

НАВОИЙСКИЙ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ
НАВОИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ
ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА «МЕТАЛЛУРГИЯ»

КУРСОВОЙ ПРОЕКТ

На тему: «Технологии очистки молибденового сырья от цветных металлов»

Студент гр 4-12 Мет **У. Хужамов**
(Фамилия, имя и отчество)

Навои-2014 г.

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	
I.	Современное состояние теории и технологии очистки молибденового сырья от цветных металлов	
II.	Методика очистки молибдена от примесей цветных металлов.....	
	Методика проведения термopарообpаботку	
2.1	Методика проведения выщелачивании	
	продуктов после термopарообpаботки	
2.2.	Технологические расчеты	
III.	Рациональный состав продукта	
3.1	Термopарообpаботка молибденосодержащего продукта	
3.2	Выщелачивание сернокислым раствором	
3.3	Извлечение цветных металлов цементацией.....	
3.4	Рекомендуемая технологическая схема очистки молибденового сырья от цветных металлов	
IV.	Охрана труда	
V.	Экономическая часть	
VI.	Литература.....	

Введение

Одним из основных условий дальнейшего расширения отечественного производства цветных металлов и в том числе молибдена и 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.

Среди наиболее ценной и часто встречающихся сопутствующих с молибденом в молибденовом сырье является медь. И всегда существовала проблема в максимальной степени эффективного разделения этих металлов на разных стадиях технологического процесса.

Особенно разделения компонентов коллективного концентрата сложный и весьма необходимый процесс. Сложность заключается в том что, компоненты коллективного концентрата друг другом ассоциированы, взаимно связаны. Для разделения их требуется специальные методы и затраты. Необходимость (возможность) заключается в том что, для получения чистого металла необходимо чистого сырья, свободного от других металлов. К таким концентратам относится медно-молибденовый, который несмотря на всю остроту и актуальность проблемы, современная, эффективная, экономически целесообразная технология разделения меди от молибдена до сих пор отсутствует.

Существующая технология производства молибдена гидromеталлургическим способом не отвечает современным требованиям из-за массы имеющихся недостатков:

- технология рассчитана на переработку только стандартного молибденового концентрата с высоким содержанием молибдена (более 48 %) и низким содержанием ряда примесей;

- способ многостадийный и включает 3х- 4х кратное выщелачивание огарков аммиаком;

- при аммиачном выщелачивании молибденовой кислоты раствор молибдата аммония содержит примеси меди, цинка, в виде прочных комплексных анионов $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, никеля, железа, кремния, фосфора, мышьяка, щелочных и щелочно-земельных металлов, ионы NO_3^- , SO_4^{2-} и органику; для очистки растворов от меди, железа и примесей тяжелых металлов проводят сульфидную очистку сульфидом аммония; для очистки от примесей Si, P и As применяются магниевые соли, от органики активированный уголь;

- при переработке молибденовой кислоты с повышенным содержанием примесей, особенно меди, увеличивается расход сернистого аммония на очистку и содержание примесей в парамолибдат аммония не соответствует мировым требованиям;

- 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;

- большое содержание примесей фосфора, мышьяка и кремния в кислых растворах после разложения медно-молибденового промпродукта, также загрязняют товарный регенерат при сорбции молибдена;

- Аммиачное выщелачивание усложняет переработку растворов, утилизацию отходящих газов и доведению выбросов в воздушный бассейн и водоёма до норм ПДВ и ПДК и другие.

Корень всех этих отрицательных сторон в том, что существующая технология, решая проблему извлечения молибдена из сульфидного концентрата, полностью игнорирует проблему параллельной утилизации серы и попутного меди, как впрочем и других ценных компонентов.

I. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ И ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ МОЛИБДЕНОВОГО СЫРЬЯ ОТ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Промышленными источниками получения молибдена является три группы руды [1]:

1. Простые кварцево-молибденитовые руды, в которых содержание других сульфидов (пирита, халькопирита) незначительно.
2. Медно-молибденовые руды, в которых содержание сульфидов меди и пирита преобладает.
3. Скарновые молибденно-вольфрамовые руды.

К медно-молибденовым относится штокверковкрапленные руды, связанные со вторичными кварцами, а также медные порфиновые руды, содержащие молибденит. Содержание молибдена в медно-молибденовых рудах обычно низкое и выражается в сотых, а иногда тысячных долях процента. Основное количество медно-молибденовых руд перерабатывается в СНГ, США (около 15 фабрик производительностью 300 тыс. т/сут), Чили (четыре фабрики общей производительностью 100 тыс. т/сут) и Канада (две фабрики общей производительностью 30 тыс. т/сут) [1].

В СНГ к этому типу руд относятся руды таких крупных медных месторождений, как Коунрадское и Бошекульское в Казахстане, Алмалык в Узбекистане, Каджаранское в Закавказье. Эти руды являются важным источником получения молибденовых концентратов.

Важнейшие месторождения меди и молибдена Узбекистана как выше сказано, относятся к одному геолого-промышленному типу медно-порфировому. Это месторождения алмалыкского рудного района – Кальмакыр, Дальнее, Саричеку, Кызата [2]. В этих месторождениях условия локализация резко отличается от меди. Максимумы содержаний молибдена преимущественно совпадает с понижениями содержаний меди.

Особенно велики запасы рения, который связан с медно-молибденовыми рудами этих месторождений. По содержанию рения им нет аналогов в мировой практике [1, 2]. Баланс распределения рения в рудах определяется нахождением его в молибдените – основном концентрате и носителе рения. В молибдените из богатых руд 80,8 % рения, из бедных – 95,2 %. Остальное количество распределяется в халькопирите и пирите и обусловлено находящейся в них примесью молибденита [2].

Первичные руды Кальмакыра содержат: меди – 0,40 %; молибден – 0,005 %; золота – 0,59 г/т; серебро – 2,6 г/т; серу – до 3,0 %; Al_2O_3 – 8,69 %; кремнезем – 37,98 %; оксид магния – 7,26 %; железо – 3,03; оксид кальция – 14,33 %; серы – 1,88 %; редкие элементы (селен, теллур, рений, висмут, индий и др.) [2].

Один из характерным ассоциациям молибдена в природных условиях является медь [3]. Он с медью ассоциируется в гидротермальных месторождениях, из которых многие имеют важное промышленное значение (медно-порфиновые руды). Под микроскопом наблюдались подобные сростания халькопирита с молибденитом, сфалеритом, галенитом [2].

Основной способ обогащения молибденовых руд – флотация. Лишь при доводке концентратов иногда используют методы магнитного обогащения (для удаления минералов железа, отделения вольфрамита), а также применяют химические методы для удаления примесей. Теория и практика флотации молибденовых руд различного типа рассмотрена в капитальных монографиях Митрофанова [4], Полькина [5], Фишмана и Соболева [6].

Все обогатительные фабрики, перерабатывающие медно-молибденовые руды, применяют схему коллективной флотации с последующей селекцией коллективного

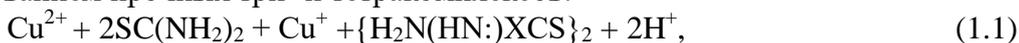
концентрата. Выход коллективного концентрата составляет обычно около 3 %; коллективный концентрат содержит приблизительно 10-30 % и 0,1-0,9 % молибдена.

Молибденовый концентрат, содержащий после разделения от 3 до 30 % молибдена, на всех фабриках подвергают доводке (перечистками, а иногда обжигу и выщелачиванию). Перечищают концентрат от 4 до 14 раз; в ходе перечисток концентрат обычно доизмельчают. Из реагентов в перечистных операциях наиболее часто применяют жидкое стекло для подавления породы и диспергирования ее шламов, подавители сульфидов меди и железа, аполярное масло в качестве собирателя молибденита, сосновое масло (или гликоли) и др.

Для селекции медно-молибденового промпродукта на АГМК [9] применяется следующий реагентный режим: масло веретенное (3-5 г/т руды), сернистый натрий (100-150 г/т руды), жидкое стекло (2-3 г/т руды), кальцинированная сода (8-13 г/т руды) и получается медно-молибденовый продукт с составом: Cu (3-6 %) и Mo (20-35 %).

