

РЕСПУБЛИКА УЗБЕКИСТАН
НАВОЙСКИЙ ГОРНО -
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ
НАВОЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

для выполнения лабораторных работ по
курсу
«Металлургия редких металлов»



Навоий-2008

Методические указания для выполнения лабораторных работ по курсу «Металлургия редких металлов» / С.А.Абдурахмонов, Д.Б.Холикулов, Навоий. НГГИ, 2008. 44 с.

В данных методических указаниях приведены лабораторные работы по металлургии тугоплавких и легких редких металлов. Каждая работа содержит следующие разделы: цель работы, теоретические основы процесса, необходимые материалы и оборудование, методика проведения работы, анализ результатов работы, контрольные вопросы.

Методические указания предназначены для студентов по направлению бакалавриата 5520400–«Металлургия»

Печатается по решению учебно-методического совета навоийского государственного горного института

Рецензенты:

Доцент кафедры «Металлургия»
ТашГТУ, к.т.н.

Х.Р. Валиев,

Доцент кафедры «Металлургия»
НГГИ, к.т.н.

Э. Абдурахмонов

ВВЕДЕНИЕ

Роль редких металлов в современной технике весьма велика. Электровакуумная техника и полупроводниковая электроника, атомная энергетика, авиация и ракетостроение, химическое машиностроение, производство специальных сталей, твердых, жаропрочных и коррозионно-стойких сплавов – таков, далеко не полный перечень областей техники, в которых широко используются редкие металлы.

Курс «Металлургия редких металлов» считается одним из необходимых предметов для студентов обучающихся по специальности «Металлургия». По учебному плану предусмотрены лекционные, лабораторные, практические занятия и курсовой проект.

Курс «Металлургия редких металлов» охватывает в себя технологию производства тугоплавких и легких редких металлов, характеристику сырья и их пирометаллургическую (окислительный или восстановительный обжиг, хлорирование, сплавление или спекание с реагентами, возгонка и т.п.) и гидрометаллургическую (разложение растворами кислот, щелочей, автоклавные процессы и т.п.) переработку, получение огарка, спека и др., методов глубокой очистки от примесей, химические и физические методы глубокой очистки, металлотермия, восстановление водородом, углеродом, а также методов порошковой металлургии.

В предоставленном лабораторном практикуме представлены следующие лабораторные работы по металлургии тугоплавких и легких редких металлов: продукты и полупродукты металлургического производства тугоплавких и легких редких металлов, изучения процесса обжига молибденового концентрата, переработка молибденовых огарков с целью получения парамолибдата аммония, разложение молибденового концентрата азотной кислотой, термopарообpоботка молибденового концентрата, очистка молибденового огарка от примесей тяжелых цветных металлов, восстановление трeхокси молибдена углеродом.

Данный практикум составлен по индивидуальному плану по курсу «Металлургия редких металлов».

Курс «Металлургия редких металлов» базируется на ранее пройденных курсах «Основы металлургии», «Аналитический контроль в металлургическом производстве», «Теория пирометаллургических процессов», «Теория и аппараты гидрометаллургических процессов».

В лабораторном практикуме основные работы представляет небольшое научное исследование какого-либо металлургического

процесса. Поэтому, данное пособие может быть применено при проведении учебно-исследовательских и научно-исследовательских работ студентов.

Начиная со второй половины прошлого столетия в различных областях техники во все возрастающих масштабах, находят применение химические элементы, ранее мало или вовсе не использовавшиеся в промышленности. Такие, новые в технике элементы получили название «редкие». В настоящее время к редким относятся 60 элементов Периодической системы (включая трансурановые элементы и благородные газы), из них около 50 – металлы.

Малая распространенность редких металлов в земной коре также не является общим признаком. Хотя большая часть редких металлов действительно характеризуется малым содержанием в земной коре, однако некоторые из них значительно более распространены, чем давно известные и хорошо освоенные в технике металлы. Например, титан стоит десятым в ряду распространенности, а редкие металлы литий, церий, бериллий, цирконий, ванадий содержится в земной коре в больших количествах, чем такие давно применяемые в технике металлы, как серебро, ртуть, олово, свинец.

Принятая техническая классификация объединяет редкие металлы в пять групп по различным для каждой группы признакам: легкие, тугоплавкие, рассеянные, редкоземельные и радиоактивные.

Легкие редкие металлы – три металла первой группы элементов (Li, Rb, Cs) и один – второй группы (Be) включают металлы с малой плотностью (от 0,53 г/см³ у лития до 1,87 г/см³ у цезия) и высокой химической активностью, что обуславливает образование ими химически прочных соединений.

К тугоплавким относятся титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, молибден вольфрам и рений.

Отсутствие или редкая распространенность собственных минералов рассеянных редких металлов создает специфическую общую характеристику их технологии, связанную с их попутным извлечением из полупродуктов и отходов при переработке сырья основного металла, спутником которого является данный рассеянный металл.

Радиоактивные металлы объединяют элементы: полоний, радий, актиний и актиниды. Актиниды аналогичны по электронному строению лантанидам, так как в их атомах происходит дестройка электронами глубокого 5f-уровня.

Цветная металлургия представляет собой в настоящее время самостоятельную, крупную и очень важную отрасль тяжёлой

промышленности СНГ. Характерная особенность цветной металлургии, резко отличающая её от черной, – это чрезвычайные разнообразные технологические процессы и печи, которые насчитывают более 60 разновидностей. Технологические процессы, протекающие в цветной металлургии, являются одновременно и энергетическими процессами, обеспечивающими необходимое для работы технологию поступления тепловой энергии.

В технологии производства редких металлов могут быть выделены следующие основные стадии:

1) разложение (вскрытие) рудных концентратов или промышленных отходов, содержащие редкие металлы, с помощью пирометаллургических (окислительный или восстановительный обжиг, хлорирование, сплавление или спекание с реагентами, возгонка и т.п.) или гидрометаллургических процессов (разложение растворами кислот, щелочей, автоклавные процессы и т.п.);

2) получение чистых соединений;

3) получение металла технической чистоты или сплавов на его основе;

4) рафинирование металла;

5) получение слитков, заготовок или изделий из металла или сплава на его основе с одновременным тонким регулированием их структуры.

В связи с тем, что многие редкие металлы дефицитны, а их добыча и извлечение в ряде случаев относительно дорогие, особо важное значение в производстве имеет максимальное извлечение металлов в готовую продукцию.

По курсу «Металлургия редких металлов» согласно по учебному плану предусмотрено проведение лабораторных занятий в объеме 20 часов. В связи с этим, для лучшего усвоения теоретического материала составителями разработан лабораторный практикум для студентов-металлургов. В руководство включены описание 7 работ, содержащие следующие разделы:

- цель работы;
- теоретические основы процесса;
- необходимые материалы и оборудование;
- методика проведения работы;
- анализ результатов работы;
- контрольные вопросы.

На выполнение каждой работы отведено определённое количество учебного времени. За этот период студент должен выполнить работу, оформить и сдать отчет. По завершению эксперимента, в соответствии с указанным в описании работ

требованиям, студент должен наводить порядок на рабочем месте, аккуратно оформить отчет. Отчет должен содержать краткую сущность процесса, схему установки и оборудования, а также результаты, оформленные в виде таблиц и графиков. При защите отчета студент должен в совершенстве знать ход выполнения всех операций, выполненной им лабораторной работы и по его итогам сделать правильные выводы, а также уметь объяснить сущность протекающих процессов и химических реакций.

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ

Прежде чем приступить к лабораторным занятиям, студент должен ознакомиться с инструкцией по технике безопасности в химических лабораториях оборудованием и уметь обращаться с реактивами, в частности, с горючими легко воспламеняющимися жидкостями, ядовитыми и взрывчатыми веществами. Лабораторные работы выполняются бригадами студентов по 3-4 человека, а результаты эксперимента оформляются в форме отчета каждым студентом в отдельности.

На лабораторных занятиях студенты должны быть подготовленными к выполнению экспериментальных работ, т.е. знать теоретические основы соответствующего раздела курса, схему устройства лабораторного оборудования, порядок выполнения работы и необходимые расчеты для оформления отчета. Подготовленные студенты проверяются преподавателем путем собеседования.

