитового концентратов, а также молибдата кальция, перрената аммония.

В работе предлагается технология переработки медно-молибденовых кеков, с использованием более эффективных и экономичных реагентов-восстановителей углерода и водорода, для получения товарных продуктов триоксида молибдена, молибдена и меди.

**Научная новизна работы заключается в следующем:**

-разработана технологическая схема извлечения меди, триоксида молибдена и молибдена из кека, с использованием новых реагентов-восстановителей углерода и водорода, позволяющая снизить затраты на стадии

переработки сырья.

- разработана технология получения черного концентрата, являющегося эффективным продуктом, для дальнейшей стадии переработки с целью получения кека.

- разработана технологическая схема извлечения меди и молибдена из огарка в товарные продукты;

- термодинамической оценке реакции восстановления молибдата меди;

- установлены технологические параметры процесса восстановления триоксида молибдена в токе водорода.

**Цель исследования:** разработка технологии извлечения молибдена из технологических растворов в форме молибдатов меди и их переработка с получением товарных продуктов меди и молибдена.

**Научной задачей** настоящей работы является:

- разработать технологическую схему переработки медно-молибденовых руд, с целью получения черного концентрата, позволяющего сократить стадии переработки сырья;

- разработать технологию переработки черного концентрата, с целью получения медно-молибденового кека;

- изучить термодинамические и кинетические характеристики молибдатов меди, для расчета оценки их энергии активации, полученного образца  $\text{CuMoO}_4$  путем восстановления, с использованием углерода;

- разработать технологию разделения триоксида молибдена до молибдена на отдельные товарные продукты в токе водорода.

**Научные положения, выносимые на защиту:**

1. Технология переработки медно-молибденового сырья: включающая оптимизированные процессы флотации и окислительного обжига, для дальнейшей стадии переработки с целью получения кека.

2. Технологическая схема переработки огарка и извлечения молибдена из технологического раствора;

3. Результаты физико-химического анализа (дериватографического, термодинамического, РФА) реакции восстановления молибдатов меди углеродом и водородом.

**Достоверность и обоснованность** научных результатов, изложенных в диссертации, подтверждаются:

- положительными результатами промышленной апробации разработанных методов и способов переработки медно-молибденовых кеков в условиях ТОО «Металл-Инвест KZ».

**Практическая значимость работы заключается в следующем:**

- установлены оптимальные параметры извлечения меди, триоксида

молибдена и молибдена из медно-молибденового кека;

- разработке принципиальной технологической основы переработки медно-молибденового сырья с осаждением молибдата меди из технологического раствора после выщелачивания огарка;

- изучении фундаментальной основы технологического процесса переработки медно-молибденовых кеков.

**Достоверность и обоснованность** научных результатов, изложенных в диссертации, подтверждаются:

- положительными результатами промышленной апробации разработанных методик и способа переработки медно-молибденового сырья в условиях ТОО “Металл-Инвест KZ”;

- высокой сходимостью результатов аналитических и экспериментальных исследований.

**Публикации.** По результатам выполненных исследований опубликовано 9 работ (8 – на русском языке, 1 – на английском языке), из них 3 – в научных изданиях, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК, 1 – статья опубликована в базе данных Scopus и Tomson Reuters, 5 – в материалах международных научных конференций.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались, обсуждались и получили одобрения на международных конференциях: «Наука и образование – ведущие факторы Стратегии «Казахстан-2050» (Сагиновские чтения №5, Караганда, 2013), «Актуальные вопросы науки» (Москва 2014), «Наука и инновация» (Польша 2014), «Труды университета» (сборник №3, Караганда 2014) издат-во КарГТУ, «Труды университета» (сборник №4, Караганда 2014) издат-во КарГТУ, «Труды университета» (сборник №1, Караганда 2015), «Metallurgia» (Хорватия 2015) издат-во КарГТУ, Международная научно-практическая конференция «Химия и металлургия комплексной переработки минерального сырья» (г. Караганда, 2015), «Научно-технический прогресс в металлургии» (г. Темиртау 2015).

**Реализация работы.** Разработанный технологический процесс прошёл промышленные испытания на ТОО “Металл-Инвест KZ” (г. Темиртау). Технологический процесс принят для выполнения производственной программы этого предприятия.

**Объем и структура диссертации:** диссертация состоит из содержания, нормативных ссылок, списка сокращений, введения, основной части из 4 глав, заключения, двух приложений. Объем диссертации составляет 90 страниц машинописного текста, содержит 32 рисунка, 26 таблиц, список использованных источников, включающий 101 наименование.

## **1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Особенно актуальна задача для медно-молибденовой подотрасли цветной металлургии, характеризующейся наиболее низкими содержаниями ценных компонентов в рудах, значительными колебаниями их физико-химических свойств и обогатимости [3].

Эффективным направлением решения проблемы повышения эффективности обогатительного производства с использованием адаптивных систем автоматического регулирования, в т.ч. экспертных и оптимизационных, являются разработка и использование физико-химических моделей основных процессов обогащения. Использование многоуровневой модели позволяет решить задачи оптимизации используемых и разработки новых методов управления процессами флотации и выщелачивания, выбора управляющих алгоритмов и определения оптимальных условий их применения. Использование многоуровневой модели процесса флотации позволяет решить задачи выбора методов и средств контроля параметров технологического процесса. Важным условием оптимизации процесса флотационного обогащения является разработка научно обоснованных критериев эффективности, базирующихся на экономических принципах и использующих знания закономерностей процесса флотации [3,4].

### **1.1 Сущность процесса обогащения молибденовых руд**

Содержание молибдена в эксплуатируемых рудах составляет 0,07— 0,4 %, редко до 1 % (в кварцево-молибденитовых месторождениях жильной формы). Для обогащения молибденсодержащих руд применяют почти исключительно флотацию, которая дает возможность вполне удовлетворительно отделить молибденит от минералов пустой породы и сопутствующих минералов. Гравитационное обогащение применяют ограниченно. Магнитное обогащение иногда используют как доводочную операцию для отделения минералов железа [4,5].

Молибденит принадлежит к легко флотируемым минералам. Обогащения простых кварцево-молибденовых руд. несложно. Из руды, содержащей десятые и сотые доли процента молибденита, получают стандартные концентраты с содержанием 48—52 % молибдена (80—86 %  $\text{MoS}_2$ ) при общем извлечении минерала из руды 90 % [6].

Вначале обычно проводят коллективную флотацию сульфидов. Затем флотируют молибденит при депрессировании сульфидов меди и железа сернистым натрием или цианидами натрия или калия в щелочной среде ( $\text{pH} =$

8÷8,4). После нескольких перерешивок получают стандартный молибденитовый концентрат. В качестве пенообразователя применяют сосновое масло, собирателем служат керосин, трансформаторное масло и др [7].

При обогащении сульфидных медно-молибденовых руд флотацией сначала получают коллективный медно-молибденовый концентрат. При селективной флотации молибденита из коллективного концентрата с низким содержанием молибдена (например, 0,05 % Mo и 15—18 % Cu) часто после ряда перерешивок ограничиваются получением молибденового промпродукта с концентрацией молибдена 15—20 %, меди 0,5—4 %, высоким содержанием SiO<sub>2</sub>, Fe и других примесей. Такой промпродукт поступает на гидрометаллургическую переработку с получением химического концентрата (молибдата кальция или технического триоксида молибдена) [8,9].

При обогащении кварцево-молибдено-вольфрамитовых руд сочетают гравитационный метод (для получения вольфрамитовых концентратов) и флотацию (для получения молибденитовых концентратов).

При обогащении скарновых молибдо-шеелитовых руд вначале извлекают молибденит флотацией, а затем из хвостов молибденитовой флотации флотируют шеелит при помощи жирных кислот с применением жидкого стекла. Повеллит при этом переходит в шеелитовый концентрат [10].

Обогащение окисленных руд, содержащих минералы повеллит, ферримоллибдит, молибденосодержащие оксиды железа, представляет большие трудности, обусловленные двумя обстоятельствами:

- 1) окисленные минералы находятся в тонкодисперсной вкрапленности, часто в форме охристых образований, которые легко шламуются при измельчении и теряются в хвостах при обогащении;

- 2) тесная связь повеллита с другими кальциевыми минералами (кальцит, флюорит, апатит), а ферримоллибдита с оксидами и гидроксидами железа' ограничивает возможности обогащения. Удастся получить лишь бедные концентраты. Следует при этом учитывать низкое содержание молибдена в рудах зон окисления (0,01—0,05%). В промышленных масштабах проводят флотацию некоторых смешанных руд, содержащих наряду с молибденитом повеллит. Последний извлекают из хвостов сульфидной флотации. Флотацию повеллита ведут в щелочной среде (pH=10,2) с олеиновой кислотой при депрессировании кальциевых и других минералов пустой породы жидким стеклом. Получают бедные повеллитовые концентраты, содержащие 6—12 % Mo; 2—3 % Cu; 30—35 % CaO; 3—8 % Fe; 4—6 % S. Их направляют на гидрометаллургическую переработку [11,12].

Сложная проблема — извлечение молибдена из окисленных ферримоллибдитовых руд. Ввиду тесной связи молибдена в этих рудах с оксидами

железа обогащение сводится к извлечению в концентрат минералов железа. Так, при обогащении сорских окисленных руд состава: 0,03—0,07 % Mo; 55—60 % SiO<sub>2</sub>; 2—3 % Fe в результате флотации могут быть получены концентраты с содержанием молибдена 0,2—0,3 % при общем извлечении в концентрат 65—70 %. Как показали исследования, непосредственно из окисленной руды или из бедных концентратов возможно извлечение молибдена методами химического обогащения [13,14].

Кроме стандартных молибденитовых флотационных концентратов (марок КМФ), выпускают «химические концентраты» — продукты гидрометаллургической переработки промпродуктов обогащения. К ним относятся молибдат кальция (МДК), получаемый из медно-молибденовых и повеллитовых промпродуктов, и концентраты марок продукты переработки шеелито повеллитовых промпродуктов [15].

Лимитирование содержания ряда примесей в концентратах и молибдате кальция диктуется требованиями производства ферромolibдена и легированных сталей. Известно, что мышьяк и фосфор вызывают хладноломкость сталей, медь способствует увеличению зерна и также делает сталь хладноломкой, олово понижает режущие свойства инструментальных сталей.

Молибдат кальция используют преимущественно для введения легирующей добавки — молибдена в стали. В нем ограничивают содержание серы, вызывающей красноломкость стали. Для производства чистого триоксида молибдена пригодны молибденитовые концентраты всех выпускаемых марок [16,17].

Способы переработки стандартных молибденитовых концентратов

Молибденитовые концентраты служат исходным сырьем для производства ферромolibдена и химических соединений различной степени чистоты: триоксида молибдена, паромолибдата аммония, молибдата натрия, молибдата кальция [18].

Основной, широко применяемый в промышленной практике способ разложения молибденитовых концентратов — окислительный обжиг. Продукт обжига — огарок, содержащий триоксид молибдена и примеси других соединений, поступает на выплавку ферромolibдена и служит исходным продуктом для производства химических соединений, важнейшее из которых триоксид молибдена. Для его получения применяют способ возгонки триоксида из огарков или гидрометаллургические схемы переработки огарка [19].

Разработаны гидрометаллургические способы окисления молибденита, исключаящие окислительный обжиг. К ним относятся разложение азотной кислотой, окисление кислородом под давлением в щелочных и кислых средах,

обработка концентрата растворами гипохлорита натрия. Некоторые из них используются и рассмотрены ниже [19,20].

Представляют интерес хлорные способы переработки молибденовых огарков или непосредственно молибденитовых концентратов. При хлорировании получают конденсат легко летучего ( $1\text{ВОЗГ}=160^\circ\text{C}$ ) диоксидхлорида молибдена  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ , из которого можно получить триоксид молибдена высокой чистоты [21].

## **1.2 Окислительный обжиг молибденовых концентратов**

### **Физико-химические основы обжига**

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

- 1) окисление молибденита с образованием триоксида молибдена;
- 2) вторичное взаимодействие между триоксидом молибдена и молибденитом с образованием диоксида молибдена;
- 3) окисление сульфидных минералов сопутствующих элементов (меди, железа и др.) с образованием оксидов и сульфатов;
- 4) взаимодействие между триоксидом молибдена и кислородными соединениями примесей (оксидами, сульфатами, карбонатами) с образованием молибдатов [22].

### **Окисление молибденита**

При температурах выше  $500^\circ\text{C}$  минерал молибденит интенсивно взаимодействует с кислородом с образованием триоксида молибдена по суммарной реакции  $\text{MoS}_2 + 3,5\text{O}_2 \rightarrow \text{MoO}_3 + 2\text{SO}_2$ ;  $\Delta H^\circ_{298} = -956,0 \text{ кДж/моль}$  [22].

Изменение энергии Гиббса реакции в зависимости от температуры описывается уравнением

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

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

Такое большое значение константы равновесия обуславливает практическую необратимость реакции: окисление  $\text{MoS}_2$  должно протекать при сколь угодно малой концентрации кислорода в газовой фазе. Для таких реакций решающее значение приобретает кинетика процесса [22-23].

В процессе окисления частицы молибденита покрываются оболочкой образующегося триоксида молибдена. Поэтому скорость реакции определяется структурой оксидной оболочки, через которую кислород и сернистый газ должны диффундировать в противоположном направлении. Исследования показали, что в интервале  $400\text{—}600^\circ\text{C}$  молибденит взаимодействует с

кислородом с образованием  $\text{MoO}_3$ , минуя стадию образования  $\text{MoO}_2$ . Наблюдаемая при 550—600°C тонкая промежуточная прослойка диоксида молибдена обусловлена реакцией вторичного взаимодействия  $\text{MoS}_2$  с  $\text{MoO}_3$ .

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



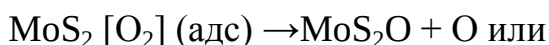
При 400 и 500 °C единственный обнаруженный продукт окисления —  $\text{MoO}_3$ , так как реакция (1.2) протекает со значительно меньшей скоростью, чем реакции (1.1) и (1.3). Скорость и закономерности окисления  $\text{MoS}_2$  при различных температурах зависят от структуры оболочек твердых продуктов реакции. При 550—600°C оболочка триоксида молибдена пористая и не оказывает существенного диффузионного сопротивления.

Окисление протекает во времени с постоянной скоростью (при 600°C линейная скорость окисления,  $K=0,0085$  мм/мин). Процесс проходит в кинетической области, энергия активации реакции окисления  $E = 180$  кДж/моль. При 500°C оксидная оболочка более плотная; по мере ее утолщения происходит переход от кинетического режима к промежуточному, а затем к чисто диффузионному. При 400°C оксидная оболочка плотная и механически отделяет поверхность минерала от газовой фазы. Осуществляется чисто диффузионный режим, характеризуемый параболической зависимостью:

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

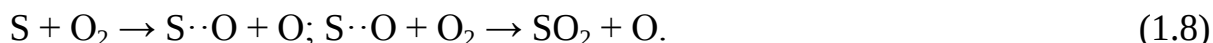
Первоначальным актом взаимодействия кислорода с дисульфидом молибдена является химическая адсорбция молекул кислорода на активных участках поверхности минерала. Высокая концентрация активных центров характерна для полупроводников, к которым относится молибденит (энергия, необходимая для нарушения валентной связи и перехода электрона в зону проводимости, у  $\text{MoS}_2$  равна 0,7 эВ). Примеси и дефекты в кристаллической решетке увеличивают число активных центров [22].

Хемосорбция молекулы кислорода сопровождается образованием промежуточного поверхностного соединения. При окислении  $\text{MoS}_2$ , по всей вероятности, промежуточными соединениями могут быть соединения типа оксосульфидов, что приводит к следующей схеме (в которой  $\text{MoS}_2$  обозначает активный центр):





Дальнейшее взаимодействие кислорода с промежуточными соединениями идет самопроизвольно с выделением энергии. Реагирование облегчается генерацией поверхностью  $\text{MoS}_2$  свободных атомов кислорода и серы, а также бирадикалов  $\text{S}\cdot\text{O}$ . Можно представить следующий ряд реакций, в результате которых образуются  $\text{MoO}_3$  и  $\text{SO}_2$ :



Таким образом, частично осуществляется известный цепной механизм окисления серы. Свободные атомы кислорода могут в адсорбированном слое вступать в поверхностную реакцию, образуя те же промежуточные соединения ( $\text{MoS}_2\text{O}$  и др.) [22-23].

В изложенном представлении о механизме окисления молибденит непосредственно окисляется до  $\text{MoO}_3$ , минуя стадию образования  $\text{MoO}_2$ , что согласуется с экспериментальными данными [22-23].

Изучая кинетику окисления в кипящем слое частиц чистого молибденита и гранул молибденитового концентрата крупностью 0,5—2,6 мм, имевших пористость 55% . Навеску вводили в кипящий слой инертного материала — кварцевого песка, что обеспечивало изотермические условия снятия кинетических кривых по количеству выделившегося сернистого газа [24-25].

В интервале 550—620°C кажущаяся энергия активации окисления молибденита в кипящем слое равна 180 кДж/моль. Скорость окисления не зависит от концентрации кислорода в газовом потоке, т. е. реакция имеет нулевой порядок по кислороду. Из этих данных следует, что процесс окисления в кипящем слое протекает в кинетической области [26].

Высокий тепловой эффект реакции окисления молибденита обеспечивает возможность обжига молибденитовых концентратов за счет теплоты процесса. Как известно, сульфиды окисляются самопроизвольно выше температуры их возгорания, при которой скорость выделения тепла в результате экзотермической реакции выше скорости отвода тепла. Температура возгорания зависит от крупности частиц (скорость реакции зависит от удельной поверхности) и от способа проведения обжига, определяющего скорость отвода тепла [26-27].

Ниже приведены температуры начала окисления (по появлению в газах следов  $\text{SO}_2$ ) и возгорания порошков молибденита различной крупности при

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

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

Сопоставление примерно для одного класса крупности температур возгорания молибденита и сульфидов других металлов показывает, что по возрастанию температуры они располагаются в ряд:  $\text{FeS}_2 > \text{MoS}_2 > \text{Cu}_2\text{S} > \text{ZnS} > \text{NiS} > \text{PbS}$ . Температура возгорания порошка молибденита в кипящем слое выше, чем в неподвижном слое, через который просасывается воздух, вследствие большой скорости отвода тепла. Так, для концентрата с размерами частиц <0,063 мм возгорание в кипящем слое наблюдается при 490 — 500°C против 360—390 °C в неподвижном слое [28].

Взаимодействие между  $\text{MoS}_2$  и  $\text{MoO}_3$

При недостаточном доступе кислорода (воздуха), например внутри насыпного слоя молибденита или внутри спекшихся кусков обжигаемого концентрата, при температурах выше 400°C с заметной скоростью, а выше 550°C быстро  $\text{MoO}_3$  реагирует с  $\text{MoS}_2$  по суммарной реакции:



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

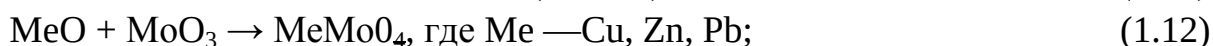
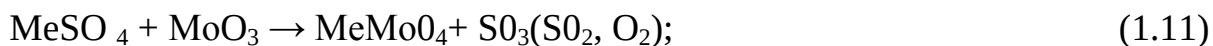
Из расчета следует, что равновесное давление  $\text{SO}_2$  для реакции (1.9) достигает атмосферного при 250°C, а при 300 и 600°C оно равно 0,515 и 52 МПа (5,15 и 5,2-102 ат) соответственно [28-29].

При нагревании смеси  $\text{MoS}_2 + 6\text{MoO}_3$  в среде аргона за 60 мин вступает в реакцию 45 % смеси, а при 700 °C около 90%. Поскольку диоксид молибдена малорастворим в аммиачной воде или растворах соды, используемых при выщелачивании молибдена из огарков, необходимо проводить обжиг в условиях, исключающих присутствие диоксида в огарках [30].

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

кальция (кальцит) может в той или иной степени (в зависимости от условий обжига) перейти в сульфат кальция [31-32].

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



Сульфат кальция реагирует с  $\text{MoO}_3$  при более высокой температуре (выше 800 °C) [33-34].

Вследствие присутствия молибдатов огарки плавятся при температурах ниже точки плавления  $\text{MoO}_3$  (795°C), что объясняется образованием эвтектик в системах молибдат — триоксид молибдена:

| Система                                      | tпл.эвт |
|----------------------------------------------|---------|
| $\text{CaMoO}_4 - \text{MoO}_3$              | 727     |
| $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{MoO}_3$ | 722     |
| $\text{CuMoO}_4 - \text{MoO}_3$              | 700     |
| $\text{ZnMoO}_4 - \text{MoO}_3$              | 660     |
| $\text{PbMoO}_4 - \text{MoO}_3$              | 670     |

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

Примеры технологических схем переработки низкосортных молибденитовых концентратов и промпродуктов

Ниже приведены избранные примеры технологических схем, в которых использованы некоторые из рассмотренных способов разложения низкосортных концентратов и промпродуктов, и извлечения молибдена из растворов [35].

### 1.3 Переработка молибденитовых промпродуктов на Балхашском комбинате

Промпродукты содержат, %: Mo 15—20; Cu 3—5;  $\text{SiO}_2$  12—15;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10—12; Fe 10—15; S 20—25; Re 0,01—0,02. Схема их переработки предусматривает получение в качестве конечного продукта молибдата кальция и попутное

извлечение рения. Она включает окислительный обжиг, выщелачивание огарка растворами соды и выделение из растворов технического молибдата кальция [36-37].

Обжиг ведут в печах КС при температуре в слое  $650^{\circ}\text{C}$ , что на  $80\text{—}90^{\circ}\text{C}$  выше температуры обжига стандартных концентратов. Это допустимо вследствие более высокой температуры спекания огарков, получаемых при обжиге промпродукта [37]. Содержащийся в отходящих газах рений ( $\text{Re}_2\text{O}_7$ ) улавливается в мокрой системе очистки (скруббер, мокрый электрофильтр)

Выщелачивание огарков ведут 8—10 %-ными растворами соды при  $80\text{—}90^{\circ}\text{C}$  в 4—5 стадий по принципу противотока. Это позволяет лучше использовать соду и выводить растворы, нейтрализованные свежей порцией выщелачиваемого материала до  $\text{pH} = 8\div 8,7$ . При таких конечных значениях  $\text{pH}$  растворов карбонатные комплексы меди разрушаются и медь выделяется в составе основных карбонатов. Большая часть кремния также осаждается в этих условиях в виде  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ .

Процесс проводят в стальных реакторах с мешалками при подогреве глухим паром через паровую рубашку или змеевики. Отфильтрованные растворы, содержащие 50—70 г/л  $\text{Mo}$ , поступают на осаждение молибдата кальция без предварительной очистки от примесей [38].

Маточные растворы после осаждения  $\text{CaMoO}_4$  содержат 0,8 — 1 г/л  $\text{Mo}$ . Его извлекают сорбцией на ионообменных смолах. Схема обеспечивает общее извлечение в молибдат кальция  $\sim 95\%$   $\text{Mo}$  и 70—75 %  $\text{Re}$ . Последний извлекают из сернокислых растворов мокрой системы улавливания, используя способ ионного обмена,

В случае необходимости можно вместо осаждения молибдата кальция провести инверсию раствора молибдата натрия в раствор молибдата аммония методом ионного обмена и выделить из аммиачного раствора. По рассмотренной схеме перерабатывают также повеллитовые промпродукты, содержащие 6—8 %  $\text{MoO}_3$  [39].

#### **1.4 Переработка низкосортных концентратов по способу Симоли**

Схема, приведенная на рис. 1.1, разработана применительно к низкосортным молибденитовым концентратам ( $\sim 43\%$   $\text{Mo}$ ), содержащим рений. Молибденит окисляют кислородом под давлением в присутствии азотной кислоты. Осадок, содержащий  $\sim 75\text{—}80\%$   $\text{Mo}$  от исходного, перерабатывают, получая технический триоксид [40].

Остановимся более детально на сложной экстракционной схеме переработки кислого маточного раствора. Первоначально из раствора с высокой концентрацией серной кислоты извлекают весь рений с частью

молибдена экстракцией нейтральным фосфорорганическим экстрагентом дибутилбутилфосфонатом.

Из экстракта I рений и молибден реэкстрагируют аммиачной водой. Из полученного реэкстракта I избирательно извлекают рений экстракцией сульфатом четвертичного аммониевого основания (экстракция III). Из экстракта III рений реэкстрагируют 1 М  $\text{HClO}_4$ , выделяя затем из раствора хлорной кислоты рений известными способами [41].

Из рафината I, содержащего основное количество молибдена и серную кислоту, молибден экстрагируют смесью экстрагентов.

В результате реэкстракции аммиачной водой получают раствор молибдата аммония, к которому присоединяют рафинат III. Из объединенного раствора выделяют ПМА или технический триоксид молибдена.