На большинстве фабрик в качестве собирателя молибденита используется топливное масло. Исключение составляет только фабрика «Колон» (Чили), где собирателем служит керосин. Из вспенивателей наиболее часто применяется метилизобутилкорбинол (МIBC). Используется также сосновое масло. На фабрике «Айленд Коппер» (Канада) в качестве вспенивателя применяется реагент Дирборн Эксфоам 636 (смесь 60 % керосина и некоторых полигликолей) [10].

Тиомочевина способна энергично восстанавливать ионы Cu^{2+} до Cu^+ в растворе с образованием прочных три- и тетракомплексов:



Флотационное разделение медно-молибденовых продуктов проводят [6] с применением неорганических депрессоров, расход которых весьма высок (8-15 кг на 1 т коллективного концентрата). Реагенты, как правило, токсичны, вызывают загрязнение окружающей среды, иногда их использование приводит к усложнению технологических схем, значительных энергетических затратам при применении пропарки, что затрудняет обслуживание и ухудшает санитарно-гигиенические условия труда. Кроме того, использование неорганических депрессоров значительно удорожает процесс.

Молибденовый концентрат, содержащий после разделения от 3 до 30 % молибдена, на всех фабриках подвергается доводке. Перечищают концентрат от 4 до 14 раз, при этом ощущают дефицита реагентов. Полученный молибденовый концентрат несмотря многократной переработке, содержит значительное количество меди.

Основной, широко применяемый в промышленности способ разложения молибденитовых концентратов (с низким содержанием меди), независимо от типа выпускаемого продукта, - окислительный обжиг.

Пирометаллургическая схема переработки медно-молибденового сырья включающий окислительный обжиг, выщелачивание огарка различными растворами и выделение из растворов технического молибдатов, не отвечает современным требованиям.

В заводской практике окислительного обжига проводят в пламенных или муфельных печах с ручным перегреванием материала, вращающихся трубчатых печах, многоподовых печах с механическими перегреванием и в печах кипящего слоя [5].

Оптимальная температура окислительного обжига концентратов является 550-570⁰С. Отличительная особенность при обжиге молибденовых промпродуктов – высокая содержание в огарках молибдатов меди и железа, в особенности в том случае, когда обжиг осуществляется в муфельных или механических многоподовых печах. В настоящее время в результате проведенных исследований обжиг молибденитовых промпродуктов проводят в печах кипящего слоя при температуре в слое 650-660⁰С, что почти на 100 град выше рабочей температуры при обжиге в кипящем слое стандартных концентратов. Это объясняется более высокой температурой спекания частиц обожженного молибденитового

полупродукта в связи с пониженным содержанием в нем молибдена в значительном содержании Fe_2O_3 и SiO_2 и других тугоплавких компонентов [1].

Исследования показали, что содержание выщелачиваемого молибдена (извлечение в раствор аммиака) в огарках кипящего слоя составляет 90-93 %, что на 10-12 % выше, чем в огарках подовых печей. Это объясняется существенными отличиями в рациональном составе огарков. Огарки, полученные при обжиге концентратов в кипящем слое, не содержат двуокиси молибдена, тогда как в огарках подовых печей содержание MoO_2 составляет 4-4,6 %. Большая часть кальцита при обжиге в подовых печах реагирует с MoO_3 , образуя CaMoO_4 , что существенно снижает степень извлечения молибдена в аммиачные растворы. Между тем при обжиге в кипящем слое подавляющая часть кальцита реагирует с SO_3 , образуя CaSO_4 .

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.

В [8] изложены результаты полупромышленных испытаний хлорно-содового выщелачивания бедных содержащих 1-5 % молибдена продуктов. Процесс протекает в соответствии с основным химическим уравнением:



Образующийся молибдат натрия переходит в раствор, из которого молибден извлекается методом ионного обмена. При этом расход Na_2CO_3 и Cl составляет 200-250 % от стехиометрического количества. В результате проведенных испытаний получено извлечение Mo до 98 %, Cu на 99 % остается в кеках от выщелачивания.

Для очистки молибденового концентрата от меди, свинца, железа [8] тонко измельченный концентрат MoS_2 (58 %), разводили водным раствором хлоридов кальция, меди и железа до получения 30 % - ный твердой фазы при температуре 110°C . Получили уменьшение содержания меди с 0,54 до 0,04 % в концентрате после 3 часа обработки его раствором: 1 % CuCl_2 + 10 % FeCl_3 + 30 % CaCl_2 при одновременном понижении свинца в концентрате с 5 % до 0,02 % и содержание железа с 0,91 до 0,38 %.

Изучение кинетики растворения молибденового огарка носит не только теоретический, но и прикладной характер. Без знания скорости выщелачивания огарка, изучение влияния таких параметров, как концентрация растворителя, времени выщелачивания немислимы выбор типа оборудования и определение его производительности. Были установлены, что степень выщелачивания в интервале концентрации аммиака 1-8 % и температуре $20-60^\circ\text{C}$ изменяется во времени по экспоненциальному закону относительно содержания молибдена в твердой фазе.

В работе [9] выяснялось поведение огарка при растворении в аммиачной воде, а также скорость его растворения в аммиачной воде постоянной концентрации. А в работе [9] исследованы сорбционные характеристики. В гидрометаллургии молибдена иониты могут использоваться при переработке медно-молибденовых промпродуктов.

Так как для молибдена характерно образование анионных форм, то для его извлечения из растворов почти исключительно применяется аниониты.

Переработка медно-молибденовых концентратов существенно упрощается при использовании ионитов, при этом можно получить высокое извлечение молибдена, в то время как при обычной пересистной флотации концентратов наблюдается значительная потеря молибдена [9].

Из выше сказанного можно сделать следующие выводы:

1. В мировой практике значительное количество меди и молибдена получается при переработке медно-молибденовых руд, что свидетельствует о важности проблемы, количеством НИР в этой области.

2. Для получения меди и молибдена в нашей республике используется медно-молибденовые руды Кальмакырского месторождения с содержанием металлов: меди – 0,40 %, молибдена – 0,0045 %, сульфидность руды – 92,50 %. Основным способом переработки таких руд является флотация с использованием различных флотореагентов, с получением коллективного концентрата.

Из приведенных литературных анализов, можно сделать следующие выводы:

1. Флотационное разделение медно-молибденового коллективного концентрата сложное, много стадийное и требуется особого соблюдения режима процесса. Несмотря на принятые все возможные мероприятия не удается полного разделения меди от молибдена.

2. В связи с большим расходом различных флотореагентов почти все научно-исследовательские работы по усовершенствованию технологии селективной флотации коллективного медно-молибденового концентрата были направлены на поиск новых реагентов – депрессоров. Не смотря на это, не были получены достаточно хороших результатов.

3. При разделении коллективного концентрата медно-молибденовых руд небольшая часть халькопирита может уходить с молибденитом, и наоборот, часть молибденита будет флотироваться с халькопиритом. Из-за взаимного вкрапленности между собой минералов меди и молибдена их полного разделения друг от друга флотацией видимо не возможно, не осуществляя температурного или химического воздействия на них.

4. При обжиге молибденсодержащего сырья благодаря хорошему контакту частиц с газом химические реакции протекают быстро, обладает высокими теплопроводностью и коэффициентами теплопередачи, это дает возможность поддерживать во всей массе нужную температуру даже при реакциях со значительным тепловым эффектом. Но образование низших окислов молибдена и молибдатов меди, цинка, железа, свинца и других металлов усложняет последующие процессы.

II. МЕТОДИКА ОЧИСТКИ МОЛИБДЕНА ОТ ПРИМЕСЕЙ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Объектам исследований служил медно - молибденовая промпродукта (ММП) АГМК. Для выявления характеристики ММП изучали состав с помощью химического, минералогического, фазового, который приведен в таблицах 2.1 и 2.2.

Как показал фазовый анализ, молибден представлен в убывающем порядке: молибденитом MoS_2 , повеллитом CaMoO_4 , молибдитом (ферримолибдитом) $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=7\div 8$), вольфенитом PbMoO_4 , медь в основном представлена халькозином Cu_2S , оксидами, халькопиритом CuFeS_2 .

Очевидно, что основной источник растворяющегося основные металлы - медь и молибден, ассоциированы с сульфидами, что препятствует для эффективного выщелачивания. Крупность продукта составила - 0,074 мм (до 96 %), + 0,074 (до 6 %). Влажность продукта – до 2,41 %.

