

Г. М. Айрапетян

Выделение соединений молибдена из сильноокислых растворов, содержащих железо и кальций

Рациональный анализ молибденсодержащих отвалов, получающихся в производстве молибдата аммония на заводе „Электроцинк“, показал, что 73% молибдена связано с кальцием и железом в виде молибдатов, около 6% представлено неразложившимся сульфидом и низшими окислами, а остальная часть молибдена—неотмытый молибдат аммония.

Известно, что все молибдаты растворяются в соляной кислоте. На этом основано аналитическое определение окисленного молибдена в руде [1].

При обработке отвалов крепкой соляной кислотой все молибдаты растворяются [2] и получается раствор, содержащий, помимо молибдена, кальций и железо.

Известны методы (не нашедшие промышленного применения) осаждения ферримолибдена при нейтрализации щелочных молибденсодержащих растворов. Об условиях извлечения молибдена из сильноокислых растворов, содержащих молибден, железо и кальций, сведений в литературе нет.

В настоящей работе изучено выделение молибдена из кислых растворов в осадок, пригодный для последующей переработки его на молибдат аммония; условия, обеспечивающие высокое осаждение молибдена из растворов и очистка растворов от кальция, частично от железа. Важно было также изучить поведение кальция в процессе нейтрализации кислых растворов. Можно было полагать, что молибдат железа будет осаждаться раньше, т. е. в более кислой среде, чем молибдат кальция.

Методика исследований

Из химически чистых молибдата аммония, хлорного железа и хлористого кальция были искусственно приготовлены три раствора, близкие по содержанию основных компонентов к производственным:

а) Мо 65 г/л, Fe 30 г/л, HCl 86 г/л

б) Мо 65,2 г/л, Ca 27,2 г/л, HCl 80 г/л

в) Мо 65,2 г/л, Fe 30 г/л, Ca 27,2 г/л, HCl 80 г/л

Для выделения молибдена из растворов последние нейтрализовывали 5%-ным раствором аммиака до определенного значения pH. Осадок

отфильтровывали и промывали заранее приготовленным раствором хлористого аммония, имеющим рН маточного раствора. Предполагалось, что такой раствор не изменит состава осадка. Осадок и фильтрат анализировались.

Установление оптимальных условий выделения молибдена при нейтрализации из кислых растворов, содержащих железо. В данной серии опытов было изучено влияние рН раствора на извлечение молибдена в осадок. Наибольшая степень такого извлечения при нейтрализации аммиаком достигается при рН=3,04. В этих условиях в течение 20 минут обеспечивается практически полное извлечение молибдена—99,1%. Дальнейшее повышение рН приводит к растворению осадившихся молибдатов.

При низких значениях рН (0,21—2,51) из раствора, содержащего молибден и железо, выпадает светло-зеленый до желтого осадок с весовым соотношением $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ от 53,84 до 3,41. При повышении рН цвет осадка меняется до кирпично-коричневого. При рН=3,04 выпадает желтовато-зеленый осадок с соотношением $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2,98$, т. е. приближается к нормальному ферримолибдату, имеющему это соотношение равным 2,7.

Результаты этих опытов приведены в таблице 1 и показаны на рисунках 1 и 2.

Таблица 1

Влияние рН раствора на полноту выделения молибдена и железа из кислых (синтетических) растворов при нейтрализации последних аммиачной водой

К-во кислого раствора в мл	К-во NH_4OH , добав. к пробе, в мл	рН	Вес осадка в г	Содержание молибдена			Содержание железа			Весовое отнош. $\frac{\text{MoO}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	Ц в е т
				%	г	% к исходному	%	г	% к исходному		
50	15,0	0,21	1,830	56,11	1,027	31,6	1,13	0,02	1,33	53,84	светло-зеленый серо-зеленый светло-желто-зеленый
50	18,0	0,3	2,210	54,12	1,196	36,8	2,08	0,046	3,06	27,34	
50	25,0	0,99	3,250	43,14	1,402	43,14	3,83	0,124	8,26	11,86	зеленый желто-зеленый желто-зеленый
50	30,0	1,24	4,150	40,89	1,697	52,21	4,1	0,17	11,33	10,47	
50	35,0	1,5	6,350	33,47	2,125	65,38	5,4	0,343	23,0	6,5	желтовато-зеленый
50	38,0	1,9	8,650	26,54	2,294	70,58	7,81	0,675	45,0	3,56	л е н ы й ж е л т ы й желтовато-зеленый
50	42,0	2,51	11,400	25,61	2,919	89,81	7,9	0,9	60,0	3,41	
50	46,0	3,04	13,69	23,5	3,22	99,1	8,3	1,14	76,0	2,98	темно-желтый коричнево-красный
50	52,0	5,05	12,85	23,3	2,894	89,04	10,81	1,39	92,66	2,28	
50	54,0	6,95	10,55	19,08	2,01	61,96	13,68	1,433	95,53	1,5	