Неподготовленный к лабораторным занятиям студент не допускается к выполнению лабораторных работ.

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Кафедра «Металлургия» оснащена современным оборудованием и лабораторными кабинетами. При выполнении лабораторных работ по специальным предметам «Металлургия цветных металлов» необходимо соблюдать следующие правила техники безопасности:

1) В лаборатории необходимо соблюдать трудовую дисциплину (своевременно посещать занятия, внимательно следить за указаниями преподавателя).

2) Во время проведения лабораторных работ необходимо следить за состоянием и чистотой оборудования.

3) Необходимо соблюдать трудовую гигиену, а также меры противопожарной безопасности.

4) При выполнении лабораторных работ необходимо пользоваться специальной верхней одеждой и специальной обувью.

5) Каждый студент должен выполнять своё задание, выданное преподавателем.

6) Нарушение правил техники безопасности может привести к несчастным случаям. Это надо помнить каждому.

Кроме этого, необходимо учесть, что нарушение трудовой дисциплины и правил техники безопасности может привлечь к административной, иногда даже к судебной ответственности.

Учитывая это, все студенты и работники должны безприкословно выполнять и соблюдать требования, указанные на плакатах, предупредительные записи и указания.

Кроме этого, студент при лабораторных занятиях должен соблюдать правила труда, своевременно и точно выполнять задания, которые даны во время эксперимента, конкретно выполнять требования техники безопасности, трудовой гигиены, противопожарной безопасности и должен пользоваться спец. одеждой.

Для предотвращения поражения электрическим током, необходимо знать следующее:

а) электрический ток, силой 0,1 А – опасно для жизни;

б) все оборудования, напряжением 42 вольт должны быть заземлены;

в) ни в коем случае не прикасаться руками к оголённым проводам. При обнаружении таких проводов необходимо немедленно оповестить преподавателя.

Ядовитые химические вещества должны храниться в отдельных помещениях с предупреждающими надписями. В такие помещения вход посторонним запрещается.

Каждый студент обязан знать и соблюдать правила пожарной безопасности. При возникновении пожара в электросети студент должен быстро выключить питание в сети и немедленно вызвать пожарную охрану. При возникновении пожара в электросети запрещается тушить водой и пенным огнетушителем. Разрешается тушить огонь песком или кислотным огнетушителем.

На рабочем месте обязательно должна находиться аптечка первой медицинской помощи.

При несчастном случае пострадавшее лицо или свидетель этого события должен оповестить руководителя и инспектора по охране труда. Инженер по технике безопасности должен расследовать

причину возникновения несчастного случая и составить протокол Н-1.

Перед выполнением лабораторных работ все студенты должны пройти инструктаж по технике безопасности и расписаться в журнале № 2. Кроме вышеуказанных правил студент должен соблюдать следующие правила:

1) для предотвращения кожных заболеваний, возникающих при воздействии растворителей, кислот и других веществ необходимо использовать защитные пасты и смазочные масла.

2) человека, пораженного электрическим током необходимо освободить от воздействия электрического тока. Если нет возможности быстро отключить установку, то надо немедленно освободить пострадавшего от источника тока. Для этого нужно не прикасаясь к телу пострадавшего аккуратно взять за сухое место одежды и оттащить его.

Для предотвращения несчастных случаев при выполнении лабораторных работ, студенты обязаны строго соблюдать вышеуказанные правила техники безопасности.

Лабораторная работа № 1
ПРОДУКТЫ И ПОЛУПРОДУКТЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО
ПРОИЗВОДСТВА ТУГОПЛАВКИХ И ЛЕГКИХ РЕДКИХ
МЕТАЛЛОВ
(2 часа)

Цель работы

Ознакомить и научиться различать, а также давать оценку продуктам и полупродуктам металлургического производства тугоплавких и легких редких металлов.

Краткие теоретические сведения

В рудном сырье редкие металлы обычно содержатся в небольших концентрациях. Примером могут служить вольфрамомолибденовые, титано-ниобий-тантало-редкоземельные, молибденорениевые, цирконо-ниобиевые, урано-ванадиевые руды, а также руды цветных металлов, содержащих в качестве спутников рассеянные редкие металлы.

В связи с этим большое значение в технологии извлечения редких металлов имеют обогащение руд и химические процессы выделения, разделения и очистка соединений редких металлов.

Производство тугоплавких и легких редких цветных металлов представляет собой ряд последовательных операций (металлургических процессов), который называется технологической схемой. Технологическая схема может представлять работу всего металлургического комбината, одного цеха или даже одного передела. Основные условия технологической схемы – соблюдение порядка операций, в результате которых получают продукты, отвечающие требованиям государственного стандарта или полупродукты, отвечающие ОСТ и техническим условиям.

Производство молибдена.

Молибденовый огарок – продукт окисления (обжига) молибденовых концентратов.

Трехокись молибдена – продукт гидрометаллургической переработки.

Молибден порошковый – продукт восстановления трехокиси.

Молибден спеченный – компактный металл.

Молибден плавленный – вид конечной продукции.

Медно-молибденовый промпродукт – продукт, полученный при обогащении медно-молибденовых руд, содержащий 30-40% Мо и 1-5% Cu.

Парамолибдат аммония – продукт выщелачивания огарка раствором аммиака.

Производство вольфрама.

Спек – продукт спекающего обжига (обжиг в присутствии соды).

Трехокись вольфрама – исходный материал для восстановления.

Вольфрам порошок – продукт восстановления трехокиси.

Вольфрам спеченный – компактный металл.

Вольфрам плавленный – вид конечной продукции.

Вольфрамит – минерал, представляющий собой изоморфную смесь (твердый раствор) вольфрамата железа (Fe WO_4) и вольфрамата марганца (MnWO_4).

Шеелит – минерал представляющий почти чистый вольфрамат кальция (CaWO_4).

Производство титана.

Титановые шлаки – продукт переработки ильменитовых концентратов.

Тетрахлорид титана – промпродукт для производства титана.

Титановая губка – продукт основного металлургического производства титана.

Титан рафинированный – металл высокой чистоты.

Лопарит – минерал, по химической природе - титанониобат натрия, кальция и редкоземельных элементов, общая формула: $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ce} \dots)_2 (\text{Ti}, \text{Nb})_2 \text{O}_6$.

Производство бериллия.

Красный шлам – нерастворенный продукт при выщелачивании спека бериллового концентрата, состоящего из $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$.

Железный криолит – комплекс фторида (Na_3FeF_6), применяющийся для вскрытия берилла фторидным способом.

Используемые материалы

В данной работе используют продукты и полупродукты металлургического производства редких металлов.

Порядок проведения работы

Студент получает 3-5 образцов продуктов и полупродуктов металлургического производства редких металлов. После тщательного визуального изучения образца делается описание его внешнего вида – агрегатное состояние, цвет, кристаллическая структура и т.п.

Обработка результатов

Используя учебную литературу, изучается технологическая схема и тот передел, где получается данный продукт. Оценивается возможный химический и минералогический состав данного продукта.

Контрольные вопросы

1. Классификация металлургических процессов.
2. Что такое технологическая схема?
3. Какие требования лежат в основе выбора технологической схемы?
4. Что такое концентрат?
5. Что такое промпродукт?
6. Что такое извлечение металлов?
7. Какие продукты называются отвальными и почему?
8. Какие продукты получают при производстве вольфрама?
9. Какие продукты получают при производстве молибдена?
10. Какие продукты получают при производстве легких редких металлов?

Литература

1. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. – М., Metallurgia, 1991.
2. Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. Металлургия редких металлов. – М., Metallurgia, 1973. – 608 с.
3. Коленкова М.А., Крейн О.Е. Металлургия рассеянных и легких редких металлов. – М., Metallurgia, 1977. – 360 с.
4. Зеликман А.Н. Молибден. – М., Metallurgia. – 440 с.

Лабораторная работа № 2
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБЖИГА МОЛИБДЕНОВОГО
КОНЦЕНТРАТА
(2 часа)

Цель работы

Ознакомление с технологией процесса окислительного обжига молибденового концентрата и приобретение навыков в проведении опытов. Установление функциональной зависимости степени окисления концентрата от продолжительности обжига.