Таблица 1

Минералогический состав сырья, в %.

Компоненты	Содержание, %	Компоненты	Содержание, %
MoS_2	44,02	H_2O +органика	1,16
CuFeS_2	0,06	Re	0,091
Сульфиды меди	6,3	SiO_2	9,4
Сульфиды железа	12,32	$\text{Ca}_3(\text{As}_4)_2$	0,03

Оксиды меди	0,58	CaCO ₃	4,2
Fe ₂ O ₃	0,03	MgCO ₃	6,2
ZnS	1,76	Прочие	13,849

Таблица 2

Химический состав исследуемого объекта, в %.

Элементы	Содержание, %	Элементы	Содержание, %
Mo	26,41	C	2,33
Cu _{об}	4,7	Fe	6,7
Cu _{ок}	0,34	Zn	0,78
S _{об}	28,91	Ca	2,1
As	0,01	P	0,11
Re	0,091	Si	4,86
H ₂ O	0,6	Прочие	14,259
H ₂ O+флатомасло	1,16		

2.1. Методика проведения термopарообpаботкy

Термopарообpаботкa медно – молибденового продукта осуществляли на лабораторной установке, приведенной на рис. 2.1.

Установка состоит из парогенератора, собирателя конденсата, вакуум-насоса и трубчатой вращающейся электрической печи с внутренним диаметром 53 мм, длиной 517 мм. Внутренняя часть печи выполнена из кварцевой трубки – футеровка, кожух – металлический. Наружная поверхность кварцевой трубки покрыта слюдой и на нее обмотана нихромовая проволока для нагрева печи. Пространство между кожухом и футеровкой заполнено теплоизоляционным материалом – асбестом.

Печь имеет жестко закрепляющиеся на опоры съемные крышки, с внутренними подшипниками, которые надеваются на обоих концах печи. В центрах крышек имеются отверстия, которые служат для загрузки и разгрузки материалов, подачи пара, а также для отвода возгонов термopарообpаботкy.

Температура печи и пара регулируется автоматически. Методика эксперимента заключается в следующем: продукт крупностью -0,074 мм сушили при температуре 105⁰С до постоянного веса, после чего пробу (10 г) переносили в трубчатую вращающуюся печь. Когда температура печи достигала 250⁰С, в печь подавали сухой пар от парогенератора. После окончания эксперимента охлаждали установку, навеску извлекали и взвешивали. С определением разницы исходной и конечной массы судили о степени окисления. Отходящие газы последовательно проходили через два поглотительных сосуда, содержащих растворы сернистой меди и перекиси водорода, соответственно. Обработанный таким образом продукт является исходным продуктом для агитационного выщелачивания меди.

2.2. Методика проведения выщелачивания продуктов после термopарообpаботкy

Для изучения процесса агитационного выщелачивания как препаративных реагентов, так и промышленных продуктов использовалась специальная установка, приведенная на рис 2.2. Ее основу составляет трехгорновая колба 2 (емкостью от 0,25 до 1,5 дм³), погруженная в термостат 1 марки СЖМЛ–19/25–41 и снабженная термометром 3 и обратным холодильником 5. Перемешивание пульпы производили импеллерной мешалкой, приводимой в движение электродвигателем переменного тока 6, включенным в сеть через регулировочный трансформатор 7. Приготовленную пульпу с заданными характеристиками заливали колбу 2 и термостатировали в ней течение определенного

промежутка времени при заданной температуре и скорости вращения мешалки 60 – 70 об / мин.

Во время эксперимента заданная отношения ж:т поддерживали добавлением объема промывки, равного объема аликвотной части, взятой для проведения анализов через определенные промежутки времени. После завершения опыта фазы разделяли фильтрацией, кек трехкратно промывали декантацией горячей водой (80 °С), высушивали до постоянства массы и подвергали анализу на содержание и форму нахождения меди и молибдена.

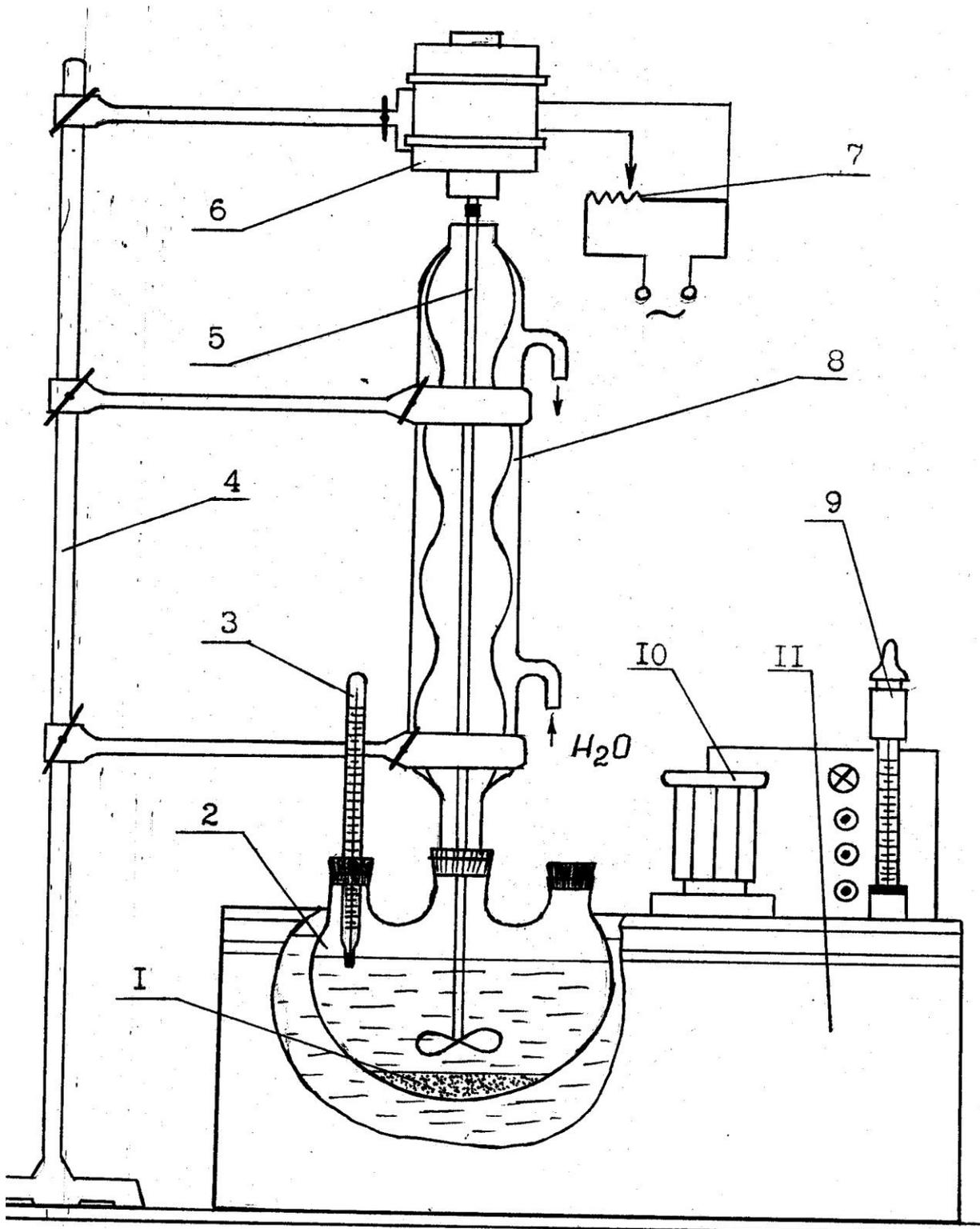


Рис. 2. Установка для агитационного выщелачивания.

- | | |
|----------------------------|-----------------------------------|
| 1 – твердая фаза; | 7 – ЛАТР-1; |
| 2 – колба трехгорлая; | 8 – обратный холодильник; |
| 3 – термометр; | 9 – термометр контактный; |
| 4 – штатив с держателем; | 10 – электродвигатель термостата; |
| 5 – мешалка; | 11 – термостат. |
| 6 – электродвигатель МШ-2; | |

III. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

3.1. Рациональный состав продукта

Расчет ведем на 100 кг промпродукта.