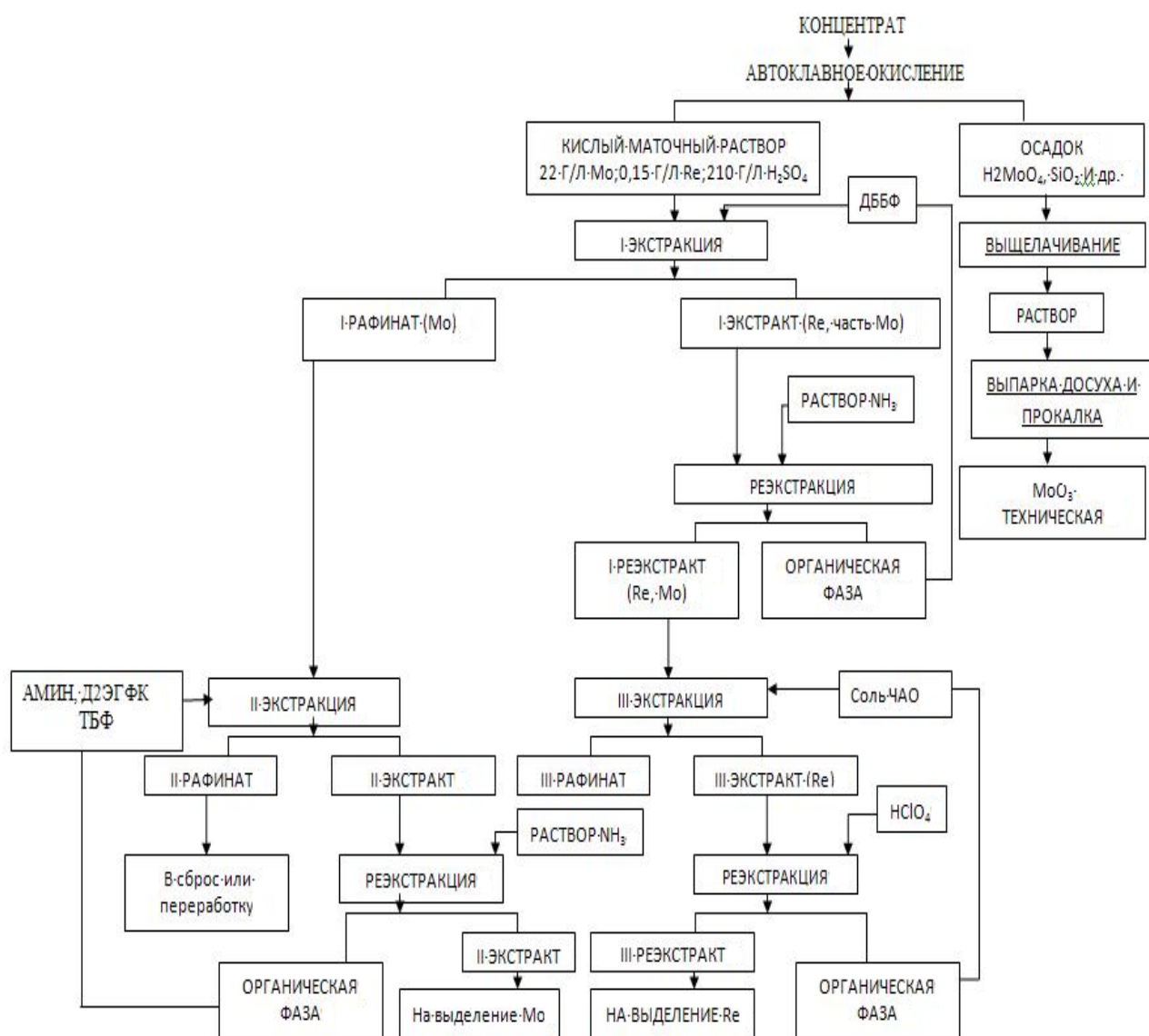


Рисунок 1.1. - Схема переработки молибденовых концентратов по способу Симоли.

Преимущества схемы переработки кислых маточных растворов состоят в экстракции рения и молибдена непосредственно из растворов с высокой концентрацией серной кислоты. При этом обеспечивается извлечение молибдена 98,9%, рения 93,5%. Недостаток схемы — использование пяти экстрагентов, что сильно усложняет технологию [42-43].

### **1.5 Переработка молибдено-медного промпродукта с использованием автоклавного окисления в щелочных средах**

Схема, приведенная на рис. 1.2, разработана исследователями применительно к промпродуктам, содержащим, %:

Mo 5,8—6,3; Cu 6—9; Fe 12—17; S 21—27; SiO<sub>2</sub> 26; Re 0,01—0,014, а также более богатым промпродуктам с содержанием 20 % Mo и 4 % Cu [41].

При использовании едкого натра (расход реагента 103—105 % от СНК) при температуре 130 °С, давлении кислорода 0,2 МПа (или давлении воздуха 1,0 МПа) за 7—8 ч в раствор извлекается 98—99 % молибдена и рения, содержащихся в промпродукте [44].

При проведении окисления в растворах соды для достижения приемлемых скоростей температуру процесса повышают до 200°С, а парциальное давление кислорода до 1,0—1,5 МПа. В этом случае применение воздуха неприемлемо вследствие высокого общего давления в автоклаве (—10 МПа) [44].

Растворы, полученные в результате окислительного выщелачивания промпродукта приведенного выше состава, содержат 12—20 г/л Mo, 170—180 г/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20—40 мг/л Re, а также примеси соединений меди, кремния, мышьяка, сурьмы и фосфора (подавляющая часть меди остается в осадке). Согласно предложенной схеме первоначально из растворов осаждают примеси (Cu, Si, As, P) соосаждением с гидроокисью железа при pH = 8,5 и температуре 90—95 °С. Затем подкисляют раствор до pH = 2,5÷3 и в результате охлаждения до 0—5 °С выделяют до 75 % ионов SO<sub>2</sub><sup>-4</sup> в составе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O [44].

Последующее извлечение молибдена и рения можно осуществить методами экстракции или ионного обмена.

Использовался другой путь — осаждение диоксида молибдена восстановлением анионов Mo (VI) молибденовым порошком из слабокислого раствора (pH=2) в автоклаве при 200°С [44-45].

Промытые и высушенные осадки содержат 64—68 % Mo (или 85,5—91 % MoO<sub>2</sub>), 0,06—0,08% S. Они могут быть использованы для выплавки ферромolibдена и получения лигатурных сплавов цветных металлов или восстановлены водородом с получением технического молибденового порошка.

Из маточного раствора после осаждения диоксида молибдена извлекают

рений сорбцией на ионитах или углях, получая в качестве - конечного продукта перренат аммония

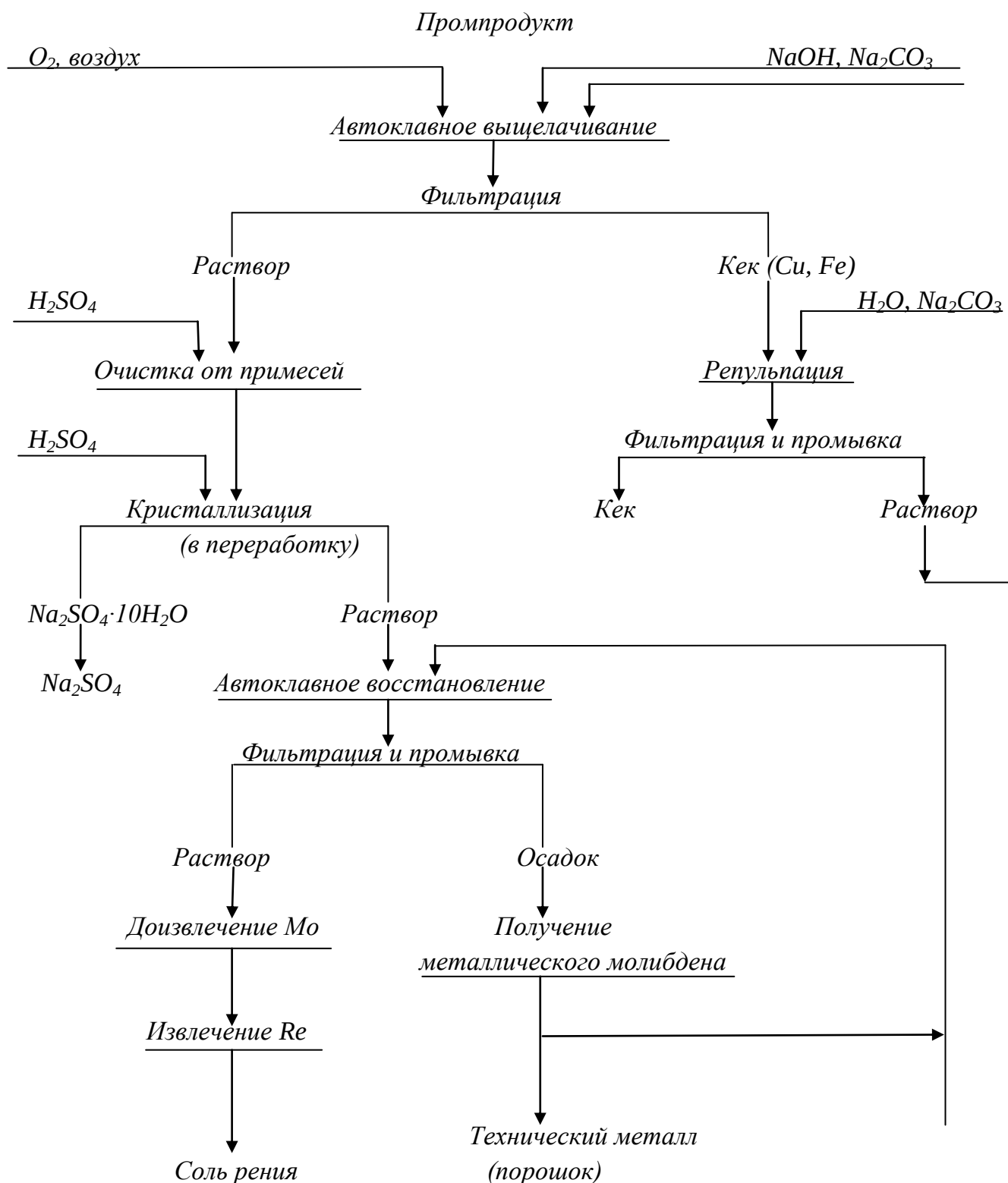


Рисунок 1.2. - Схема переработки молибденитового промпродукта с использованием автоклавного окисления в щелочной среде

Схема обеспечивает извлечение в готовый продукт 96 % Мо и 85—90 %

Ре, что выше, чем при использовании обычной технологии переработки промпродуктов с получением молибдата кальция [44,45,46].

### 1.6 Извлечение молибдена из окисленных руд и бедных концентратов

Значительные запасы молибдена заключены в некоторых железистых кварцитах, содержащих ферримолибдит, тесно связанный с оксидами железа. В СССР к ним относятся сорские окисленные руды, содержащие 0,05—0,07 % Мо, 55—60 %  $\text{SiO}_2$ , 2—3 % Fe. Как выше отмечалось, из таких руд в лучшем случае можно методом флотации получить концентраты, содержащие 0,2—6,3 % Мо при извлечении 65—70 % [47-48].

Подобного типа продукты, содержащие окисленный молибден, получают в виде хвостов сульфидной флотации при обогащении руд компании «Клаймакс» в США. Тонкие шламы, выделенные из хвостов, содержат 0,25—0,35 % окисленного молибдена, в основном связанного с гетитом  $\text{HFeO}_2$ . Иногда труднообогащаемые руды смешанного типа, помимо окисленных минералов (повеллита, ферримолибдита), в подчиненных количествах содержат и молибденит [49-50].

Предложены различные гидрометаллургические схемы извлечения молибдена из окисленных руд и бедных концентратов. Ниже рассмотрены некоторые из них.

Извлечение молибдена из сорских окисленных руд

Сорские окисленные руды и бедные концентраты имеют следующий примерный состав, %:

Таблица 1.1. - Химический состав Сорской руды и концентрата

|                 | Мообщ | Моокисл | $\text{SiO}_2$ | Fe   | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | CaO | S    |
|-----------------|-------|---------|----------------|------|-------------------------|-----|------|
| Окисленная руда | 0,08  | 0,07    | 67,2           | 2,78 | 16,48                   | 1,0 | 0,28 |
| Концентрат      | 0,29  | 0,21    | 51,4           | 7,53 | 14,67                   | -   | 0,96 |

Сернокислотный способ. В результате выщелачивания рудного материала 5—10 %-ной серной кислотой при 80—90 °С в раствор извлекается 85—90 % Мо. Высокое извлечение в кислые растворы объясняется одновременным растворением оксидов железа, с которыми молибден тесно связан. При осуществлении 3—4 кратного оборота кислых растворов с промежуточным их подкреплением расход серной кислоты (96 %-ной) составляет 90—100 кг/т руды. После нейтрализации растворов известью до  $\text{pH}=1,2\div 1,5$  молибден может быть извлечен из растворов сорбцией на анионообменных смолах. Процесс

экономичен при использовании сорбции из пульп, исключаящей фильтрацию[51-53].

Комбинированная схема. Схема включает обжиг сорской окисленной руды (или концентрата) с известью с последующим выщелачиванием продукта обжига растворами соды. При обжиге руды с известью при НПО -850°C оксиды железа и молибдена реагируют с СаО с образованием феррита кальция и молибдата кальция. При выщелачивании продукта обжига 2—3 %-ным раствором соды при т:ж= 1:2,5 и температуре 90°C в раствор извлекается 80—85 % Мо. При переработке концентрата, содержащего 0,3 % Мо, растворы содержат, г/л: Мо 0,4; Р 0,0009; SiO<sub>2</sub> 0,006; SO<sub>2</sub>-4 12,9. Молибден из них извлекают ионообменным способом, получая аммиачные растворы с концентрацией молибдена 70—80 г/л. Технология обеспечивает экономичное извлечение молибдена из окисленных руд и концентратов. Общее извлечение в конечный продукт составляет 77—80 % [54-55].

Способ хлоридовозгонки. В результате обжига окисленной сорской руды или бедного концентрата с хлористым натрием в присутствии сернистого газа (например, при добавках пирита в шихту) при 800— 850°C 80—90% Мо возгоняется в составе диоксидхлорида MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:



При содержании в исходном сырье 0,06—0,3 % Мо в шихту вводят ~ 10% NaCl и 3—4 % сульфидной серы (в составе пирита). В условиях окислительной атмосферы в печи железо возгоняется в незначительной степени. Обжиг с возгонкой можно проводить в барабанной печи или печи кипящего слоя, улавливая MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в скруббере с орошением водой. В циркулирующем растворе можно довести концентрацию молибдена до 80—150 г/л, затем из раствора выделить октамолибдат аммония. Способ хлоридвозгонки представляет большой интерес, так как в этом случае исключается операция гидрометаллургической обработки больших масс бедной руды или концентрата.

Извлечение окисленного молибдена из хвостов флотации на предприятиях фирмы «Клаймакс» [55].

Технология разработана применительно к тонким шламам, выделенным из хвостов сульфидной флотации, которые содержат 0,25—0,35% Мо и основном в составе ферримолибдита в тесной связи с гетитом. Выщелачивание молибдена ведут в каскаде агитаторов смесью серной и сернистой кислот (в пульпу пропускают SO<sub>2</sub>) при 65°C (подогрев острым паром). Применение смеси кислот обеспечивает растворение гетита и извлечение молибдена в раствор в форме молибденовой сини. Средний расход реагентов на операции

выщелачивания: 32 кг  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 10,5 кг  $\text{SO}_2$  на 1 т исходного продукта. За 12 ч в раствор извлекается 94 % Мо. Пульпа после выщелачивания имеет  $\text{pH} \approx 1,2$  и содержит до 1 г/л  $\text{SO}_2$ . После продувки воздухом (для окисления  $\text{SO}_2$ ) нагретая до 60 °С пульпа (т:ж= 1:1,5) поступает на сорбцию активированным углем (размер частиц 0,8—2,3 мм), проводимую в чанах с мешалками. За 12 ч поглощается 96 % молибдена. Емкость угля по молибдену 8—10 % (по массе), расход угля 48 кг/м<sup>3</sup> пульпы. Насыщенный уголь отделяют от рудной пульпы на виброгрохотах с размером отверстий 0,4 мм. Отработанную пульпу сгущают, шламы направляют в хвостохранилище, а осветленный раствор на операцию выщелачивания [55-56].

Десорбцию молибдена проводят контактированием угля (в системе из двух или трех колони) со смесью аммиака с воздухом (с целью окисления молибденовой сини). Затем молибдат аммония вымывают водой, получая растворы с концентрацией молибдена ~ 70 г/л. Уголь после промывки кислотой возвращается в процесс. Для поддержания активности угля 20% его объема выводят на термообработку при 800°С в течение 0,5 ч при ограниченном доступе воздуха [56].

Раствор молибдата аммония (после очистки от фосфора осаждением фосфата магния) направляют на выпарку и кристаллизацию ДМА. В кристаллы выделяется ~95 % Мо. Из маточного раствора при  $\text{pH}=4,5$  осаждают полимолибдат аммония, который присоединяют к кристаллам ДМА. Осадок прокаливают, получая триоксид молибдена, содержащий 99,8%  $\text{MoO}_3$ . Общее извлечение из исходного продукта в триоксид достигает ~88 %.

Извлечение молибдена из бедных смешанных руд. Б. Н. Ласкориным с сотр. разработана и реализована технология извлечения молибдена из алюмосиликатных руд, в которых молибден (0,05—0,48 %) находится в составе молибденита (20—25 % от общего содержания) и окисленных минералов — повеллита, ферримолибдита, вульфенита, ильземанита (75—80 % от общего содержания). Схема включает следующие операции [57-58]:

1) выщелачивание молибдена серной кислотой (15—30 г/л) с добавкой азотной кислоты при т:ж=1:1 и температуре 85°С в течение 3 ч;

2) сорбционное извлечение молибдена анионитами из плотных пульп в 6—8 последовательно работающих аппаратах с пневматическим перемешиванием и аэролифтной подачей смолы и пульпы. Для сорбции рекомендованы винилпиридиновые аниониты (ВП, ВП-1) с сорбционной емкостью до 500 кг Мо/т сорбента при  $\text{pH}$  пульпы 1,2—1,5;

3) десорбцию молибдена со смолы аммиачно-сульфатными [5% $\text{NH}_4\text{OH}$ +10%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ] или аммиачно-нитратными (5%  $\text{NH}_4\text{OH}$ +8% $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) растворами. Элюаты с концентрацией молибдена 40—50

г/л непосредственно направляют на получение ПМА. Более бедные элюаты рекомендуется концентрировать методом сорбции на активированном угле с десорбцией растворами аммиака [59].

Из обедненных элюатов после очистки от примесей фосфора и мышьяка осаждают октамолибдат аммония. Перекристаллизацией последнего через аммиачный раствор получают ПВА высокой чистоты. Все маточные растворы направляют на сорбционное концентрирование [59].

### **1.7 Хлорные способы получения чистого триоксида молибдена**

Главной технологической задачей в производстве редких металлов, к каким относится молибден, является концентрирование металла, его отделение от сопутствующих компонентов. Существующие в настоящее время классические (традиционные) приемы переработки ориентированы, в основном, на богатое сырье. Бедные и труднообогатимые молибденовые руды почти не перерабатываются, так как до сих пор нет для них рациональной технологии.

Лабораторные и опытно-полупромышленные испытания на обогатимость показали низкую эффективность их флотационного обогащения, особенно на стадиях доводки [60].

Минералы молибдена рассеяны, и промышленной переработке подлежат молибденовые руды, содержащие 0,2% Мо (а иногда и менее). В результате флотационного обогащения или гидрометаллургического передела получают концентраты, содержащие (применительно к различным маркам) не менее 45—58% Мо при содержании других примесей, составляющих соответственно не более:  $\text{SiO}_2$  12-0,3%; 0,07-0,04% As; 0,07-0,01% Sn; 0,05-0,01% P; 2,5-0,01% Cu. В молибденовом концентрате с высоким содержанием молибдена (не менее 53-58%) не допускается содержание более 1,0-0,8% NaO; 3,5-1,5%  $\text{WO}_3$ ; 0,01% Sb.

Молибденовый концентрат - продукт обогащения полезных ископаемых, в котором содержание ценных минералов выше, чем в исходном сырье. В большинстве случаев получаются без особых трудностей черновые молибденовые концентраты с содержанием молибдена 1,5-2% при извлечении 90-95%. При дальнейшей доводке указанных концентратов резко увеличиваются потери молибдена [60-61].

В связи с этим актуальной проблемой остается переработка бедных и труднообогатимых молибденовых руд. Одним из направлений в решении данной проблемы является разработка химико-металлургических технологий, основанных на селективном разделении компонентов сырья. Примером такого подхода к проблеме является разработка процессов получения искусственного сырья, удовлетворяющего требованиям сложившихся технологических схем переработки рудных концентратов. Такое направление позволит сократить

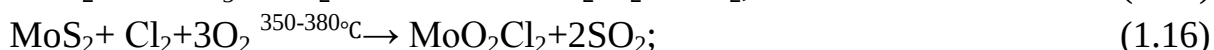
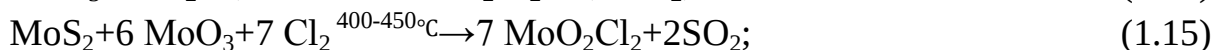
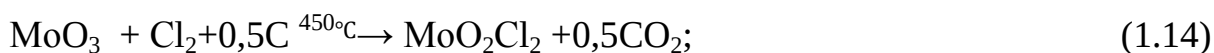
обогащительный передел за счет вывода нестандартных промпродуктов при небольших потерях металла и сконцентрировать его методом хлорирования [60-61].

Рассмотрен новый метод переработки молибденовых концентратов с использованием метода хлорирования.

Хлорирование — перспективный метод переработки низкосортных огарков, окисленных концентратов и промежуточных продуктов обогащения окисленных руд, содержащих молибден. Хлорирование может также применяться для получения чистых хлоридов с целью выработки из них металлического молибдена методами диссоциации или металлотермии. Хлорировать можно хлором, летучими хлоридами (например,  $S_2C_{12}$ ,  $CC_{14}$ ), твердыми хлоридами. Хлорирование низкосортных концентратов, содержащих сульфиды, целесообразно применять к обожженным «огаркам» таких концентратов. Ректификацией продуктов хлорирования могут быть получены соединения высокой чистоты [62].

Хлорные способы получения  $MoO_3$  высокой чистоты из молибденовых огарков или непосредственно из молибденовых концентратов основаны на взаимодействии этих материалов с хлором в таких условиях, когда продуктом хлорирования является легколетучий диоксидхлорид молибдена  $MoO_2Cl_2$ . Диоксидхлорид имеет низкую точку сублимации ( $159^\circ C$ ) и устойчив в широком интервале температур. Схема хлорного способа получения чистого  $MoO_3$  из молибденовых концентратов и огарков приведена на рисунке 1.3.

Разработанные хлорные способы получения  $MoO_3$  высокой чистоты из молибденовых огарков или непосредственно из молибденитовых концентратов основаны на взаимодействии этих материалов с хлором в таких условиях, когда продуктом хлорирования является легко летучий диоксидхлорид молибдена  $MoO_2Cl_2$ . Диоксидхлорид имеет низкую точку сублимации ( $159^\circ C$ ) и устойчив в широком интервале температур. Диоксидхлорид молибдена получают в результате низкотемпературного хлорирования  $MoO_3$  или  $MoS_2$  по следующим реакциям [60-62]:



В варианте, основанном на реакции (1.14), исходным материалом служат молибденовые огарки, которые хлорируют в смеси с углеродистым материалом (например, в смеси с нефтяным коксом). Во втором варианте хлорируют огарок в смеси с молибденитом. При молярном соотношении  $MoS_2:MoO_3=1:6$

хлорирование протекает при низкой температуре в отсутствие углерода.

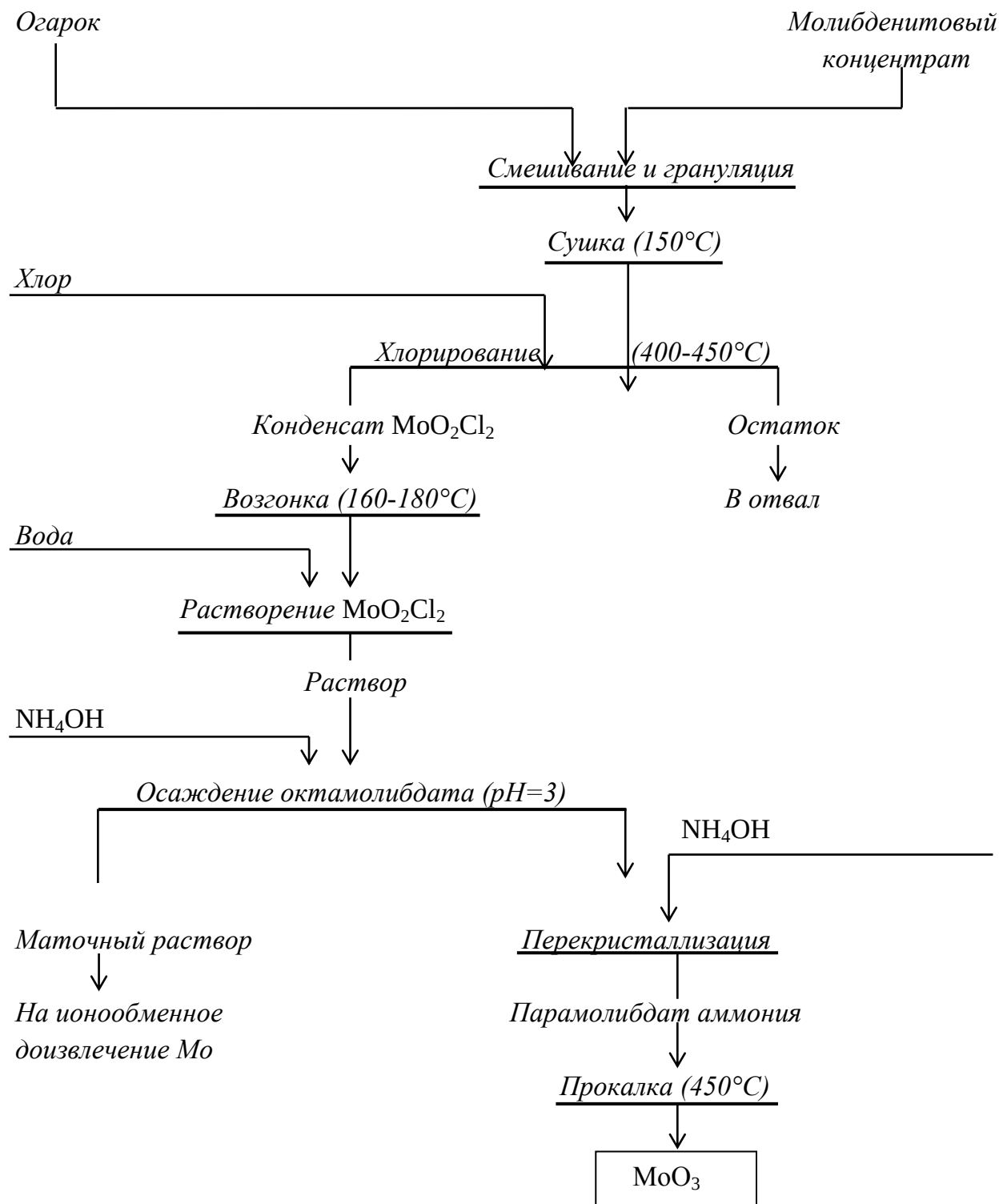


Рисунок 1.3. - Схема хлорного способа получения чистого  $\text{MoO}_3$  из молибденовых концентратов и огарков

Поскольку  $\text{MoS}_2$  реагирует с  $\text{MoO}_3$  при температурах выше  $400^\circ\text{C}$  с

образованием  $\text{MoO}_2$ , хлорирование смеси  $\text{MoS}_2$  с  $\text{MoO}_3$  можно представить протекающим в две стадии:



Третий вариант [реакция (1.18)] состоит в хлорировании молибденита хлорокислородной смесью при мольном соотношении  $\text{C}_{12}: \text{O}_2 = 1:3$ .