Поведение кальция при нейтрализации. Раствор, содержащий 65,2 г/л молибдена, 27,2 г/л кальция и 80 г/л свободной HCl , нейтрализовали аммиачной водой. Выделение белого рыхлого осадка при указанной концентрации исходных веществ в растворе начиналось с рН=0,45. С повышением рН до 2,5 вес осадка увеличивался. Дальнейшее увеличение рН приводило к растворению образовавшегося

кислого молибдата аммония. При значении $pH=3,9$ осадок растворился полностью, раствор при этом стал прозрачным. Начало выделения мо-

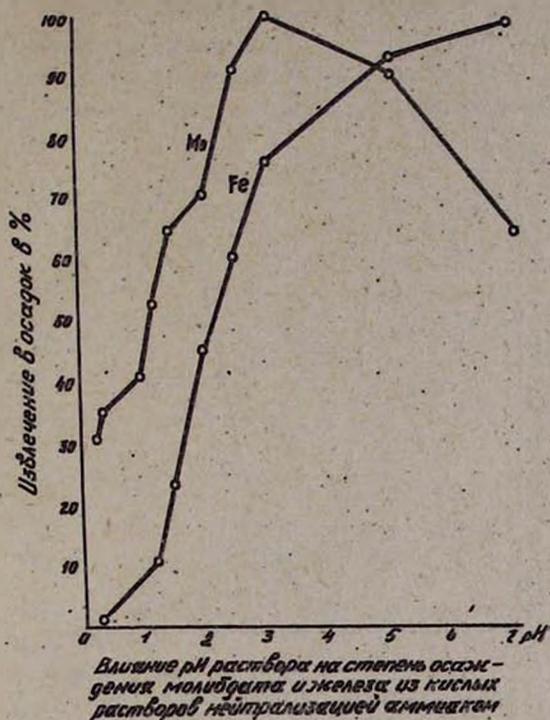


Рис. 1.

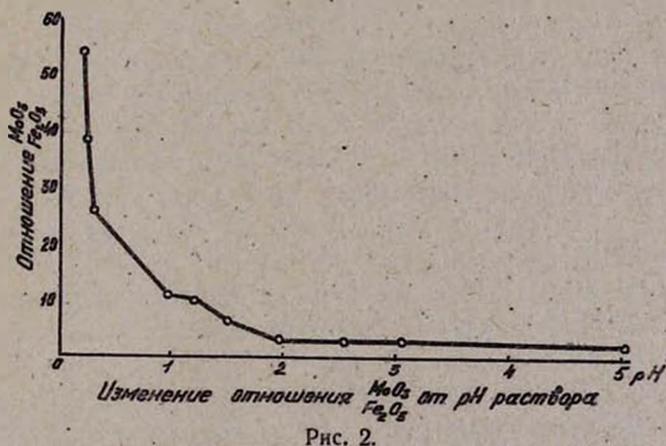


Рис. 2.

либдата кальция в виде белого кристаллического осадка наблюдается при $pH=4,9$. С дальнейшим повышением pH количество осадка увеличивается. Однако повышение pH даже до 10,2 не обеспечивает полноты осаждения молибдена в виде молибдата кальция. Извлечение молибдена при этом составляет 94,67%, а кальция 88,8%. Эти данные графически изображены на рисунке 3. Однако выпадение молибдата

кальция зависит также от времени. Так, например, при стоянии прозрачного раствора, полученного при $\text{pH} = 4,9$, происходит помутнение раствора и выпадает осадок молибдата кальция. После часового отстоя pH раствора снижается до 4,5, по-видимому, за счет отщепления свободного аммиака из полимолибдатов аммония; в результате этого происходит выпадение осадка. В этом осадке было найдено 31,77%

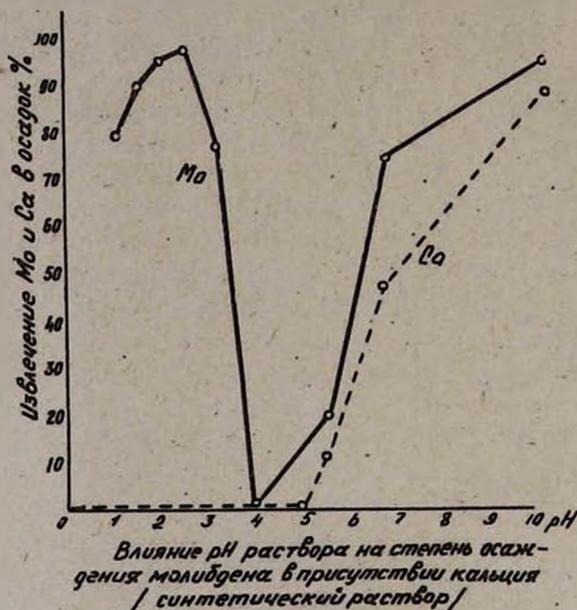


Рис. 3.