1) $100 \times 0,2641 = 26,41$ кг Mo

В MoS_2 60 % Mo – 40 % S_2

$$26,41 \text{ кг Mo} - 60 \%$$

$$x \text{ кг } \text{S}_2 - 40 \%$$

$$x = 26,41 \times 40 : 60 = 17,61 \text{ кг } \text{S}_2$$

$$\text{MoS}_2 = 26,41 + 17,61 = 44,02 \text{ кг}$$

2) $100 \times 0,047 = 4,7$ кг Cu

В CuS 66,5 % и 33,5 %

$$4,7 \text{ кг Cu} - 66,5 \%$$

$$x \text{ кг } \text{S}_2 - 33,5 \%$$

$$x = 4,7 \times 33,5 : 66,5 = 2,37 \text{ кг}$$

$$\text{CuS} = 4,7 + 2,37 = 7,07 \text{ кг}$$

3) $100 \times 0,067 = 6,7$ кг Fe

В FeS_2 46,6 % Fe и 53,4 % S_2

$$6,7 \text{ кг Fe} - 46,6 \%$$

$$x \text{ кг } \text{S}_2 - 53,4 \%$$

$$x = 6,7 \times 53,4 : 46,6 = 7,68 \text{ кг}$$

$$\text{FeS}_2 = 7,68 + 6,7 = 14,38 \text{ кг}$$

4) $100 \times 0,0078 = 0,78$ кг Zn

В ZnS 67,1 % Zn и 32,9 S

$$0,78 \text{ кг Zn} - 67,1 \%$$

$$x \text{ кг } \text{S}_2 - 32,9 \%$$

$$x = 0,78 \times 32,9 : 67,1 = 0,38 \text{ кг S}$$

$$\text{ZnS} = 0,78 + 0,38 = 1,16 \text{ кг}$$

5) $100 \times 0,17 = 1,7$ кг Mg

В MgCO_3 29 % Mg, 14 % C, 57 % O_2

$$1,7 \text{ кг Mg} - 29 \%$$

$$x \text{ кг C} - 14 \%$$

$$x = 1,7 \times 14 : 29 = 0,8 \text{ кг C}$$

$$1,7 \text{ кг Mg} - 29 \%$$

$$x \text{ кг } \text{O}_2 - 57 \%$$

$$x = 1,7 \times 57 : 29 = 3,4 \text{ кг } \text{O}_2$$

$$\text{MgCO}_3 = 1,7 + 0,8 + 3,4 = 5,9 \text{ кг}$$

6) $100 \times 0,017 = 1,7$ кг Ca

$$1,7 - 0,2 - 0,01 = 1,5 \text{ кг Ca}$$

В CaCO_3 40 % Ca, 12 % C, 48 % O_2

$$1,5 \text{ кг Ca} - 40 \%$$

$$x \text{ кг C} - 12 \%$$

$$x = 1,5 \times 12 : 40 = 0,5 \text{ кг C}$$

$$1,5 \text{ кг Ca} - 40 \%$$

$$x \text{ кг } \text{O}_2 - 48 \%$$

$$x = 1,5 \times 48 : 40 = 2 \text{ кг } \text{O}_2$$

$$\text{CaCO}_3 = 1,5 + 0,5 + 2 = 4 \text{ кг}$$

Результаты расчета сводим в табл. 3.

Таблица 3.

Рациональный состав продукта

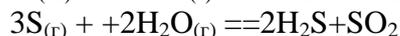
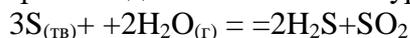
Соединении	Состав										Всего	
	Mo	Cu	Fe	Zn	S	Mg	Ca	O ₂	C	прочие	кг	%
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
MoS ₂	26,41				17,61						44,02	44,02
CuS		4,7			2,37						7,07	7,07
FeS ₂			7,68		6,7						14,38	14,38
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ZnS				0,78	0,38						1,16	1,16
MgCO ₃						1,7		3,4	0,8		5,9	5,9
CaCO ₃							1,7	2	0,5		4,2	4,2
прочие										23,27	23,27	23,27
Всего	26,41	4,7	7,68	0,78	27,06	1,7	1,7	5,4	1,3	23,27	100	100

3.2. Термопарообработка молибденсодержащего продукта

Прежде чем приступить к выполнению расчетов, рассчитывали по методу Л.В. Владимирова [17] изменении энергии Гиббса ряда возможно протекающих реакций при термопарообработке сульфидного медно-молибденового продукта и анализировали их с точки зрения термодинамики (определяли энтальпии ΔH , изменения энтропии ΔS и изменение энергии Гиббса).

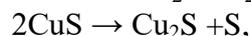
Точные расчеты равновесия химических реакций весьма затруднительны. Упрощения, внесенные за последние годы в методику точных расчетов, несколько облегчили их производство, но не сделали эти расчеты легкими и быстрыми. Автор [17] излагает ускоренный, но точный метод термодинамического расчета равновесия как простых, так и сложных химических реакций.

Элементарная сера всегда присутствует в медно-молибденовом продукте в свободной или связанной форме с органическими соединениями. Кроме того, оно может образоваться при протекании различных реакции, в том числе за счет разложения пирита, халькопирита, арсенопирита и полусернистую медь. Температура плавления ее 119°C , а температура кипения – 444°C , она в условия термопарообработки может находиться в твердом, жидком и парообразном состояниях. По этому химическое взаимодействие между элементарной серой и парами воды можно описать уравнениями:



Из этого следует, что при 300°C все реакции протекает интенсивно, а выше температуры 600°C резко возрастает вероятность протекания реакции. Интенсивное протекание этих реакции является очень ценным при термопарообработке сульфидных минералов, т.к. это дает, с одной стороны, возможность селективного извлечения элементарной серы из состава сульфидных минералов и соответствие процесса требованиям экологии – с другой.

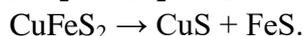
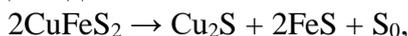
Начиная с 400°C CuS разлагается по уравнению:



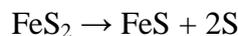
Кроме того, водяные пары разлагают CuS при повышенной температуре (выше 750°C):



Халькопирит, при низкотемпературном обжиге (до 600⁰С) разлагается с образованием в основном сульфида меди:



Кроме того, при разложении халькопирита образуется борнит, сопровождающейся выделением серы. Борнит при 800⁰С полностью разлагается на полусернистую медь и моносульфид железа. Пирит диссоциирует

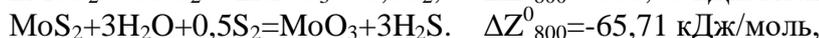
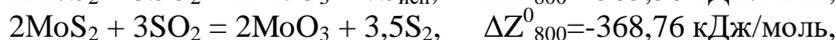


кроме этого FeS₂ разлагается в присутствии водяного пара:

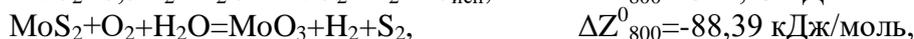
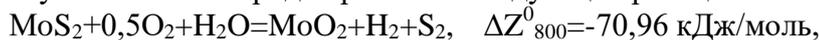


Сульфид молибдена является главным составляющим медно-молибденового продукта, но взаимодействия сульфида молибдена с водяным паром изучено очень скупо.

При без кислородном среде окисления сульфида молибдена с водяным паром идет по следующему механизму: образующий S_{тв}, S_{суб} и S_{2(г)} взаимодействует с водяным паром выше указанному принципу (реакция 1,2 в табл. 3.1). Продукты этих реакции сернистый газ реагирует с сульфидом молибдена по реакции:



С участием кислорода протекают следующие реакции



При термопарообработке кроме выше указанных реакции происходит:

1) вторичные взаимодействия оксидов молибдена MoO₃ с сульфидами MoS₂:



2) вторичное взаимодействие образующегося MoO₃ с сульфидами H₂S:



3) вторичное взаимодействие образующегося MoO₃ с S₂, S_{тв}, S_{суб} и S_{исп}:



Из этого можно сделать вывод, что при окислении MoS₂ в присутствии водяного пара (при малом доступе воздуха) в основном образуется MoO₂.

Так как сульфиды меди является один из основных составляющих медно-молибденового продукта, изучали поведения сульфидов меди при термопарообработке в присутствии водяного пара без доступа воздуха и присутствии кислорода.