Реакции (1.14) — (1.16) при указанных выше оптимальных температурах протекают с высокой скоростью [60-62].

Наибольший для практики интерес представляет второй вариант, который может быть использован как простой способ получения чистого триоксида молибдена.

Проведена серия опытов (10 опытов) с использованием хлорного способа переработки молибденовых концентратов. Приготовлены навески массой 5 г  $\text{MoO}_3$ , 200 г / л  $\text{Cl}_2$  и 0,5С, после чего помещены в лабораторную трубчатую шахтную печь при температуре  $450^\circ\text{C}$ , проводя хлорирование. Длительность опыта составила 5 часов. Масса навески  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  после опыта составила 7г. В результате переработки некондиционных молибденовых концентратов выщелачиванием растворами  $\text{Cl}_2$  извлеклось от 40 до 90% триоксида молибдена, что было подтверждено химическим анализом. Схема лабораторной трубчатой шахтной печи приведена на рисунке 1.4.

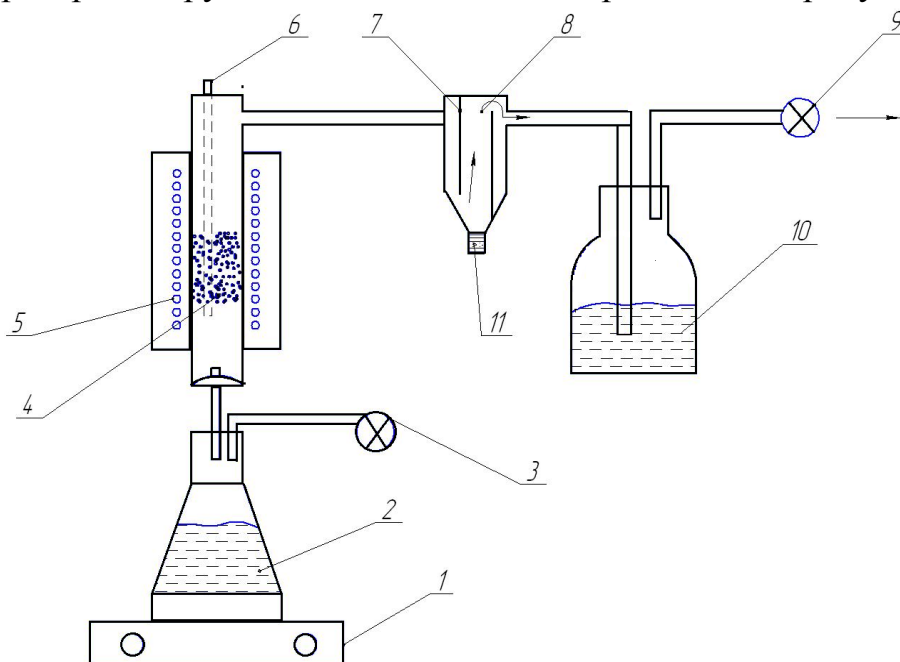


Рисунок 1.4 - Лабораторная трубчатая шахтная печь

1- плита; 2- вода 100<sup>0</sup>С; 3-компрессор 0,8 м/с; 4- гранулы концентрата; 5- кварцевальная трубка диаметром 50 мм; 6- термopа; 7- перегородка; 8- водоохлаждаемый камерный конденсатор; 9- вакуум-насос; 10- вода; 11- сульфиды мышьяка (порошок)

Шихту, состоящую из огарка и молибденитового концентрата, брикетируют или гранулируют на чашевом грануляторе. Брикеты или гранулы хлорируют хлором в шахтной печи при 400—450 °С. Вместо приготовления механической смеси огарка с молибденитом можно использовать огарок, в котором в результате неполного обжига в печи КС остается  $\text{MoS}_2$  в необходимом соотношении. Уловленный в конденсаторе  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  очищают однократной возгонкой при 170—180°С и затем превращают в триоксид.

Наибольший для практики интерес представляет второй вариант, который может быть использован как простой способ получения чистого триоксида молибдена [61-62].

Шихту, состоящую из огарка и молибденитового концентрата, сушат или гранулируют на чашевом грануляторе. гранулы хлорируют хлором в шахтной печи при 400—450 °С. Вместо приготовления механической смеси огарка с молибденитом можно использовать огарок, в котором в результате неполного обжига в печи КС остается  $\text{MoS}_2$  в необходимом соотношении. Уловленный в конденсаторе  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  очищают однократной возгонкой при 170—180°С и затем превращают в триоксид [62].

С этой целью  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  растворяют в дистиллированной воде (до концентрации молибдена ~160 г/л). Из раствора нейтрализацией аммиаком до  $\text{pH}=3$  выделяют октамолибдат, превращаемый перекристаллизацией в ПМА. Схема (рис.1.3) обеспечивает получение  $\text{MoO}_3$  высокой чистоты. Глубокая очистка от всех примесей, включая вольфрам, достигается в результате низкотемпературной перегонки  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  [62].

Изучая процесс переработки молибденовых концентратов с использованием метода хлорирования, установили несколько вариантов получения триоксида молибдена. Наибольший для практики интерес представляет второй вариант, в котором проводили хлорирование огарка в смеси с молибденитом, извлеклось от 40 до 90% триоксида молибдена. Данный метод может быть использован как простой способ получения чистого триоксида молибдена. Хлорный метод использовался в исследовании, так как хлор является дешевым и доступным веществом, что является немало важным фактором в производстве.

## **1.8 Получение триоксида молибдена из отходов механической обработки и вторичного сырья.**

В производстве молибдена накапливаются обрубки и обрезки, получаемые при изготовлении изделий, а также брак проката и протяжки изделий. Кроме того, заводы-потребители собирают и направляют в переработку отслужившие детали из молибдена и сплавов на его основе. В последних в качестве легирующих добавок содержатся титан, цирконий, ниобий, тантал, вольфрам, ванадий, никель, а также механические примеси меди, железа и др [63-64].

Наиболее простой и экономичный способ получения триоксида молибдена из металлических отходов — окисление кислородом воздуха при 900—1100°C с возгонкой триоксида. Загрязнения возгонов оксидами примесей Fe, Cu, Ni, Co, Al, Cr, Zr, Ti, Nb, Ta и La не происходит вследствие малого давления их паров при температурах возгонки [65].

Для осуществления процесса разработана и опробована промышленная шахтная двухзонная печь для переработки отходов методом окисления с возгонкой [66]. В нижней зоне печи происходит окисление с возгонкой  $\text{MoO}_3$ , в верхней — высокотемпературная конденсация паров триоксида. Внутренний диаметр шахты печи 1200 мм, высота зоны окисления 1800 мм, зоны конденсации 1900 мм. В период запуска разогрев ведется газовыми горелками, в последующем в печь на уровне пода подается подогретый в калорифере до 750—800 °C воздух. Конструкция двухзонной печи обеспечивает условия конденсации, способствующие получению  $\text{MoO}_3$  с насыпной массой 0,5—0,8 г/см<sup>3</sup>, пригодной для непосредственного восстановления водородом до металлического порошка [66-67].

Возгоны обычно улавливают в фильтрах с рукавами из шерстяной ткани, что, однако, требует охлаждения газов до 100—120°C в системе кулеров. Более рационально использовать испытанные для этой цели фильтры с рукавами из металлической (нержавеющая сталь) ткани, в которые можно подавать газы с температурой 400—450 °C. При переработке отходов с содержанием молибдена 60 % и более производительность установки 2 т  $\text{MoO}_3$  в сутки [67-68].

Для получения ПМА первого сорта возогнанный триоксид растворяют в аммиачной воде и кристаллизуют ПМА. Преимущества способа возгонки состоят в исключении или малой затрате реагентов, отсутствии вредных выбросов в атмосферу и получении качественного ПМА при любом исходном составе металлических отходов.

Другой путь переработки отходов, используемый в промышленной практике, заключается в окислении их азотной кислотой при нагревании. В результате обработки большая часть молибдена остается в осадке в составе молибденовой кислоты, которую растворяют в аммиачной воде, и далее

получают ПМА по обычной схеме. Часть молибдена остается в кислом маточном растворе, из которого молибден извлекают методами ионного обмена или экстракции [69].

Следует отметить, что при переработке отходов с повышенным содержанием никеля (до 2—3 %) не удастся при двустадийной очистке аммиачных растворов (осаждение сульфидов, затем октамолибдата) обеспечить необходимую чистоту ПМА. Другой недостаток азотнокислого варианта — выделение оксидов азота в процессе окисления отходов, которые необходимо улавливать. Экономические преимущества способа возгонки по сравнению с этим вариантом очевидны [70].

Согласно современным данным, при переработке молибденовых руд процент потерь молибдена составляет около 30 - 40 %, что для современного производства является очень высоким показателем. Поэтому стоит задача разработать методы и пути переработки молибдатов [70].

### **1.9 Выводы по материалам обзора и задачи настоящего исследования**

Исходным сырьем для производства молибдена и его соединений являются кондиционные молибденитовые концентраты, содержащие около 50% молибдена, некондиционные - содержащие до 30% молибдена и вторичное сырье. Первоначальной стадией обработки молибденитосодержащего сырья в большинстве случаев является окислительный обжиг, в результате которого получают огарок - технический триоксид молибдена, загрязненный примесями, который растворяется в щелочах и растворах аммиака.

Результаты обжига в значительной мере определяют степень извлечения молибдена из продуктов в товарные химические соединения и их качество.

В настоящее время как в странах ближнего, так дальнего зарубежья ведутся исследования в области гидрометаллургии молибдена по изучению солевого, щелочного и кислотного окислительного выщелачивания огарков.

Задачами настоящей работы является:

- необходимость разработки эффективной технологии переработки медно-молибденовой руды, с целью получения концентрата, позволяющего сократить стадии переработки;
- необходимость изучения процессов переработки медно-молибденового сырья;
- определение оптимальных параметров осаждения молибдата меди из технологического раствора после выщелачивания огарка, с получением товарных продуктов меди и молибдена

## **2 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНО-МОЛИБДЕНОВОЙ РУДЫ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ**

### **2.1 Краткая характеристика сырья**

В природном сырье молибден представлен примерно 20 минералами. Однако существенное значение имеют следующие минералы: молибдит, вульфенит, повелит.

Наибольшее значение имеют порфировые медно-молибденовые руды. При обогащении этих руд получают медные, молибденовые, а иногда пиритные концентраты. Руды характеризуются сравнительно крупной вкрапленностью молибденита и пирита, а также наличием тонковкрапленных минералов меди. Это обстоятельство вызывает необходимость применения стадийных схем обогащения. По этим схемам при сравнительно грубом измельчении руды до 45-55 % класса – 0.074 мм получают коллективный медно-молибденовый концентрат и отвальные хвосты. Грубый коллективный медно-молибденовый концентрат после доизмельчения до 90-95 % класса – 0.074 поступает на доводку (2-3 перечистки). После этого коллективный концентрат направляется на селективную флотацию. Иногда применяют схемы, включающие контрольную флотацию в рудном цикле с перечисткой концентрата, получаемого в этой операции [71].

При флотации медно-молибденовых руд в качестве собирателя для медных минералов применяют ксантогенаты, дитиофосфаты. Эти реагенты эффективно извлекают и молибденовые минералы. Пирит депрессируют известью при pH 9-11.5. Основной проблемой при обогащении медно-молибденовых руд является разделение медно-молибденовых концентратов [72-73].

Разделение может быть осуществлено путём депрессии медных минералов и флотации молибденовых и наоборот. Этой операции предшествует десорбция. В настоящее время в промышленной практике применяются следующие методы разделения коллективных медно-молибденовых концентратов [73]:

1. Окислительная пропарка коллективного концентрата при температуре 85-95°С в течение 40 мин – 4 час. При этом происходит разрушение плёнки собирателя и окисление депрессируемых сульфидов меди и железа. После такой обработки молибденит флотируется аполярными реагентами с дополнительной подачей депрессоров для подавления сульфидов меди и железа.

2. Депрессия молибденита органическими коллоидами (крахмал, декстрин) и флотация сульфидов меди и железа. Камерный продукт является грубым молибденовым концентратом. При применении этого метода

поверхность молибденита должна быть тщательно отмыта от собирателей, т.к. затрудняется депрессия декстрином.

3. Низкотемпературный окислительный обжиг коллективного концентрата при температуре 260-330° С. При этом окисляется поверхность сульфидов меди и железа, разрушается плёнка аполярного реагента на поверхности молибденита без окисления самой поверхности. После обжига производится репульпация концентрата с последующей флотацией молибденита.

4. Депрессия сульфидов меди и железа сульфидом натрия ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) и флотация молибденита. Сульфид натрия десорбирует собиратель с поверхности сульфидов меди и железа и обеспечивает их надёжную депрессию. Эффективность этого метода значительно повышается при пропарке концентрата (паровая флотация) и нагреве пульпы до 80-95° С. Расход сернистого натрия ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) при этом снижается в 3-5 раз. Эта технология является самой распространённой на фабриках (Балхашская, Алмалыкская).

5. Депрессирование сульфидов меди и железа гидросульфидом натрия ( $\text{NaHS}$ ), сульфидом аммония –  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  в отдельности или в сочетании с  $\text{Na}_2\text{S}$  без пропарки (фабрика Бренда Канада).

6. Депрессия сульфидов меди и железа путём применения окислителей типа перекиси водорода- $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.5-1 кг/т), гипохлорида натрия- $\text{NaOCl}$  (около 2 кг/т).

Характерной особенностью схем для обогащения молибденосодержащих руд является включение в них цикла доводки черного концентрата до кондиционного. Обычно в черновых концентратах, получаемых в виде пенных или камерных продуктов, содержание молибдена составляет от 3-5 до 25-30 % при извлечении 70-90 % . При доводке такие концентраты подвергаются доизмельчению и многократной перечистке (от 5 до 14). Если флотация исходной руды проводится в плотной пульпе (40-45 % твёрдого), то перечистные операции проводятся в разжиженной пульпе, плотность которой непрерывно уменьшается вплоть до 3-5 %[74-75].

В конечном молибденовом концентрате извлечение молибдена составляет от 45-55 до 80-86 %. Иногда для снижения циркуляций после первых перечисток черного молибденового концентрата из схемы выводят промпродукт, который поступает на гидрометаллургическую переработку. В цикле доводки в качестве собирателя используют керосин и другие аполярные реагенты. В качестве пенообразователя – сосновое масло, спирты. При невозможности получения кондиционного молибденового концентрата в цикл доводки включается низкотемпературный обжиг (260-330° С) и выщелачивание концентрата [76].

Для повышения качества переработки медно-молибденовых руд и концентратов разработана технологическая схема переработки медно-молибденовых концентратов (рис.2.1)

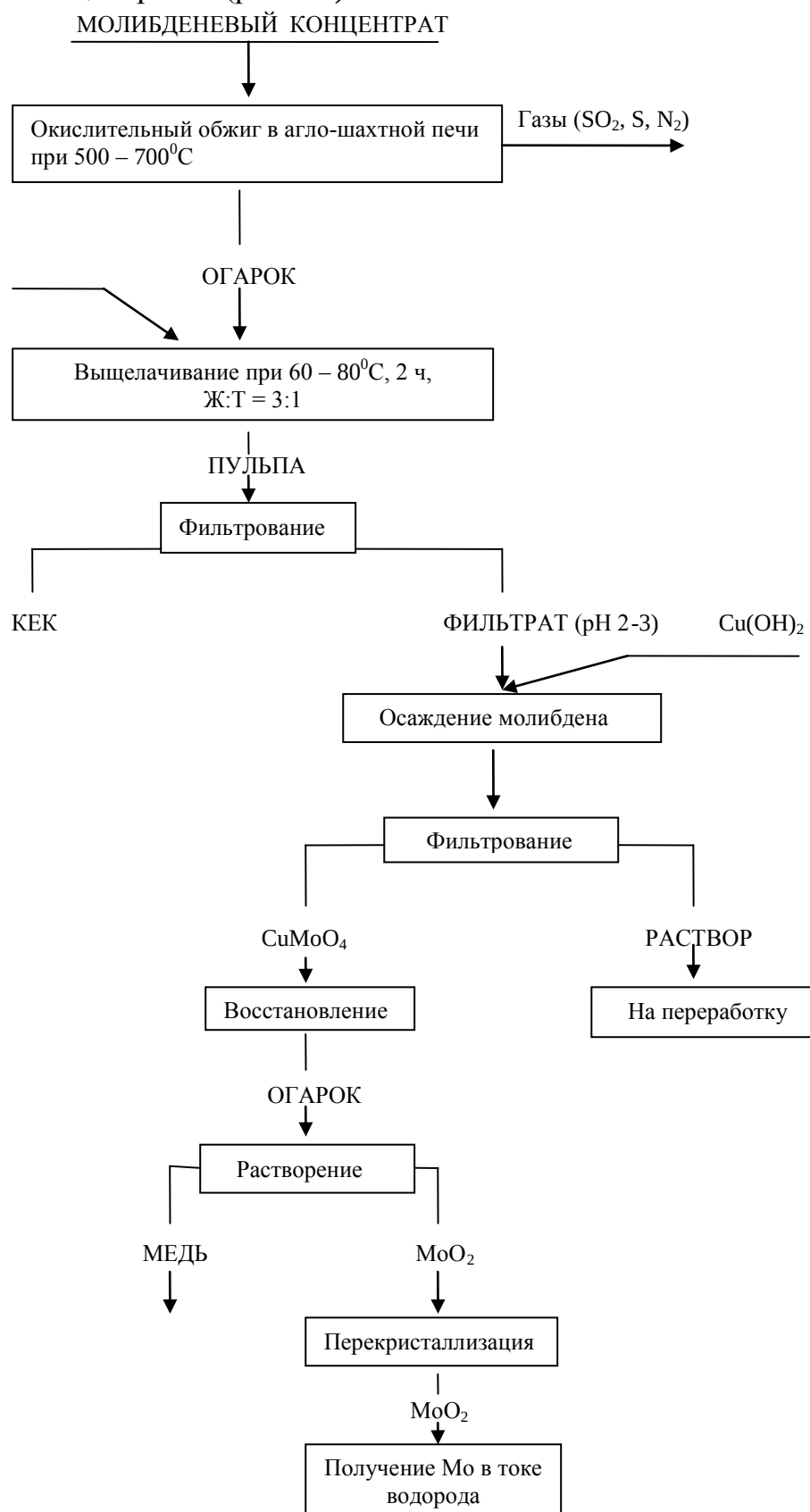


Рисунок 2.1 - Технологическая схема переработки медно-молибденовых концентратов

Объектом исследования служила забалансовая медно-молибденовая руда месторождения «Тастау», химический состав которой представлен в таблице 2.1. Насыпная плотность руды составила 1,48 г/см<sup>3</sup>.

Таблица 2.1 – Химический состав исходной пробы руды месторождения «Тастау»

| Компонент        | Cu   | Mo   | Fe    | S    | CaO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|------------------|------|------|-------|------|-------|-------------------|------------------|------------------|--------------------------------|
| Массовая доля, % | 0,34 | 0,01 | 17,80 | 0,49 | 27,38 | 0,28              | 1,02             | 38,51            | 7,16                           |

Проба исследуемой руды сложена в основном гранатами андродитового ряда  $\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})_2 [\text{SiO}_4]_3$ , в составе породы в значительном количестве наблюдаются реликты зерен калиевого полевого шпата  $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  (близкого к ортоклазу), имеющие розовый цвет, квадратное сечение и размер около 6,0 мм. В незначительном количестве в состав породы входят кварц  $\text{SiO}_2$  и хлорит зеленого цвета. Кальцит  $\text{CaCO}_3$  развит по микротрещинам. В микротрещинах иногда встречается борнит  $\text{Cu}_2\text{FeS}_4$ , по краям которого наблюдаются халькозин  $\text{CuS}_2$ . Стенки ячеек сложены полиэдрическими образованиями гранатов и карбоната. Халькозин представлен в виде короткопризматических зерен и сплошных тонкозернистых масс с тонкой оксидной пленкой (побежалостью) синего цвета (рисунок 2.2).



Рисунок 2.2 – Фотография шлифа

- 1 – смесь халькопирита с борнитом оранжево-желтое
- 2 – халькозин синеватое
- 3 – пирит светло-желтое

Халькопирит  $\text{CuFeS}_2$  в образце встречается в виде неправильных, изометричных зерен латунно-желтого цвета с пестрой побежалостью. Размер зерен – 1,0 мм и менее.

В ходе лабораторных исследований были проведены отдельные опыты по каждой операции, входящей в замкнутую технологическую схему, с прерывным выполнением всех операций в отдельных аппаратах.

## 2.2 Подготовка медно-молибденовой руды к лабораторным исследованиям

Для проведения технологических испытаний медно-молибденовую руду предварительно подвергли трёх стадийному дроблению в открытом цикле до крупности материала 0-8 мм.

Схема подготовки пробы представлена на рисунке 2.2. Исходный материал усреднён методом переброски с кольца на конус три раза, отобрана технологическая проба массой 16,4 кг для лабораторных исследований.



Рисунок 2.2 – Схема подготовки пробы к технологическим испытаниям

Полученную руду месторождения «Тастау», для подготовки к лабораторным испытаниям, подвергли нескольким стадиям переработки. Первой стадией необходимо руду подвергнуть грохочению, с целью разделения сырья по классам крупности. В дальнейшем полученную руду дробят до необходимого размера, с целью дальнейшей переработки методом флотации

для получения концентрата. Схема подготовки технологической пробы к лабораторным исследованиям представлена на рисунке 2.3

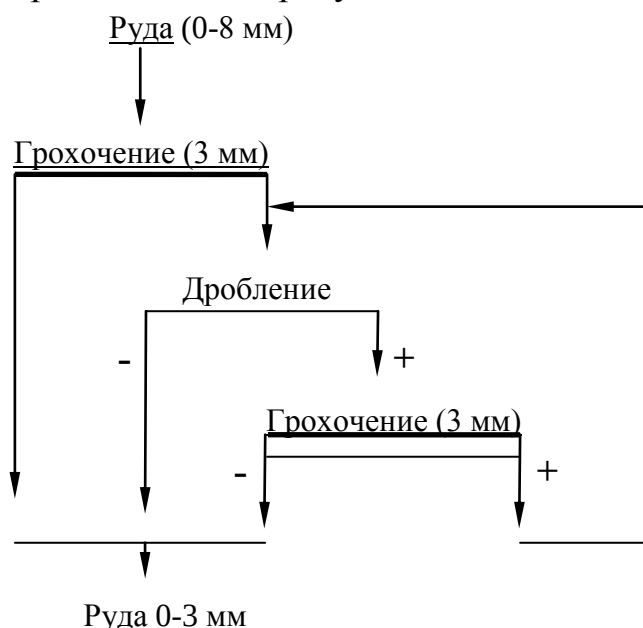


Рисунок 2.3 – Схема подготовки пробы к укрупнено-лабораторным испытаниям.

Отобранную пробу массой 16,4 кг для подготовки к последующему измельчению подвергали грохочению с целью разделения сырья по классам крупности. При грохочении выделяли надрешетный продукт (крупность руды более 3 мм) и подрешетный продукт (крупность – менее 3 мм). На стадию измельчения направлялась руда крупностью менее 3 мм. Схема подготовки руды к измельчению представлена на рисунке 2.4

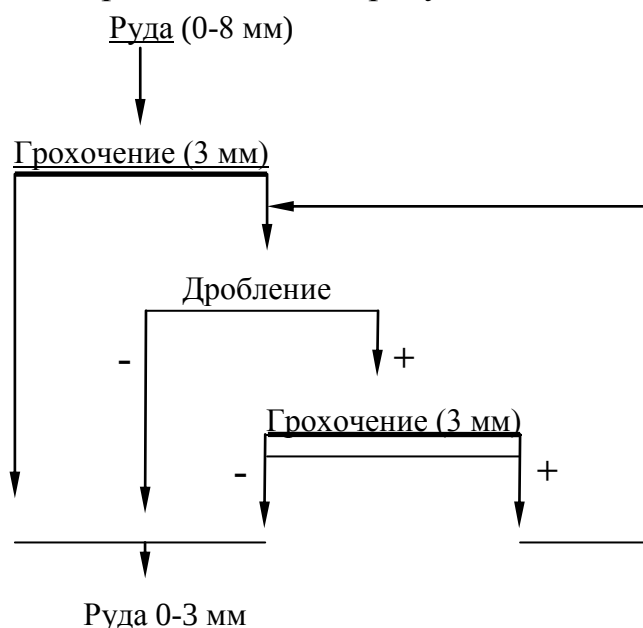


Рисунок 2.4– Схема подготовки технологической пробы к последующему

### измельчению

Надрешетный продукт подвергался дроблению, затем направлялся на повторное грохочение. Таким образом, отобранная для лабораторных исследований технологическая проба массой 16,4 кг была полностью подготовлена к последующему измельчению. Гранулометрический состав дробленной технологической пробы представлен в таблице 2.2.