Краткие сведения о сырье и сущности процесса обжига

Основным сырьем для получения молибдена является минерал молибденит MoS_2 .

Молибденитовые концентраты содержат 75-85% MoS_2 . Такие концентраты поступают на металлургическую обработку. Содержание примесей в концентратах, %: SiO_2 - 5-9; Cu - 0,5-2; Fe - 1-2; P - 0,07-0,15; As до 0,07; влаги до 4.

Обычно концентрат подвергается окислительному обжигу, в результате которого получают «огарок» - техническая трехокись молибдена. Огарок является исходным сырьем для выплавки ферромolibдена и получения чистой трехокиси молибдена, являющийся исходным материалом для производства металлического молибдена.

При обжиге молибденитовых концентратов протекает ряд химических реакций, которые могут быть подразделены на четыре группы:

1. Окисление молибденита кислородом до трехокиси молибдена.
2. Вторичное взаимодействие молибденита с трехокисью молибдена с образованием низших окислов молибдена.
3. Окисление сульфидных минералов сопутствующих элементов (меди, железа, цинка, свинца) с образованием окислов и сульфатов.

Взаимодействие между трехокисью молибдена и кислородными соединениями других металлов (окислами, сульфатами, карбонатами) с образованием молибдатов.

Окислительный обжиг молибденитовых концентратов проводится при температуре 550-600⁰С. При обжиге имеют место следующие основные реакции:



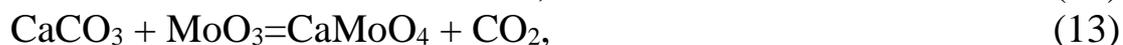
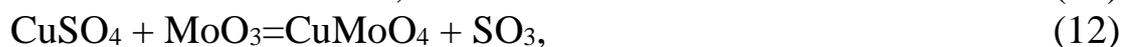


Сернистый газ в значительной степени окисляется до SO_3 , при этом окислы молибдена меди и железа являются катализаторами реакции:

$\text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{SO}_3$ что приводит к образованию сульфатов по реакциям:



Кроме того, возможно образование молибдатов железа, меди и кальция по реакциям:



Если при обжиге, вследствие перегрева образуются спекшиеся куски, внутрь которых доступ кислорода ограничен, может протекать взаимодействие MoS_2 с MoO_3 с образованием MoO_2 по реакции (2).

Образование CaMoO_4 и MoO_2 снижает степень извлечения молибдена из огарков в растворы, так как эти соединения не растворимы в аммиачной воде.

Полнота окисления концентрата и качество технической трехокси молибдена зависит также от продолжительности процесса обжига, расхода воздуха, толщины слоя и от обжиговой печи.

В заводской практике молибденитовые концентраты обжигают в пламенных или муфельных печах с ручным перегреванием материала, вращающихся трубчатых печах, многоподовых печах с механическим перегреванием и в печах кипящего слоя.

Одноподовые печи (пламенные или муфельные) и барабанные печи имеют существенные недостатки и мало пригодны для обжига молибденитовых концентратов. В них трудно поддерживать оптимальную температуру обжига ($\sim 570\text{-}580^\circ\text{C}$), наблюдаются перегревы, ведущие к спеканию материала и интенсивному

протеканию вторичных реакций (образование MoO_2 , молибдатов). Кроме того, в этих печах не используется теплота реакций окисления: обжиг ведут при непрерывном подводе тепла, так как нет полного противотока газов и обжигаемого материала.

Лабораторная установка для проведения опытов

Для проведения лабораторной работы используются - муфельная печь.

Необходимые материалы, приборы, посуда

- 1) молибденитовый концентрат;
- 2) муфельная печь;
- 3) противень железный;
- 4) прут железный;
- 5) щипцы;
- 6) ситовое полотно (100-160 меш.);
- 7) весы технические.

Порядок проведения опытов

Три навеска по 50 г концентрата, измельченного до крупности 0,1-0,2 мм, насыпается равномерным слоем 2-3 мм в три отдельных железных противня. Необходимо следить за тем, чтобы в концентрате не было крупных кусков и комков. Противень помещают в муфельную печь при температуре 550-600⁰С.

Обжиг производится в течение 1; 1,5; 2 часов. Последнюю навеску обжигают до равномерного желто-зеленого (в холодном состоянии) цвета огарка при периодическом (через 10-15 мин.) перемешивании железным прутом. Необходимо следить за тем, чтобы температура не превышала 600⁰С, так как возможен перегрев за счет теплоты реакции. Перегрев ведет к оплавлению огарка и потерям, связанным с улетучиванием трехокси молибдена, который при температуре выше 700⁰С интенсивно возгоняется. Кроме того, в этом случае протекают нежелательные побочные реакции.

После обжига противень с огарком снимают из печи, охлаждают на воздухе, взвешивают и оставляют в определенном месте с отметками (дата, вес, продолжительность обжига).

Анализ результатов эксперимента

1. Полученные результаты эксперимента вносятся в табл.1.
2. На основе полученных данных рассчитывается рациональный состав концентрата.

Таблица 1.

Результаты обжига

Значимость обжига	Продолжительность процесса, мин.		
	60	90	120
1. Масса огарка, г.			
2. Выход огарка, %			
3. Количество серы, % - в концентрате - в огарке			
4. Степень десульфуризации, %			

Требовательность к отчету

Отчет о лабораторной работе должен содержать:

- задание на выполнение работы
- краткое описание эксперимента
- обработку результатов исследования
- протокол каждого опыта.

Контрольные вопросы

1. Устройства лабораторной установки и безопасные методы работы с ней.
2. Перечень необходимых материалов, приборов, химической посуды.
3. Последовательность операции при выполнении работы.
4. Условия проведения опытов, режим процесса.
5. Характеристика молибденитового концентрата (минералогический состав).
6. Какие химические реакции протекают при обжиге?
7. Причины образования двуокиси молибдена.
8. Причины образования сульфатов металлов.
9. Какие факторы влияют на полноту обжига молибденита?
10. Почему рекомендуется вести процесс обжига при узком интервале температуры – 550-600⁰С.

Литература

1. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. – М., Metallurgy, 1991.
2. Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. Металлургия редких металлов. – М., Metallurgy, 1973. – 608 с.
3. Коленкова М.А., Крейн О.Е. Металлургия рассеянных и легких редких металлов. – М., Metallurgy, 1977. – 360 с.
4. Зеликман А.Н. Молибден. – М., Metallurgy. – 440 с.

Лабораторная работа №3
ПЕРЕРАБОТКА МОЛИБДЕНОВЫХ ОГАРКОВ С ЦЕЛЮ
ПОЛУЧЕНИЯ ПАРАМОЛИБДАТА АММОНИЯ
(4 часов)

Цель работы

Ознакомление с технологией процесса извлечения молибдена из молибденитовых огарков путем выщелачивания последнего аммиачными растворами. Изучить зависимости степени растворимости трехокси молибдена от концентрации аммиака в растворе, а также от продолжительности обжига сульфидных молибденовых концентратов.

Краткие сведения о сырье и сущности процесса

Трехокись молибдена быстро растворяется в растворах аммиака. Однако, в огарках, как показано выше, кроме трехокси молибдена, могут присутствовать низшие окислы молибдена (MoO_2 , Mo_4O_{11}), молибдаты кальция, магния, меди, цинка, свинца, железа (двух- и трехвалентного), сульфаты кальция, магния, меди, неокислившийся молибденит, соли щелочных металлов, кремнезем и другие примеси. Поэтому извлечение молибдена из огарка в аммиачный раствор зависит от рационального состава огарка и поведения отдельных составляющих при действии раствора аммиака.

Огарок, полученный окислительным обжигом молибденитовых концентратов, подвергается обработке раствором аммиака. При этом молибден переходит в раствор в виде молибдата аммония:



Огарки выщелачивают 8-10 %-ным раствором аммиака **на холоде или при нагревании** до 50-60⁰С при отношении Т:Ж=1:3÷1:4. Расход аммиака при выщелачивании колеблется от 115 до 140 % от теоретически необходимого количества.