При взаимодействии паров воды с сульфидами меди происходит следующие реакции приведенные в табл. 4.

В этом процессе элементарная сера служит носителем кислорода через воду, т.е. она является катализатором реакции взаимодействия сульфидов молибдена, меди и железа с

парами воды. В этих условиях водяной пар непосредственно участвует в переводе серы в каталитически активную форму SO_2 .

Таблица 4.

Значения изменения энергии Гиббса (кДж/моль) всевозможно протекающих реакций при термopарообработке медно-молибденового продукта при различной температуре

№	Реакции	ΔG^0_{298}	ΔG^0_{873}	ΔG^0_{973}	ΔG^0_{1073}
1	2	3	4	5	6
1.	$3\text{S}_{(\text{тв})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$	105,792	-4,748	-19,741	-34,276
2.	$3\text{S}_{(\text{суб})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$	71,2079	3,8557	-7,6778	-19,267
3.	$3\text{S}_{(\text{исп})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$	189,099	341,955	368,718	395,427
4.	$3\text{S}_{(\text{тв})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = 2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$	143,327	-94,952	-124,82	-153,47
5.	$3\text{S}_{(\text{суб})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = 2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$	108,744	-86,348	-112,75	-138,47
6.	$1,5\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$	-37,132	4,7497	10,294	15,5849
7.	$4\text{CuS} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{S} + \text{S}_2$	110,282	-7,7286	-28,02	-48,256
8.	$4\text{CuS} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{S}_{\text{тв}}$	15	-1,4	-8	-15,02
9.	$4\text{CuS} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{S} + \text{S}_{\text{суб}}$	38,77	5,49	1,07	-3,2
10.	$4\text{CuS} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{S} + \text{S}_{\text{исп}}$	-0,52	-107,21	-124,4	-141,43
11.	$2\text{CuS} + \text{SO}_2 = 2\text{CuO} + 3\text{S}_{(\text{исп})}$	33,7072	-98,032	-125,11	-152,61
12.	$4\text{CuS} + \text{SO}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O} + 5\text{S}_{\text{исп}}$	37,4431	-283,21	-342,5	-402,11
13.	$3\text{CuS} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O} + 7\text{H}_2 + 3\text{SO}_2$	-277,09	-330,65	-362,72	-397,12
14.	$\text{Cu}_2\text{S} + 6\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{S}_2 = 2\text{CuO} + 6\text{H}_2 + 2\text{SO}_2$	545,562	552,806	548,257	543,085
15.	$\text{Cu}_2\text{S} + 6\text{H}_2\text{O} + \text{S}_{\text{суб}} = 2\text{CuO} + 6\text{H}_2 + 2\text{SO}_2$	581,675	552,508	542,267	531,468
16.	$\text{Cu}_2\text{S} + 6\text{H}_2\text{O} + \text{S}_{\text{исп}} = 2\text{CuO} + 6\text{H}_2 + 2\text{SO}_2$	620,972	665,208	667,732	669,699
17.	$\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{S}_2 = \text{Cu}_2\text{O} + 3\text{H}_2 + 2\text{SO}_2$	-31,463	-12,664	-15,608	-19,326
18.	$\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{S}_{\text{тв}} = \text{Cu}_2\text{O} + 3\text{H}_2 + 2\text{SO}_2$	16,18	-15,83	-25,62	-35,95
19.	$\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{S}_{\text{суб}} = \text{Cu}_2\text{O} + 3\text{H}_2 + 2\text{SO}_2$	4,65	-12,962	-21,599	-30,943
20.	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{Cu} + \text{SO}_2$	-215,15	-201,89	-200,04	-198,36
21.	$\text{Cu}_2\text{S} + 5/2\text{O}_2 = \text{CuSO}_4 + \text{CuO}$	-1442,4	-910,45	-840,04	-772,04

22	$\text{Cu}_2\text{O} + 0,5\text{O}_2 = 2\text{CuO}$	-120,16	-50,22	-40,78	-31,7
23	$\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{O}_2 = 2\text{CuO} + \text{SO}_2$	-478,04	-354,6	-335,88	-317,65
24	$0,5\text{CuS} + \text{O}_2 = 0,5\text{CuSO}_4$	-314,38	-199,3	-181,74	-164,56
25	$\text{Cu}_2\text{S} + 1,5\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2$	-363,59	-305,93	-297,38	-289,15
26	$\text{Cu}_2\text{S} + 6\text{CuO} = 4\text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2$	-20,227	-159,93	-181,89	-203,64
27	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{CuSO}_4 = 3\text{Cu} + 2\text{SO}_2$	156,47	-57,318	-91,95	-126,33
28	$2\text{CuS} + \text{H}_2\text{O} + 1,5\text{O}_2 = 2\text{CuO} + \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$	-265,77	-205,33	-196,95	-188,94
29	$2\text{CuS} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$	-151,31	-156,66	-158,45	-160,43
30	$\text{Cu}_2\text{S} + 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,25\text{O}_2 = 2\text{CuO} + 0,5\text{H}_2\text{S} + 0,5\text{SO}_2$	-230,9	-129,2	-144,47	-100,18
31	$\text{Cu}_2\text{S} + 0,5\text{H}_2\text{O} + 0,75\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O} + 0,5\text{H}_2\text{S} + 0,5\text{SO}_2$	-116,45	-80,53	-75,967	-71,674
32	$2\text{CuS} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 + 2\text{SO}_2$	-420,28	-408,7	-408,25	-408,08
33	$\text{CuS} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{CuO} + \text{H}_2 + \text{SO}_2$	-157,57	-130,1	-128	-126,24
34	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 + \text{SO}_2$	-138,2	-107,2	-104,35	-101,84
35	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} + 1,5\text{O}_2 = 2\text{CuO} + \text{H}_2 + \text{SO}_2$	-252,7	-155,8	-142,85	-130,35
36	$\text{ZnS} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{ZnSO}_4 + 4\text{H}_2$	-520,5	-363,3	-348,01	-334,06
37	$\text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S}$	-9,44	24,537	-7,9653	-44,902
38	$2\text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{SO}_2 = 2\text{As}_2\text{O}_3 + 9\text{S}_{\text{суб}}$	-3066	-2755	-1803,7	-2864,5
39	$2\text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{SO}_2 = 2\text{As}_2\text{O}_3 + 9\text{S}_{\text{исп}}$	-3066	-2755	-2803,7	-2864,5
40	$\text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{SO}_2 = 2\text{As}_2\text{O}_3 + 4,5\text{S}_2$	-1783	-1435	-1458	-1490,3
41	$2\text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 4,5\text{O}_2 = 2\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S} + 3\text{SO}_2$	-1496	-1301	-1342,2	-1391,5

Рациональный состав огарка

Подсчитаем рациональный состав огарка. Принимаем, что концентрат обжигают без добавки топлива. В продукте содержится 27,06 % сера. В продукте MoS наиболее трудно обжигающийся сульфид, поэтому можно предположить, что вся сульфидная сера будет связано в огарке только молибденом. Сульфатную серу распределяем следующим образом: половину медью, окиси кальция и окиси магния связываем в сульфатную форму, а остальную серу связываем с медом в CuSO_4 .

При термопарообработке продукта степень десульфуризации принимаем 97 %.

Для расчета примем положения, которые еще не проверены на практике, но которые теоретически могут быть допущены:

1. Разложения пирита, халькопирита и ковеллина при нагревании и обжиге протекает на 100 %.

2. Сульфид железа окисляется до Fe_3O_4 , в огарке FeO и Fe_2O_3 отсутствуют, так как внутри слоя высокая температура и отсутствует избыток кислорода.

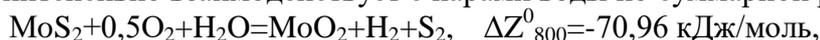
3. Небольшое количество сфалерита остается без изменения. При обжиге остальное количество окисляется до ZnO в зависимости от полноты обжига.

4. Вся парообразная сера от разложения сульфидов полностью окисляется до SO₂.

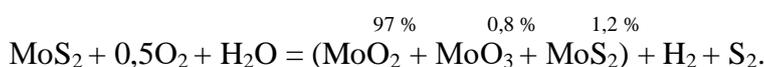
5. Количество вдуваемого пара для составления теоретического баланса примем точно равным теоретическому количеству, т.е. в отходящих газах свободный кислород отсутствует.