Таблица 2.2 - Результаты ситового анализа исходной дробленной руды

| Класс крупности, мм | Выход   |       |
|---------------------|---------|-------|
|                     | г       | %     |
| -3 + 1              | 167,0   | 16,7  |
| -1 + 0,5            | 143,0   | 14,3  |
| -0,5 + 0,2          | 154,3   | 15,43 |
| - 0,2 + 0,1         | 168,4   | 16,84 |
| - 0,1 + 0,071       | 130,7   | 13,07 |
| - 0,071             | 236,60  | 23,66 |
| Итого               | 1000,00 | 100,0 |

### 2.3 Изучение кинетики измельчения пробы руды

Для проведения лабораторных исследований по обогащению руды методом флотации необходимо изучить кинетику измельчения руды. В работе [77] указывается, что тонина помола руды должна составлять 85 – 87 % класса менее 0,071 мм. Мокрое измельчение дробленной руды (0-3 мм) проводилось в лабораторной шаровой мельнице с объёмом барабана 3 л, шаровой загрузкой 4,6 кг, массой пробы 0,5 кг. Продолжительность измельчения руды составляла 20, 30 и 40 мин. Результаты исследования кинетики измельчения руды представлены в таблице 2.3

Таблица 2.3 – Гранулометрический состав измельченной руды при различной продолжительности измельчения

| Класс крупности, мм                      | Выход |     |
|------------------------------------------|-------|-----|
|                                          | г     | %   |
| Продолжительность измельчения - 20 минут |       |     |
| -3 + 1                                   | -     | -   |
| -1 + 0,5                                 | -     | -   |
| -0,5 + 0,2                               | 0,5   | 0,5 |
| Класс крупности, мм                      | Выход |     |

|                                          | г     | %     |
|------------------------------------------|-------|-------|
| - 0,2 + 0,1                              | 11,8  | 11,8  |
| - 0,1 + 0,071                            | 9,34  | 9,34  |
| - 0,071                                  | 78,36 | 78,36 |
| Итого                                    | 100,0 | 100,0 |
| Продолжительность измельчения – 30 минут |       |       |
| -3 + 1                                   | -     | -     |
| -1 + 0,5                                 | -     | -     |
| -0,5 + 0,2                               | -     | -     |
| - 0,2 + 0,1                              | 7,1   | 7,1   |
| - 0,1 + 0,071                            | 11,8  | 11,8  |
| - 0,071                                  | 81,1  | 81,1  |
| Итого                                    | 100,0 | 100,0 |
| Продолжительность измельчения – 40 минут |       |       |
| -3 + 1                                   | -     | -     |
| -1 + 0,5                                 | -     | -     |
| -0,5 + 0,2                               | -     | -     |
| - 0,2 + 0,1                              | 2,4   | 2,4   |
| - 0,1 + 0,071                            | 5,8   | 5,8   |
| - 0,071                                  | 91,8  | 91,8  |
| Итого                                    | 100,0 | 100,0 |

Из таблицы 2.3 следует, что необходимая тонина помола пробы для данной мельницы обеспечивается при продолжительности измельчения 40 мин.

## 2.4 Исследования по флотационной переработке забалансовой руды

Флотация основана на различных поверхностных свойствах различных веществ. Для очистки в специальные бетонированные емкости подают исходный материал в виде пульпы, которая состоит из руды, воды, пенообразующих и флотирующих веществ[78].

Пульпа постоянно перемешивается при помощи подачи воздуха. При этом части железа, соединяясь с пузырьками воздуха, выносятся вверх, в пенную шапку, с которой и удаляются из устройства. Пустая порода под своим весом опускается на дно установки. Данный способ позволяет извлекать из руды до 90% железа, при этом его содержание в концентрате составляет 60%[79-80].

Флотационные опыты проводились на лабораторных флотационных машинах типа «Механобр» с объемом камер 0,5 дм<sup>3</sup> и укрупнено-лабораторном промышленном аналоге 3 дм<sup>3</sup>. Далее получив измельченную руду до нужного содержания класса, минус 0,071(87%), были проведены лабораторные тесты по отработке условий флотации. Зависимость показателей флотации с

оптимальным расходом реагентов для наработки концентрата показана в таблице 2.4. Схема проведения флотации показана на рисунке 2.5.



Рисунок 2.5 – Схема флотации для получения черного флотационного концентрата

Результаты опытов флотации по получению черного концентрата показали, что при переработке руды с содержанием меди 0,34 %, извлечение меди в основной флотации достигает 84,53 – 86,63 %. Содержание меди в концентрате в зависимости от условий флотации составило 3,84 - 4,30 %.

Таблица 2.4 - Результаты опытов по наработке флотационного черного концентрата

| № | Наименование продукта       | Выход, % | Содержание Cu, % | Извлечение Cu, % | Расход реагентов, г/т руды                                             |
|---|-----------------------------|----------|------------------|------------------|------------------------------------------------------------------------|
| 1 | Основная флотация           | 6,85     | 4,30             | 86,63            | <b>Основная флотация:</b><br>pH -9,0<br>Ks – 80 г/т;<br>МИБК – 40 г/т. |
|   | Контрольная флотация        | 2,01     | 0,91             | 5,38             |                                                                        |
|   | <b>Суммарный концентрат</b> | 8,86     | 3,53             | 92,01            |                                                                        |
|   | Хвосты отвальные            | 91,14    | 0,029            | 7,99             |                                                                        |
|   | Исходная руда               | 100,00   | 0,34             | 100,00           |                                                                        |
| 2 | Основная флотация           | 7,01     | 4,10             | 84,53            | <b>Контрольная флотация:</b><br>Ks – 5 г/т.                            |
|   | Контрольная флотация        | 1,34     | 1,42             | 5,60             |                                                                        |
|   | <b>Суммарный концентрат</b> | 8,35     | 3,67             | 90,13            |                                                                        |
|   | Хвосты отвальные            | 91,65    | 0,037            | 9,87             |                                                                        |
|   | Исходная руда               | 100,00   | 0,34             | 100,00           |                                                                        |
| 3 | Основная флотация           | 7,00     | 4,13             | 85,03            |                                                                        |
|   | Контрольная флотация        | 2,01     | 0,69             | 4,10             |                                                                        |
|   | <b>Суммарный концентрат</b> | 9,01     | 3,36             | 89,13            |                                                                        |
|   | Хвосты отвальные            | 90,99    | 0,041            | 10,87            |                                                                        |
|   | Исходная руда               | 100,00   | 0,34             | 100,00           |                                                                        |

|   |                             |        |       |        |  |
|---|-----------------------------|--------|-------|--------|--|
| 4 | Основная флотация           | 7,53   | 3,84  | 85,00  |  |
|   | Контрольная флотация        | 2,11   | 1,57  | 6,01   |  |
|   | <b>Суммарный концентрат</b> | 9,64   | 3,21  | 91,01  |  |
|   | Хвосты отвалыные            | 90,36  | 0,034 | 8,99   |  |
|   | Исходная руда               | 100,00 | 0,34  | 100,00 |  |
| 5 | Основная флотация           | 7,27   | 4,02  | 86,03  |  |
|   | Контрольная флотация        | 3,10   | 0,65  | 5,97   |  |
|   | <b>Суммарный концентрат</b> | 10,37  | 3,02  | 92,00  |  |
|   | Хвосты отвалыные            | 89,63  | 0,03  | 8,00   |  |
|   | Исходная руда               | 100,00 | 0,34  | 100,00 |  |

Для получения кондиционного концентрата были проведены опыты по замкнутому циклу флотации, включающему в себя основную флотацию и две перечистки концентрата основной флотации. При этом в качестве собирателя использовался бутиловый ксантогенат, в качестве вспенивателя – метилоизобутил (МИБК). Схема проведенных опытов представлена на рисунке 2.6.

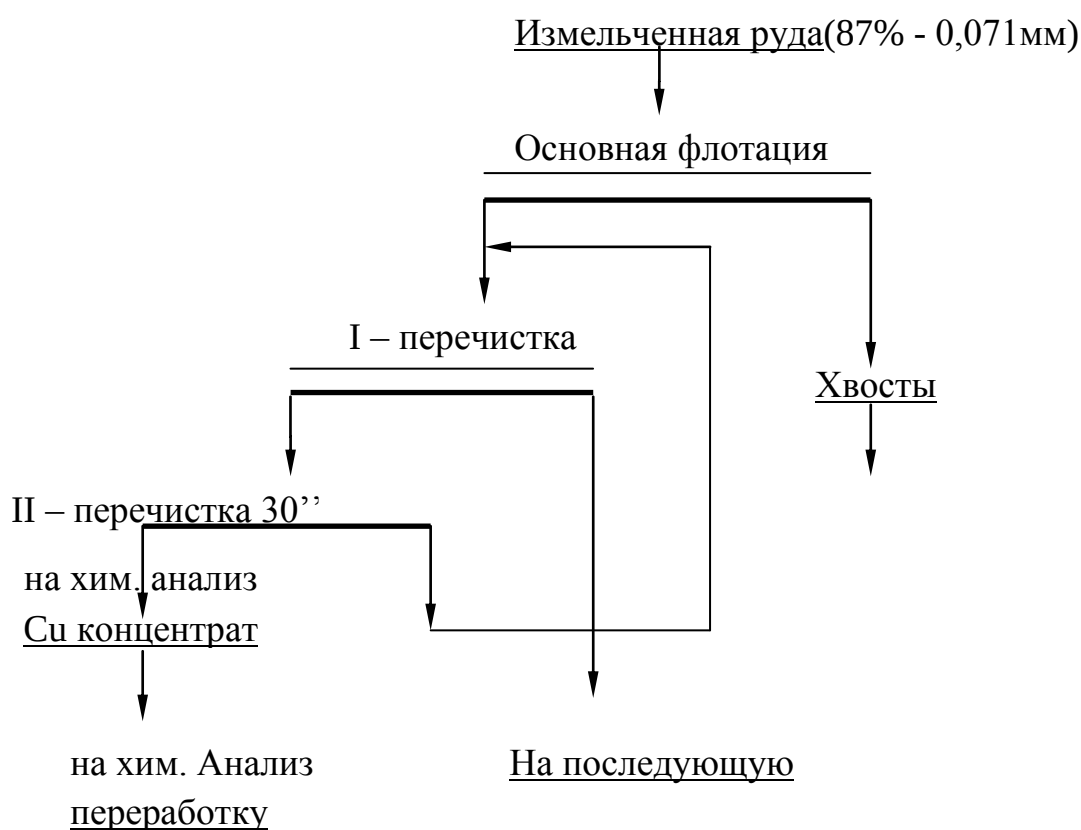


Рисунок 2.6 – Схема проведения опытов по замкнутому циклу флотации

Результаты опытов по замкнутому циклу флотации приведены в таблице 2.5

Таблица 2.5 – Результаты опытов по замкнутому циклу флотации по получению кондиционного медного концентрата

| Наименование<br>продуктов   | Выход,<br>% | Содержание |         | Извлечение |        | Расход<br>реагентов:<br><i>pH– 9</i><br><i>KS- 80 г/т</i><br><i>МИБК -40</i><br><i>г/т</i> |
|-----------------------------|-------------|------------|---------|------------|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
|                             |             | Сu, %      | Ag, г/т | Сu, %      | Ag, %  |                                                                                            |
| Концентрат                  | 1,00        | 23,80      | 53,5    | 70,00      | 76,43  |                                                                                            |
| Промпродукт<br>I перечистки | 6,86        | 0,85       | 13      | 17,26      | 1,86   |                                                                                            |
| Хвосты                      | 92,14       | 0,047      | 4,6     | 12,74      | 21,71  |                                                                                            |
| Руда                        | 100,00      | 0,34       | 7       | 100,00     | 100,00 |                                                                                            |

При переработке руды по схеме замкнутого цикла, включающей в себя основную флотацию и две перечистки концентрата основной флотации, содержание меди в концентрате составило 23,80 %, серебра 53,5 г/т при извлечении меди 70% и серебра 76,43% соответственно.

## 2.5 Подготовка концентрата к обжигу

Необходимым условием подготовки черного медно-молибденового концентрата к обжигу является его гранулирование. При этом большое значение имеет получение окатышей, прочностные характеристики которых позволяют выдерживать нагрузки, возникающие при транспортировке и перегрузках, а также при переработке в обжиговой печи. Для решения этой задачи с использованием положений вероятностной теории прочности конгломератов [81-82] были изучены прочностные свойства окатышей.

В качестве исследуемого материала в лабораторных условиях использовали суммарный (объединенный) концентрат с насыпной массой 1,338 г/см<sup>3</sup>, полученный в лабораторной флотомашине по схеме, представленной на рисунке 2.5.

На укрупнено-лабораторной установке всего было переработано 100 кг руды с исходным содержанием 0,34% меди, выход составил 213 кг медного черного концентрата, что означает 8,04 % от исходной массы. Схематичный процесс действия механической флотационной машины на рисунке 2.7

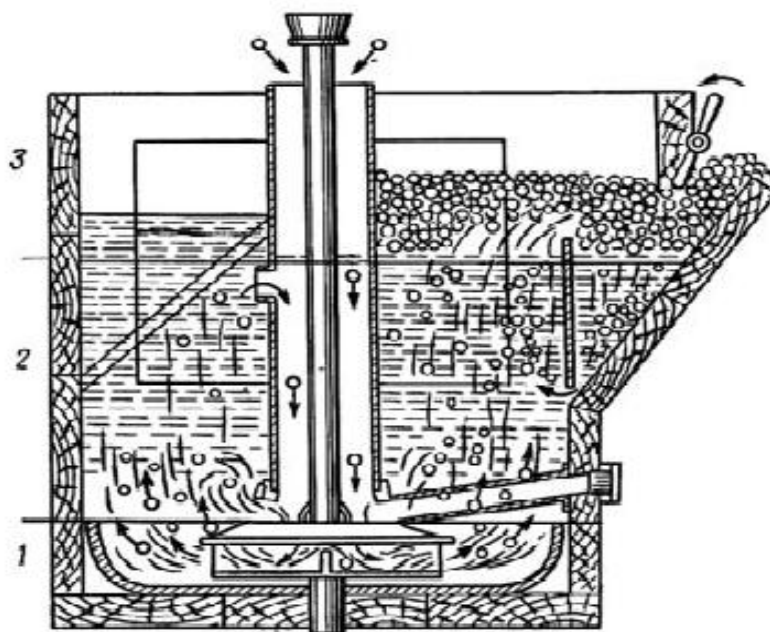


Рисунок 2.7- Схема действия механической флотационной машины  
1-зона перемешивания; 2- зона разделения; 3- зона концентрации

Химический состав концентрата приведен в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Содержание основных компонентов в черновом концентрате, %

| Cu   | S    | Fe    | CaO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Mo   |
|------|------|-------|-------|-------------------|------------------|------------------|--------------------------------|------|
| 3,90 | 4,67 | 16,70 | 11,65 | 0,42              | 1,43             | 34,61            | 6,35                           | 0,15 |

Концентрат подвергался окатыванию на лабораторном грануляторе с диаметром чаши 0,6 м, высота борта 15 см при скорости вращения 20 об/мин и подаче связующего (вода) разбрызгиванием. Влажность окатышей составляла в среднем 10%. Угол наклона чаши гранулятора составлял 45°. Фракции гранул необходимого размера отсеивали на ситах, класс -10+7 мм ( $d_{ср}=8,5$  мм). Сушку окатышей проводили при 100 °С на решетке, под которую подавался нагретый до заданной температуры воздух. Насыпная масса окатышей составила 1,34 г/см<sup>3</sup> (рисунок 2.8).



Рисунок 2.8 – Окатыши из медно-молибденового концентрата

Окатыши сушили и определяли их статистическую прочность ( $d$  – диаметр окатышей, мм.;  $m_G$  – масса статической нагрузки на окатыш, г/окатыш) (таблица 2.7).

Таблица 2.7 – Статическая прочность высушенных окатышей

|                  |     |     |     |     |     |                                      |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|--------------------------------------|
| $d$ , мм         | 8,8 | 7,2 | 7,7 | 8,4 | 7,3 | Среднее значение $m_G$ ,<br>г/окатыш |
| $m_G$ , г/окатыш | 600 | 750 | 600 | 600 | 600 | 630                                  |

Для определения динамической (ударной) прочности окатышей в каждом опыте отбирали 100 гранул и задавали высоту при их одновременном сбрасывании. Полученные результаты по определению динамической прочности сырых и высушенных при 100 °С окатышей представлены в таблицах 2.8 и 2.9.

Таблица 2.8 – Динамическая прочность сырых окатышей ( $h$  – высота сбрасывания, м.;  $\rho_y^3$  – экспериментальное значение эффективного поверхностного натяжения, Н/м;  $P_y^3$  – экспериментальное значение выхода целых окатышей, доли ед.).

|                    |       |       |       |       |        |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| $h$ , м            | 0,5   | 0,75  | 1,0   | 1,5   | 2,0    |
| $\rho_y^3$ , Н/м   | 48,68 | 64,94 | 72,13 | 92,09 | 114,93 |
| $P_y^3$ , доли ед. | 0,98  | 0,96  | 0,885 | 0,725 | 0,595  |

Таблица 2.9 – Динамическая прочность высушенных окатышей

|                    |       |       |       |       |       |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $h$ , м            | 0,5   | 0,75  | 1,0   | 1,5   | 2,0   |
| $\rho_y^3$ , Н/м   | 30,84 | 42,56 | 54,09 | 71,90 | 89,44 |
| $P_y^3$ , доли ед. | 0,88  | 0,81  | 0,755 | 0,56  | 0,415 |

По полученным экспериментальным данным определили зависимости величины поверхностного натяжения от высоты сбрасывания для сырых и высушенных окатышей:

$$\rho = 42,399h + 29,8, \quad R=0,9930, \quad (2.1)$$

$$\rho = 38,628h + 13,343, \quad R=0,9956. \quad (2.2)$$

Вероятностные модели динамической прочности сырых и высушенных окатышей имеют вид:

$$P_y = 0,5^{\left(\frac{2d\gamma gh}{\pi(43,399h+29,8)}\right)^6}, \quad R = 0,994, \quad t_R = 141,3 > 2, \quad (2.3)$$

$$P_y = 0,5^{\left(\frac{2d\gamma gh}{\pi(38,628h+13,343)}\right)^6}, \quad R = 0,976, \quad t_R = 35,27 > 2. \quad (2.4)$$

Уравнения (2.3) и (2.4) были использованы для расчета номограмм для определения ударной прочности сырых и высушенных окатышей в зависимости от высоты падения и диаметра окатышей при известной насыпной массе (таблицы 2.10 и 2.11).

Таблица 2.10 – Номограмма ударной прочности сырых окатышей

| d, м \ h, м | 0,005 | 0,007 | 0,0085 | 0,010 | 0,012 |
|-------------|-------|-------|--------|-------|-------|
| 0,40        | 99,97 | 99,79 | 99,33  | 98,27 | 94,79 |
| 0,50        | 99,93 | 99,52 | 98,48  | 96,02 | 88,59 |
| 0,75        | 99,76 | 98,26 | 94,54  | 86,18 | 64,14 |
| 1,00        | 99,49 | 96,28 | 88,55  | 72,44 | 38,19 |
| 1,20        | 99,23 | 94,35 | 82,99  | 60,99 | 22,85 |
| 1,50        | 98,78 | 91,19 | 74,42  | 45,68 | 9,64  |
| 1,80        | 98,31 | 87,99 | 66,36  | 33,71 | 3,89  |
| 2,00        | 98,00 | 85,92 | 61,47  | 27,52 | 2,12  |

Таблица 2.11 – Номограмма ударной прочности высушенных окатышей

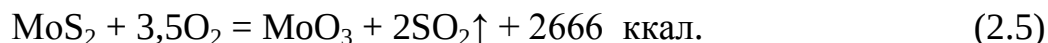
| d, м \ h, м | 0,005 | 0,007 | 0,0085 | 0,010 | 0,012 |
|-------------|-------|-------|--------|-------|-------|
| 0,4         | 99,79 | 98,43 | 95,07  | 87,45 | 67,01 |
| 0,5         | 99,62 | 97,21 | 91,34  | 78,64 | 48,79 |
| 0,75        | 99,10 | 93,43 | 80,40  | 56,08 | 17,78 |
| 1           | 98,53 | 89,46 | 69,97  | 38,80 | 5,92  |
| 1,2         | 98,09 | 86,52 | 62,86  | 29,21 | 2,53  |
| 1,5         | 97,50 | 82,65 | 54,29  | 19,80 | 0,79  |
| 1,8         | 96,98 | 79,42 | 47,78  | 14,11 | 0,28  |
| 2           | 96,68 | 77,57 | 44,30  | 11,54 | 0,15  |

Таким образом, получены значимые модели эффективного поверхностного натяжения при ударной нагрузке для сырых и высушенных окатышей, что позволяет использовать эти модели для оценки сохранности и разрушаемости при транспортировке от гранулятора до шахтной печи.

Как показывают результаты, высушенные окатыши размером более 10 мм при падении с высоты 1,2 метра разрушаются более чем на 70%. Поэтому для допустимого разрушения окатышей не более 10% необходимо ограничить высоту падения величиной 0,5 м, т.е. с обеспечением выхода целых окатышей 91,34% для окатышей размером в среднем 8,5 мм. Целесообразно уменьшить размер окатышей, не более 5 мм.

## **2.6 Исследования процесса обжига медно-молибденовых концентратов в лабораторных условиях**

Обжиг молибденового концентрата производят с целью перевода сульфида молибдена в оксид молибдена – легкорастворимое в аммиачной воде соединение. При температуре выше 500 °С молибденит интенсивно окисляется кислородом воздуха с образованием триоксида молибдена по суммарной экзотермической реакции [83-85]:



Реакция протекает с выделением тепла, что обеспечивает возможность проведения процесса за счет теплоты реакции. При окислении частицы Мо покрываются пленкой триоксида молибдена, через которую кислород свободно проникает при температуре 550-600 °С, при такой температуре пленка пористая и не препятствует протеканию процесса окисления [86].

Характеристика сырья, основных и вспомогательных материалов:

1. концентрат молибденовый ГОСТ 212-76;
2. продукты (оборотные) процессы обжига: пыль циклонная, фильтровальные полотна, счистки из газоходов, шламы из скруббера и мокрого электрофильтра;
3. газ природный, давление не более 0,6 кгс/см<sup>2</sup>; вода умягченная, жесткость не более 0,1 г-экв.; воздух сжатый, давление не более 0,3 кгс/см<sup>2</sup>; сетка металлическая №09, для просева песков;
4. решетка металлическая, нестандартная, размер ячейки 8-10 мм, для просева концентрата;
5. песок кварцевый, ГОСТ-75.
6. технологическое оборудование [87-88].

Лабораторные исследования процесса обжига медно-молибденовых концентратов, проводили в печи СУОЛ (рисунок 2.9)

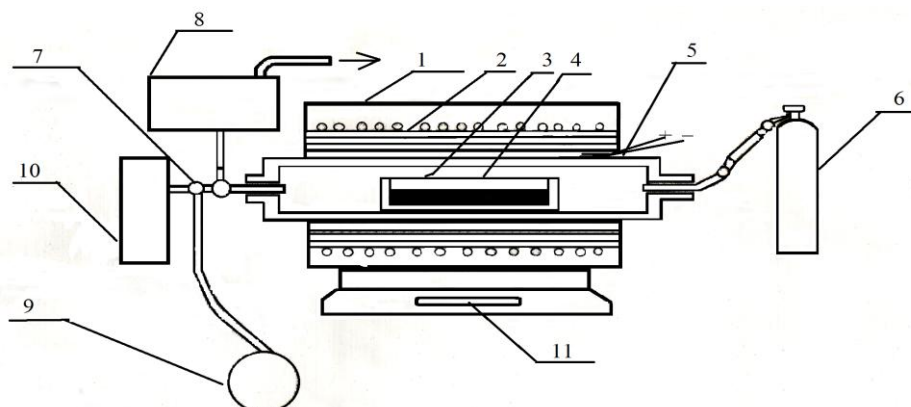


Рисунок 2.9 - Лабораторная трубчатая печь СУОЛ

1-электропечь сопротивления; 2- реакционная трубка; 3- желоб для загрузки шихты; 4- слой шихты; 5- термопара; 6 - баллон с аргоном; 7-краники-тройники; 8- газовый счетчик; 9- газовая камера; 10- газоанализатор; 11-прибор для измерения температуры.

Навеска окатышей массой 28,42 г подвергалась окислительному обжигу при температуре 650 °С в течение 60 мин. В полученном при обжиге огарке (рисунок 2.10) массой 25,7 г содержание серы снизилось.



Рисунок 2.10 – Полученный при обжиге огарок

Полученные результаты обжига показали возможность удаления серы из чернового концентрата и перевода сульфида молибдена в его оксид в течение 60 мин., в то время как окислительный обжиг обычно проводят в течение 3 часов.

## 2.7 Опытнo-промышленные испытания технологий окатывания и обжига концентрата

Опытнo-промышленные испытания по грануляции и обжигу концентрата, химический состав которого представлен в таблице 2.7, проводились на установках ТОО «Инновация» (рисунок 2.11).

