

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен және металлургия институты

Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдар

технологиясы кафедрасы

Мұхаметқазы Диас

**Дипломдық жұмыс**

«Жоғары тазалықтағы молибденнің үш тотығын алу» тақырыбына

5B070900 – Металлургия

Алматы 2019

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ  
Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті  
Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты  
Металлургиялық процестер, жылутехникасы және арнайы материалдар  
технологиясы кафедрасы

**ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ:**  
МПЖ және АМТ кафедра  
меңгерушісі, PhD докторы, т.ғ.к.,  
қауымдас-ған профессор  
*Т.А. Чепуштанова* Чепуштанова Т.А.  
« 14 » 05 2019 ж.

### ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Жоғары тазалықтағы молибденнің үш тотығын алу»

5B070900 – Металлургия

Орындаған

Мұхаметқазы Диас Қанатұлы



ҚазҰТУ-да ғылыми жетекші  
техн. ғыл. кандидаты,  
сениор - лектор  
*С.С. Қоңыратбекова* Қоңыратбекова С.С.  
« 14 » мамыр 2019 ж.

Алматы 2019

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы металлургия институты

Металлургиялық процестер, жылжымайтын және арнайы материалдар  
технологиясы кафедрасы

5B070900 – Металлургия

**БЕКІТЕМІН**

МТЖ және АМТ кафедра  
менгерушісі, PhD докторы, т.ғ.к.,  
қауымдасқан профессор

Чепуштанова Т.А.

2018 ж.



### Дипломдық жұмыс орындауға ТАПСЫРМА

Білім алушы: Мұхаметқазы Диас Қанатұлы

Тақырыбы: «Жоғары тазалықтағы молибденнің үш тотығын алу технологиясы»

Университет Ректорының «08» қазан 2018 ж. № 1113 - б бұйрығымен бекітілген  
Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі « 30 » сәуір 2019 ж.

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері: Молибден туралы қысқаша мәлімет, молибденнің үш тотығының қасиеттері, күйіндіден молибденді содалық іріктеп еріту, натрий молибдаты ерітіндісіндегі мембраналық электролиз процесі, физика-химиялық талдаулар.

Дипломдық жұмыста қарастырылатын мәселелер тізімі:

- а) кіріспе, жұмыстың өзектілігі және тәжірибелік маңыздығы көрсетілгін;
- б) эксперименттік бөлімде жоғары тазалықтағы молибденнің үш тотығын алу технологиясы бойынша тәжірибелердің нәтижелерін көрсету;
- в) өмір тіршілік қауіпсіздігі және еңбек қорғау сұрақтары
- г) экономикалық тиімділікті есептеу

Сызба материалдар тізімі (міндетті сызбалар дәл көрсетілуі тиіс)

Сызба материалдарының 12 слайдта көрсетілген

Ұсынылатын негізгі әдебиет 13 атаудан тұрады

Дипломдық жұмысты (жобаны) дайындау

**КЕСТЕСІ**

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекші мен кеңесшілерге көрсету мерзімдері	Ескерту
Кіріспе	20.03.2019	
Аналитикалық бөлім	27.03.2019	
Тәжірибелік бөлім	10.04.2019	
Қорытынды	24.04.2019	

Дипломдық жұмыс (жоба) бөлімдерінің кеңесшілері мен  
норма бақылаушының аяқталған жұмысқа (жобаға) қойған  
**қолтаңбалары**

Бөлімдер атауы	Кеңесшілер, аты, әкесінің аты, тегі (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Кіріспе	Қоңыратбекова С.С. техн. ғыл.канд., сениор лектор	2.05.2019	<i>С.С.</i>
Аналитикалық бөлім		2.05.2019	<i>С.С.</i>
Тәжірибелік бөлім		13.05.2019	<i>С.С.</i>
Қорытынды		13.05.2019	<i>С.С.</i>
Қалып бақылау	Көккөзов Д.Қ., техника және технология магистрі	16.05.2019	<i>Д.Қ.</i>

Ғылыми жетекші

*С.С.*

Қоңыратбекова С.С.

Тапсырманы орындауға алған білім алушы

*М.Қ.*

Мұхаметқазы Д.Қ.

Күні «*11*» *02* 2019 ж.

## АНДАТПА

Менің дипломдық жұмысым тапсырмадан, кіріспеден, 4 бөлімнен, қорытындыдан, пайдаланған әдебиеттер тізімінен тұрады.