молибдена и 3,71% кальция, т. е. отношение $\text{Mo}/\text{Ca} = 8,56$. Извлечение молибдена при этом составляет 37,58%, а кальция—10,21%. После отделения вышеуказанного осадка значение pH в маточном растворе после 20-часового отстоя достигло величины 4,3, что сопровождалось выделением новой порции осадка. В этом осадке содержалось 30,47% молибдена по отношению к исходному количеству молибдена, а соотношение Mo/Ca составляло 6,79. После 23-часового отстоя маточного раствора от второго осадка изменения pH не происходило. Тем не менее, осадок молибдата кальция выпал вновь. Количество молибдена в этом осадке составляло 30,27% от исходного, а соотношение $\text{Mo}/\text{Ca} = 6,45$. Таким образом, за 44 часа произошло почти полное осаждение молибдена (98,32%), с которым связалось 33,21% кальция.

Полученные нами осадки по составу не соответствуют стехиометрическому соотношению $\text{Mo}/\text{Ca} = 2,4$ в молибдате кальция, что происходит, по-видимому, вследствие выделения смесей полимолибдатов аммония с молибдатом кальция.

Зависимость осаждения молибдена и кальция от времени представлена на рисунке 4.

Выделение молибдена нейтрализацией кислых растворов в присутствии железа и кальция. Кислые растворы, содержащие

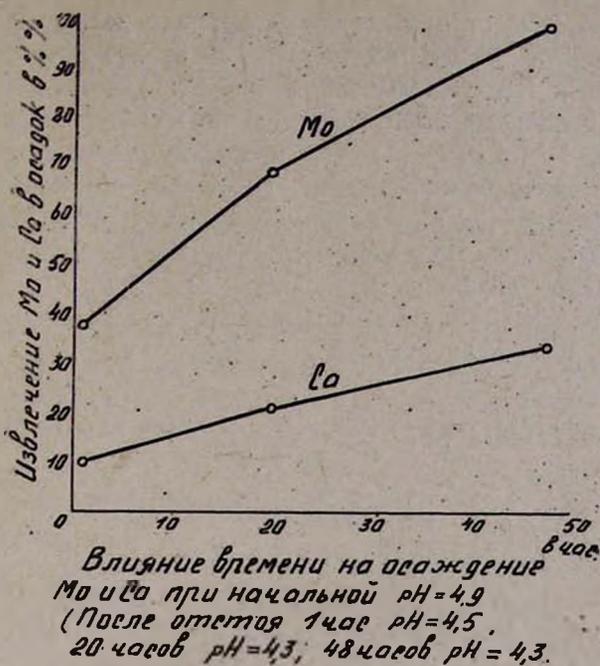


Рис. 4.

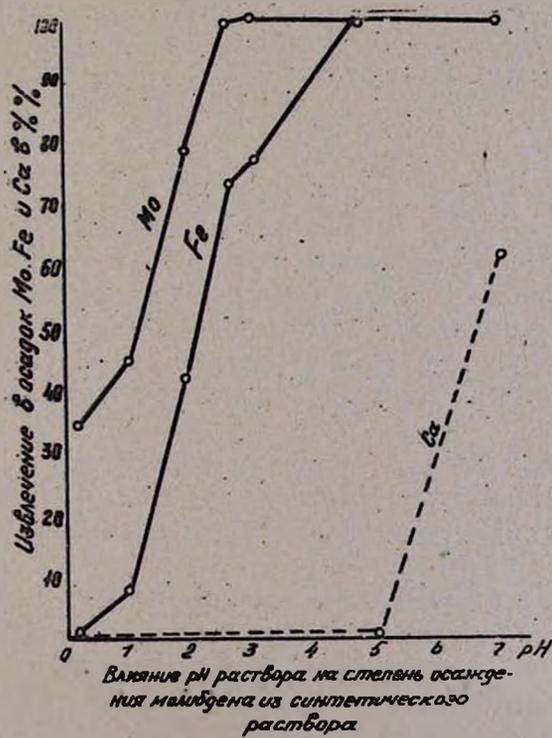


Рис. 5.

65,2 г/л молибдена, 27,2 г/л кальция и 30,4 г/л железа, подвергались нейтрализации. Осадки, образовавшиеся при определенных значениях рН, отделялись от маточного раствора и анализировались на содержание Мо, Са и Fe. С повышением рН до 3,01 степень извлечения молибдена в осадок достигает 98%; железо при этом переходит в осадок на 83,4%. Начиная с рН=4,9 в осадке замечаются следы кальция. При дальнейшем повышении рН содержание кальция в осадке возрастает. Образовавшийся ферримolibдат при рН=5 и выше начинает растворяться, а освобожденный молибден связывается с кальцием в виде молибдата кальция (табл. 2, рис. 5).