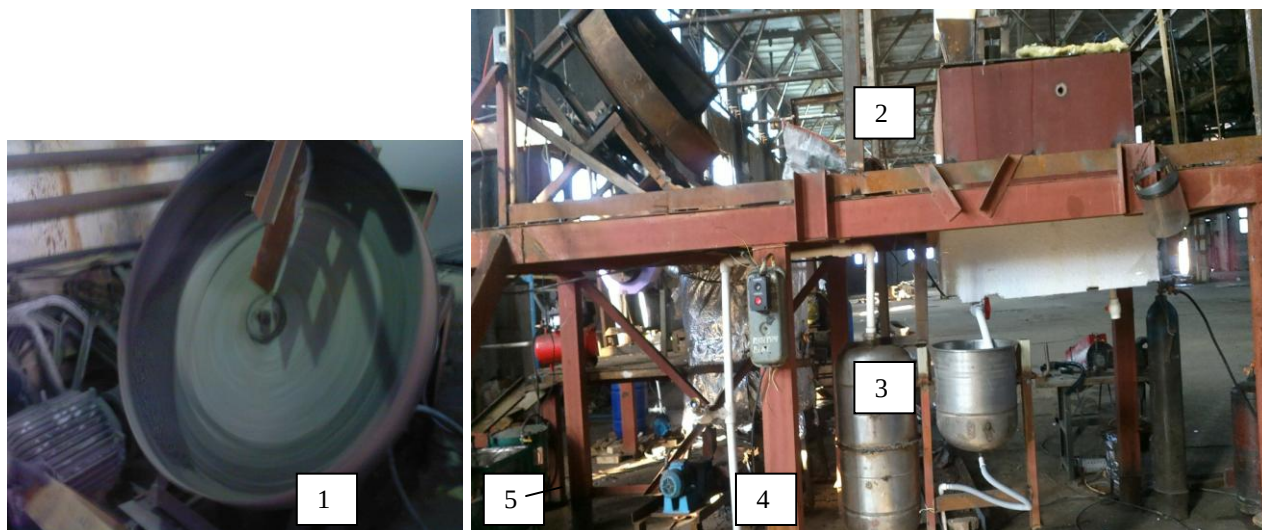


Рисунок 2.11 – Опытнo-промышленная установка ТОО «Инновация»

1 – чашевый гранулятор; 2 – утепленный реактор для выщелачивания объемом 120 л; 3 – нутч-фильтром; 4 – ресивер; 5 – вакуум-насос.

Концентрат окатывали на чашевом грануляторе с диаметром чаши 1,2 м, высотой борта 15 см, угле наклона  $45^{\circ}$ , при скорости вращения 20 об/мин и подаче связующего разбрызгиванием. Время окатывания концентрата составляло 8-10 минут. В качестве связующего использовали водный раствор лигносульфоната (сульфит-спиртовая барда) плотностью  $1,08 - 1,1 \text{ г/см}^3$ . Влажность поступающего на грануляцию концентрата колебалась в пределах 6,0 %, а влажность полученных сырых окатышей – в пределах 8,0%.

Плотность водного раствора лигносульфоната, используемого при грануляции может задаваться разной в зависимости от условий транспортировки и технологического использования. Расход лигносульфоната на грануляцию рассчитывается по формулам, предложенным в работе [89], куда входят только непосредственно контролируемые величины влажности шихты и влажности сырых окатышей, а также задаваемая по режиму окатывания плотность раствора лигносульфоната:

$$Л = \frac{100 \cdot \gamma_{ЛТ} (\gamma_{Л} - 1) (W_{СЫР} - W_{Ш})}{(1 - W_{Ш} / 100) [100 (\gamma_{ЛТ} - \gamma_{Л}) - W_{СЫР} \gamma_{Л} (\gamma_{ЛТ} - 1)]}, \quad (2.6)$$

$$C_{Л} = \frac{100(1 - 1/\gamma_{Л})}{1 - 1/\gamma_{ЛТ}}, \quad (2.7)$$

где Л – содержание лигносульфоната в окатышах по твердому веществу, %;  $\gamma_{ЛТ}$  – плотность твердого (сухого) лигносульфоната, г/см<sup>3</sup>;  $\gamma_{Л}$  – плотность раствора лигносульфоната, г/см<sup>3</sup>;  $W_{СЫР}$ ,  $W_{Ш}$  – влажности сырых окатышей и шихты, %.  $C_{Л}$  – массовое содержание лигносульфоната в растворе, %.

Увеличение влажности шихты приводит к уменьшению содержания твердого лигносульфоната в окатышах примерно в 1,5-2,5 раза. Это связано с тем, что влага шихты способствует уменьшению концентрации твердого лигносульфоната во влаге сырых окатышей.

Крупность окатышей варьировали путем отсева на ситах от 5 до 10 мм. Сушку окатышей производили в агло-шахтной печи с перекрестной подачей газа с температурой 80 – 100 °С. Температура воздуха замерялась с помощью термопары ХК<sub>68</sub> и милливольтметра Ш 4501. Продолжительность сушки составляла 25 мин. Общий вид агло-шахтной печи, конструкция которой [90], представлен на рисунке 2.12. На практике она будет монтирована вместо бункера обжиговой печи, откуда высушенные окатыши поступают в печь обжига шахтного типа (рисунок 2.13).



Рисунок 2.12 – Агло-шахтная печь для сушки окатышей



Рисунок 2.13 – Печь обжига шахтного типа с тарельчатым питателем.

Изучение прочности высушенных окатышей на раздавливание (статическая прочность) определяли путем постепенного увеличения нагрузки на приборе ИПГ —1, а динамическая (ударная) прочность высушенных окатышей определялась выходом целых окатышей при сбрасывании их с высоты 1,5 метра на металлическое основание.

Результаты опытов по определению статической и динамической прочности высушенных гранул, полученных с использованием водного раствора лигносульфоната плотностью  $1,1 \text{ г/см}^3$  представлены в таблице 2.12.

Таблица 2.12 - Статическая и динамическая прочность высушенных гранул в зависимости от их размера

| Размер окатыша, мм | Статическая прочность, кг/окатыш | Динамическая прочность                                                                                |
|--------------------|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 7                  | 7,5                              | Все гранулы (30 штук) остались целыми при сбрасывании с высоты 1,5 метра на металлическую поверхность |
| 8                  | 8,0                              |                                                                                                       |
| 9                  | 9,3                              |                                                                                                       |
| 10                 | 10,1                             |                                                                                                       |

Высушенные окатыши из агло-шахтной печи поступали в печь обжига

шахтного типа, представленной на рисунке 2.12. Химический состав медно-молибденового огарка после обжига окатышей представлен в таблице 2.13.

Таблица 2.13 – Химический состав медно-молибденового огарка полученный при обжиге концентрата, %

| Cu   | S    | Fe    | CaO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Mo   |
|------|------|-------|-------|-------------------|------------------|------------------|--------------------------------|------|
| 4,65 | 3,26 | 17,45 | 12,14 | 0,33              | 1,21             | 35,94            | 6,90                           | 0,17 |

Полученный огарок затем направлялся на выщелачивание с целью перевода соединений меди и молибдена в раствор и последующего извлечения соединений молибдена из раствора.

## **2.8 Лабораторные исследования процесса выщелачивания медно-молибденового огарка**

Процесс выщелачивания относится к гидрометаллургии редких металлов и может быть использовано при переработке огарков, содержащих молибден.

Выщелачивание – процесс перевода в раствор, обычно водный, одного или нескольких компонентов твёрдого материала. В технике с целью извлечения металла (иногда удаления вредных примесей) выщелачиванию подвергают руды и продукты их обогащения (концентраты, промпродукты, хвосты), продукты пирометаллургического передела (огарки, штейны, анодные шламы и т.д.), а также отходы, образующиеся при обработке металлов и сплавов [91-92].

Обычно выщелачивание осуществляют с помощью водных растворов неорганических кислот (серной, соляной, азотной), щелочей (едкий натр, аммиак) и солей (углекислый натрий или аммоний, цианиды и др.).

В большинстве случаев растворение при выщелачивании сопровождается следующими процессами: комплексообразованием (например, при цианировании золота, обработке сульфидов никеля аммиачными растворами); обменной реакцией (при выщелачивании окислов или карбонатов металлов растворами кислот); окислительно-восстановительной реакцией (при выщелачивании электроотрицательных металлов кислотами; выщелачивании сульфидов кислыми растворами) [92].

Для выяснения механизма процесса растворения, образования промежуточных продуктов, их взаимодействия при выщелачивании, возможности и образования новых фаз необходимо установить закономерности протекания процесса. Результаты подобных исследований позволяют правильно подойти к выбору оптимальных условий процесса выщелачивания, раскрыть его возможности.

Склонность молибдена к полимеризации определяется кислотностью водного раствора. По данным различных исследователей о составе полимерных комплексных ионов молибдена в растворе в зависимости от pH среды преобладающими являются либо анионные, либо катионные формы. При pH выше 7,5-7,0 (в зависимости от концентрации молибдена в растворе) существуют только молибдат-ионы  $\text{MoO}_4^{2-}$ ; в интервале pH 7,5-6,5 до 2,5 происходит полимеризация с образованием сложных анионов  $\text{Mo}_4\text{O}^{2-}_{13}$  (метомолибдат-ион),  $\text{Mo}_7\text{O}^{6-}_{24}$  (парамолибдат-ион),  $\text{Mo}_6\text{O}^{4-}_{20}$  (гексамолибдат-ион) и некоторых других. Эти ионы, по всей вероятности, гидротированы, т.е. представляют собой акваполионы [92].

При pH меньше 2,5 начинается образование катионных комплексных ионов, находящихся в равновесии с анионными формами. Рядом авторов были изучены формы существования анионных и катионных комплексов шестивалентного молибдена в зависимости от концентрации сернокислых растворов. Эти данные указывают на возможность образования сульфатных комплексов при pH меньше 1,0.

При проведении исследований процесса выщелачивания молибдена из огарка от обжига молибденового продукта немаловажную роль играет правильный выбор оптимальных условий экспериментов. Поэтому при изучении процесса растворения соблюдались следующие условия: приготовлены 10 навесок по 40 г. Содержание в каждой навеске: 0,2936 г Mo, 0,4359 г Cu, 1,0412 г Fe, объем сернокислого раствора составлял 0,05 л, средняя крупность частиц огарка составляла 0,1 мм, соотношение Ж:Т=10:1, температура (20-85 °C) и продолжительность опыта (30-240 мин.). Изучения проводили с перемешиванием на магнитной мешалке в термостатированной ячейке ПЭ-6110 с подогревом (рис.2.11), в соляно-кислом растворе концентрацией 150 г/л. После каждого эксперимента продукты реакции анализировались на содержание молибдена, меди и железа.

Процесс выщелачивания состоит из трёх стадий: подвода реагирующих веществ к твёрдой поверхности; химической реакции; отвода растворимых продуктов реакции в раствор. Чаще всего выщелачивание протекает в диффузионной области, т. е. скорость процесса контролируют первая и третья стадии. Однако возможны также кинетический режим, при котором самой медленной стадией является химическая реакция (и следовательно, скорость выщелачивания определяется закономерностями химической кинетики), а также смешанный диффузионно-кинетический режим [92].

Выщелачивание ускоряется при уменьшении размера частиц материала, увеличении температуры (особенно при кинетическом режиме), а в диффузионной области — при увеличении интенсивности перемешивания.

Выщелачивание осуществляют различными способами в зависимости от природы, состава и состояния материала, подвергаемого обработке. Например, выщелачивание золотых, урановых руд и сульфидных концентратов проводят при перемешивании пульпы (смеси мелких твёрдых частиц с растворителем) — т.н. выщелачивание перемешиванием; выщелачивание меди из окисленных руд, алюминатов из спечённых бокситов и других пористых и зернистых материалов, не склонных к слёживанию и образованию нефилтующего слоя, проводят просачиванием растворителя через неподвижный слой твёрдого материала — т.н. выщелачивание перколяцией [92].

Для выщелачивания перемешиванием используют ёмкости, оборудованные механическими, пневматическими или пневмомеханическими перемешивающими устройствами (мешалками, эрлифтами и др.). При выщелачивании перколяцией обрабатываемый материал загружают в чан с ложным днищем, покрытым фильтровальной тканью, или укладывают штабелями на заранее подготовленные площадки — т.н. кучное выщелачивание [100]. Этот способ выщелачивания применяется для извлечения меди и урана из некондиционных руд и вскрышных пород и представляет собой единственный экономически оправданный способ переработки бедного сырья. Выщелачивание перколяцией по существу происходит также при т.н. выщелачивании подземном, производимом непосредственно на месте залегания рудного материала [92-93].

Выщелачивание медно-молибденового огарка проводили на лабораторной магнитной мешалке ММ 2А в водном растворе хлорида натрия (25 % NaCl) (рисунок 2.14). Продолжительность выщелачивания варьировалась от 30 до 240 мин. Температура раствора составляла 20, 45 и 85 °С. Во всех опытах масса навески огарка составляла 40 г. В процессе выщелачивания цвет огарка становился темнее.



Рисунок 2.14 – Лабораторная установка по выщелачиванию огарка

Полученный после выщелачивания раствор отфильтровали на лабораторной установке, состоящей из колбы Бунзена и воронки Бюхнера

(рисунок 2.15). В качестве фильтра использовалась фильтровальная бумага.



Рисунок 2.15 – Лабораторная установка для фильтрования растворов  
Выделенный при фильтрации раствора осадок (кек) подвергался спектральному анализу на лабораторном спектрометре (рисунок 2.16) с целью определения процентного содержания молибдена, меди и железа.



Рисунок 2.16 – Спектрометр

Спектрометр имеет возможности определения химического состава сплавов на основе железа, алюминия, меди и цинка с добавлением до 20 легирующих элементов (Cr, V, W, S, P, C, Nb, Mo, Ni, Ti, As и др.). Схема

работы спектрометра представлена на рисунке 2.17. Проведение анализа управляется компьютером. Результаты выводятся на экран монитора и затем распечатываются для статистики.

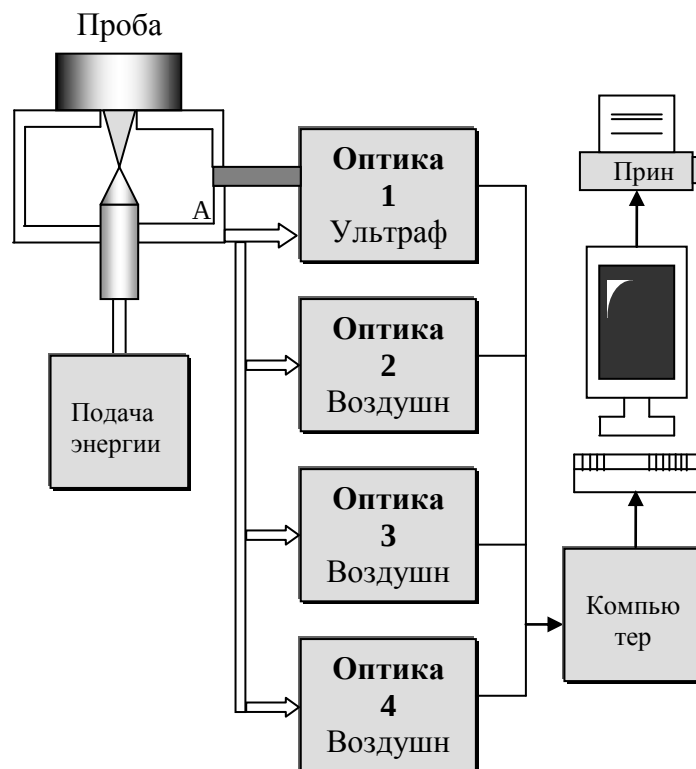


Рисунок 2.17 – Схема работы прибора спектрометра

Используя данные спектрального анализа кеков, определяли степень извлечения меди, молибдена и железа ( $\varepsilon_{Cu}$ ,  $\varepsilon_{Mo}$ ,  $\varepsilon_{Fe}$ , %) в раствор при различных условиях выщелачивания огарка ( $t_{p-ра}$  – температура раствора,  $^{\circ}C$ ;  $\tau_{выщ}$  – продолжительность выщелачивания, мин). Результаты расчета степеней извлечения меди, молибдена и железа в раствор при различных условиях выщелачивания приведены в таблице 2.14.

Таблица 2.14 – Степени извлечения меди, молибдена и железа в раствор при различных условиях выщелачивания медно-молибденового огарка, %

|            |              | $\varepsilon_{Cu}$ , % |    |    | $\varepsilon_{Mo}$ , % |    |    | $\varepsilon_{Fe}$ , % |    |    |
|------------|--------------|------------------------|----|----|------------------------|----|----|------------------------|----|----|
| $t_{p-ра}$ | $\tau_{выщ}$ | 20                     | 45 | 85 | 20                     | 45 | 85 | 20                     | 45 | 85 |
| 1          | 2            | 3                      | 4  | 5  | 6                      | 7  | 8  | 9                      | 10 |    |

|     |       |       |       |       |       |       |      |       |       |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| 30  | 60,65 | 61,51 | 63,69 | 68,50 | 75,11 | 91,01 | 6,78 | 7,55  | 7,80  |
| 60  | 64,33 | 69,54 | 71,79 | 71,09 | 76,30 | 92,61 | 7,45 | 7,70  | 8,34  |
| 90  | 71,04 | 77,11 | 81,60 | 77,95 | 85,79 | 92,71 | 7,53 | 8,31  | 9,10  |
| 120 | 75,46 | 84,30 | 84,98 | 80,87 | 85,30 | 93,67 | 7,85 | 8,69  | 9,54  |
| 150 | 81,68 | 86,32 | 87,82 | 81,74 | 86,45 | 94,18 | 7,96 | 8,84  | 10,25 |
| 180 | 82,95 | 89,62 | 90,60 | 84,06 | 86,33 | 94,40 | 8,59 | 9,61  | 11,23 |
| 210 | 87,52 | 90,52 | 92,17 | 84,84 | 87,09 | 94,80 | 8,93 | 9,84  | 11,60 |
| 240 | 88,47 | 91,27 | 93,92 | 85,50 | 88,69 | 95,00 | 9,35 | 11,53 | 12,38 |

Результаты лабораторных исследований по выщелачиванию показали высокую степень извлечения меди (до 89%) и молибдена (до 95 %) из огарка в раствор.

Таким образом, из полученных данных видно, что большая часть меди и молибдена переходит в раствор в течение 60 мин, далее в течение 90-240 мин процесс извлечения этих элементов в раствор замедляется, что свидетельствует о диффузии хлорида натрия через поверхность внутрь частиц огарка. В этих условиях выщелачивалось также железо, но в сравнительно меньшем количестве, чем медь. Полученные результаты позволяют заключить, что из окисленных молибденовых продуктов выщелачиванием водным раствором хлорида натрия (25 % NaCl) можно извлечь 95% молибдена т.е. в течение 240 минут растворяются практически все окисленные соединения молибдена, содержащиеся в огарке.

## 2.9 Выводы по разделу

1. При флотации медно-молибденовой руды в качестве собирателя был использован бутиловый ксантогенат, а в качестве вспенивателя – МИБК. Результаты флотации показали, что при переработке руды с содержанием меди 0,34% извлечение меди в черновой концентрат при основной флотации достигает 84,53 - 86,63 %. Содержание меди в концентрате основной флотации колебалось в пределах 3,84 - 4,30 %.

2. При переработке руды по схеме замкнутого цикла, включающую основную флотацию и две перечистки концентрата основной флотации, содержание меди в концентрате составило 23,80%.

3. Как показывают результаты, сухие окатыши размером более 10 мм при падении с высоты 1,2 метра разрушаются более чем на 70%. Поэтому для допустимого разрушения окатышей не более 10% необходимо ограничить высоту падения величиной 0,5 м, т.е. с обеспечением выхода целых окатышей

91,34% для окатышей размером в среднем 8,5 мм.

4. Результаты обжига черного медно-молибденового концентрата показали возможность перевода сульфидных соединений меди и молибдена в растворимые оксидные соединения путем удаления из него серы при продолжительности обжига 60 мин.

5. Полученные результаты процесса выщелачивания позволяют сделать вывод, что из окисленных молибденовых продуктов раствором хлорида натрия (25 % NaCl) можно извлечь 95% молибдена т.е. в течение 240 минут растворяются практически все окисленные соединения молибдена, содержащиеся в огарке.

## 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ $\text{CuMoO}_4$ - C

### 3.1 Дифференциально-термический анализ молибдата меди

В данной работе были проведены следующие исследования:

Для синтеза молибдата меди была приготовлена шихта, состоящая из оксида меди и оксида молибдена. Далее был произведен обжиг шихты в печи СУОЛ в течение 3 часов. После чего была произведена выдержка ещё 1 час. Полученные результаты подтверждены рентгенофазовым анализом (РФА). Затем была приготовлена ещё одна навеска, т.е. брали полученную синтезированную шихту  $\text{CuMoO}_4 + \text{C}$  (в качестве восстановителя брали спецкокс, месторождения Шубаркуль) Провели исследования синтезированного продукта молибдата меди для получения кривых ДТА [94].

Для изучения и оптимизации температурно-временного режима синтеза различных соединений с углеродом, в конкретном случае  $\text{CuMoO}_4 + \text{C}$ , необходимо знание кинетических параметров процесса взаимодействия углерода с молибдатом меди проходящего при синтезе, в частности, энергии активации.

Исходным уравнением для расчета кинетических параметров реакций, является уравнение Аррениуса

$$K = A \cdot \exp(-E_{\text{акт}}/RT), \quad (3.1)$$

где:  $E_{\text{акт}}$  – энергия активации процесса;  $A$  – предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры в небольшом температурном интервале;  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура.

Для случая разложения твердых веществ скорость процесса выражается уравнением:

$$V = k(1-a)^n, \quad (3.2)$$

где  $n$  –порядок реакции.

Энергия активации  $E_{\text{акт}}$  определяется по тангенсу угла наклона зависимости  $\lg k = f(1/T)$ , полученной логарифмированием уравнения Аррениуса (3.1). Для определения константы скорости реакции  $k$  необходимо провести серию экспериментов при разных температурах в изотермических условиях при непрерывной регистрации убыли массы[94].

В настоящее время получили развитие новые методы исследования твердофазных реакций, в том числе и определение кажущейся энергии активации, в условиях нагрева взаимодействующих веществ с постоянной скоростью при помощи дифференциальной термогравиметрии (ДТГ). Методы

термического и термогравиметрического анализа широко применяют при изучении фазовых переходов, реакций диссоциации, восстановления, окисления, дегидратации и др., то есть процессов, связанных с изменением энтальпии и массы вещества. Преимуществом методов неизотермической кинетики заключается в том, что по одному эксперименту можно определить все кинетические константы  $E_{акт}$ ,  $A$  и  $n$ . Целесообразность такого подхода заключается в определении характеристик реакций и превращений этими методами, что значительно проще, чем классическим гравиметрическим методом, проводимым в изотермических условиях. Однако для надежности кинетического анализа при наличии дополнительной переменной (температуры) требуется повышенная точность измерений и тщательная статистическая обработка данных, так как экспериментальные ошибки могут вносить существенные погрешности [94].

Имеют место применение методик [94-95], при помощи которых после обработки кривых (ТГ или ДТА) можно определять энергии активации процессов. Однако их применение связано с подбором значений  $n$  и сопровождается трудоемкими вычислениями.

Более того, при исследовании процессов протекающих с участием химически нечистых веществ, например природных материалов сложного состава (руды, минералы и др.), порядок реакции определить не возможно.

При изучении металлургических процессов протекающих с потерей массы (разложение карбонатов, углетермическое восстановление металлов и др.) методами неизотермической кинетики предлагается проводить обработку дериватограмм путем определения степени превращения по убыли массы и изменение энтальпии по площади пика термического эффекта. Однако применение такого метода ограничивается процессами, протекающими с потерей массы, и не распространяется на твердофазные реакции без потери веса [94].

Известны исследования [94-95], при которых изучались кинетические закономерности процессов по тепловому эффекту реакции, оцениваемому по площади соответствующего пика ДТА. Точное измерение площади достаточно затруднительно, так как нисходящая ветвь кривой ДТА не всегда выходит на нулевую линию, вследствие чего необходимо применение различных приемов ограничения. Различные приемы ограничения площади приводят к расхождениям в результатах, достигающих 20% и, как следствие, искажается точность в определении кажущейся энергии активации.

Эти и другие аргументы явились причиной поиска способа определения кажущейся энергии активации по одной дериватограмме, не включающего в расчеты площадь пика ДТА, индекса формы кривой, порядка реакции.

Основное уравнение неизотермической кинетики твердофазных реакций имеет вид:

$$da / dT = (A / b)[f, (a)]e^{-E/RT}; f, (a) = (1-a)^n. \quad (3.3)$$

Уравнение (3) получено из формально – кинетического уравнения твердофазной реакции

$$da/d\tau = k(1-a)^n \quad (3.4)$$

температурной зависимости константы скорости, так называемого уравнения Аррениуса

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (3.5)$$

и уравнения изменения температуры при постоянной скорости нагрева

$$T = T_0 + b\tau, \quad dT / d\tau = b, \quad (3.6)$$

где  $a$  – степень превращения;  $n$  – порядок реакции;  $E$  – энергия активации;  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $b$  – скорость нагрева.

Известно, что по мере протекания реакции в образце, термическая кривая все более и более отклоняется от заданного положения. Величина этого отклонения  $\Delta t$ , как показывает теория, в первом приближении определяется по формуле:

$$\Delta t \approx \Delta S \cdot da/d\tau, \quad (3.7)$$

где  $\Delta S$  – площадь, заключенная под кривой ДТА при его отклонении от базовой линии и возвращении к ней. Действительно, на начальном участке превращения вещества отклонение кривой ДТА от заданного направления  $\Delta t$  при  $dT/d\tau = a$  определяется только скоростью реакции.

Если прологарифмировать выражение (3.8) с учетом уравнения (3.4), то можно получить следующее выражение:

$$\ln \Delta t = C + n \ln (1-a) - E_{акт}/RT, \quad (3.8)$$

где  $C = \Delta S \cdot \frac{A}{b}$  – коэффициент, объединяющий все постоянные члены уравнений (4) и (8). Для малых значений  $a$  величиной  $n \ln(1-a)$  можно пренебречь и уравнение (3.9) принимает вид:

$$\ln \Delta t = C - E_{акт} / RT. \quad (3.9)$$

Используя уравнение (3.9), связывающее величину отклонения дифференциальной записи от нулевого положения с кажущейся энергией активации, можно рассчитать величину  $E_{акт}$  по тангенсу угла наклона прямой

зависимости отклонения от базисной линии кривой ДТА в координатах  $\lg \Delta t - 1/T$ .

