

## Лекція. МЕТАЛУРГІЯ МОЛІБДЕНУ

### 1 МОЛІБДЕНОВІ РУДИ І ЇХ ЗБАГАЧЕННЯ

Мінерали, важливі для виробництва, численні, з них тільки молібденіт  $\text{MoS}_2$  первинного походження, інші – повеліт  $\text{CaMoO}_4$ , молібдит  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$  і продукти вторинних перетворень сульфідів. Склад молібдиту непостійний, його можна виразити формулою  $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{MoO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ . Молібденіт  $\text{MoS}_2$ , що має першорядне значення, чорного кольору, м'який, на папері залишає межу подібно до графіту; щільність мінералу  $4700\text{--}4800 \text{ кг/м}^3$ .

Руди містять десятки і соті частки відсотка молібдену, вони поділяються на кварцові, комплексні за вольфрамітом; скарнові, у яких молібденіти інколи супроводжують шееліт, пірит і халькопірит, а порода складається з кременистих вапняків. Мідно-молібденові руди колчеданового або вкрапленого типу - основний вид сировини. Молібденіт в них супроводжують пірит і халькопірит. Частіше переважає мідь, а молібден складає соті частки відсотка, але інколи його більше, ніж міді.

Збагачення базується переважно на флотації молібденіту, добування якого в концентрати, навіть з бідних руд, досягає 90 % при вмісті близько 90 %  $\text{MoS}_2$ . Спочатку флотують всі сульфідів. Колективний концентрат після подрібнення розділяють повторною флотацією, пригнічуючи мінерали міді і заліза сірчистим або ціаністим натрієм при  $\text{pH} = 8,5$ . Збирачем для молібденіту служать гас і мінеральні мастила, а як спінювач застосовують соснове мастило. Шееліт, якщо він наявний, виділяють з хвостів флотації, використовуючи як реагенти жирні кислоти і силікати натрію.

Вітчизняні концентрати мають за ТУ марки КМ1, КМ2 і КМ3, вміст молібдену в них відповідно: 50 %, 48 %, 47 %. Головні домішки: 0,07-0,15 % Р; 0,07 % As; 0,5-2 % Сі; 5-9%  $\text{SiO}_2$ ; 0,07% Sn.

## 2 СПОСОБИ ПЕРЕРОБКИ КОНЦЕНТРАТІВ

Продукти, одержувані з концентратів, різні за призначенням і складом: у чорну металургію надходять переважно феромолібден - сплав із залізом і молібдат кальцію. У хімічну промисловість і для отримання ковкого металу йдуть чисті сполуки: триокис молібдену, парамолібдат амонію, молібдати натрію і кальцію. Технологічні схеми першим переділом мають окиснення молібденіту випаленням, рідше азотною кислотою або киснем у автоклавах. На більшості підприємств поки застосовують випалення. Недогарок спрямовують на виплавку феромолібдену, переробляють гідрометалургійні, вилуговуючи  $\text{MoO}_3$  розчинами аміаку, соди або лугу або переганяють з нього триокис і уловлюють в пиловловлювачах.

Метал у вигляді порошку відновлюють з чистого триокису водню або вуглецем, подібно вольфраму.

## 3 АМІАЧНИЙ СПОСІБ

Горіння молібденіту за хімізмом і кінетикою схоже з окисненням інших сульфідів у мідних, цинкових або свинцевих концентратах:



При високих температурах  $\text{MoO}_3$  помітно випаровується, тиск пари його має такі величини:

|                                 |          |     |      |      |
|---------------------------------|----------|-----|------|------|
| температура, $^{\circ}\text{C}$ | 600      | 700 | 800  | 900  |
| тиск, $\text{Н/м}^2$            | 613-10-3 | 48  | 1679 | 6838 |