Жалпы көлемі 30бет, оған 10 сурет, 9 кесте кіреді. 13 әдебиеттер тізімі атаудан тұрады.

Зерттеу нысанасы: молибденит концентратын күйдіргеннен кейін алынған өртенді.

Жұмыстың мақсаты: содалы ерітінділерден мембранды электролиздеу және гидролитикалық тұндыру әдістерін қолдану арқылы молибденнің үш тотығын алу.

Бақылау және талдау әдістері: термогравиметрия, ренгенқұрылысты, ИҚС және сандық талдау әдістері.

Молибденді ерітінділеу дәрежесіне натрий карбонатының концентрациясы, температура, ерітінділеу процесінің ұзақтылығы мен қышқылдандырудың әсері зерттелген. Өртендіден молибденді содалық ерітінділеудің оңтайлы реті тотықтырғыш электр тоғы қатысында анықталған.

Соңында қажетті экономикалық есептеулер орындалды, еңбекті қорғау шаралары қарастырылды.

## АННОТАЦИЯ

Дипломная работа состоит из введения, и из 4 частей, заключений, а также из литературных списков.

Работа изложена на страницах 30 машинописного текста, включает 9 таблиц, 10 рисунков и списка использованных источников из 13 наименований.

Объект исследования: огарок, полученный после обжига молибденитового концентрата.

Цель работы: получения триоксида молибдена из содовых растворов с использованием методов мембранного электролиза и гидролитического осаждения.

Методы контроля и анализа: термогравиметрия, рентгеноструктурный, ИКС и количественный.

Исследовано влияние концентрации карбоната натрия, температуры, продолжительности процесса выщелачивания и окислителя на степень выщелачивания молибдена.

При выполнении работы были рассчитаны нужные экономические мероприятия и предусмотрены методы охраны труда.

Degree work consists , Introduction, from 4 sections and the conclusion, and from literary .

The report is stated on pages typewritten 30 texts, includes 9 tables, 10 figures and the list of the used sources from 13 names.

Object of research: a candle end received after roasting molybdenum of a concentrate.

The purpose of work: receptions three oxide molybdenum from soda solutions with use of methods and гидролитического sedimentation.

Quality monitoring and the analysis: rengen structure, ИКС and quantitative.

Influence of concentration of a carbonate of sodium, , durations of process and an oxidizer on a degree molybdenum is investigated{researched}.

At to execute works was it is executed the necessary economic tasks and methods of a labour safety are stipulated.

## Мазмұны

Кіріспе	9
1 Молибденді өндіруге арналаған шикізат көздері	10
1.1 Молибден	10
1.2 Молибденнің физикалық, механикалық және химиялық қасиеттері	10
2 Тәжірибелік бөлім	14
2.1 Молибдендік күйіндіні қышқылдың қатысуымен оптималдық параметрмен іріктеп ерітуді өңдеу	14
2.1.1 Күйіндіден молибденді содалық іріктеп ерітуді оптималдық жағдайда анықтау	14
2.1.2 Электродтың қатысуымен молибденді содалық іріктеп ерітуді қайта өңдеудің оптималдық режимі	16
2.1.3 Электрлік токпен молибденді тиімді бөліп алу процестің зерттеу ұзақтығына әсері	17
2.2 Молибденнің үштотығын гидролиттік түрінде тұндыру және $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ерітіндісін мембраналық электролиз жағдайында оптималды өңдеу	18
2.2.1 Электрохимиялық әдіс арқылы молибдендік ерітіндінің қышқылдануы	18
2.2.2 Натрий молибдатының ерітіндідегі мембраналы электролиз кезіндегі массалық беріліс	20
2.2.3 Натрий молибдатының ерітіндісіндегі электролиз мембранасы	22
2.3 Молибденнің үштотығын алу	23
2.3.1 Физико- химиялық зерттеу арқылы өнімді тұндырып алу	26
3 Экономикалық бөлім	27
4 Қауіпсіздік және еңбек қорғау	28
Қорытынды	29
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	30



## КІРІСПЕ

Отандық және де ТМД –ның стандартты концентраттар мен жартылай өнімдерді өңдейтін негізгі технологиялық схемасы қышқылданған күйінді және күйіндіні содалық шаймалауға қарамастан қолданылуының үлкен схемасы және барлық жағдайдағы операциялар молибденнің дайын өнімін бөлуы төмен нәтижелерді көрсетті [1].