В основу этого метода положено предположение, что в условиях нагрева с постоянной скоростью значение степени поглощения тепла системой в области от фиксируемого начала и до максимального развития процесса, пропорциональны константе скорости превращения для каждого значения температуры в изотермических условиях. Действительно, при анализе тепловых эффектов в экзотермических реакциях необходимо учитывать тот факт, что точка максимума кривой ДТА совпадает с моментом завершения реакции, поэтому в практических расчетах необходимо использовать не более 50% пика [95].

Таким образом, примером исследования этого метода для расчета  $E_{акт}$  процессов взаимодействия  $CuMoO_4 + C$  в твердой фазе протекающих при упрочняющем синтезе. Для получения кривых ДТА, был использован дериватограф Q-1500. В диапазоне температур  $25 \div 675^\circ C$  со скоростью нагрева  $2 \text{ мм/мин}$ . Предварительно измельченная навеска пробы в количестве 1 грамм была загружена в корундовый тигель. После чего образец был помещен в печь для обжига. В пробе измерялась температура ( $T$ ), изменение веса ( $TG$ ) и изменения содержания тепла (ДТА) исследуемого вещества в зависимости от времени (рис. 3.1).

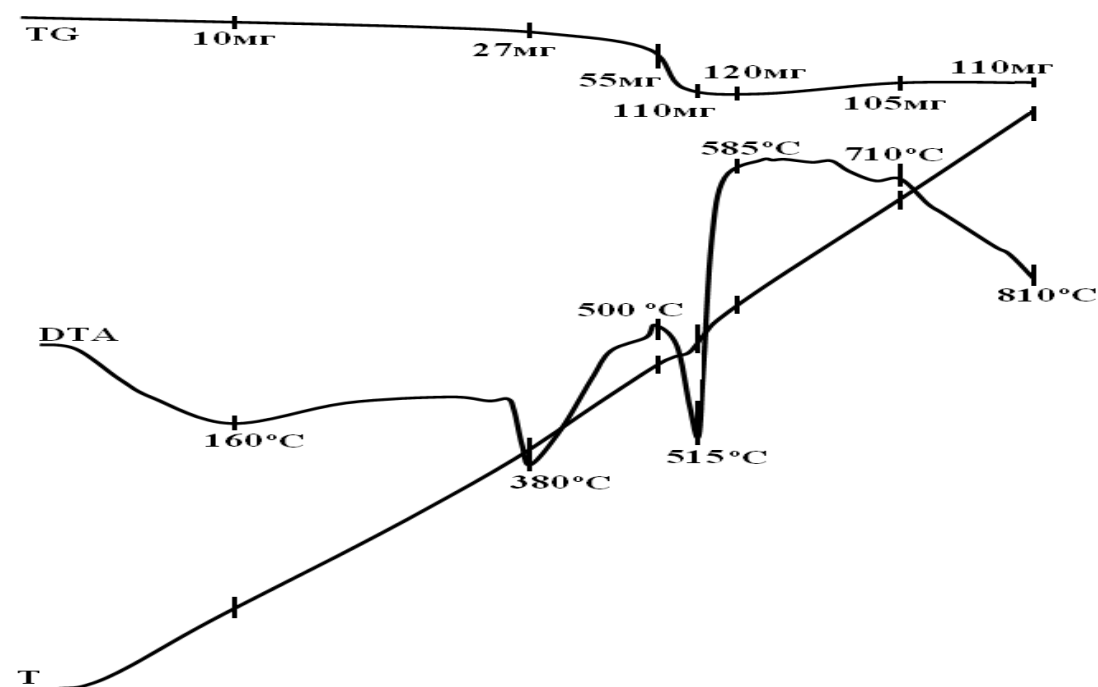


Рисунок 3.1 - Дериватограмма образца ( $CuMoO_4 + C$ )

Эндотермический эффект в интервале температур от  $25^\circ C$  до  $450^\circ C$ ,

наблюдаемый при нагреве образца ( $\text{CuMoO}_4 + \text{C}$ ), идет реакция восстановления молибденита меди, а также сопровождается удалением естественной влаги (рис. 3.1)

В интервале температур от 500 до 560<sup>0</sup>С происходит эндотермический эффект и восстановление  $\text{MoO}_3$  до  $\text{MoO}_2$ .

В пределах температур от 575 до 675<sup>0</sup>С наблюдается восстановление меди и  $\text{MoO}_2$  до  $\text{Mo}$  и происходит эндотермический эффект

После проведения анализа ДТА был произведен расчет энергии. Значение кажущейся энергии активации и по полученным данным были осуществлены расчеты образца  $\text{CuMoO}_4 + \text{C}$ . Результаты расчета приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Значения кажущейся энергии активации  $\text{CuMoO}_4 + \text{C}$ .

| Уравнение               | R – коэффициент корреляции | Еакт.раст, кДж/моль·К | Еакт.факт, кДж/моль |
|-------------------------|----------------------------|-----------------------|---------------------|
| $y = -0,3745x + 2,4492$ | 0,9756                     | 6,94                  | 1,47                |
| $y = 7,4885x - 9,049$   | 0,9579                     | 62                    | 13                  |
| $y = 13,612x - 15,014$  | 0,9726                     | 113                   | 24                  |

Таким образом, предлагаемый метод определения кажущейся энергии активации ( $\text{CuMoO}_4 + \text{C}$ ) по кривым ДТА, был использован для выявления экзотермических и эндотермических эффектов. В целом полученные результаты энергии активации, свидетельствуют о протекании реакции.

### 3.2 Оценка энергии активации эндотермических процессов по дериватографическим данным

Рассмотрев основную методику расчета энергии активации можно применить ее для расчетов данной работы.

На рисунке 3.1 изображена дериватограмма соединения оксида меди и триоксида молибдена. Выбран основной эндотермический эффект в интервале температур 20-750, где проведя все необходимые начертания, были выявлены значения следующих параметров, изображенных в таблице 3.2 [95-96].

Таблица 3.2.- Основные значения для расчета энергии активации для молибдата меди со спецкоксом шубаркольским, первый пик.

| Точки на кривой | 1    | 2     | 3     | 4     | 5     |
|-----------------|------|-------|-------|-------|-------|
| t, C°           | 80   | 100   | 120   | 140   | 160   |
| T, K            | 353  | 373   | 393   | 413   | 433   |
| 1000/T          | 2,83 | 2,68  | 2,54  | 2,42  | 2,31  |
| Δh, мм          | 24   | 28    | 32    | 36    | 37    |
| lg Δt           | 1,38 | 1,447 | 1,505 | 1,556 | 1,568 |

Подставим полученные значения в исходную формулу:

$$E_1 = (RT_m^2 (\Delta m / \Delta t)) / m_0 = 1,47 \text{ кДж/моль.}$$

Полученный результат энергии активации 1,47 кДж/моль приемлем для восстановительных реакций. Необходимо учитывать, что варьирование цифры энергии активации зависит от методики проведения эксперимента.

Завершающим этапом в подтверждении правильности расчета, построим график зависимости lg Δt – по оси ординат и 1000/T – по оси абсцисс, из которых по тангенсу угла зависимостей определяется энергия активации E.

Далее по такому же принципу расчетов рассмотрим два оставшихся пика дериватограммы. Данные для второго и третьего пика представлены в таблицах 3.3 и 3.4

Таблица 3.3. Основные значения для расчета энергии активации для 2 пика молибдата меди со спецкоксом шубаркульским

| Точки на кривой | 1    | 2     | 3     |
|-----------------|------|-------|-------|
| 1               | 2    | 3     | 4     |
| t, C°           | 520  | 530   | 540   |
| T, K            | 793  | 803   | 813   |
| 1000/T          | 1,26 | 1,25  | 1,23  |
| Δh, мм          | 135  | 95    | 51    |
| lg Δt           | 2,13 | 1,978 | 1,708 |

Подставим полученные значения в исходную формулу:

$$E_1 = (RT_m^2 (\Delta m / \Delta t)) / m_0 = 13 \text{ Дж/моль.}$$

Полученный результат энергии активации 13 кДж/моль приемлем для реакции.

Таблица 3.4.- Основные значения для расчета энергии активации для 3 пика молибдата меди со спецкоксом шубаркульским

| Точки на кривой | 1     | 2     | 3      |
|-----------------|-------|-------|--------|
| t, C°           | 400   | 420   | 440    |
| T,K             | 653   | 673   | 693    |
| 1000/T          | 1,49  | 1,44  | 1,40   |
| Δh, мм          | 110   | 68    | 26     |
| lg Δt           | 2,041 | 1,833 | 1, 415 |

Подставим полученные значения в исходную формулу:

$$E1 = (RT_m^2 (\Delta m / \Delta t)) / m_0 = 24 \text{ кДж/моль.}$$

Полученный результат энергии активации 24 кДж/моль приемлем для реакции.

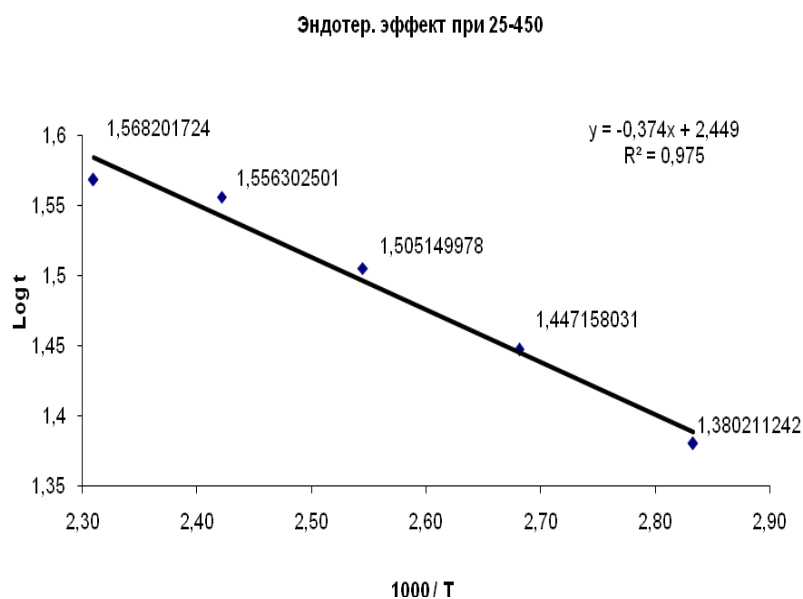


Рисунок 3.2 – Эндотермический эффект при 25-450<sup>0</sup>С

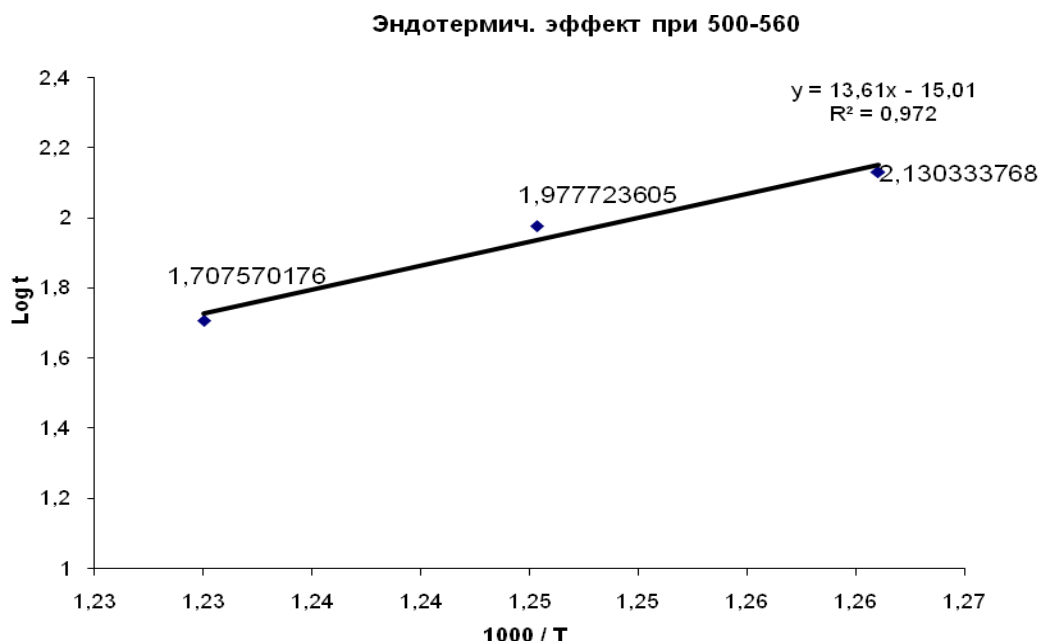


Рисунок 3.3 – эндотермический эффект при 500-560<sup>0</sup>С

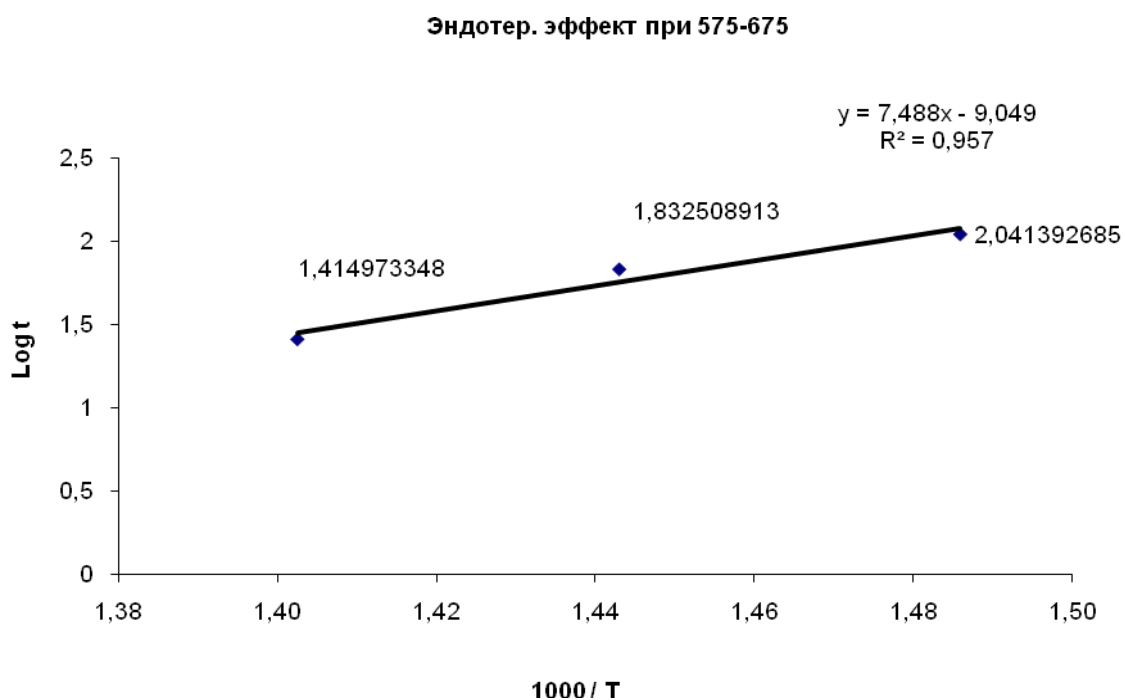


Рисунок 3.4 – Эндотеримеский эффект при 575-675<sup>0</sup>С

### 3.3 Расчёт термодинамики реакций восстановления молибдатов меди с использованием углерода.

Создание физико-химических моделей природных систем основано на учении о химическом равновесии. Состояние любой системы характеризуется функциями термодинамических параметров (термодинамическими потенциалами), которые имеют размерность энергии и убывают при всех возможных в системе необратимых процессах, сохраняя минимальную величину при равновесии. Наиболее важной из этих функций является изобарно-изотермический потенциал или свободная энергия Гиббса. На вычислении значений функций основан метод физико-химических расчетов [97].

Для изучения химизма процесса восстановления молибдата меди углем необходимо знание энергии Гиббса для определения термодинамической возможности протекания процесса. Однако для соединения  $\text{CuMoO}_4$  термодинамические величины ( $\Delta G^0_{298}$ ,  $\Delta H^0_{298}$ ,  $\Delta S^0_{298}$ ) отсутствуют.

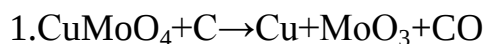
На основании структурных строений молекул  $\text{CuMoO}_4$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{MoO}_3$  по известным значениям  $\Delta H^0_{298}$  соединений  $\text{CuO}$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  и энергиям связи между атомами соединений, определениями величин  $\Delta H^0_{298}$  делится  $\text{CuMoO}_4$ , которая составила -702,0 кДж/моль. Энергию для  $\text{CuMoO}_4$  рассчитали по формуле [1]:  $S = A \ln M - B$ , где  $m$  - молекулярная масса вещества, г/моль;  $A$  и  $B$  - коэффициенты, выведенные для модельных соединений. Расчет энтропий для вещества  $\text{CuMoO}_4$  составляет 195,39 Дж/моль.

Таким образом, используя приближенно рассчитанные значения  $\Delta H$  и  $S$  для  $\text{CuMoO}_4$  и имеющиеся в справочнике данные для веществ [таблица 3.5], используемые в реакциях, возможно провести расчеты величин  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  для возможно протекающих реакций при восстановлении молибдата меди углем и оксидом углерода(II) [97].

Таблица 3.5 - Термодинамические величины веществ

| вещества                         | $\text{CuMoO}_4^*$ | C        | Cu    | CO     | $\text{CO}_2$ | MOO          | $\text{MOO}_2$     | $\text{MOO}_3$     | MO    | CuO  |
|----------------------------------|--------------------|----------|-------|--------|---------------|--------------|--------------------|--------------------|-------|------|
| $\Delta H^0_{298}$ ,<br>кДж/моль | -702,0*            | 0        | 0     | -110,5 | -393,5        | Соединение   | -589,1<br>(-543,1) | -745,2<br>(-755,2) | 0     | 162  |
| вещества                         | $\text{CuMoO}_4^*$ | C        | Cu    | CO     | $\text{CO}_2$ | MOO          | $\text{MOO}_2$     | $\text{MOO}_3$     | MO    | CuO  |
| $S^0_{298}$ ,<br>Дж/моль         | 195,39*            | 5,7<br>4 | 33,30 | 197,4  | 213,6         | неустойчивое | 66,27              | 77,74              | 28,58 | 42,6 |

Расчеты реакций восстановления молибдата меди углем и оксидом углерода:



$$\Delta H_p = \Delta H^\circ_{\text{CO}} + \Delta H^\circ_{\text{MoO}_3} + \Delta H^\circ_{\text{Cu}} - \Delta H^\circ_{\text{Cu MoO}_4} - \Delta H^\circ_{\text{C}};$$

$$\Delta H_p = (-110,5) + (-745,67) + 0 - (-702) - 0 = -154,1 \text{ кДж};$$

$$\Delta S = \Delta S^\circ_{\text{Cu}} + \Delta S^\circ_{\text{MoO}_3} + \Delta S^\circ_{\text{CO}} - \Delta S^\circ_{\text{Cu MoO}_4} - \Delta S^\circ_{\text{C}};$$

$$\Delta S = 33,3 + 77,74 + 197,4 - (+195,39) - 5,747 = 107,31 \text{ Дж};$$

$$\Delta G = \Delta H_p - T \cdot \Delta S;$$

$$\Delta G_{298} = -154170 - 298 \cdot 107,31 = -265,148 \text{ кДж};$$

$$\Delta G_{500} = -154170 - 500 \cdot 107,31 = -270,83 \text{ КДж};$$

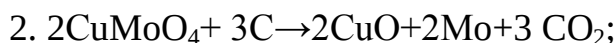
$$\Delta G_{585} = -154170 - 585 \cdot 107,31 = -277,95 \text{ кДж};$$

$$\Delta G_{710} = -154170 - 710 \cdot 107,31 = -280,4 \text{ кДж};$$

$$\Delta G_{810} = -154170 - 810 \cdot 107,31 = -286,1 \text{ кДж};$$

$$T_p = \Delta H_p / \Delta S;$$

$$T_p = -154170 / 107,31 = 1436,7 \text{ К}$$



$$\Delta H_p = 2 \cdot (-162) + 0 + 3 \cdot (-393,5) - 2 \cdot (-702) = -100,5 \text{ кДж};$$

$$\Delta S = 2 \cdot 42,6 + 2 \cdot 28,58 + 3 \cdot 213,6 - 2 \cdot 195,39 - 3 \cdot 5,74 = 375,16 \text{ Дж};$$

$$\Delta G_{298} = -100500 - 298 \cdot 375,16 = -334,3 \text{ кДж};$$

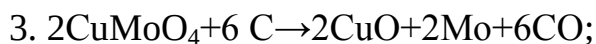
$$\Delta G_{500} = -100500 - 500 \cdot 375,16 = -350,1 \text{ кДж};$$

$$\Delta G_{585} = -100500 - 585 \cdot 375,16 = -368 \text{ кДж};$$

$$\Delta G_{710} = -100500 - 710 \cdot 375,16 = -382,9 \text{ кДж};$$

$$\Delta G_{810} = -100500 - 810 \cdot 375,16 = -404,4 \text{ кДж};$$

$$T_p = -100500 - 298 \cdot 375,16 = 268 \text{ К}$$

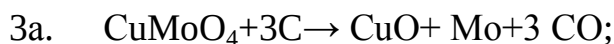


$$\Delta H_p = 2 \cdot (-162) + 0 + 6 \cdot (-110,5) - 2 \cdot (-702) - 0 = 417 \text{ кДж};$$

$$\Delta S = 2 \cdot 42,6 + 2 \cdot 28,58 + 6 \cdot 197,4 - 2 \cdot 195,39 - 6 \cdot 5,74 = 901,54 \text{ Дж};$$

$$\Delta G = 417000 - 298 \cdot 901,54 = 148,34 \text{ кДж};$$

$$T_p = 417000 / 901,54 = 462,6 \text{ К}$$



$$\Delta H_p = -162,0 + 3 \cdot (-110,5) - (-702) = 208,5 \text{ кДж};$$

$$\Delta S = 42,6 + 28,58 + 3 \cdot 197,4 - 195,39 - 3 \cdot 5,74 = 412,77 \text{ Дж};$$

$$\Delta G = 208500 - 298 \cdot 412,77 = 85,50 \text{ кДж};$$

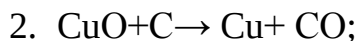
$$T_p = 208500 / 412,77 = 506 \text{ К}$$

4.  $\text{CuMoO}_4 + 0,5 \text{ C} \rightarrow \text{Cu} + \text{MoO}_3 + 0,5 \text{ CO}_2$ ;  
 $\Delta H_p = -745,2 + 0,5 \cdot (-393,5) - (-702) - 0 = -239,95 \text{ кДж}$ ;  
 $\Delta S = 33,30 + 77,74 + 0,5 \cdot 213,6 - 195,39 - 0,5 \cdot 5,74 = 19,58 \text{ Дж}$ ;  
 $\Delta G_{298} = -239950 - 298 \cdot 19,58 = -225,784 \text{ кДж}$ ;  
 $\Delta G_{500} = -100500 - 500 \cdot 19,58 = -245,7 \text{ кДж}$ ;  
 $\Delta G_{585} = -239950 - 585 \cdot 19,58 = -251,4 \text{ кДж}$ ;  
 $\Delta G_{710} = -239950 - 710 \cdot 19,58 = -265,6 \text{ кДж}$ ;  
 $\Delta G_{810} = -239950 - 810 \cdot 19,58 = -274 \text{ кДж}$ ;  
 $T_p = -239950 / 19,58 = 12254,8 \text{ K}$

5.  $\text{CuMoO}_4 + 1,5 \text{ C} \rightarrow \text{Cu} + \text{MoO}_2 + \text{CO} + 0,5 \text{ CO}_2$ ;  
 $\Delta H_p = 0 + (-589,1) + (-110,5) + 0,5 \cdot (-393,5) - (-702) - 0 = -194,35 \text{ кДж}$ ;  
 $\Delta S = 33,30 + 66,27 + 0,5 \cdot 213,6 - 195,39 - 1,5 \cdot 5,74 = 2,37 \text{ Дж}$ ;  
 $\Delta G_{298} = -194350 - 298 \cdot 2,37 = -281,05 \text{ кДж}$ ;  
 $\Delta G_{500} = -194350 - 500 \cdot 2,37 = -296 \text{ кДж}$ ;  
 $\Delta G_{585} = -194350 - 585 \cdot 2,37 = -304,2 \text{ кДж}$ ;  
 $\Delta G_{710} = -194350 - 710 \cdot 2,37 = -317,03 \text{ кДж}$ ;  
 $\Delta G_{810} = -194350 - 810 \cdot 2,37 = -325,03 \text{ кДж}$ ;  
 $T_p = -194350 / 2,37 = 82004 \text{ K}$

6.  $\text{CuMoO}_4 + 2,5 \text{ C} \rightarrow \text{Cu} + \text{Mo} + \text{CO}_2 + 2 \text{ CO}$ ;  
 $\Delta H_p = 0 + 0 + (-393,5) + 2 \cdot (-110,5) - (-702) - 0 = 105,5 \text{ кДж}$ ;  
 $\Delta S = 33,30 + 28,58 + 213,6 + 2 \cdot 197,4 - 195,39 - 2,5 \cdot 5,74 = 460,54 \text{ Дж}$ ;  
 $\Delta G_{298} = 105500 - 298 \cdot 460,54 = -322,74 \text{ кДж}$ ;  
 $\Delta G_{500} = 105500 - 500 \cdot 460,54 = -340,8 \text{ кДж}$ ;  
 $\Delta G_{585} = 105500 - 585 \cdot 460,54 = -364 \text{ кДж}$ ;  
 $\Delta G_{710} = 105500 - 710 \cdot 460,54 = -371,5 \text{ кДж}$ ;  
 $\Delta G_{810} = 105500 - 810 \cdot 460,54 = -376 \text{ кДж}$ ;  
 $T_p = 105500 / 460,54 = 230 \text{ K}$