Принимаем, что обожженного концентрата получено 72 % от сырого. Тогда в огарке будет содержаться 0,72 кг S, и $1,2 \times 0,72 = 0,864$ кг S.

Состав огарка рассчитывается следующим образом: дисульфид молибдена при 800⁰C интенсивно взаимодействует с парами воды по суммарной реакции:



При обжиге в трубчато-вращающейся пече степень окисления молибденита превышает 97 %. Принимаем степень окисления молибденита 97 %, тогда:



26,41 × 0,97 = 25,6177 кг Мо окисляется до MoO₂;

26,41 × 0,008 = 0,021 кг Мо окисляется до MoO₃;

26,41 × 0,012 = 0,32 кг Мо окисляется до MoS₂;

В MoO₂ 66,6 % Мо – 33,4 % S₂

25,62 кг Мо – 66,6 %

x - 100 %

$$x = 25,62 \times 100 : 66,6 = 38,47 \text{ кг MoO}_2$$

В MoS₂ 60 % Мо – 40 % S₂

0,32 кг Мо – 60 %

x - 40 %

$$x = 0,32 \times 40 : 60 = 0,213 \text{ кг MoS}_2$$

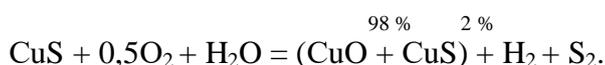
В MoO₃ 52 % Мо – 48 % O₂

0,021 кг Мо – 52 %

x - 48 %

$$x = 0,021 \times 52 : 48 = 0,023 \text{ кг MoS}_2$$

Принимаем степень окисления CuS 98 %.



4,7 кг × 0,98 = 4,606 кг Cu окисляется до CuO

В CuO 79,8 % Cu и 20,2 % O₂

4,606 кг Cu – 79,8 %

x - 100 %

$$x = 4,606 \times 100 : 79,8 = 5,77 \text{ кг}$$

4,606 × 0,02 = 0,01

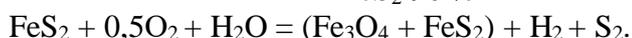
В CuS 66,5 % Cu и 33,5 % S

0,01 кг Cu – 66,5 %

x - 33,5 %

$$x = 0,01 \times 33,5 : 66,5 = 0,005 \text{ кг}$$

принимаем степень окисления FeS₂ 90 %



5,7 × 0,9 = 5,13 кг Fe окисляется до Fe₃O₄

В Fe₃O₄ 70 % Fe и 30 % O₂

5,13 кг Fe – 70 %

$$x - 100 \%$$

$$x = 5,13 \times 100: 70 = 7,32 \text{ кг Fe}_3\text{O}_4$$

5,7 × 0,1 = 0,57 кг Fe не окисляется и остаётся в форме FeS₂

Таблица 5.

Вещественный состав исходного продукта и огарков получающихся при термопарообработке медно-молибденового продукта, %

Соединение	В исходном	В огарке
Mo _{об}	26,41	38,706
MoS ₂	44,02	0,213
MoO ₂	-	38,47
MoO ₃	-	0,023
Cu _{об}	4,7	6,32
Сульфиды меди	6,3	0,07
Оксиды меди	0,58	7,32
Сульфаты меди	-	0,05
Cu _{металлич}	-	0,03
Fe _{об}	6,7	8,542
Сульфидная железа	12,32	1,22
Оксидная железа	0,03	7,32

В FeS₂ 46,6 % Fe и 53,4 % S₂

$$0,57 \text{ кг Fe} - 47,6 \%$$

$$x - 100 \%$$

$$x = 0,57 \times 100: 46,6 = 1,22 \text{ кг FeS}_2$$

Для расчета расхода водяного пара принимаем, что для паротермообработки 1 кг продукта расходуется 0,015 л воды.

Исходя из этого, определяем по производительности цеха 100 т: 100 × 1000 × 0,15 = 1500 л воды.

Из 100 т продукта получает 72 т огарка.

3.3. Выщелачивание сернокислым раствором

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

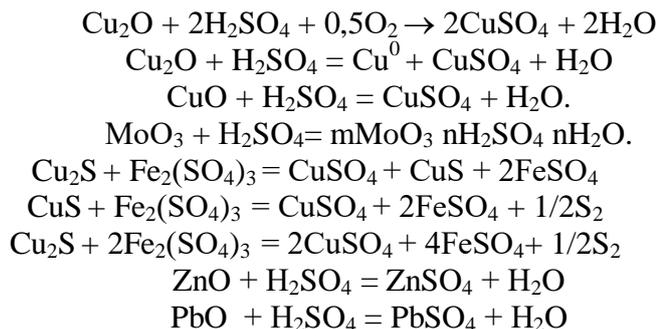
- 1) химическая и физическая природа продукта термообработки;
- 2) стоимость растворителя;
- 3) коррозионное действие растворителя на аппаратуру;
- 4) селективность действия растворителя по отношению к выщелачиваемому продукту;
- 5) возможность регенерации растворителя.

Как видно из выше изложенных данных, для выщелачивания продукта термопарообработки медно-молибденового продукта наиболее подходит серная кислота. Серная кислота является хорошим растворителем окисленных медных минералов (Cu₂O, CuO), при этом растворимость MoO₃ незначительна, а MoO₂ категорически не растворяется. И еще серная кислота отличается низкой стоимостью и оказывает сравнительно слабое коррозионное действие на гидроталлургическому аппаратуру.

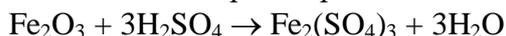
Кроме того, с учетом комплексного характера исходного сырья важно было исследовать особенности поведения сопутствующих меди и молибдена ценных компонентов (Zn, Pb, Re и др.) в сернокислотных растворах, с целью обеспечения полного разделения меди и молибдена в отдельных продуктах и селективности извлечения молибдена и меди.

После термодорообработки, медь находится в виде CuO, CuS, а молибден в основном в виде MoO₂, и в незначительном количестве MoO₃, MoS₂, MeMoO₄ (где Me – Cu, Zn, Fe, Pb, Ca, Mg и др.). Другие составляющие металлы продукта термодорообработки находятся в виде соответствующих оксидов.

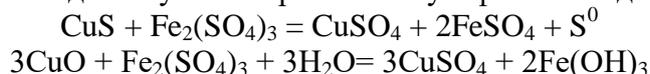
При выщелачивании продукта термодорообработки серной кислотой происходят следующие реакции присутствия основными минералами и примесями (FeO, ZnO, PbO, Fe₂O₃):



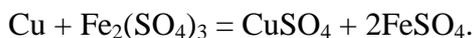
Примеси, такие как окись железа также растворяются:



образующий Fe₂(SO₄)₃ взаимодействует с вторичными сульфатами меди:



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



Раствор сульфата железа (III) является хорошим растворителем для многих природных сульфидов меди. Однако, этот растворитель самостоятельного значения в гидрометаллургии меди не имеет. Причиной этого является гидролиз Fe₃(SO₄)₃ в водных растворах. Для придания устойчивости сульфату растворы нужно подкислять серной кислотой.

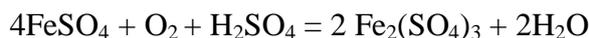
При совместном воздействии указанных реагентов на сульфидные минералы Fe₃(SO₄)₃ работает как окислитель сульфидов, а серная кислота является их фактическим растворителем.

Так как, раствор серной кислоты действует на металлическую медь только в присутствии кислорода,



по выше указанной реакции (4.10) может дополнительно растворять Cu_{мет.}

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



сульфат трехвалентного железа восстанавливается до FeSO₄. обратное окисление FeSO₄ до Fe₃(SO₄)₃ с целью регенерации растворителя осуществляется продувкой воздухом.

Таким образом, в пульпе всегда имеется некоторое количество сернокислого трехвалентного железа – окислителя сульфидов, но растворения окисления протекает медленнее, чем реакция растворения.

Это дает возможность дополнительного окисления минералов меди.

Температура обожженного при температуре около 800⁰С огарка дает переход в раствор всего около 98 % Zn, 96 % Pb, 99,8 % Cu.