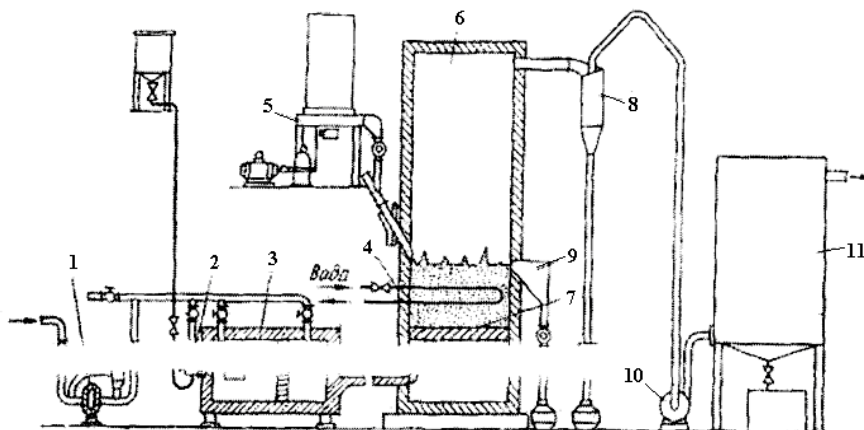
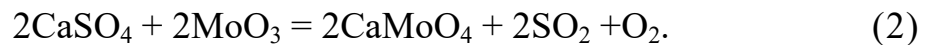
У недогарку необхідно залишити не більше 2% сірки, а температуру вище  $600^{\circ}\text{C}$  піднімати не можна через віднесення  $\text{MoO}_3$  газами. Випалення можна прискорити тільки подачею надлишку повітря і перемішуванням концентрату.

У багатоподових печах вдається підтримувати необхідну температуру ( $580\text{-}590^{\circ}\text{C}$ ), якщо подів багато, наприклад 12, і повітря потрібно подавати на

кожний з них окремо. Продуктивність за концентратом при цьому не вища 70 кг/(м<sup>2</sup>·добу).

У печах КШ (киплячий шар) молібденові концентрати почали обпалювати вперше у нашій країні; схема установки для цього показана на рис. 3.10 з поперечником до 3 мм. Цим зменшують винесення пилу, в якому залишається до 10% MoS<sub>2</sub> і КШ необхідно обертати. Продуктивність досягає 1300 кг/(м<sup>2</sup>·добу), вона майже в 20 разів вища, ніж в багатоподових печах.

Для виробництва феромолібдену випалення КШ непридатне, в недогарку дуже багато сірки, зокрема 2% сульфатної, зв'язаної в CaSO<sub>4</sub>: сірка забруднює чавун і сталь. Випалення в багатоподових печах у цьому випадку краще: при тривалому контакті в шарі сульфати розкладаються триокисом молібдену:



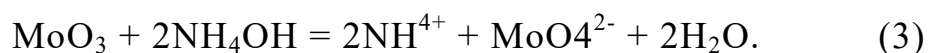
- 1 – повітронагрівач; 2 – форсунка; 3 – топка;
- 4 – холодильник регулювання температури КШ;
- 5 – завантажувальний бункер; 6 – піч; 7 – під КШ;
- 8 – циклон; 9 – розвантажувальний пристрій;
- 10 – димосос; 11 – електрофільтр

Рисунок 1 - Установка для випалення молібденових концентратів  
у кипячому шарі

#### 4 ВИЛУГОВУВАННЯ $\text{MoO}_3$ РОЗЧИНАМИ АМІАКУ

На виробництві вилуговування проводять при температурі не вище 50-60 °С; у сталевих чанах з пропелерними мішалками або в барабанних вилуговувачах в три або чотири стадії. У міцний луг витягується 80-95 % молібдену при концентрації його 140 г/л. У розчині залишається до 30 г/л ( $\approx 2$  міль/л)  $\text{NH}_3$ .

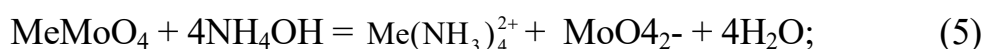
Реакція утворення молібдату амонію



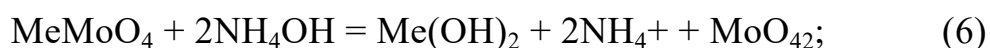
Молібдати міді, цинку, заліза, свинцю і кальцію реагують з аміаком по-різному. Перші три дають аміачні комплекси і при розрахунку рівноваги тут необхідно враховувати руйнування комплексного іона  $\text{NH}_4^{+}$ :



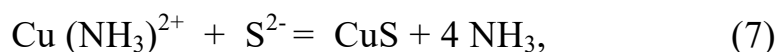
Для молібдатів міді, цинку і заліза у загальному вигляді



- для кальцію і свинцю



- мідь і залізо осаджують сірчистим амонієм з розчину, у якому близько 2 моль/л надлишкового  $\text{NH}_3$  і близько 3 моль/л  $\text{NH}_4$ . Сульфіди міді і заліза осаджуються з суміші аміачних комплексів, серед яких переважають тетраамінні:



Повнота осадження домішок повинна бути високою, проте слід уникати забруднень сіркою, надлишок  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  зв'язують, додаючи свіжий розчин, від чого залишкові концентрації міді, заліза і цинку збільшуються. Очищення проводять у сталевих гумованих чанах з мішалками.