1.  $\text{CuMoO}_4 + 2 \text{ C} \rightarrow \text{Cu} + \text{Mo} + 2 \text{ CO}_2$ ;  
 $\Delta H_p = 0 + 0 + 2 \cdot (-393,5) - (-702) - 0 = -85 \text{ кДж}$ ;  
 $\Delta S = 33,30 + 28,58 + 2 \cdot 213,6 - 195,39 - 2 \cdot 5,74 = 282,21 \text{ Дж}$ ;  
 $\Delta G_{298} = -85000 - 298 \cdot 282,21 = -301,1 \text{ кДж}$ ;  
 $\Delta G_{500} = -85000 - 500 \cdot 282,21 = -310,1 \text{ кДж}$ ;  
 $\Delta G_{585} = -85000 - 585 \cdot 282,21 = -327,1 \text{ кДж}$ ;  
 $\Delta G_{710} = -85000 - 710 \cdot 282,21 = -336,4 \text{ кДж}$ ;  
 $\Delta G_{810} = -85000 - 810 \cdot 282,21 = -341 \text{ кДж}$ ;  
 $T_p = -85000 / 282,21 = -301,4 \text{ K}$



$$\Delta H_p = 0 + (-110,5) - (-162) - 0 = 51,5 \text{ кДж};$$

$$\Delta S = 33,30 + 197,4 - 42,6 - 5,74 = 182,36 \text{ Дж};$$

$$\Delta G = 51500 - 298 \cdot 182,36 = -2,84 \text{ кДж};$$

$$T_p = 51500 / 182,36 = 283 \text{ K}$$

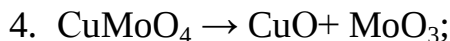


$$\Delta H_p = 0 + 3 \cdot (-110,5) - (-745,2) - 0 = 413 \text{ кДж};$$

$$\Delta S = 28,58 + 3 \cdot 197,4 - 77,74 - 3 \cdot 5,74 = 525,8 \text{ Дж};$$

$$\Delta G = 413000 - 298 \cdot 525,8 = 257 \text{ кДж};$$

$$T_p = 413000 / 525,8 = 786 \text{ K}$$

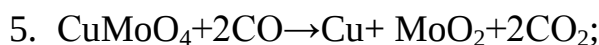


$$\Delta H_p = -162,0 + 9 - 745,2 - 9 - 702 = -205,2 \text{ кДж};$$

$$\Delta S = 42,6 + 77,74 - 195,39 = -75,05 \text{ Дж};$$

$$\Delta G = -20500 - 298 \cdot (-75,05) = 182,85 \text{ кДж};$$

$$T_p = -20500 / -75,05 = 2736 \text{ K}$$

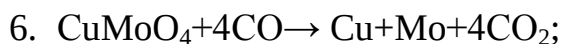


$$\Delta H_p = 0 + (-543,9) + 2 \cdot (-393,5) - (-702) - 2 \cdot (-110,5) = -407,9 \text{ кДж};$$

$$\Delta S = 33,3 + 66,27 + 2 \cdot 213,6 - 195,39 - 2 \cdot 197,4 = -63,4 \text{ Дж};$$

$$\Delta G = -407900 - 298 \cdot (-63,4) = -389 \text{ кДж};$$

$$T_p = -407900 / -63,4 = 6433 \text{ K}$$



$$\Delta H_p = 0 + 0 + 4 \cdot (-393,5) - (-702) - 4 \cdot (-110,5) = -430 \text{ кДж};$$

$$\Delta S = 33,30 + 28,58 + 4 \cdot 213,6 - 195,39 - 4 \cdot 197,4 = -68,72 \text{ Дж};$$

$$\Delta G = -430000 - 298 \cdot (-68,72) = -409,5 \text{ кДж};$$

$$T_p = -430000 / -68,72 = 6231,8 \text{ K}$$

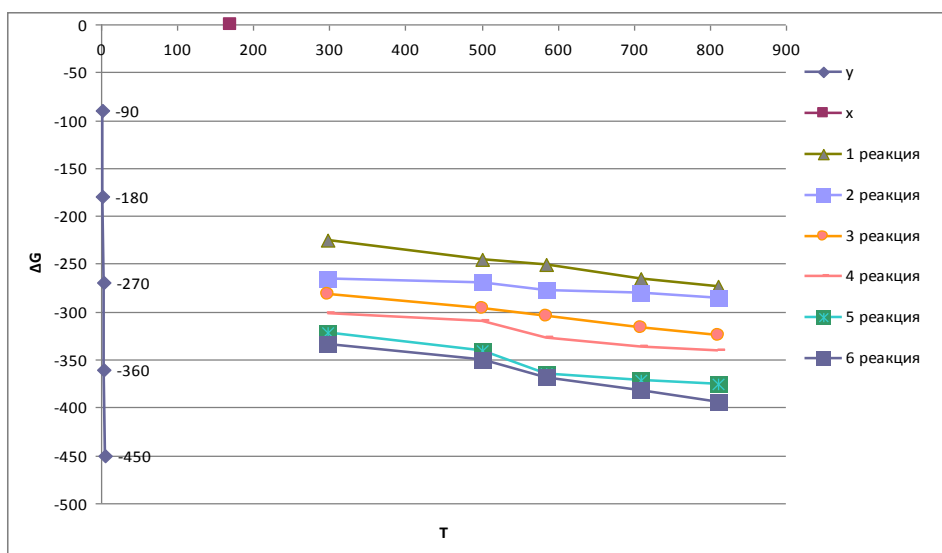


Рисунок 3.5. Зависимость  $\Delta G$  реакций взаимодействия  $\text{CuMoO}_4 + \text{C}$  от температуры

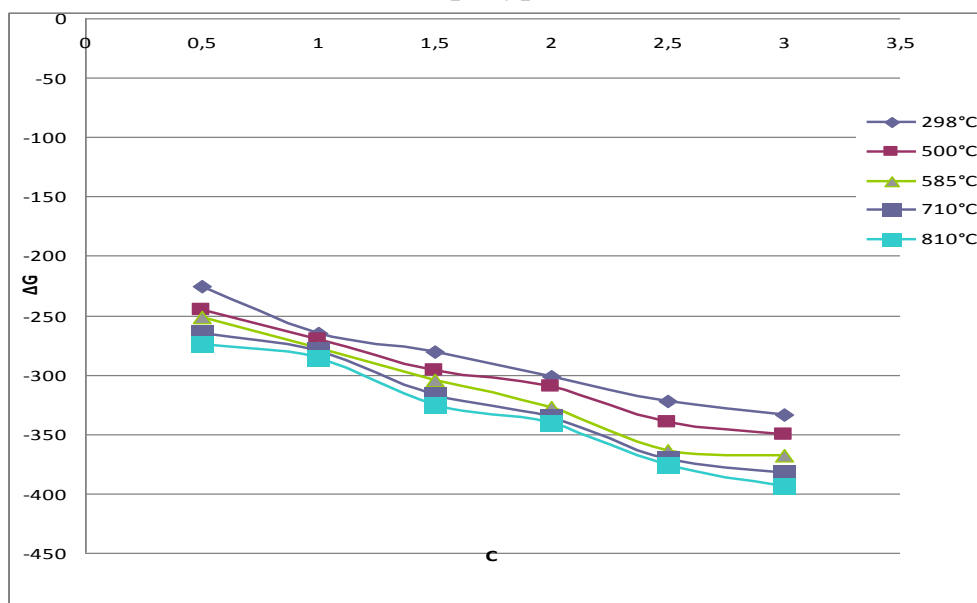


Рисунок 3.6 Зависимость  $\Delta G$  реакций от расхода углерода.

Из термодинамических расчетов следует, что при стандартных условиях термодинамики возможны реакции 1,2,4,5,6,7,11,12. Из которых наиболее отрицательна величина энергии Гиббса для реакции 4.

По данной реакции был произведена серия опытов. Проведены опыты в инертной среде при 400 и 600 С°. Вес шихты до опыта 7,08, после 7,05 при 400 С°. В результате чего получили триоксид молибдена, что было подтверждено РФА.

Вес шихты до опыта 0,98 после 0,94 при 600. В Результате чего получили медь и триоксид молибдена восстановился до двуокиси молибдена, что

подтвердил РФА.

Зная то, что двуокись молибдена восстанавливается до молибдена, при длительном восстановительном процессе около 5-7 часов, в данной работе был произведен за 3 часа. Можно сделать вывод, что цель данной работы достигнута. Получили товарные продукты, такие как медь и триоксид молибдена, с использованием углерода как восстановителя.

Таблица 3.6 - Результаты экспериментальных данных для степени извлечения триоксида молибдена и меди.

| T600 C° | $\gamma_{\text{MoO}_3}$ , % | $\gamma_{\text{Cu}}$ , % |
|---------|-----------------------------|--------------------------|
| 1       | 2                           | 3                        |
| 35 мин  | 79,3                        | 77,95                    |
| 70 мин  | 85,87                       | 81,75                    |
| 105 мин | 93,61                       | 88,32                    |
| 140 мин | 95,45                       | 94,5                     |
| 175 мин | 98,9                        | 95,11                    |

Полученные результаты исследований свидетельствуют о возможности использования углерода в качестве восстановителя, при переработке медно-молибденовых концентратов и кеков. В процессе восстановления получили медь до 95% и триоксид молибдена до 98%. Исследуя данный процесс можно сделать вывод, о том, что кокс, используемый в качестве реагента-восстановителя весьма выгоден, так как на территории Республики большое количество месторождений угля.

### 3.4 Выводы по разделу

1. Исследуя процесс восстановления молибдата меди в сочетании углеродсодержащим восстановителем, можно сделать вывод, что восстановительный процесс протекает в диапазоне температур 380÷650 C°

2. Рассчитанные значения кажущейся энергии активации для процессов восстановления показали, что молибдат меди со спецкоксом Шубаркольским имеют различные энергии активации пиков 13 кДж/моль и 24 кДж/моль соответственно, что дает особо рекомендовать его в качестве восстановителя в промышленности. Энергия активации первого пика 13 кДж/моль относится к восстановлению оксида меди и трехоксида молибдена. Энергия активации второго пика относится к восстановлению элементарной меди.

3. Использование углерода, в качестве восстановителя, дает возможность получения меди и триоксида молибдена, что упрощает методы переработки молибденовых концентратов, что снижает себестоимость изготавливаемого продукта.

## **4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА ТРИОКСИДА МОЛИБДЕНА ДО МОЛИБДЕНА В ТОКЕ ВОДОРОДА**

### **4.1 Установление основных параметров при переработке молибденовых концентратов, в токе водорода**

Рассмотрены основные параметры при переработке молибденовых концентратов в токе водорода. Метод является новой технологией по переработке молибденового сырья, относится к электролитическому нанесению покрытий из водных растворов, в частности к электролитическому осаждению молибдена из водных растворов электролитов [98].

Водород как восстановитель в практике получения тугоплавких металлов широкого распространения не получил, так как будучи в молекулярной форме, он обладает сравнительно невысоким сродством к кислороду, производство его дорогое и требует специальных дополнительных мер с точки зрения техники безопасности. Водород применяется лишь для восстановления оксидов при производстве порошкообразного молибдена [98].

Способ включает электролитическое осаждение молибдена из электролита, содержащего нормальный молибдат натрия, гидрофторид аммония и воду. По полученным результатам установлены основные параметры при переработке молибденового концентрата в токе водорода, Нормальный молибдат натрия (в пересчете на металл) - от 1,5 до 20 г; гидрофторид аммония - от 70 до 250 г; вода - до 1 л., подавался постоянный ток плотностью до 50 А/дм<sup>2</sup> и импульсный ток с амплитудой от 0,05 А до 5 А, частотой от 10 Гц до 10 кГц с длительностью импульса 10<sup>-5</sup> - 10<sup>-2</sup> с. Электроосаждение молибдена при высоких плотностях тока приводит к сильному разогреву электролита [99-100].

Поэтому для поддержания рабочей температуры данного процесса 20-50°C необходимо дополнительное охлаждение электролита, что сильно усложняет аппаратное оформление технологического процесса. Для процессов осаждения молибдена в качестве анодов используют материалы, устойчивые к пассивированию под постоянным положительным потенциалом, а именно металлы платиновой группы, платинированный титан, графит и т.п. Указанные материалы не растворяются в процессе электролиза. Технический результат - получение MoO<sub>3</sub> высокого качества методом электроосаждения из водных растворов электролитов при снижении катодной плотности тока как с нерастворимым, так и растворимым анодом [99-100].

Непрерывный процесс восстановления и заявленные параметры, а именно равномерный нагрев с заданной скоростью до температуры 450-650°C в атмосфере водорода. Отличие метода является то, что предложенный непрерывный процесс восстановления и заявленные параметры, а именно

равномерный нагрев с заданной скоростью до температуры 450-650°C в атмосфере водорода и азота в определенном их соотношении, приводят к равномерной деструкции исходной соли и последовательной конверсии в металл, которая завершается при температуре 750-900°C и выдержке при данной температуре в течение 0,5-2,0 часов[100].

Равномерная и последовательная конверсия приводит к получению порошка металлического молибдена в виде мелкодисперсных с узкофракционным составом (выход фракции с размером частиц 0,5:1,0 мкм не ниже 90% мас.) округлой формой частиц. Кроме того, заявленные режимы обеспечивают предотвращение сорбции на поверхности порошка газовых примесей, таких как водород, кислород, азот. Структура полученного порошка обеспечивает хорошие условия его компактирования и соответственно повышение качества мишеней [100].

#### **4.2. Термодинамический анализ реакции триоксида молибдена и водорода**

В настоящей работе осуществлены теоретические и экспериментальные исследования по установлению возможности протекания реакции восстановления триоксида молибдена до молибдена водородом [100].

Трёхокись молибдена может быть восстановлена до металла водородом. Чистую трехокись молибдена, необходимую для производства металла, получают прокаливанием при  $450 \div 500^\circ\text{C}$  парамolibдата аммония в муфельных печах с вращающейся трубой. В данной работе восстановления трехокиси молибдена до молибдена водородом производили в трубчатой печи рис 4.1



Рис. 4.1 Трубчатая печь

При восстановлении трёхокси молибдена водородом отчётливо выявляются две стадии восстановления[100]:



Реакция первой стадии восстановления эндотермическая:

$$\Delta H^\circ 298 = -20,3 \text{ ккал}; \Delta G^\circ = -21,289 \text{ ккал}.$$

Реакция второй стадии восстановления экзотермическая:

$$\Delta H^\circ 298 = +25,2 \text{ ккал}.$$

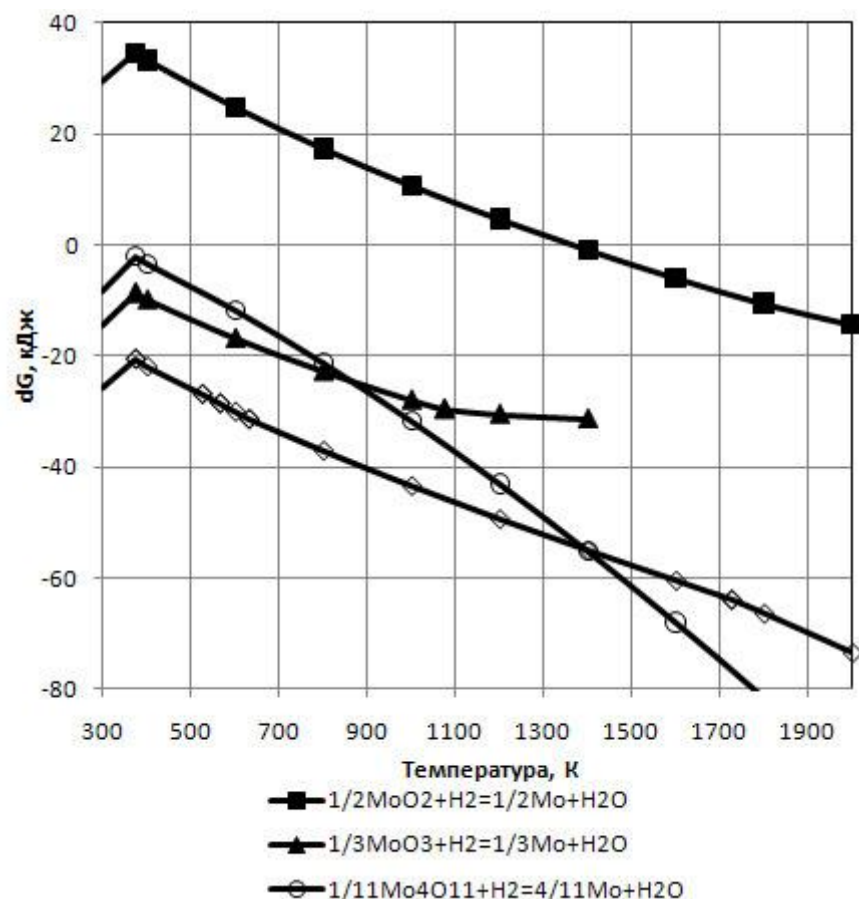


Рис.4.2 Диаграмма восстановления трёхокси молибдена водородом

Изломы на кривых это влияние перехода воды, как продукта реакции, из жидкого в газообразное состояние, которое ведет к изменению термодинамических величин.

Анализ диаграммы на рисунке, позволяет отметить, что восстановление оксидов никеля и молибдена с помощью водорода термодинамически возможно с высокой вероятностью.

По данным реакциям проведена серия опытов. Навеска массой 7,05 погружена в трубчатую печь на 4 часа. Проводилось восстановление триоксида молибдена до молибдена водородом.

Результаты исследования показали, что первая стадия ( $\text{MoO}_3$  до  $\text{MoO}_2$ ) осуществляют при подъёме температуры вдоль трубы печи, по которой

передвигаются лодочки, от  $450 \div 650^{\circ}\text{C}$ , причём образование двуокиси молибдена заканчивается до достижения  $550^{\circ}\text{C}$ , так как промежуточный окисел даёт легкоплавкую эвтектику с  $\text{MoO}_3$ , плавящуюся при  $550 \div 600^{\circ}\text{C}$ . Расход водорода  $0,5 - 0,7\text{м/час}$ . На второй стадии восстановления ( $\text{MoO}_2$  до  $\text{Mo}$ ) температуру вдоль печи изменяют от  $650 \div 950^{\circ}\text{C}$ , причем используется хорошо осушенный водород росы ( $-40$ )ч( $-50^{\circ}\text{C}$ ). После второго восстановления порошки молибдена ещё содержат  $0,5 - 1,5\%$  кислорода.

Проведен спектральный анализ полученных образцов, с целью установления процентного содержания элементов таблица 4.1.

Таблица 4.1 - Процентное содержание диоксида молибдена и молибдена, после процесса восстановления

| Т $550^{\circ}\text{C}$ | $\text{MoO}_2$ | Т $750^{\circ}\text{C}$ | Mo           |
|-------------------------|----------------|-------------------------|--------------|
|                         | $\gamma, \%$   |                         | $\gamma, \%$ |
| 60 мин                  | 79,3           | 60 мин                  | 77%          |
| 90 мин                  | 85,87          | 90 мин                  | 83,1%        |
| 120 мин                 | 93,61          | 120 мин                 | 100%         |

В результате осуществления данных мероприятий и получается чистый (порошкообразный) молибден. Именно его добавляют в сплавы молибдена, применяют при изготовлении изделий востребованных на многих высокотехнологичных производствах.

### 4.3 Математическая обработка результатов экспериментальных исследований

Для определения оптимальных условий восстановления триоксида молибдена до молибдена водородом были проведены опыты по матрице пятифакторного эксперимента на четырех уровнях по методу вероятностно-детерминированного планирования [101]. Варьируемыми факторами являлись температура и продолжительности восстановления (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Уровни факторов

| № | Факторы                                           | Уровни факторов |     |     |      |
|---|---------------------------------------------------|-----------------|-----|-----|------|
|   |                                                   | 1               | 2   | 3   | 4    |
| 1 | Температура восстановления, $t, ^{\circ}\text{C}$ | 500             | 700 | 900 | 1100 |
| № | Факторы                                           | Уровни факторов |     |     |      |

|   |                                                |    |     |     |     |
|---|------------------------------------------------|----|-----|-----|-----|
|   |                                                | 1  | 2   | 3   | 4   |
| 2 | Продолжительность восстановления, $\tau$ , мин | 60 | 120 | 180 | 240 |
| 3 | Вакантный фактор $X_3$                         | 1  | 2   | 3   | 4   |
| 4 | Вакантный фактор $X_4$                         | 1  | 2   | 3   | 4   |
| 5 | Вакантный фактор $X_5$                         | 1  | 2   | 3   | 4   |

Для восстановления молибдена водородом использовалась трубчатая печь. При исследовании процесса восстановления водородом определяли остаточную влажность осадка ( $W$ , %) по формуле[101]:

$$W = \frac{(m_2 - m_3) \cdot 100}{m_2}, \quad (4.1)$$

где  $m_2$  – масса подсушенного в ходе опыта кека, гр;  $m_3$  – масса кека после досушивания при  $140^\circ\text{C}$  ( $140^\circ\text{C}$  – верхняя граница температуры в плане эксперимента), гр.

Кроме того, по результатам опытов определяли степень перехода молибдена в кек ( $\alpha$ , %) по формуле, представленной в работе[101]:

$$\alpha = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m_1 - m_3}, \quad (4.2)$$

где  $m_1$  – масса исходного концентрата, гр.

Условия проведения опытов восстановлению молибдена водородом и рассчитанные значения  $W$  и  $\alpha$  представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Зависимость экспериментальных и рассчитанных по обобщенному уравнению значений изучаемых функций ( $W, \alpha$ ) от температуры и продолжительности восстановления

| № | t, $^\circ\text{C}$ | $\tau$ , мин | $X_3$ | $X_4$ | $X_5$ | $W^э$ , % | $W^т$ , % | $\alpha_э$ , % | $\alpha_т$ , % |
|---|---------------------|--------------|-------|-------|-------|-----------|-----------|----------------|----------------|
| 1 | 250                 | 60           | 1     | 1     | 1     | 34,45     | 44,25     | 3,49           | 5,51           |
| 2 | 500                 | 120          | 2     | 2     | 1     | 19,06     | 27,70     | 68,73          | 25,20          |
| 3 | 750                 | 180          | 3     | 3     | 1     | 7,73      | 15,02     | 84,06          | 56,64          |
| 4 | 900                 | 240          | 4     | 4     | 1     | 0         | 6,18      | 100            | 99,82          |

|    |     |     |   |   |   |       |       |       |       |
|----|-----|-----|---|---|---|-------|-------|-------|-------|
| 5  | 250 | 60  | 3 | 4 | 2 | 33,13 | 34,86 | 10,05 | 16,35 |
| 6  | 500 | 120 | 4 | 1 | 2 | 20,30 | 20,25 | 31,64 | 41,91 |
| 7  | 750 | 180 | 1 | 2 | 2 | 0,21  | 9,49  | 99,75 | 79,23 |
| 8  | 900 | 240 | 2 | 3 | 2 | 22,58 | 16,99 | 26,12 | 14,45 |
| 9  | 250 | 60  | 1 | 3 | 3 | 31,43 | 25,48 | 13,97 | 27,19 |
| 10 | 500 | 120 | 2 | 4 | 3 | 19,90 | 12,79 | 79,59 | 58,63 |
| 11 | 750 | 180 | 3 | 1 | 3 | 31,31 | 26,08 | 9,62  | 11,47 |
| 12 | 900 | 240 | 4 | 2 | 3 | 18,96 | 13,39 | 46,41 | 42,91 |
| 13 | 250 | 60  | 3 | 2 | 4 | 24,54 | 16,10 | 53,16 | 38,03 |
| 14 | 500 | 120 | 4 | 3 | 4 | 34,25 | 35,16 | 4,89  | 8,49  |
| 15 | 750 | 180 | 1 | 4 | 4 | 27,59 | 20,55 | 28,33 | 34,06 |
| 16 | 900 | 240 | 2 | 1 | 4 | 8,91  | 9,79  | 79,08 | 71,37 |

Получены частные зависимости извлечения молибдена от температуры и времени ( $W$ ) (рисунки 4.3) и степени извлечения ( $\alpha$ ) от заданных факторов (рисунки 4.4).