В раствор переходит также медь в виде медно-аммиачного комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ и небольшая часть двухвалентного железа, также образующего аммиачный комплекс $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$. В осадке остается весь кремнезем, молибдат, кальция, двуокиси молибдена, основная часть железа. После фильтрования из фильтрата осаждают примесь тяжелых металлов (медь, железо) действием сернистого аммония. Медь и железо осаждаются в виде сульфидов.

Добавления сульфида аммония необходимо производить по каплям, не допуская большого избытка его.

Для удаления избытка сульфида добавляется небольшое количество неочищенного раствора.

Основные реакции очистки раствора от примесей:



Сульфиды отделяются фильтрованием, а очищенный раствор поступает на выпаривание для удаления части аммиака. При этом образуется парамолибдат аммония по реакции:



После охлаждения раствор кристаллизуется в виде крупных кристаллов, малорастворимый парамолибдат аммония. Парамолибдат аммоний устойчив на воздухе. Водные растворы его имеют слабокислую реакцию. Растворимость парамолибдата аммония в воде (в пересчете) на содержание MoO_3 составляет: при 10°C 17,47 %; при 35°C 34,6 %; при 60°C 43, 75 %. Кристаллы отфильтровывают, а маточный раствор поступает на вторичное выпаривание и кристаллизацию.

Выпаривание проводят в аппаратах из нержавеющей стали с паровой рубашкой в две стадии. В полученном продукте содержание MoO_3 обычно соответствует формуле парамолибдата $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Необходимые материалы и оборудования

1. Огарок (продукт из предыдущей лабораторной работы) с известным химическим составом.
2. Специальная лабораторная установка (рис.1).
3. 5, 10% раствор аммиака.
4. Раствор сернокислой меди.
5. 200 см³ стеклянный стакан (3 шт.).
6. Фарфоровая чашка (3 шт.).
7. Фарфоровая ступка (3 шт.).
8. Фильтровальная бумага.
9. Баня водяная.
10. Воронка Бюхнера.
11. Пробирки стеклянные.

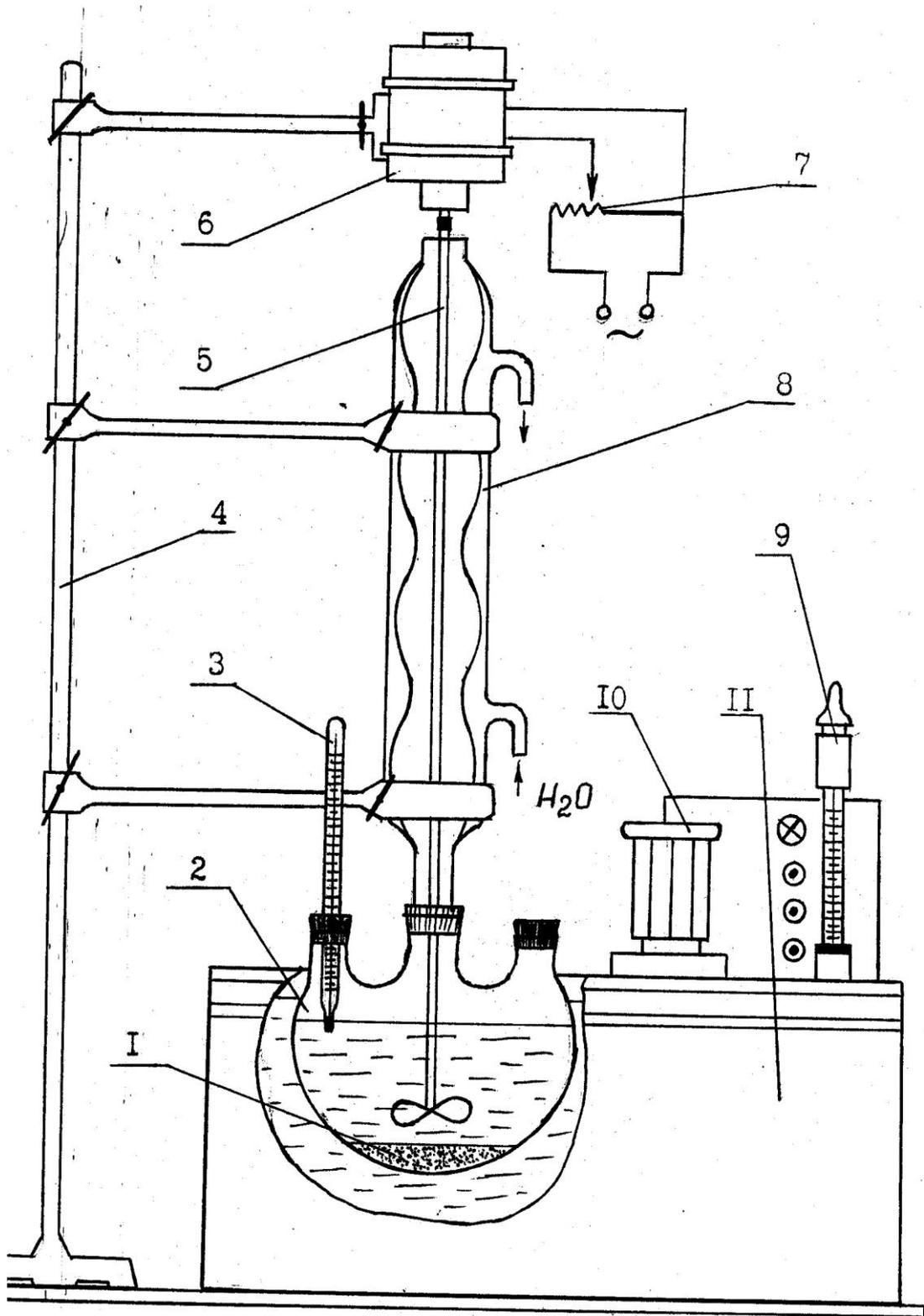


Рис.1. Установка для выщелачивания обожжённого медного концентрата: 1-твёрдая фаза; 2-трехгорловая колба; 3-термометр; 4-укрепляющий штатив; 5-мешалка; 6-электродвигатель; 7-ЛАТР; 8-холодильник; 9-контактный термометр; 10-электродвигатель термостата; 11-термостат.

Принцип работы лабораторной установки

Принцип работы лабораторной установки, заключается в следующем:

1. Проверяется годность установки к работе.
2. Сначала в трехгорловую колбу помещается точно взвешенная навеска, а затем вводится необходимое количество растворителя.
3. Приготовленная масса нагревается до необходимой температуры с помощью плиты.
4. Перемешивание ведётся одновременно с нагреванием.
5. Эта операция ведется в течение определённого времени.

Методика выполнения работы

Выщелачивание. Огарок из работы №2 высыпается в фарфоровую ступку, измельчается и взвешивается. Измельченный огарок загружается в стакан, в который заливается раствор аммиака (уд. вес. $0,97 \text{ г/см}^3$) на 10 г огарка (рассчитать разбавление). По заданию преподавателя могут быть использованы 5 % или 10 % раствор аммиака.

Выщелачивание производится без нагревания при перемешивании на магнитной мешалке в течении 1 часа. Раствор отделяют от осадка фильтрацией на воронке Бюхнера. Осадок дважды промывают на фильтре 30-40 см^3 воды. Фильтрат (раствор и промывные воды) из колбы для вакуумного фильтрования переливают в стеклянный стакан.

Очистка раствора от примесей. К отфильтрованному раствору добавляется по каплям из пипетки раствор сернистого аммония до прекращения выпадения бурого-черного осадка. Сначала в раствор добавляется сразу 10 капель раствора сульфида аммония по 2-3 капли. После каждого добавления раствор перемешивают стеклянной палочкой (и отфильтровывают в пробирку 2-3 см^3 раствора для контроля полноты осаждения тяжелых металлов. Если отфильтрованный раствор имеет голубую окраску (цвет аммиачного комплекса меди) или почти бесцветный, то при добавлении в пробирку одной капли сульфида аммония выпадает бурочерный осадок (иногда образуют коллоидный осадок, тогда раствор в пробирке приобретает коричневую окраску) в стакан добавляется сульфид аммония. Если отфильтрованный раствор имеет желтый цвет – это свидетельствует об избытке сульфида аммония.