Для кристалізації парамолібдату амонію  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  потрібне молярне відношення  $\text{NH}_3 : \text{MoO}_4 = 6 : 7$ , а в очищеному розчині воно більше 2:1

при концентрації  $\text{MoO}$  близько 1 моль/л.

Нейтралізація частини аміаку соляною кислотою дає краще витягання, ніж пряме випаровування, і досить чистий продукт, в якому заліза менше 0,05 %, а інших домішок сумарно не більше 0,015 %.

Паромолібдат прожарюють у човниках з нержавіючої сталі в електричних печах з коробчастим муфелем при температурі 500 °С. Човники поступово просувають в зони високих температур.

Застосовують також трубчасті печі, що обертаються, з трубою з нержавіючої сталі, що обігріваються електрикою.

Техніко-економічні показники аміачного способу, включаючи переробку відходів, в основному залежать від ціни сировини, яка становить більше 90 % собівартості. Витягання з концентрату в парамолібдат амонію 93-96 % залежить від якості концентратів і культури виробництва. Найбільші втрати (2-6 %) припадають на очищення розчинів і кристалізацію. Втрати при відновленні близько 1 %.

## **5 ВИРОБНИЦТВО ТРИОКИСУ МОЛІБДЕНУ СУБЛІМАЦІЄЮ**

Низька температура кипіння  $\text{MoO}_3$  (1150 °С) дозволяє переганяти його з недовгарка відразу після випалення, минувши гідрометалургійні переділи. Для цього розроблені круглі печі з кільцевим черенем. На під, що обертається і покритий кварцовим піском для полегшення вивантаження залишку, безперервно завантажують огарок. Триокис молібдену плавиться, вбирається у пісок і сублімується. Його уловлюють з газів рукавними фільтрами. Подовий залишок періодично вивантажують і переробляють гідрометалургійними способами або плавлять на феромолібден. Для переробки придатні тільки багаті і чисті концентрати, в яких, наприклад, 56 % молібдену і менше 0,05 % свинцю, молібдат якого також сублімується. Сублімований триокис має дуже тонкі частинки і малу насипну масу, цим вона незручна для відновлення. Інколи перегін доводиться розчиняти в аміаку і виділяти парамолібдат, прогартовуванням якого вдається отримати більше порошку. Витягання у перегони не перевищує 70 %, відходи вимагають додаткової пере-

робки. Надлишок аміаку видаляють нагріванням з одночасним випаровуванням частини води. Застосовують випарні апарати з нержавіючої сталі з тепловою циркуляцією розчинів в паралельному пучку труб, що обігріваються паром.

Після підвищення щільності від 1100 до 1210 кг/м<sup>3</sup> коагулюються осадки домішок, які перед подальшим випаровуванням до 1390 кг/м<sup>3</sup> фільтрують. Досить випарений розчин знову фільтрують і зливають у кристалізатори з нержавіючої сталі з мішалками і водним охолодженням. Маточний розчин випаровують і повторно піддають кристалізації, виділяючи після двох стадій до 60 % солі високої чистоти. Залишок розчину випаровують насухо, нагрівають до 400 °С для перетворення в оксиди, які повертають на вилуговування. Осадження тетрамолібдату (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O досягається скріпленням вільного аміаку добавками соляної кислоти при температурі 60 °С і перемішуванні. У вихідному розчині повинно бути не менше 280 г/л MoO<sub>3</sub> і його, якщо потрібно, концентрують випаровуванням.

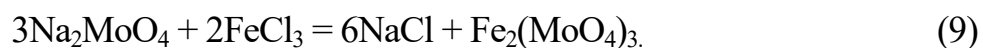
Після центрифугування і промивання водою одержують досить чистий продукт, проте часто забруднений хлором (>0,2 %). Повторною кристалізацією, після розчинення в гарячому 5 % NH<sub>4</sub>OH доводять до щільності 1420 кг/м<sup>3</sup>.