Для расчета процента извлечения меди в этом случае дается формула

$$E_{Cu}=C - B \times (1-0,01 \times n) \times 100/C$$

где, E_{Cu}-извлечение меди в раствор, %;

C – соотношение Zn:Pb:Cu в конечном кеке, принимаем 5;

B – соотношение Zn:Pb:Cu в исходном сырье, принимаем 0,75;

Переход металлов в раствор, %, принимаем 98 %.

В нашем случае E_{Cu}=5 – 0,75 × (1-0,01×98) × 100/5=99,7 %.

На 1000 кг исходного огарка в раствор перейдет 63,2×0,997=63 кг Cu.

В случае, если раствор должен обогащаться только на 3 г/л, то на 1000 кг огарка потребуется 63 : 3 = 21 л серной кислоты.

Практика действующих предприятий показал, что наиболее оптимальным режимом выщелачивание является:

Температура – 70-80⁰С;

Продолжительность – 30-40 мин;

Концентрация серной кислоты – 150-200 г/л;

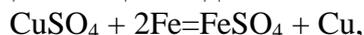
Ж:Т=5:1

Для выщелачивание 72 т огарка потребуется: 72×21=1512 л серной кислоты.

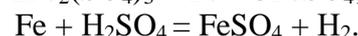
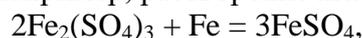
При выщелачивание получается 1512×5×5=15120 л раствор содержащий 2,3-2,5 г/л Cu, 0,2-0,3 г/л Zn, 0,1-0,2 г/л Pb, 1,8-2 г/л Mo. Остальное количество Mo остается в кеке. Содержание Mo в кеке составляет 43-45 %, Cu 0,3-0,34 %.

3.4. Извлечение цветных металлов цементацией

Основная реакция процесса цементации меди железным скрапом



Однако подсчитать показатели процесса по ней нельзя, так как помимо этой реакции, протекает ряд побочных, например, растворение железа:



В осадок цементной меди переходит ржавчина со скрапом, количество который весьма различно и поэтому трудно определимо. При плохом осветлении раствора часть механически взвешенного шлама тоже переходит в осадок и сильно снижает содержание меди в нем.

По этом соображениям нельзя рекомендовать для расчета процесса цементации формулу:

$$Fe_{общ} \text{ после цементации (г/л)} - Fe_{общ} \text{ до цементации (г/л)}$$

$$Cu \text{ до цементации (г/л)} - Cu \text{ после цементации (г/л)}$$

Предложенную С.Н. Барабашкиным [С.Н. Барабашкин. Гидрометаллургия меди, Metallurgizdat, 1941.] для расчета удельного расхода железа по анализам на железо и медь в исходном и конечном растворе, так как в этой формуле не учитывается ржавчина и мелкие кусочки скрапа, переходящие в осадок.

Поэтому все расчеты по цементации следует вести по практическим расходным коэффициентам, которые либо определяется опытным путем, либо берутся из литературы по аналогичным примерам. При этом следует иметь в виду, что на все расходные коэффициенты оказывает большое влияние качество принимаемого железа. состав цементной меди тоже очень сильно зависит от сорта скрапа и наиболее богатый по содержанию меди осадок дает цементация обрезками жести.

Практика действующих предприятий показал, что для цементации 1 т меди потребуется 0,23 т железного скрапа. По нашему примеру раствор содержит 2,8 г/л меди, из этого выходит, для осаждения Cu из 1 л раствора:

$$\frac{1 - 0,23}{2,8 - x} \\ x = 0,23 \times 2,8 / 1 = 0,644 \text{ г Fe.}$$

На это количество железного скрапа добавляем, количество железного скрапа для цементации свинца и цинка. Из этого выходит, что для цементации 1 л раствора потребуется примерно 0,7 г железного скрапа.

Для цементации 15120 л раствора требуется $15120 \times 0,7 = 10584$ г или 10,584 т железного скрапа.

4. Рекомендуемая технологическая схема

На основании проведенных исследований рекомендуется следующая технологическая схема переработки сульфидных медно-молибденовых продуктов (рис. 3).

Предлагаемая технология предусматривает комплексную переработку продуктов, включающую очистку от серы и флатомасло, окисление основных сульфидов (меди, молибдена, железа, цинка, свинца), выщелачивание сернокислым раствором, разделение фаз фильтрацией, промывка и сушка кеков, окислительный обжиг и передачу её на гидрометаллургическому переработку молибдена; извлечение меди из сернокислых растворов с последующим разделением фаз фильтрацией, промывка осадка и извлечение молибдена.

Установлены оптимальные режимы основных узлов данной технологии следующие:

- термopарообpаботка ведется подачей перегретого водяного пара в изолированной системе при температуре 800°C в течение 2 часов;
- выщелачивание сернокислым раствором при температуре $70-75^{\circ}\text{C}$ в течение 30 минут;
- окислительный обжиг кеков после выщелачивания при температуре $600-650^{\circ}\text{C}$ в течение 50-60 минут.

Термopарообpаботку рекомендуем вести в трубчатых вращающихся печах. Трубчатые вращающиеся печи благодаря простоте и надежности конструкции, а также сравнительно низким затратам на обслуживание широко применяют в цветной металлургии в качестве технологического аппарата для проведения процессов сушки и прокаливания различных шихт; возгонки окислов свинца, цинка, кадмия и других металлов в цинковом производстве; восстановления части железа при переработке никелевых шихт; обжига руд и ступп при производстве ртути; спекания шихты и кальцинации гидрата окиси алюминия в производстве глинозема; прокаливания кокса в электродном производстве и др.

Технологические процессы во вращающихся печах отличаются сложностью химических превращений, применением различных видов топлива и шихты, числом характерных зон печи, температурным режимом и требованиями к его поддержанию.

Во вращающихся печах для контроля температур наиболее широко применяют термopары вследствие их простоты, дешевизны, высокой точности, возможности передавать сигнал для записи и регулирования на большие расстояния.

Процессы, проходящие в трубчатых вращающихся печах, основаны на принципе противотока газового потока и потока шихты. Шихта в виде влажных гранул, сухой пыли

и пульпы подается в печь с загрузочного холодного конца, топливо – с разгрузочного горячего конца печи.

Газообразные продукты, образующиеся в печи в результате протекания химических реакций, удаляют из нее под действием тяги, создаваемой в печи эксгаустерами. Шихта перемещается в печи в результате вращения барабана и его наклона в сторону разгрузки.

В общем виде технологический процесс в трубчатой вращающейся печи может быть представлен в виде совокупности после довольно протекающих процессов:

- нагрева шихты и испарения свободно содержащейся влаги;
- дальнейшего нагрева шихты и удаления химически связанной влаги, удаления летучих компонентов;
- протекания химических реакций в твердой и газовой фазах, присущих конкретному технологическому процессу;
- завершения химических реакций и охлаждения шихты.

Все эти процессы совмещены в одном аппарате и поэтому взаимосвязаны. В зависимости от сложности процесса и требований технологии он может завершиться одним из вышеперечисленных процессов.

Из кеков после выщелачивание в результате окислительного обжига, получают огарок, состоящий из трехокси молибдена, очищенных ряда примесей. Огарок затем поступает на гидрометаллургическому переработку для получение чистых соединений молибдена, используемых для получения металла.

Рекомендуемая технология имеет ряд преимуществ, а именно:

- исключает разложение продукта азотной кислотой;
- при термopарообработке образующий токсичные вещества и сера собирается собирателе конденсата и нейтрализуется;
- термодинамика исключает местных перегревов, сплавление легкоплавких соединений;
- очищается продукта от меди и ряд металлов (цинк, свинец, мышьяк);
- дополнительно извлекается медь.

5. Охрана труда

В разработанном проекте отсутствуют взрывоопасные процессы. Увлажненные кислоты и продукты не является прямым образом пожароопасным и не требуются применение автоматического пожаротушения. В технологическом процессе используются серная кислота, сера. Работа с вышеназванными реактивами осуществляются согласно существующий инструкции с химическими реагентами. Обслуживающий персонал допускается к работе после прохождения специальной подготовки, инструктажа и имеющий не менее 3-й разряд.

В Узбекистане охрана труда рабочих и служащих является одной из главных задач организации труда и представляет систему мероприятий, обеспечивающих здоровые и безопасные условия труда.

Санитарно-гигиенические требования к производственной среде определяют условия, при которых исключаются профессиональные заболевания и профессиональные отравления.