Для удаления избыточного количества сернистого аммония в стакан добавляют по каплям раствор сернокислой меди (имитирующий неочищенный раствор после выщелачивания огарка). После каждого добавления, раствор перемешивают и отбирают пробу; в случае желтой окраски отфильтрованного раствора или при выпадении осадка сульфидов при добавлении в пробирку капли сернокислой меди продолжают добавлять в стакан раствор сульфата меди.

Во избежание потерь молибдена пробы сливают в стакан. После окончания очистки от тяжелых металлов раствор отделяют от осадка фильтрацией под вакуумом через 2-3 фильтра. Если осадок все же проходит сквозь фильтры, необходимо фильтровать раствор на обычной воронке. Оставлять до следующего занятия можно только отфильтрованный раствор.

Кристаллизация парамолибдата аммония. Раствор молибдата аммония, очищенный от тяжелых металлов, выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане до кашеобразного состояния.

Во время выпаривания нужно следить, чтобы все время сохранялось некоторое количество аммиака (по запаху); чашка с раствором устанавливается в холодную воду. Через 1-3 часа кристаллы отфильтровывают, просушивают между листами фильтровальной бумаги и взвешивают.

Кристаллы должны растворяться в воде (проверить), в противном случае – получается соль другого состава с меньшим количеством аммиака.

Затем следует рассчитать извлечение Мо из концентратов. Стехиометрический состав парамолибдата аммония считать соответственно по формуле: $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Требования к отчету

Отчет о лабораторной работе должен содержать:

- задание на выполнение работы;
- краткое описание работы;
- обработку результатов опыта;
- выводы по результатам исследования;
- протокол каждого опыта.

Анализ результатов эксперимента

Степень извлечения молибдена определяется по формуле:

$$E=81,5 \frac{G_1 \cdot G_3}{a \cdot G \cdot G_2}, \% \quad (5)$$

где G - вес концентрата до обжига, г;
 G_1 – вес огарка, после обжига концентрата, г;
 G_2 - вес огарка, который будет подвергаться выщелачиванию, г;
 G_3 - вес парамолибдата аммония, г;
 a - содержание молибдена в концентрате, доли ед.
 Если будем выщелачивать все огарки, полученные после обжига, то $G_1=G_2$, тогда уравнение (1) принимает вид:

$$E=81,5 \frac{G_3}{a \cdot G}, \% \quad (6)$$

Полученные результаты эксперимента вносятся в табл. 2.

Таблица 2.

Результаты экспериментов

№	Продолжительность обжига, час	Вес огарка, г	Концентрация аммиака, %	Вес парамолибдата, г	Общее извлечение молибдена из концентратов
1	1		5		
2	1		10		
3	1,5		5		
4	1,5		10		
5	2		5		
6	2		10		

Контрольные вопросы

1. Цель и задачи данной работы.
2. Цель выщелачивания огарка.
3. Последовательность операций при выполнении работы.
4. Условия проведения опытов, режим процесса.
5. Перечень необходимых материалов, приборов, химической посуды.
6. Химические реакции, протекающие при переработке огарка.
7. Поведение меди, железа при выщелачивании огарка.
8. Влияющие факторы на полноту извлечения молибдена из огарков в парамолибдат аммония.

9. Расчет результатов эксперимента.
10. Из каких частей состоит установка.

Литература

1. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. – М., Metallurgy, 1991.
2. Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. Металлургия редких металлов. – М., Metallurgy, 1973. – 608 с.
3. Коленкова М.А., Крейн О.Е. Металлургия рассеянных и легких редких металлов. – М., Metallurgy, 1977. – 360 с.
4. Зеликман А.Н. Молибден. – М., Metallurgy. – 440 с.

Лабораторная работа № 4
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ
МОЛИБДЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ
(2 часа)

Цель работы

Ознакомить студентов с процессом разложения молибденового концентрата азотной кислотой, изучить влияние основных технологических параметров на процесс выщелачивания.

Краткое теоретическое описание работы

Разложение молибденитовых концентратов может быть осуществлено чисто гидрометаллургическими методами, исключая предварительный окислительный обжиг. К ним относится разложение азотной кислотой, окисление молибденита кислородом под давлением в щелочном растворе, окисление растворами гипохлорита натрия и другие. Некоторые из этих методов уже нашли применение в промышленной практике.

Азотная кислота концентрации 25-50 % при нагревании активно окисляет молибденит. Это используется в химическом анализе для разложения исходной навески рудного материала и представляет определенный интерес также для промышленной переработки молибденитовых концентратов.

Одно из преимуществ разложения стандартного концентрата азотной кислотой заключается в возможности обеспечения более полного извлечения спутника молибдена – рения. Он концентрируется вместе с частью молибдена в азотно-сернокислых маточных растворах, из которых оба элемента могут быть извлечены экстракцией органическими растворителями. Существенно также, что при использовании азотной кислоты практически исключаются вредные сбросы, так как из азотно-сернокислых маточных растворов после их выпарки кристаллизуется смесь сульфата и нитрата аммония, используемая в качестве удобрений.

Взаимодействие MoS_2 с азотной кислотой в основном описывается реакцией:



Это подтверждается близким соответствием между реальным расходом кислоты и ее количеством, рассчитанным по приведенной реакции. Появление бурных паров двуокиси азота является следствием взаимодействия закиси азота с кислородом воздуха.

При температуре разложения 80-90⁰С и концентрации кислоты выше 20 % в начальный период (30-40 мин) весь окислившийся молибден находится в растворе, однако затем быстро выделяется молибденовая кислота и снижается концентрация молибдена в азотнокислом растворе. С увеличением концентрации азотной кислоты и температуры скорость окисления молибденита возрастает, причем оба фактора способствуют коагуляции молибденовой кислоты. После разложения 27-30 %-ной HNO₃ при 90⁰С кислые маточные растворы содержат 12-15 г/л Мо, а после разложения 54 %-ной кислотой - 2,5-3 г/л Мо.

Теоретический расход азотной кислоты для разложения концентрата с содержанием 48-50 % Мо примерно равен 3,16 т (60 %-ной кислоты) на 1 т концентрата. Реальный расход зависит от способа разложения. При проведении процесса в замкнутой системе, включающей регенерацию азотной кислоты из выделяющихся окислов азота, общий расход кислоты близок к теоретическому.

Однако азотнокислотный способ вскрытия концентратов еще недостаточно отработан, имеют место выбросы окислов азота в атмосферу, велик расход кислоты. Одним из путей устранения перечисленных недостатков является возврат оксидов азота на разложение. При циркуляции газов с введением кислорода кроме реакции (1) протекают следующие реакции:



Вновь образовавшаяся азотная кислота взаимодействует с молибденитом, фактически расходуемым окислителем является кислород.

Традиционная технологическая схема разложения азотной кислотой молибденосодержащих продуктов имеет ряд недостатков: 1) схема экономически целесообразна для получения полимолибдата аммония (ПМА) только из стандартного молибденитового концентрата с высоким содержанием молибдена (более 48 %) и низким содержанием ряда примесей; 2) кислота испаряется в процессе разложения, происходящем при 80-90⁰С.

При азотнокислой переработке молибденового промпродукта медь, осажденная сернистым аммонием выбрасывается в хвосты, а медь находящаяся в комплексном соединении остаётся в готовой продукции - в аммонии молибденовокислом и загрязняет основной металл.

Необходимые материалы и оборудования

1. Молибденовый концентрат с известным химическим составом.
2. Раствор, содержащий 60 г/л азотной кислоты.
3. Специальная лабораторная установка (рис.1).
4. Фарфоровый стакан объёмом 250 мл.
5. Мерный цилиндр или мензурка.
6. Конусная колба.
7. Электрическая плита.
8. Дистиллированная вода.
9. Бифторид аммония.
10. Весы технические.

Принцип работы лабораторной установки

Принцип работы лабораторной установки, приведен в лабораторной работе № 3.

Методика выполнения работы

Выщелачивание производится в специальной лабораторной установке. В фарфоровый стакан, ёмкостью 250 мл насыпается навеска огарка равная 20 г и заливается растворитель. Разложение производится при интенсивном перемешивании пульпы посредством мешалки с регулируемым числом оборотов посредством лабораторного автотрансформатора (ЛАТР). Разложение ведётся при заданной температуре. Фарфоровый стакан нагревают на электрической плитке, плитка включается и выключается вручную в зависимости от показания термомпары опущенного в пульпу.