Маточний розчин після десятиразового обертання спрямовують на очищення. Цей спосіб дає ще вище добування і достатньо чистий продукт, в якому заліза менше 0,05 %, а інших домішок сумарно до 0,015 %.

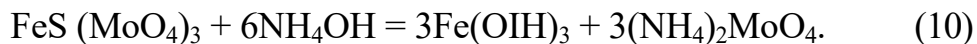
## 6 ПЕРЕРОБКА ЗБІДНЕНОЇ СИРОВИНИ І ВІДХОДІВ

Хвости аміачного вилуговування, що містять сумарно до 25 % молібдену, знаходилися спіканням із содою, вилуговуванням розчинами її в автоклавах або розкладалися кислотами.

Спікання шихти з вологих відходів і соди проводять в черневих печах при температурі близько 750 °С, отримуючи у пекові молібдат натрію. Після вилуговування водою осаджує молібдат заліза:



Осад обробляють аміаком



Розчини молібдату амонію, в які добувається до 94% молібдену, повертають в основне виробництво; у відвальних хвостах його залишається до 1,5%. Вилуговування хвостів содою в автоклавах можливе, якщо значно переважає окиснений молібден, а сульфідного мало. Вилуговування соляною кислотою застосовують, якщо, крім молібдену, наявний вольфрам.

Маточні розчини після осадження тетрамолібдату амонію (1 г/л Мо, 40 г/л С1, 7 г/л SO<sub>4</sub>, домішки заліза і кольорових металів) переробляють сорбцією на аніонітах. Слабоосновний аніоніт АН-1 у хлор-формі має динамічну обмінну місткість (ДОМ) за молібденом близько 300 кг/т. Сорбцію проводять при рН-3, пропускаючи розчин через колону із смолою. Домішки хлору і катіонів не сорбують. Після промивання водою молібден елюїрують 5-10 % аміаком і розчин (100 г/л Мо) повертають в основне виробництво.

Промислові продукти збагачені комплексними, переважно мідно-молібденовими рудами, що містять сульфіді заліза, міді, молібдену, а також повеліт і молібдит, піддають окиснювальному випаленню, а потім вилуговують розчинами соди. За відсутності або при малій кількості сульфідів випалення не потрібне.

Вільний триокис молібдену переходить при вилуговуванні в добре розчинний Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, а молібдати – мідь, кальцій і залізо - взаємодіють із содою за загальною схемою



Карбонати міді і заліза далі гідролізуються, переходячи в гідроокси і основні солі.

Вилуговування проводять з протитечією в 4-5 стадій 10 % розчином соди в залізних чанах з механічним перемішуванням при підігріванні паровими змійовиками. Після кожної стадії розчину дають відстоятися і пускають в оборот. Кінцеві хвости фільтрують, промивають і скидають у відвал, а

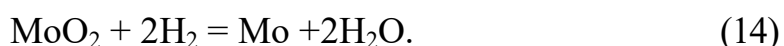
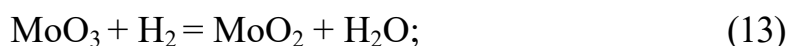
перший міцний розчин також після фільтрації надходить на переробку. З концентрованого розчину (60% Mo) осаджується молібдат кальцію:



Практично після осадження при 80 °С, щоб уникнути великого надлишку  $\text{CaCl}_2$  і не забруднити осад гіпсом, залишають в маточному розчині до 1 г/л молібдену.

Молібдат кальцію марок МКД і МКД4, в якому не менше 44 % або 40 % молібденів, а домішок сірки і фосфору відповідно не більше 0,20-0,23 і 0,1-0,2%, йде в чорну металургію, на присадки в сталі і виплавку феромолібдену.

Відновлення триокису молібдену відбувається в дві стадії при 800°С і відповідає реакціям:



При протитечійному пропусканні водню реакція завершується в інтервалі температур 400-550 °С; проте вимагає повільного нагрівання через можливість утворення легкоплавкої евтектики  $\text{MoO}_3 - \text{MoO}_2$ , що уповільнює відновлення.

На виробництві застосовують такі самі печі, як для вольфраму. Відновлення проводять в дві стадії: спочатку в межах температур до 650 °С, а потім до 950 °С. Повільне просування човників в кінці другої стадії сприяє зниженню вмісту залишкового кисню до 0,1-0,2 %. Порошок усереднюють, просівають і зберігають в герметичній тарі, заповненій аргоном.