Аналогичные результаты получаются и с растворами, полученными после разложения отвалов.

Таблица 2

Влияние рН раствора на осаждение молибдена, железа и кальция при совместном их присутствии

К-во кислого раствора в мл	К-во NH_4OH , добавл. к пробе, в мл	рН	Вес осадка в г	Содержание молибдена в			Содержание железа в			Содержание кальция в		
				%	г	% к ис-ходному	%	г	% к ис-ходному	%	г	% к ис-ходному
100	30,0	0,24	3,86	55,21	2,13	32,77	1,17	0,044	1,44	нет	—	—
100	37,0	0,4	4,45	51,4	2,28	35,05	2,11	0,116	3,81	нет	—	—
100	58,0	1,2	6,89	39,76	2,74	42,15	4,32	0,297	9,77	нет	—	—
100	78,0	2,27	18,3	26,34	4,82	74,15	7,92	1,459	48,0	нет	—	—
100	88,0	3,06	28,14	22,63	6,37	98,0	9,01	2,53	83,4	нет	—	—
100	92,0	4,8	28,4	22,61	6,42	98,77	10,7	3,038	99,9	сл.	—	—
100	100,0	7,5	29,84	21,7	6,46	99,3	10,18	3,037	99,9	5,46	1,68	62,32

В ы в о д ы

1. Изучены условия осаждения молибдена из сильно кислых растворов в присутствии железа и кальция методом нейтрализации. При этом показано, что практически полное выделение молибдена в осадок достигается при рН=2,5—3 в течение 20 минут. Состав осадка, выделившегося при этих значениях рН, соответствует кислому молибдату железа.

Молибдат кальция начинает выделяться при рН=4,9. Состав осадков, полученных при значениях рН выше 4,9, соответствует, по всей вероятности, смеси полимолибдатов аммония с молибдатом кальция.

2. Проведенные опыты показали, что молибдат железа выделяется в более кислой среде, чем молибдат кальция. Это дало возможность технологического отделения молибдена от кальция.

Научно-исследовательский
горно-металлургический институт
Совнархоза АрмССР

Поступило 8 V 1963

Գ. Մ. Հայրապետյան

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՆՋԱՏՈՒՄԸ
ԿԱԼՑԻՈՒՄ ԵՎ ԵՐԿԱԹ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՈՒԺԵՂ ԹԹՎԱՅԻՆ
ԼՈՒԾՈՒՅՔՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ամոնիումի մոլիբդատի արտադրության ժամանակ ստացվում են երկու սլորողուկ՝ ամոնիումի մոլիբդենային լուծույթ և չլուծված մնացուկներ, որոնք սլորունակում են մեծ քանակությամբ մոլիբդեն:

Մոլիբդենը թափուկներում գտնվում է կալցիումի և երկաթի միացությունների ձևով: Նրան թափուկներից կորզելու համար թափուկները մշակում են աղաթթվով, որի ընթացքում կալցիումի և երկաթի մոլիբդենային միացությունները քայքայվում և անցնում են թթվային լուծույթի մեջ:

Այս հոդվածը նվիրված է ուժեղ թթվային միջավայրից մոլիբդենի անջատմանը նստվածքների ձևով, որը պիտանի լինի հետագայում նրանից ամոնիումի մոլիբդատ ստանալու:

Ուժեղ թթվային լուծույթը ենթարկում ենք շեղոքացման ամոնիակի լուծույթով մինչև $\text{pH}=2,5-3$, որի ժամանակ մոլիբդենը միանում է եռարժեք երկաթի հետ և առաջացնում ֆերրիմոլիբդեն, կալցիումը մնում է լուծույթում, ֆերրիմոլիբդենը անջատում ենք ֆիտրացման միջոցով: Ֆերրիմոլիբդենը շատ լավ լուծվում է ամոնիակում: Կալցիումը մոլիբդենի հետ միացություն է տալիս $\text{pH}=4,9$ -ից բարձր արժեքի դեպքում: Կատարած փորձերը ցույց են տալիս, որ կալցիումի մոլիբդատը առաջանում է ավելի բարձր pH -ի դեպքում, քան երկաթի մոլիբդատը: Այդ հնարավորություն է տալիս անջատելու մոլիբդենը կալցիումից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Ф. Файнберг, Анализ руд цветных металлов. Металлургиздат, Москва, 1953; И. С. Никитина, Р. П. Веллер, Сборник научных трудов Гинцветмета 13, 159 (1957).
2. Г. М. Айрапетян, Промышленность Армении 3, 37 (1958).