Зная содержание молибдена в концентрате, вещественный состав соединений молибдена определяется стехиометрический расход азотной кислоты, соответствующий полному переводу молибдена в раствор. По количеству растворителя во взятом объёме раствора и стехиометрическому количеству, находят во сколько раз практический расход кислоты превышает, теоретический.

В процессе проведения опытов можно выяснить влияние следующих факторов на полноту извлечения молибдена в раствор:

1. Температура пульпы.
2. Продолжительность разложение.
3. Отношение жидкого к твердому.

Преподаватель в каждом конкретном случае задает условия проведения разложение. Обычно опыты ведут при температуре 45-50 °С, отношение Ж:Т=6:1 (с допущением, что удельный вес равен 1), в течении 45 мин.

После окончания опыта мешалку и плиту отключают. После отстаивания пульпы в колбе около половины осветленного раствора деконтируют и фильтруют через бумажный фильтр. Из фильтрата пипеткой отбирают 10 мл раствора и переносят пробу в коническую колбу для определения концентрации молибдена.

Анализ результатов эксперимента

Определяется степень извлечения молибдена в раствор. Построить график зависимости извлечения молибдена от продолжительности и расхода кислоты.

Контрольные вопросы

1. Цель и задачи данной работы.
2. В чем заключается цель процесса разложения?
3. Необходимые материалы и оборудование для проведения лабораторной работы.
4. Методика проведения работы.
5. Расчет результатов эксперимента.
6. Из каких частей состоит установка.
7. Принцип работы установки.
8. Суть гидрометаллургического получения молибдена.
9. Какие реакции происходят при разложении молибденового концентрата азотной кислотой.
10. Какие параметры влияют на скорость перехода молибдена в раствор.

Литература

1. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. – М., Metallurgy, 1991.
2. Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. Металлургия редких металлов. – М., Metallurgy, 1973. – 608 с.
3. Коленкова М.А., Крейн О.Е. Металлургия рассеянных и легких редких металлов. – М., Metallurgy, 1977. – 360 с.
4. Зеликман А.Н. Молибден. – М., Metallurgy. – 440 с.
5. В.В. Тарасов. Редкие металлы. М., Metallurgy. 1987. 356 с.

Лабораторная работа № 5
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМОПАРООБРАБОТКИ
МОЛИБДЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА
(4 часа)

Цель работы

Ознакомить студентов нетрадиционными методами обжига молибденового концентрата.

Краткое теоретическое описание работы

В настоящее время накоплен обширный материал по окислению сульфидов металлов водяным паром. Взаимодействие сульфидных минералов с парами воды происходит в ходе многих пирометаллургических процессов. В ряде случаев водяной пар используется как реагент. Широко применяется также огневое рафинирование черновой меди и свинца в присутствии пара, а наличие паров воды в газовой фазе интенсифицирует обжиг никелевого файнштейна, агломерацию. Разработан ряд новых процессов с участием водяного пара. Особый интерес представляет собой окисление сульфидных минералов паром без расплавления фаз, протекающее при относительно низкой температуре.

Одним из основных условий дальнейшего расширения отечественного производства цветных металлов и в том числе меди, является усовершенствование действующих и внедрение новых технологических процессов. В этом плане задача создания рациональной и комплексной переработки сложных в технологическом отношении полиметаллических промпродуктов, является весьма актуальной.

В настоящее время в Узбекистане из молибденового продукта не извлекается медь из-за отсутствия приемлемой технологии. Задача создания рациональной, комплексной и безотходной технологии извлечения меди из молибденового продукта с учетом охраны окружающей среды, является весьма актуальной. Этим определяется актуальность поставленных в лабораторной работе проблем и отвечает основным направлениям по созданию научных основ комплексного освоения месторождений полезных ископаемых и охраны недр.

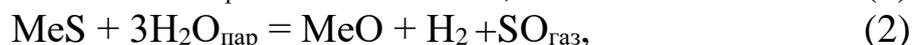
При термопарообработке молибденового продукта протекает ряд химических реакций, которые подразделены на следующие группы:

1. Возгонка легколетучих веществ, в том числе флотомасло.
2. Разложение серосодержащих минералов: халькопирита, пирита, полусернистой меди, арсенопирита и др.
3. Окисление основных минералов в присутствии водяного пара (из термодинамических расчетов видно, что прямая взаимодействия молибденита, сульфидов меди и железа с водяным паром невозможно, взаимодействие идет с SO₂).

Удаление серы начинается от 150⁰С. Увеличение расхода водяного пара способствует ускорению удаления серы из продукта. При относительно низкой температуре оно возрастает пропорционально, а при высоких температурах количественное удаление свободной серы может быть достигнуто при относительно низких расходах водяного пара.

Еще одна положительная сторона термообработки - очистка продукта от вредных примесей. Как было сказано выше, начиная с 400⁰С при термопарообработке молибденового продукта происходит удаление серы из состава сульфидных минералов: пирита, полусернистой меди, сульфида железа (II) и др.

Установлено, что сульфиды металлов в присутствии водяного пара окисляются по формуле:



Разумеется, что посторонние сульфидные и несульфидные составляющие осложняют процесс обжига. В частности, очевидно, что чем меньше эти составляющие в перерабатываемом материале, тем ограниченнее возможность образования молибдатов. Регулирование температуры процесса в узком интервале затруднительно как само по себе, так и вследствие неизбежных местных перегревов на поверхности горящих частиц сульфидов, выделения тепла от сгорания углерода и серы, а также сорбированных при флотации органических флотореагентов.

Полнота окисления продукта при термопарообработке зависит от некоторых параметров: от крупности частиц промпродукта, от температуры, от продолжительности опытов, от скорости подачи пара и скорости вращения печи. Чем меньше содержание серы в остаточном количестве огарка, тем выше полнота окисления продукта.

В зависимости от температуры, продолжительности процесса и расхода водяного пара, выход огарка составляет от 65 до 75 %.

Термопарообработка концентрата при оптимальном температурном режиме во времени приводит к уменьшению массы навески продукта и росту содержания молибдена и меди в нем. Однако, через определенное время содержание металлов в огарке снижается, что указывает на возможность частичной возгонки продуктов при 800°C , при длительной термической обработке продукта.

Термопарообработка обеспечивает получение огарков с низким содержанием общей серы ($<1,1\%$), что трудно достигнуть при обжиге традиционными методами. Кроме того, в огарке отсутствует CuMoO_4 , который всегда препятствовал разделению молибдена от меди в последующем цикле. Это объясняется тем, что CuMoO_4 разлагается выше 700°C с образованием оксидов меди и молибдена.

Необходимые материалы и оборудования

1. Молибденовый концентрат АГМК;
2. Установка для термопарообработки (рис. 2);
3. Весы технические.

Принцип работы и устройство лабораторной установки

Методика эксперимента заключается в следующем: продукт, крупностью $-0,074$ мм сушится при температуре 105°C до постоянного веса, после чего пробу переносят в трубчатую вращающуюся печь. Когда температура печи достигает 250°C , в печь подают сухой пар от парогенератора. После окончания эксперимента установку охлаждают, навеску извлекают и взвешивают, определяют разницу исходной и конечной массы, по которой судят о степени окисления. Отходящие газы последовательно проходят через два поглотительных сосуда, содержащих растворы сернистой меди и перекись водорода, соответственно. После окончания эксперимента из поглотителей отбирают пробу для анализа на содержание H_2S и SO_2 . По содержанию серы в поглотительных растворах судят о степени разложения молибденового продукта. Обработанный таким образом продукт является исходным продуктом для агитационного выщелачивания меди.

Анализ результатов эксперимента

1. Результаты термопарообработки занести в табл. 3.