Содалық ерітінді күйіндіден бөлу молибденнің жоғалуы 4-3 % өсті. Төменгі сапалы шикізатты қайта өңдеу Қазақстанда қиын байытатын кендерді алу молибденнің жоғалуына және экономикалық шығынына әкеліп соқты. Жаңа гидрометаллургиллық өнімдерді өңдеу технологиясын негізделеді: күйдіріндіні содалық шаймалау қышқыдық қатысуымен мембыраналық электрлизді қолдану, молибденнің үштотығын гидролиттік жолмен тундыру және үздіксіз судың тотығуы металға дейін, натрий карбанатының шығыны, судың және электр энергиясының, экосистаманың кері әсерін азайту. Бұының бәрі практикалық негізді шешуге, актуалдық технологиялық тапсырмаларды көрсетеді.

Үлкен көлемді обылыстарда қолдану, жоғары сапаны иемдену, өндірістік таварлық өнімнің дамуы негізгі шешілетін мәселе болып табылады. өндірістік операцияның бар болуы шығынды тоқтатудың мақсатын зерттеуінен басқа.

Қазақстаннан алынған кен-стандарттық емес молибдендік күйдірінді түрінде, молибдендік қосылыс өнімді қайта өңдеуге жатады. Қанағаттанарлық қажетті өнімі категориялық сапасы жоғары таварлық молибденнің үштотықты болып табылады. Ұқсас кіретін масса (молибден) қайта өңделетін шикізат  $20 \text{ г /дм}^3$  біріккен жағдайда іріктеп еріту және қазіргі уақытта  $10 \text{ г/дм}^3$ , молибденнің концентратын содалық шаймалау 2 топта қарастырылады.

### **1 Молибденді өндіруге арналаған шикізат көздері**

## 1.1 Молибден

Молибден дегеннің өзі гректің молибдос, яғни қорғасын деген сөзінен пайда болған, соған байланысты XVIII-ші ғасырға дейін оны қорғасын немесе оның қорғасын сульфиді, сол сияқты графит деп те аталған. Молибден-менделеевтің периодты системасының VI-тобындағы химиялық элемент. Рет нөмері 42. Атомдық массасы 95,94, табиғи молибденнің жеті изотобы  $^{92}\text{Mo}$  (15,86 %),  $^{94}\text{Mo}$  (9,12 %),  $^{95}\text{Mo}$  (15,70 %),  $^{96}\text{Mo}$  (16,50 %),  $^{97}\text{Mo}$  (9,45 %),  $^{98}\text{Mo}$  (23,75 %),  $^{100}\text{Mo}$  (9,45 %) бар. Бұл элементті Шведтің химигі К.В.Шееле 1778 жылы ашқан. Ол молибденнің минералы молибденитті азот қышқылында ерітіп молибден қышқылын, содан соң оның туындысы ретінде әртүрлі тұздарын алған. 1781 жылы Гьельм молибден (VI) оксидін көміртегімен тотықсыздандырып, бірінші рет молибденді металл (ұнтақ) түрінде алған. Тотықсыздандырғыш ретінде сутегіні қолдану арқылы XIX ғасырдың басында Берцелиус өте таза металды өндірген. XX ғасырдың басында зерттеудің арқасында молибденді болатқа қосқанда оның сапасын, төзімділігін және басқа қасиеттерін жақсартатындығын анықталған. Содан былай қарай молибденді болатқа қоспа ретінде және электротехника өндірісінде қолдану өте кең тарай бастады [2,3].

## 1.2 Молибденнің физикалық, механикалық және химиялық қасиеттері

Молибденнің физикалық, механикалық және химиялық қасиеттері вольфрамның қасиеттеріне өте жақын және ұқсас. Сонымен қатар ерекшелігі де бар. Молибденнің қаттылығы және мықтылығы вольфрамнан төмен, соған байланысты жағдайда механикалық қасиеті, оның құрамындағы қоспаларға және термиялық өндіруіне байланысты болады. Молибден ауа мен қалыпты жағдайда әрекеттеспейді, оның оттегімен әрекеттесуі  $400\text{ }^\circ\text{C}$ -тан басталады да температура өскен сайын тотықтандыру процесі ұлғайып молибден (VI) оксиді алынады [3,4]:



Айта кететін ерекше бір жағдай, судың буы  $700\text{ }^\circ\text{C}$ -та молибденді қарқынды тотықтырады да сутегіні бөліп шығарады:



Молибден азотпен, сутегімен және көміртегімен әр түрлі жоғарғы температурада әрекеттесіп молибденнің нитридін, гидридін және карбидін құрады. Галогенидтермен молибден  $200\text{ }^\circ\text{C}$  пен  $260\text{ }^\circ\text{C}$ -тың аралығында

әрекеттесіп молибденнің фториді мен хлоридтерін түзеді. Қалыпты жағдайда молибден тұз, фторсутек және күкірт қышқылдарымен әрекеттеспейді, ал оларды 80-100 °С-қа қыздырғанда өте тез ериді. Молибден азот қышқылы немесе оның тұз қышқылымен қоспасында қалыпты жағдайда аздап ериді, аз қыздырғанда өте тез ериді. Молибденнің ең жақсы еріткіші ол азот қышқылы мен күкірт қышқылының судағы ерітіндісі болып есептеледі. Сілтілік ерітіндіде металл ерімейді ол балқытылған сілтілік ерітіндіде жайлап ериді, егер оған тотықсыздандырғыштар қосылса, онда тез еріп молибденнің тұздары пайда болады.

Молибден В.И. Менделеев кестесінің алтыншы қосымша тобына кіреді. Сондықтан ол негізінен тұрақты алты валентті қосылыстар түрінде кездеседі. Сонымен қатар оның 5,4,3 және 2 валентті түрінде де кездесетіндігі анықталған [3].

Молибден оттегімен қосылып біраз оксидтер құрады. Олардың арасындағы өнеркәсіпте көп қолданылатын маңыздылары  $\text{MoO}_3$  мен  $\text{MoO}_2$ . Молибден оксидін ( $\text{MoO}_3$ ), молибденді оттегімен тотықтырғанда немесе молибденнің ең көп таралған минералы молибденитті ( $\text{MoS}_2$ -ні) ауамен күйдіргенде алуға болады.  $\text{MoO}_3$ -ақ түсті ұнтақ, қыздырғанда ашық сары түске айналады. Тығыздығы  $4,69 \text{ г/см}^3$ , балқу температурасы  $795 \text{ }^\circ\text{C}$  қайнау температурасы  $1155 \text{ }^\circ\text{C}$ , төменгі температурада  $650\text{-}700 \text{ }^\circ\text{C}$  аздап ұшады, ал жоғарғы температурада  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ -та полимерленеді ( $\text{MoO}_3$ )<sub>3</sub>. Молибден (VI) тотығы тұз және күкірт қышқылдарында, сонымен қатар сілтілік ерітінділерде еріп молибдаттар түзеді:



$\text{MoO}_2$ -қара-қоңыр түсті ұнтақ, ол  $\text{MoO}_3$ -ті сутегімен  $450\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$ -та тотықсыздандырғанда пайда болады. Тығыздығы-  $6,34 \text{ г/см}^3$ , суда және сілтілік ерітінділерде ерімейді, тек азот қышқылы  $\text{MoO}_2$ -ні  $\text{MoO}_3$ -ке тотықтырады. Вольфрам сияқты молибденнің де шала тотықтыры бар, олар өнеркәсіпте қолданылмайды.

Молибден қышқылын ( $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ) алу үшін натрий молибдатының ерітіндісін ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) қышқылдармен нейтрализациялау керек.



Осындай тәсілмен алынған  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  суда аз ериді. Аммиактың судағы ерітіндісінде жақсы ериді. Молибден қышқылының туындылары молибдаттар деп аталады. Молибденнің де вольфрам сияқты поли-молибдаттары бар, олардың жалпы формулаларын былай жазуға болады:  $x \cdot \text{Me}_2\text{O} \cdot y \cdot \text{MoO}_3 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

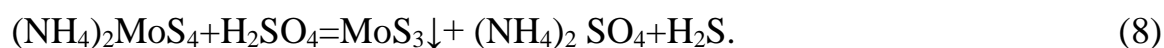
Сілтілік металдардың, қорғасынның, темірдің, мыстың, мырыштың молибдаттары суда аз ериді [10,11].