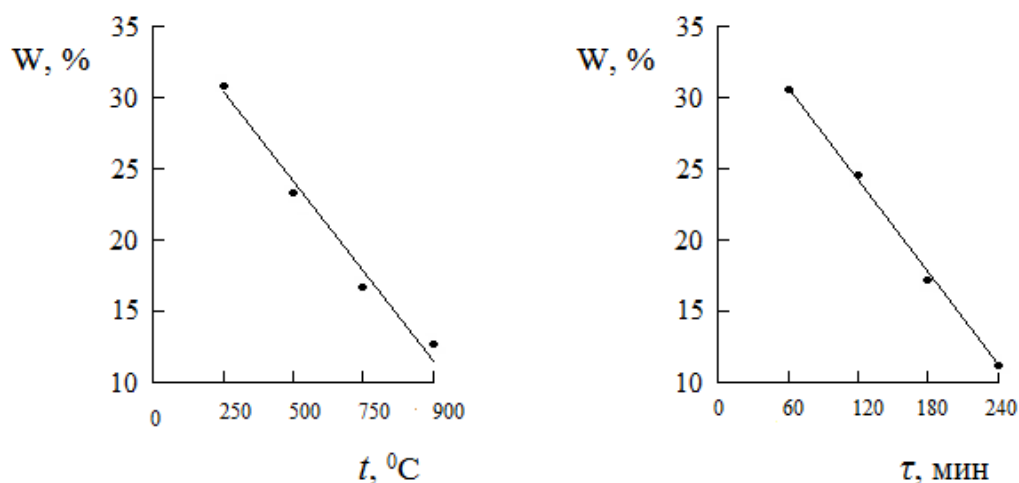


Рисунок 4.3 – Зависимости извлечения молибдена от температуры и времени процесса восстановления водородом

Точки – экспериментальная выборка, линии – по частным зависимостям из таблицы 4.3

Таблица 4.4 – Коэффициент корреляции R и его значимость  $t_R$  для частных зависимостей извлечения молибдена, после восстановления водородом

| Функция извлечения молибдена после восстановления водородом, % | R    | Условие $t_R > 2$ | Значимость |
|----------------------------------------------------------------|------|-------------------|------------|
| $W = 55 - 0,31t$                                               | 0,98 | $69,30 > 2$       | значима    |
| $W = 37,15 - 0,65\tau$                                         | 0,99 | $70,00 > 2$       | значима    |

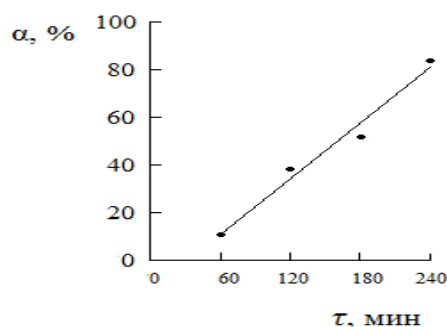
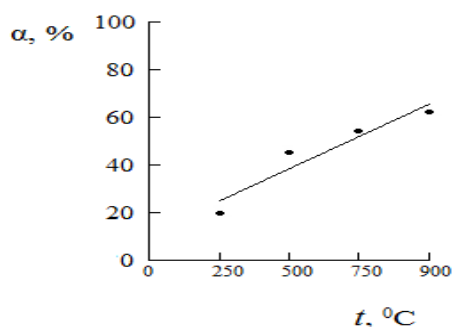


Рисунок 4.4 –Зависимости степени извлечения молибдена от изучаемых факторов

Таблица 4.5 – Коэффициент корреляции R и его значимость  $t_R$  для частных зависимостей степени выщелачивания изучаемых факторов

| Функция степени выщелачивания, % | R    | Условие $t_R > 2$ | Значимость |
|----------------------------------|------|-------------------|------------|
| $\alpha = 0,69t - 29,72$         | 0,91 | $7,15 > 2$        | значима    |
| $\alpha = 2,3\tau - 11,32$       | 0,98 | $46,20 > 2$       | значима    |

Как и следовало ожидать, с ростом температуры и продолжительности сушки остаточная влажность шлама убывает, а степень обезвоживания шлама возрастает. Полученные частные уравнения были объединены в единые многофакторные зависимости[88]:

$$W_1 = 4,78 \times 10^{-2} [(55 - 0,31t) \times (37,15 - 0,65\tau)], \quad R = 0,79, t_R = 7,50 > 2, \quad (4.3)$$

$$\alpha = 1,85 \times 10^{-2} [(0,69t - 29,72) \times (2,3\tau - 11,32)], R = 0,88, t_R = 44,67 \succ 2. \quad (4.4)$$

Из уравнений (3) и (4) следует, что восстановление молибдена водородом в трубчатой печи рекомендуется вести при температуре не ниже от 500-900<sup>0</sup>С, и продолжительностью не менее 120 минут. При температуре 500<sup>0</sup>С и продолжительностью выщелачивания 120 мин степень извлечения молибдена составляет – 98%. Полученное значение извлечения молибдена имеют высокую степень извлечения и пригодно для дальнейшего использования в производстве

#### Основные выводы:

1. Исследуя процесс восстановления триоксида молибдена до молибдена с использованием водорода, можно сделать вывод, что восстановительный процесс начинает протекать при 500÷750 С°
2. Термодинамический анализ показал возможность использования водорода в качестве восстановителя. Восстановление триоксида молибдена водородом отчётливо выявляются две стадии. Обе стадии экзотермические. Реакция первой стадии, протекает при температуре 550 С° при этом происходит восстановление триоксида молибдена до диоксида молибдена. Реакция второй стадии, протекает при 750 С°, происходит процесс восстановления диоксида молибдена до молибдена
3. Получить молибден используя водород, в качестве реагента-восстановителя, возможно, тем самым упрощая методы переработки молибденовых руд и концентратов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Актуальность проблемы разработки эффективной технологии переработки медно-молибденовых руд обусловлена в первую очередь тем, что такие руды составляют значительную часть разведанных месторождений Республики Казахстан.

В результате проведённых исследований установлено, что для переработки медно-молибденовых кеков с целью извлечения товарных продуктов меди, триоксида молибдена и молибдена, возможно использование доступных реагентов-восстановителей, таких как углерод и водород.

Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы и рекомендации:

1. Разработана экономически эффективная технологическая схема и проведено тестирование данной технологии переработки медно-молибденовой руды с получением чернового концентрата методом одностадийной флотации для проверки экономической эффективности подхода, что показало более высокое извлечение компонентов и целесообразность его гидрометаллургической переработки.

2. Разработана технология переработки чернового концентрата для получения медно-молибденового кека, методом выщелачивания, с использованием раствора хлорида натрия.

3. Установлены термодинамические и кинетические характеристики реакции восстановления молибдатов меди, результаты которых (по величинам энергии Гиббса и кажущейся энергии активации) показывают вероятность протекания изученных реакции восстановления углеродом с образованием металлической меди, где главным лимитирующим фактором является диффузия, а при восстановлении молибдена до металлического – кинетический:

4. Экспериментально установлено, что при использовании Шубаркульского спецкокса восстановительный процесс протекает при 380÷650 С°;

5. Значения кажущейся энергии активации для процессов восстановления молибдата меди со спецкоксом Шубаркольским имеют величины энергии активации для образования металлической меди составляют 13 кДж/моль и для образования диоксида молибдена - 24 кДж/моль;

6. Установлено, что восстановление молибдата на кривой ДТА теоретически и экспериментально доказана возможность использования водорода в качестве восстановителя, для восстановления триоксида молибдена

до молибдена водородом в две стадии, с протекающими эндо- и экзотермическими реакциями, при температуре 500÷750 С°.

7. Предложенная технология по переработке медно-молибденовых кеков, с использованием реагентов-восстановителей показала высокую актуальность и эффективность в сфере металлургического производства

8. Разработаны установки, методики и проведены экспериментальные исследования процесса переработки медно-молибденовых кеков, с целью извлечения товарных продуктов меди, трехокси молибдена и молибдена.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Воскобойников В.Г., Кудрин В.А., Якушев А.М. Общая металлургия: Учебник для вузов – 6-изд., перераб и доп. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005 – 768 с.: 253 ил.
2. Металлургия редких металлов. 3-е изд. Зеликман А.Н., Крейн О.Е., Самсонов Г.В., М., «Металлургия», 1998. 560 с.
3. Уткин Н.И. Производство цветных металлов. – 2-е изд. – М.: Интермет Инжиниринг, 2004. – 442 с.: ил.
4. Курс рудных месторождений/Смирнов В. И., Гинзбург А. И., Григорьев В. М., Яковлев Г. Ф. М.: Недра, 1981. 348 с.
5. Хрущев Н. А. Оценка месторождений при поисках и разведках. Вып. 19: Молибден. М.: Госгеолиздат, 1995. 267 с.
6. Фишман М. А., Соболев Д. С. Практика обогащения цветных металлов. Т IV. Обогащение руд редких металлов. М.: Госгортехиздат, 2003. 712 с.
7. Воробьев А. Г. — В кн.: Минеральные ресурсы промышленно развитых капиталистических и развивающихся стран. М.: Союзгеол-фонд, 1999, с. 200—214.
8. Яковлева Е. А. Производство и потребление вольфрама и молибдена. М.: ЦНИИЦветмет экономики и информации, 1992. 18 с.
9. Зеликман А. Н. Молибден. М.: Металлургия, 1990. 438 с.
10. Зеликман А. Н., Беляевская Л. В. — ЖНХ, 1996, № 10, с. 2245—2256.
11. Зеликман А. Н., Вольдман Г. М. — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1998, № 4, с. 71—76.
12. Зеликман А. Н., Тумин Н. А., Брюквин В. А. — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1991, № 4, с. 56—59.
10. Wilkomirsky I. A., Watkinson A. P., Brimacombe J. K- — Inst. Mining and Metallurgy, Trans., 1997, v. 86, № 3, p. 16—22.
11. International Molybdenum Encyclopedia, v. II/ed. Sutulov A. Intermet. Publ. Santiago de Chile, 1999, p. 316—325.
12. Шарло Г. Методы аналитической химии.— М.: Мир, 1978.— 204 с..
13. Вольдман Г. М., Зеликман А. Н. — Изв. вузов. Цветная металлургия, 199, № 2, с. 108-112.
14. Никитина Л. С, Гранат Н. А. Переработка молибденовых концентратов и промпродуктов за рубежом. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации, 1992. 36 с.
15. Зеликман А. Н., Беляевская Л. В., Крейн О. Е. и др. — Цветные металлы, 1996, № 8, с. 41—47
16. Зеликман А. И., Буровой И. А., Никитина Л. С. — В кн.:

Гидрометаллургические и хлорные процессы в производстве редких металлов. М.: Metallurgiya, 1992, с. 15—30.

17. А. с. 165546 (СССР)/Зеликман А. И., Тараканов Б. М. Оpubл. в Б. И., 1994, № 19, с. 36.

18. Metallurgiya vol'frama, molibdena i niobiya. M.: Nauka, 1967. 219 с.

19. Hallada C. J. — i. Less-Common Metals, 1994, № 36, p. 103—110.

20. Ma E. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1998, v. 37, p. 171, 648.

21. Зеликман А. Н., Беляевская Л. В., Просенкова Т. Е. — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1999, № 6, с. 43—48.

22. Алькенова А. Б., Исагулов А. З., Жумашев К. Ж. Окислительный обжиг молибденовых концентратов // Труды Международной научно-практической конференции «Наука и образование - ведущие факторы Стратегии «Казахстан - 2050» (Сагиновские чтения №5) 2013, июнь 20-21. С. 141-143.

23. Клячко Л. И., Левтонов И. П., Уманский А. М. Новое, в технологии вольфрама и молибдена. М.: Metallurgiya, 1999. 183 с.

24. Харлампович Г. Д., Кудряшова Р. И. Безотходные технологические процессы в химической промышленности. М.: Химия, 1998. 277 с.

25. Dresher W. И., Wadsworth M. S., Fessel W. M. — J. Metals, 2000, v. 8, № 6, p. 794—800.

26. Соболев С. И., Спиридонова В. И., Нелен И. М. — Metallurgiya tsvetnykh metallov: Nauch. tr./Gintsvetmet. M.: Metallurgizdat, 1999, № 18, с. 400—411.

27. Cox И., Chellinger A. K. — Eng. Min. J., 1998, v. 159, p. 101.

28. Шапиро К. Я., Кулакова В. В. — Цветные металлы, 1983, № 9, с. 88—89.

29. Хрящев С. В., Кочеткова Г. А. — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1998, № 1, с. 50—60, с. 72—77.

30. Scherer B. /., Lindstrom R. E., Pool D. L., Report of Investigation U. S. Depart of the Interior Bureaus of Mines. Washington, 2006, № 8145. 12 p.

31. Зеликман А. Н., Ляпина З. М. — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1959, № 3, с. 93—98; 1990, № 2, с. 119—131.

32. Kunda W., Rudyh B. — Planseeberichte fur pulver metallurgie, 1995, Bd 13, S. 157—177.

33. А. с. 113630 (СССР)/Попильский М. Я., Смирнова К. И., Андрейцев А. Оpubл. в Б. И. 1988, № 6. с. 78.

34. Шапиро К. Я. — Цветные металлы, 1999, № 7, с. 57—60.

35. Ионнообменные сорбенты в промышленности. М.: Изд. АН СССР, 1983. 243 с.

36. Гедгагов Э. И., Маурина А. Г., Затворницкий А. М. и др. — Цветные металлы, 1999, № 3, с. 43—44.

- 37.Белоусова А. Е., Янцен В. И., Холмогоров А. Г. и др. — Цветные металлы, 1998, № 10, с. 59—61.
- 38.Холмогоров А. Г., Тыняная Г. Г., Падерина Н. В. — Цветные металлы, 1997, № 6, с. 45—46.
- 39.Зеликман А. Н., Вольдман Г. М. — В кн.: Гидрометаллургия: Автоклавное выщелачивание, сорбция, экстракция. М.: Наука, 1999, с. 232—246.
- 40 Mac Innis M. B., Kim I. K-- Laferly J. M.—J. Less Common Metals, 1994, v. 36, № 1-2, p. 111—116.
- 41.Зеликман А. Н., Вольдман Г. М., Беляевская Л. В. Теория гидрометаллургических процессов. М.: Metallurgy, 2003. 423 с.
- 42.Churchwood P. E., Rosenbaum S. B.—J. Metals, 2003, v. 15, № 9, p. 648.
- 43.Ласкорин Б. Н., Маурина А. Г., Метальников С. С. и др. —В кн.: Развитие гидрометаллургических процессов и расширение областей применения экстракции, сорбции и ионного обмена в цветной металлургии. Ч. III. М.: Цветметинформация, 2000, с. 103—110.
44. Алькенова А.Б., Исагулов А.З., Жумашев К.Ж. Технология получения молибдена // Материалы XII Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы науки» 2014, январь 24. С. 17-19.
- 45.Зеликман А. Н., Назаров Ю. Н., Саркаров Т. Э. — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1997, № 4, с. 135—137.
- 46.Зеликман А. И. — Тугоплавкие и редкоземельные металлы: Науч. тр./МИСиС. М.: Metallurgy, 1991, № 131, с. 32—37.
- 47.Беляевская Л. В., Нарамовский И. В., Зеликман А. Н., Гринштейн О. М. и др. — Цветная металлургия (Бюл. ин-та «ЦНИИНцветмет») 1998, № 3, с. 23—25.
- 48.Авторский коллектив: Аймбетова Э.О. (гл.3); Акбердин А.А. (гл.5); Ахметов А.Б. (гл.4); Ашихмина Т.П. (гл. 2); Байсанов С.О. (гл. 1,4); Бахтин А.К., Бахтин Е.А. (гл. 9); Бунчук Л.В. (гл. 6); Диханбаев Б. (гл. 8); Дюсембаева С.Е. (гл. 2); Ефремова С.В. (гл. 6); Жарменов А.А. (гл. 1,6); Ким В.А. (гл. 7); Лу Н.Ю. (гл. 2); Мырзалиева С.К. (гл. 3); Осипова Л.В. (гл. 4); Сарсембаев Б.А. (вводная часть); Сухарников Ю.А.(гл. 6); Сыдыков А.О. (гл. 3); Терликпаева А.Ж. (гл. 1,3); Толымбеков М.Ж. (гл. 1,4); Чекимбаев А.Ф. (гл. 1) - Комплексная переработка минерального сырья Казахстана. Состояние, проблемы, решения. В 10 – ти т., 2 – е изд., дополненное. Том 10: Инновация: идея, технология, производство. – Алматы, 2008 – 472 с.
49. Митрофанов С.И. Селективная флотация // М., Недра,-2007,-с.411

50. Шифрина Э.Д. Анализ работы отечественных и зарубежных медных и медно-молибденовых карьеров и обогатительных фабрик // М. ЦНИИЦвет-мет экономики и информации,-1999.
51. Петров А.М. Технология обогащения медно-молибденовых руд за рубежом // Обогащение руд,-Л.,-2000,-№ 3,-с.40-44.
52. Справочник по обогащению руд. Обогатительные фабрики // М. Недра,-1984,-с. 8-9.
53. Захваткин В.К., Ушаков М.В. Рудное самоизмельчение экономический способ подготовки руд к обогащению // Цветные металлы,-1998,-№ 7, -с. 84-91.
54. Захваткин В.К. Анализ зарубежного опыта рудного самоизмельчения медных и медно-молибденовых руд // ЦНИИЦветмет экономики и информации,- М.,-1999.
55. Бортников А.В., Вайсберг В.М. и др. Новые процессы и оборудование рудоподготовки // ЦНИИЦветмет экономики и информации,-М.,-2005.
56. Радайкина Т.А., Нечай Л.А., Максимов И.И. Технология обогащения медно-молибденовых руд на зарубежных обогатительных фабриках // Механообр, Обогащение руд,-2000,-№ 3,-с. 41-43.
57. Митрофанов С.И., Десятов А.М. и др. Совершенствование технологии обогащения руд на Балхашской обогатительной фабрике // Цветная металлургия, -1999,-№ 11,-с. 13-14.
58. Митрофанов С.И. и др. Рациональные схемы переработки промпродуктов в отдельном цикле // Цветная металлургия,-1998,-№ 2,-с. 18-19.
59. Захваткин В.К., Бренде М.С. и др. Обогатительная фабрика будущего (1990-1995г.г.) для медно-порфировых руд // Том 1,-Л.,-1995.
60. Jupp J, The use of resin coated sands in the foundry industry // Brit, Foundryman. - 1990. - Vol. 72, №6. - P. 154 – 155.
61. Lu Xiaoming Metal Bull. Mon. 1995. Jan. // Mining Journal.— 1996.— № 8383,— P. 483.
62. Алькенова А.Б., Исагулов А.З., Жумашев К.Ж., Бахриденкова Д.Б. Технология получения чистого триоксида молибдена с использованием метода хлорирования // Труды университета. - Караганда, 2014. - №4. - С. 32-34.
63. Mining Magazine,-1998,-April,-р. 332, 335,337, 339.
64. Десятов А.М., Херсонский М.И. и др. Технология обогащения медно-молибденовых руд с применением органических депрессоров // В сб. Цветная металлургия накануне XXI века,-М.,-2001,-с. 71-74
65. Столяров В.И., Черных С.И. Жирекенской обогатительной фабрике 5 лет//М.-1993-с. 60.
66. Берг Р.О. Технология гравитационного обогащения, М.: Недра, 1990.

67. Баешов А. Электрохимические методы извлечения меди, халькогенов и синтеза их соединений. «Наука» КазССР, 1990, -114с.
68. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия, М.: Высшая школа, 2001.
69. Электронный учебно-методический комплекс «Технология обогащения руд цветных металлов. Конспект лекций», Красноярск, ИПК СФУ, 2009, 289- с.
70. Черных Н.В., Коробов Н.Г. и др. Промышленное использование сочетания собирателей при флотации медно-молибденовых руд // Цветная металлургия, - 2001, -№ 24, -с. 10-12.
71. Технологическая инструкция по обогащению медно-молибденовых руд на обогатительной фабрике совместного Монголо-Российского предприятия "Эрдэнэт", -2003.
72. Давааням С. Разработка энергосберегающей технологии переработки медно-молибденовых руд на обогатительной фабрике СП "Эрдэнэт" с применением селективных собирателей на основе композиции диалкилсульфидов с диалкилфосфатами //Диссертация к.т.н., -М., -2000.
73. Гэзэгт Ш. Разработка и внедрение новых реагентных режимов обогащения первичных сульфидных руд на Эрдэнэтской обогатительной фабрике //Диссертация к.т.н., -М., -2004.
74. Давааням С., Сатаев И.Ш. и др. Результаты промышленных испытаний технологии с применением собирателя S-703G и вспенивателя МИБК на ОФ "Эрдэнэт"У/Тезисы научно-практической конференции СП "Эрдэнэт", -Эрдэнэт, -1998, -с. 18.
75. Давааням С., Сатаев И.Ш. и др. Технология обогащения медно-молибденовых руд с применением собирателя S-703G // Цветные металлы, -№ 8, -с. 68-70.
76. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. - М.: Химия, 1971. - 454 с.
77. Справочник ОПИ, том 2-4» О. С. Богданов, Н. Г. Башенко, и др., М., «Недра», 1983 г.
78. Гэзэгт Ш., Акилов Ф.Я. Освоение первой сдвоенной секции // В сб. "Новые решения в технике и технологии добычи и переработке медно-молибденовых руд, -Эрдэнэт, -2002, -с. 194-201.
79. Захваткин В.К., Литвинов М.Б. Зарубежная практика извлечения молибдена из медно-молибденовых руд // Цветные металлы, -2002-№ 62, -с.91.
80. Исагулов А.З., Алькенова А.Б., Нурумгалиев А.Х., Жаслан Р.К., Непочатов А.Л. Исследования флотационного процесса переработки медно-молибденовой руды // Материалы VIII Международной научно-практической

конференции «Научно-технический прогресс в металлургии» 2015, октябрь 23-24. С. 156-159.

81. Неваева Л.М. Анализ реагентных режимов флотации медно-молибденовых руд // Бюлл. Цветная металлургия, -1982, -№ 10, -с. 99-100

82. Шубов Л.Я., Кузькин А.С. Реагентные режимы флотации руд цветных металлов на зарубежных фабриках // М., ЦНИИЦветмет, -1966, -с. 96.

83. Богданов О.С., Максимов И.И. Теория и технология флотации руд // 1. М., Недра, - 1990 - С. 430.

84. Delepine M. Utilisation des dithiocarbamates métalliques N-disubstitués: Analyse. Actions biologiques. Applications diverses // Bull. Soc. Chim. France. 1958. - v. 84. - N1. - p.516

85. Шоршер И.Н. Усовершенствование технологии флотационного разделения молибденитсодержащих концентратов // Обогащение руд, -2004, -№2

86. Рыбаков В.В. Исследования процесса селекции медно-молибденовых концентратов с применением пропарки с известью // Автореферат диссертации к.т.н., -Л., -2000.

87. Щербакова М.С., Митрофанов С.И. Влияние пропарки с известью на флотуемость молибденита // Бюлл. Цветная металлургия, -2000, -№ 11, -с. 16-19.

88. Максимов И.И. Разработка экономических способов разделения коллективного медно-молибденово-пиритного концентрата, получаемого на Монголо-Российском предприятии "Эрдэнэт" // Горный журнал, -1997, -№ 4, -с. 32-34.

89. Щербакова М.С., Митрофанов С.И. Влияние пропарки с известью на флотуемость молибденита // Бюлл. Цветная металлургия, -2000, -№ 11. - С. 16-19.

90. Максимов И.И. Разработка экономических способов разделения коллективного медно-молибденово-пиритного концентрата, получаемого на Монголо-Российском предприятии "Эрдэнэт" // Горный журнал, -1997, -№ 4. - С. 32-34.

91. Широков Р., Нестерова П., Петкова Р. О влиянии и взаимосвязи между параметрами окислительной пропарки медно-молибденовых концентратов // Металлургия, -1999, -№ 6.

92. Алькенова А.Б., Исагулов А.З., Жумашев К.Ж., Бахриденова Д.Б. Переработка молибденовых огарков методом выщелачивания // Труды университета. - Караганда, 2015. - №1. - С. 51-53.

93. World Mining, -2002, - October, - p. 58-59.

94. Гэзэгт А., Баатархуу Ж и др. Изучение возможности применения азота при селекции медно-молибденовых концентратов // Горный журнал, -2004, -№8, -с. 61-69. 68. Патент США №2664199. 69. Патент США №2620068.

95. Mekhtiev A., Alkenova A., Issagulov A., Zhumashev K., Portnov V. On the possibility of the reaction ( $\text{CuMoO}_4 + \text{C}$ ), using the apparent activation energy method // Metalurgija – ZAGREB, Spranj-Rujan - 2015 . - №54(3). - P. 519-522  
[http://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id\\_clanak\\_jezik=194451](http://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id_clanak_jezik=194451)
96. Десятов А.М., Херсонский М.И. и др. Опыт промышленной эксплуатации технологии разделения медно-молибденово-пиритного продукта с применением МФТК// Цветные металлы,-1999,-№ 8,-с.62-64.
97. Алькенова А.Б., Исагулов А.З., Жумашев К.Ж., Бахриденова Д.Б. Возможность протекания реакций восстановления молидата меди углем // Труды университета. - Караганда, 2014. - №3. - С. 15-17.
98. Десятов А.М., Городецкая Л.А., Херсонский М.И. и др. Разделение медно-молибденово-пиритных концентратов с применением депрессора МФТК//Цветные металлы,-1999,-№ 4,-с. 97-99.
99. Глембоцкий А.В., Десятов А.М. и др. Реагенты и их использование при обогащении руд // Цветная металлургия,-2000,-№ 4,-с. 17-20.
100. Алькенова А.Б., Жумашев К.Ж., Исагулов А.З. Возможность восстановления реакции трехокиси молибдена водородом // Материалы Международной научно-практической конференции «Химия и металлургия комплексной переработки минерального сырья» 2015, июнь 26. С. 564-567.
101. Малышев В.П. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента. Алма-Ата: Наука, КазССР, 1977-37 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А



### АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Настоящий акт составлен о том, что предложенная технология переработки медно-молибденовых кеков докторантом Алькеновой А.Б. испытана в производственных условиях.

Переработка медно-молибденовых кеков с использованием углерода и водорода в качестве восстановителей, показала высокую степень извлечения меди до 95% и молибдена до 96%.

Выводы, рекомендации и технологические решения диссертационной работы Алькеновой А.Б. «Разработка технологических основ переработки медно-молибденовых кеков» нашли применение в производстве цветных металлов.

#### Комиссия в составе:

Первый проректор КарГТУ

А.З. Исагулов

Директор

ТОО «Металл Инвест»

А.А. Михайлов

Зав. кафедрой ММиН

Б.Б. Саркенов

Докторант каф. ММиН

А.Б. Алькенова

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б



### АКТ

#### О внедрении результатов научно-исследовательской работы в учебный процесс Карагандинского государственного технического университета

Основные теоретические положения и результаты исследований, связанных с решением научной проблемы, решаемой в диссертационной работе докторанта кафедры Нанотехнологии и металлургия (НТМ) Алькеновой А.Б. «Разработка технологических основ переработки медно-молибденовых кеков», представленной на соискание ученой степени доктора PhD по специальности 6D070900 - «Металлургия», внедрены в учебный процесс бакалавриата специальности 5B070900 «Металлургия» по дисциплинам «Теория металлургических процессов», «Общая металлургия».

Заведующий кафедрой  
«Нанотехнологии и металлургия»  
Докторант кафедры  
«Нанотехнологии и металлургия»

В.Ю.Куликов

А.Б. Алькенова