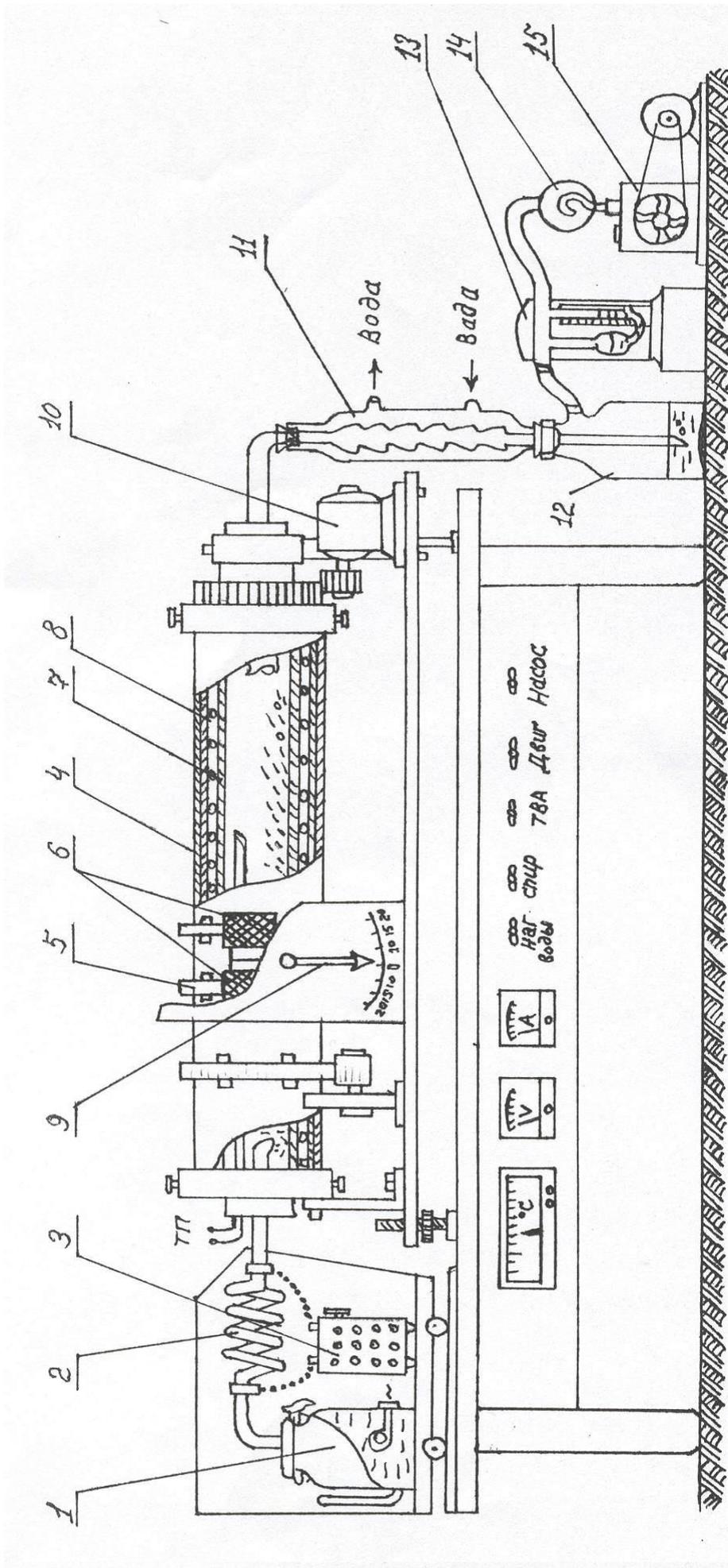


Рис. 2. Лабораторная установка для термобработки продукта.

- 1 - парогенератор;
- 2 - трубчатая спираль;
- 3 - автотрансформатор АСОН;
- 4 - трубчатая вращающаяся печь (ТВП);
- 5 - контактное кольцо;
- 6 - графитовый контакт;
- 7 - кварцевая труба;
- 8 - спираль нихром;
- 9 - указатель наклона печи;
- 10 - двигатель;
- 11 - холодильник;
- 12 - приемник конденсата;
- 13 - манометр;
- 14 - стеклянный шар для стабилизации подсоса воздуха;
- 15 - воздушный насос

Таблица 3 .

Результаты экспериментов термопарообработки

Продолжительность процесса, час	Температура, °С	Масса навески, г	Убыль в массе продукта		Удаление серы, %	
			г	%	S _{эл}	S _{об}
0,5	600					
	700					
	800					
1	600					
	700					
	800					
1,5	600					
	700					
	800					

Контрольные вопросы

1. Цель и задача лабораторной работы.
2. Цель термопарообработки продукта.
3. Устройства лабораторной установки и безопасные методы работы с ней.
4. Какой состав огарка?
5. Необходимые материалы для проведения лабораторной работы.
6. Методика проведения работы.
7. Расчет результатов эксперимента.
8. Какие реакции происходят при термопарообработке?

Литература

1. Смирнов И.И. и др. Параметаллургия – перспективное направление в цветной металлургии. – Красноярск: Изд-во Красноярск. Ун-та, 1987.
2. Абдурахманов С.А., Холикулов Д.Б. Комплексная переработка медно-молибденового сырья. Международная научно-практическая конференция «Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр». Материалы первой международной конференции (Москва, 16-18 сентябрь 2002 г.). – М.: РУДН, 2002. С. 144-145.
3. Холикулов Д.Б. Молибден ярим махсулотини кизиган буг ёрдамида кайта ишлаш. Ўзбекистон мустақиллиги - унинг фани ва технологияларини ривожлантириш кафолатлари. Бешинчи республика илмий конференцияси. Тошкент, 2001. – С. 233-237.

Лабораторная работа № 6
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ МОЛИБДЕНОВОГО
ОГАРКА (ПРОДУКТА ТЕРМОПАРООБРАБОТКИ
МОЛИБДЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА) ОТ ПРИМЕСЕЙ
ТЯЖЕЛЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ
(2 часа)

Цель работы

Ознакомить студентов нетрадиционными методами очистки от тяжелых цветных металлов молибденового огарка.

Краткое теоретическое описание работы

При выборе растворителя, для выщелачивания продукта термопарообработки учтены многие факторы, из которых главными являются:

- 1) химическая и физическая природа продукта термообработки;
- 2) стоимость растворителя;
- 3) коррозионное действие растворителя на аппаратуру;
- 4) селективность действия растворителя по отношению к выщелачиваемому продукту;
- 5) возможность регенерации растворителя.

Для выщелачивания продукта термопарообработки медно-молибденового продукта наиболее подходит серная кислота. Серная кислота, является хорошим растворителем окисленных медных минералов (Cu_2O , CuO), при этом растворимость MoO_3 незначительна, а MoO_2 категорически не растворяется. Также серная кислота отличается низкой стоимостью и оказывает сравнительно слабое коррозионное действие на гидromеталлургическую аппаратуру.

При выщелачивании продукта термопарообработки серной кислотой протекают реакции с участием основных минералов и примесей (FeO , ZnO , PbO , Fe_2O_3):





Такие примеси как окись железа также растворяются:



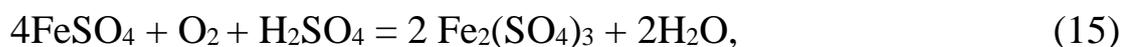
образующийся $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ взаимодействует с соединениями меди:



Металлическая медь хорошо растворяется в присутствии сульфата трехвалентного железа в подкисленных растворах:



Закисное железо при наличии в пульпе кислорода снова окисляется до окисного железа по реакции:



сульфат трехвалентного железа восстанавливается до FeSO_4 . Обратное окисление FeSO_4 до $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_3$ с целью регенерации растворителя осуществляется продувкой воздухом.

Таким образом, в пульпе всегда имеется некоторое количество сернокислого трехвалентного железа – окислителя сульфидов, но растворение сульфидов протекает медленнее, чем реакция растворения оксидов. Это дает возможность дополнительного окисления минералов меди.

Необходимые материалы и оборудования

- 1) Молибденовый огарок (продукт);
- 2) Установка для выщелачивания продукта термопарообработки (рис. 1);
- 3) Раствор, содержащий 150 г/л серной кислоты.
- 4) Фарфоровый стакан объёмом 250 мл.
- 5) Мерный цилиндр или мензурка.
- 6) Конусная колба.
- 7) Пипетка.

- 8) Электрическая плита.
- 9) Дистиллированная вода.
- 10) Весы технические.