Техника безопасности представляет совокупность мероприятий по предупреждению производственного травматизма, изучению и обобщению накопленных знаний в этой области и дальнейшее исследование и изыскание методов и мероприятий по созданию безопасных условий труда. К технике безопасности относятся также внедрение безопасной техники и технологии производства и изучение безопасных приемов работы.

К средствам индивидуальной защиты относятся: спецодежда, спец обувь, фартуки, перчатки, рукавицы, специальные головные уборы, защитные очки, респираторы, противогазы, противошумы, маски, щитки, предохранительные пояса и электрoзащитные средства.

Спецодежда, спецобувь и предохранительные приспособления являются средствами защиты тела, органов дыхания, слуха, зрения, головы и рук человека от травм, отравлений и профессиональных заболеваний, а также от возможного поражения электрическим током, тепловыми и другими излучениями.

Спецодежда предназначена для защиты тела человека от воздействия вредных факторов производственной среды: агрессивных жидкостей (кислоты и т.д.), масел, искр, брызг, расплавленных материалов, от воды и холода.

Спецодежда по конструкции разделяется на куртки, брюки, комбинезоны, халаты, полупальто, брюки и куртки на утепленной подкладке. Спецодежда изготавливается отдельно для мужчин и для женщин.

Спецобувь предназначена для защиты ног человека от механических повреждений, высоких температур искр и брызг расплавленных материалов, едких жидкостей (кислоты, щелочи и др.) масел, бензина, от воды и холода и от действия электрического тока. Спецобувь подразделяется на кожаную, резиновую и валяную.

Предохранительные приспособления: очки, респираторы, противогазы, предохранительные пояса, диэлектрические перчатки, галоши, боты и др.

Защитные каски предназначены для защиты головы работающих от механических повреждений, ожогов, поражения электрическим током и от попадания влаги.

Рукавицы и перчатки, предназначены для защиты рук рабочих от механических повреждений, термических и химических ожогов, от действия вредных излучений и электрического тока, от холода и воды. Противогазы и респираторы относятся к средствам защиты органов дыхания. По способу обеспечения человека чистым воздухом они подразделяются на фильтрующие и изолирующиеся. К фильтрующим относятся противогазы, респираторы. К изолирующим относятся кислородные изолирующиеся и шланговые приборы.

Серная кислота

Серная кислота при нагревании выделяет пары серного ангидрида, который с водяными парами воздуха образуют белый туман; при смешивании с водой выделяет большое количество тепла, что является причиной разбрызгивания кислоты. При приготовлении разбавленной серной кислоты следует вливать кислоту в воду, а не наоборот. Приготавливать разбавленную серную кислоту в стеклянных бутылках запрещается.

Серная кислота, попадая на кожу, вызывает ожоги: тяжелые последствия могут быть при попадании кислоты в глаза. Серная кислота раздражает и прижигает слизистые оболочки верхних дыхательных путей и в особенности носа.

При работе с серной кислотой необходимо пользоваться фильтрующими противогазами с дополнительными противодымными фильтрами, одевать суконную спецодежду, резиновые сапоги фартук, резиновые перчатки и защитные очки.

При попадании любой кислоты на кожу необходимо немедленно удалить ее обильным промыванием водой из крана или шланга под давлением, после чего промыть 5 % раствором пищевой содой.

При ожоге второй и третьей степени необходимо промыть пораженное место водой и покрыть его стерильной повязкой до прихода врача.

При попадании капель кислоты в глаза необходимо промыть их сильной струей воды, а затем 3 % раствором пищевой соды, после чего обратиться в медицинский пункт

Промышленная вентиляция.

Вентиляция является наиболее эффективным средством обеспечения гигиенических качеств воздуха благодаря перемещению загрязненного воздуха из помещения и свежего воздуха в помещении.

По своему назначению вентиляция бывает приточной, вытяжной и приточно-вытяжной, а по способу воздухообмена-местной и общеобменной.

Приточная вентиляция обеспечивает подачу в помещение свежего воздуха вентиляторами взамен удаляемого естественным путем загрязненного воздуха. Вытяжная вентиляция обеспечивает удаление из помещения вентиляторами загрязненного воздуха за пределы цеха при естественном поступлении свежего воздуха. Местная вытяжная вентиляция обеспечивает удаление загрязненного воздуха непосредственно от мест его образования.

Не зависимо от состояния пострадавшего после освобождения его от действия электрического тока необходимо вызвать врача. Если пострадавший находится в сознании, ему до прибытия врача необходимо обеспечить полный покой, а в дальнейшем он должен находиться под медицинским наблюдением на месте или срочно доставлен в медицинское учреждение. Если пострадавший находится без сознательном состоянии, но с сохранившимся дыханием, его до прибытия врача следует удобно уложить, расстегнуть одежду, создать приток свежего воздуха и обеспечить покой. Пострадавшему нужно давать нюхать нашатырный спирт, обрызгать водой, растирать и согревать тело. Если пострадавший не дышит, следует немедленно приступить к искусственному дыханию и массажу сердца.

Искусственное дыхание производится непрерывно до положительных результатов или до прибытия врача, который решает вопрос о прекращении искусственного дыхания.

Правила безопасной работы с вредными веществами

Работы с чрезвычайно и высокоопасными веществами рекомендуется проводить в специально оборудованных шкафах, имеющих отверстия для рук с вмонтированными резиновыми перчатками. Воздух, удаляемый местными отсосами, перед выбросом в атмосферу подлежит очистке. Вентиляция должна работать круглосуточно.

Первые опыты с новыми веществами, физико-химические свойства которых мало известны, необходимо проводить под наблюдением руководителя темы с обязательным использованием защитных приспособлений. Для этих опытов должны применяться минимальные количества веществ. Жидкие вещества следует заливать в сосуды сифоном или специальными пипетками с резиновой грушей. Измельчать твёрдые вещества следует в закрытых ступках и взвешивать под тягой, применяя средства индивидуальной защиты.

Нагревать вещества следует в круглодонных колбах на водяных, масляных или песочных банях, применение открытого огня запрещается. Остатки растворов чрезвычайно опасных веществ, необходимых для текущей работы, следует ежедневно по окончании рабочего дня сдавать ответственному лицу.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Зеликман А. Н. Молибден. «Металлургия», Москва, 1970, 440 с.
2. Рудные месторождения Узбекистана. – Ташкент: ГИДРОИНГЕО, 2001. – 611 с.
3. Митрофанов С.И. Селективная флотация. Metallurgizdat, 1958, с. 542-579.
4. Полькина С. И. Флотация руд редких металлов и олова. Госгортехиздат, 1960, с. 591-619.
5. Фишмана М.А., Соболева Д.С. Практика обогащения руд цветных металлов, т. IV. Госгортехиздат, 1963, с. 11-65.
6. Сб. «Применение в процесс обжига в кипящем слое». ЦИИН ЦМ, 1960.
7. Зеликман А.Н. и др. С сб. «Применение кипящего слоя в народном хозяйстве». ЦИИН ЦМ, 1965, с. 122.
8. А.Н.Зеликман, Г.А.Меерсон. Metallургия редких металлов. Москва. Metallургия. 1973.
9. Сб. «Metallургия вольфрама, молибдена и ниобия». М., «Наука», 1967.
10. Р.А. Апримов. Обжиг молибденовых концентратов в заводе «электроцинк». Сб. «Применение в процесс обжига в кипящем слое». ЦИИН ЦМ, 1960, стр. 265.
11. Бабаджан А. А. Пирометаллургическая селекция. М.: Metallургия. 1968, 298 с.
12. Зеликман А.Н. Metallургия тугоплавких редких металлов. М.: Metallургия, 1986. 129-130 с.
13. Смирнов В.И. Гидрометаллургия меди. М.: Metallurgizdat. 1947.
14. Владимиров Л.П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций. М.; Metallургия. 1970. 528 с.
15. Смирнов В.И., Цейдлер А.Л., Худяков И.Ф., Тихонов А.И. Metallургия меди, никеля, кобальта. М.: Metallургия, 1964. Т 1. 462 с.
16. Соболев С.И., Горячкин В.И. Сб. «Metallургия цветных металлов» (Гинцветмет), № 29. М.: Metallургия, 1988.
17. Гудима Н.В., Шеин Я.П. Краткий справочник по металлургии цветных металлов. М.: Metallургия, 1975.