Принцип работы и устройство лабораторной установки

Принцип работы установки для выщелачивания продукта приведен в лабораторной работе № 2. Во время эксперимента заданное отношение ж:т поддерживают добавлением объема промывки, равного объему аликвотной части, взятой для проведения анализов через определенные промежутки времени.

Анализ результатов эксперимента

Результаты выщелачивания занести в табл. 4.

Таблица 4.

Состав осадка

№ опыта	Концентрация H ₂ SO ₄ , г/л	Продолжительность, мин	Компоненты, %	
			Mo	Cu

Контрольные вопросы

1. Цель и задача лабораторной работы.
2. Цель выщелачивания продукта термопарообработки.
3. Последовательность операций при выполнении работы.
4. Необходимые материалы и оборудования для проведения лабораторной работы.
5. Методика проведения работы.
6. Расчет результатов эксперимента.
7. Какие реакции происходят, при выщелачивании?
8. Условия проведения опытов, режим процесса.
9. Поведение меди, железа при выщелачивании огарка.
10. Влияющие факторы на полноту извлечения металлов из огарков.

Литература

1. Смирнов И.И. и др. Параметаллургия – перспективное направление в цветной металлургии. – Красноярск: Изд-во Краснояр. Ун-та, 1987.

2. Абдурахманов С.А., Холикулов Д.Б. Комплексная переработка медно-молибденового сырья. Международная научно-практическая конференция «Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр». Материалы первой международной конференции (Москва, 16-18 сентября 2002 г.). –М.: РУДН. 2002. – С. 144-145.

3. Холикулов Д.Б. Молибден ярим махсулотини кизиган буг ёрдамида кайта ишлаш. Ўзбекистон мустақиллиги - унинг фани ва технологияларини ривожлантириш кафолатлари. Бешинчи республика илмий конференцияси. Тошкент, 2001. – С. 233-237.

Лабораторная работа № 7
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРЕХОКИСИ
МОЛИБДЕНА УГЛЕРОДОМ
(4 часа)

Цель работы

Ознакомление с технологией процесса восстановления трехокси молибдена углеродом и приобретение навыков в проведении опытов. Установление функциональной зависимости степени восстановления молибдена от продолжительности обжига и расхода углерода.

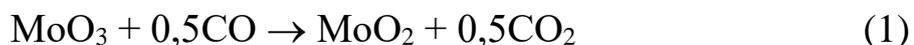
Краткие теоретические основы процесса

Основной промышленный способ производства молибдена – восстановление чистой трехокси молибдена водородом, в результате которого получают порошкообразный металл, превращаемый затем в компактные заготовки методом порошковой металлургии или плавкой.

Известны и другие способы получения молибдена: восстановление MoO_3 углеродом или металлами (кальцием, магнием); термическая диссоциация дисульфида молибдена; термическая диссоциация или восстановление галогенидов молибдена; электролиз расплавленных сред. Некоторые из них уже находят применение.

Восстановление трехокси молибдена углеродом протекает в две стадии – восстановление MoO_3 до MoO_2 , а затем MoO_2 до молибдена.

Первая стадия:



протекает в интервале температур 420-630⁰С. Реакция экзотермическая, $\Delta H \approx -9,6$ ккал/моль MoO_2 .

Промежуточные окислы между MoO_3 и MoO_2 появляются лишь при медленном восстановлении MoO_3 при низких температурах (~420-500⁰С).

Вторая стадия протекает в интервале 800-900⁰С по эндотермическим реакциям:





Для последней реакции зависимость ΔZ от температуры описывается уравнением:

$$\Delta Z = +86700 + 4,6T \lg T - 97,7T. \quad (4)$$

Подсчет по этому уравнению дает следующие значения ΔZ реакции:

Температура, °К	300	1000	1500
ΔZ , ккал	+60,2	+2,8	-13,5

Значение $\Delta Z < 0$ при температурах выше 780°C . Это согласуется с реально наблюдаемой температурой начала реакции восстановления MoO_2 до Mo примерно при 800°C .

Лабораторная установка для проведения опытов

Для проведения лабораторной работы используется - муфельная печь.

Необходимые материалы, приборы, посуда

- 1) трехокись молибдена;
- 2) муфельная печь;
- 3) противень железный;
- 4) углерод;
- 5) щипцы;
- 6) весы технические.

Порядок проведения опытов

Три навески по 10 г трехокси молибдена насыпаются равномерным слоем 2-3 мм в три отдельных железных противня. Необходимо следить за тем, чтобы в концентрате не было крупных кусков и комков. Противень помещают в муфельную печь при температуре $550-600^\circ\text{C}$.

Обжиг производится в течение 1; 1,5; 2 часов. Последнюю навеску обжигают до равномерного желто-зеленого (в холодном состоянии) цвета огарка при периодическом (через 10-15 мин.) перемешивании железным прутом. Необходимо следить за тем, чтобы

температура не превышала 600°C , так как возможен перегрев за счет теплоты реакции. Перегрев ведет к оплавлению огарка и потерям, связанным с улетучиванием триоксида молибдена, который при температуре выше 700°C интенсивно возгоняется. Кроме того, в этом случае протекают нежелательные побочные реакции.

После обжига противень с огарком снимают из печи, охлаждают на воздухе, взвешивают и оставляют в определенном месте с отметками (дата, вес, продолжительность обжига).

Анализ результатов эксперимента

Полученные результаты эксперимента вносятся в табл.5.

Таблица 5.

Результаты опытов

Значимость опыта	Продолжительность процесса, мин.		
	1. Масса триоксида молибдена, г.	60	90
2. Выход продукта, %			
3. Степень восстановления, %			

Требовательность к отчету

Отчет о лабораторной работе должен содержать:

- задание на выполнение работы,
- краткое описание эксперимента,
- обработку результатов исследования,
- протокол каждого опыта.

Контрольные вопросы

1. Устройства лабораторной установки и безопасные методы работы с ней.
2. Перечень необходимых материалов, приборов, химической посуды.
3. Последовательность операции при выполнении работы.
4. Условия проведения опытов, режим процесса.
5. Характеристика молибденового ангидрида.
6. Какие химические реакции протекают при первой стадии восстановления?

7. Какие химические реакции протекают при второй стадии восстановления?
8. Какие восстановители применяются для получения металлического молибдена?
9. Какие печи применяются в промышленных условиях?
10. Рекомендуемая температура восстановления молибдена.

Литература

1. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. *Металлургия редких металлов.* – М., *Металлургия*, 1991.
2. Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. *Металлургия редких металлов.* – М., *Металлургия*, 1973. – 608 с.
3. Коленкова М.А., Крейн О.Е. *Металлургия рассеянных и легких редких металлов.* – М., *Металлургия*, 1977. – 360 с.
4. Зеликман А.Н. *Молибден.* – М., *Металлургия.* – 440 с.

ОБРАЗЕЦ ТИТУЛЬНОГО ЛИСТА ДЛЯ ОТЧЕТА

РЕСПУБЛИКА УЗБЕКИСТАН

НАВОИЙСКИЙ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ

НАВОИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ

ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА «МЕТАЛЛУРГИЯ»

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА ПО КУРСУ:

“МЕТАЛЛУРГИЯ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ”

Выполнил: студент группы _____
Ф.И.О.

Принял: к.т.н. Холикулов Д.Б.

Навои 2007 г.

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
Введение	3
Порядок проведения лабораторных занятий	6
Правила техники безопасности при проведении лабораторных работ	6
Лабораторная работа № 1. Продукты и полупродукты металлургического производства тугоплавких и легких редких металлов	9
Лабораторная работа № 2. Изучение процесса обжига молибденового концентрата	12
Лабораторная работа № 3. Переработка молибденовых огарков с целью получения парамолибдата аммония	17
Лабораторная работа № 4. Изучение процесса разложения молибденового концентрата азотной кислотой	24
Лабораторная работа № 5. Изучение процесса термopарообработки молибденового концентрата	29
Лабораторная работа № 6. Изучение процесса очистки молибденового огарка (продукта термopарообработки молибденового концентрата) от примесей тяжелых цветных металлов	34
Лабораторная работа № 7. Изучение процесса восстановления трехокси молибдена углеродом	38
Приложение. Образец титульного листа для отчета	42