Молибденнің күкіртпен қосылысында мынадай сульфидтері бар:  $\text{MoS}_3$ ;  $\text{Mo}_2\text{S}_5$ ;  $\text{MoS}_2$  және  $\text{Mo}_2\text{S}_3$

Бұлардың тәжірибедегі көп қажеттілері  $\text{MoS}_2$  мен  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ . Молибденнің дисульфиді ( $\text{MoS}_2$ ) табиғатта өте көп кездеседі. Сондықтан молибденнің негізгі шикізаты болып есептеледі. Жасанды  $\text{MoS}_2$ —ні молибден мен күкіртті оттегісі жоқ ампулада қыздыру арқылы алады.  $\text{MoS}_3$ —ті молибдаттың ерітіндісіне күкіртті сутегін жіберу арқылы тұнбаға отырғызуға болады. Аммонийдің немесе натрийдің сульфидтерінің ерітінділерінде  $\text{MoS}_3$  жақсы еріп молибденнің сульфотұздарын түзеді:



Сульфомолибдаттар қышқылданған суда жақсы еріп  $\text{MoS}_3$  тұнбаға шөгеді:



Бұл тәсіл молибденді химилық талдауда анықтау үшін және вольфрамнан бөліп алу үшін қолданылады.

Металды немесе концентраттарды хлорлағанда молибденнің хлоридтері пайда болады. Молибденнің төменгі хлоридтерін, оның жоғарғы хлоридтерінен ( $\text{MoCl}_5$ -тен) сутегімен немесе термиялық бөлу арқылы алады.  $\text{MoCl}_5$  сумен немесе ылғалмен қосылып, молибденнің оксихлоридтерін түзеді  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{MoOCl}_4$ . Сонымен қатар  $\text{MoO}_3$ -ті  $500^\circ\text{C}$  хлорлағанда жеңіл ұшатын оксихлорид  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  бөлініп шығады.

Қазіргі кездегі өнеркәсіптегі өндірілген молибденнің 60-70 %-ті болатқа және шойынға қоспа ретінде қолданылады. Мысалы, құрал-саймандар және жылдам кесетін болаттар, ферромолибдендер алуға молибденнің қоспасының маңызы өте зор. Молибденді болатқа ферромолибден, молибден немесе кальций молибдаты қосылыстары түрінде қосады. Молибденмен қоспаланған болаттың сапасы, серпімділігі, қышқылға мықтылығы және жылуға төзімділігі, сонымен бірге отқа және коррозияға төзімділік қасиеттері артады [5].

Молибден табиғатта аз таралған элемент, оның жер қыртысындағы орташа мөлшері  $3 \cdot 10^{-4}$  %-ке тең. Молибденнің 20-ға жуық минералы бар. Олардың ішіндегі ең көп кездесетіндері мыналар: молибденит ( $\text{MoS}_2$ ), повеллит ( $\text{CaMoO}_4$ ), молибдит ( $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ ) және вульфенит ( $\text{PbMoO}_4$ ). Кейінгі үш минералдар молибдениттің табиғатта тотығуынан пайда болатындығы анықталған. Молибденит көбінесе полиметалдық сульфидтермен бірге жиі кездеседі, мысалы  $\text{CuFeS}_2$ ;  $\text{FeS}_2$ ;  $\text{CuS}$ ;  $\text{Cu}_2\text{S}$  тағы басқаларымен.

Молибденит –  $\text{MoS}_2$  – өте кең таралған өнеркәсіптік минерал. Ол өте жұмсақ қорғасын түсті болып келеді. Сыртқы түсі графитке ұқсайды. Тығыздығы  $4,7-4,8 \text{ г/см}^3$ , қаттылығы 1-1,5. Ауада қыздырғанда  $500^\circ\text{C}$ -та тотыққа айналады ( $\text{MoO}_3$ ). Азот қышқылында және оның тұз қышқылымен

қоспасында жақсы ериді. Молибдениттің құрамында табиғатта өте сирек кездесетін металл ренийді көп кездестіруге болады [11,12,13].

Повеллит –  $\text{CaMoO}_4$  – минералы молибденит тотыққанда пайда болады, оның түсі ақ немесе көгілдір болып келеді, тығыздығы  $4,35-4,55 \text{ г/см}^3$ , қаттылығы 3,5-ке тең. Повеллит тұз қышқылында жақсы ериді, сондықтан одан  $\text{MoS}_2$ -ні бөліп алуға болады.

Молибдит –  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$  – минералы  $\text{MoS}_2$  тотыққанда пайда болады. Оның түсі лимон сияқты сары болады, тығыздығы  $4,5 \text{ г/см}^3$ -ке тең.

Вульфенит –  $\text{PbMoO}_4$  – минералы қорғасының тотыққан жерлерінде кездеседі. Оның түсі сары немесе ашық қызыл болады, тығыздығы  $6,7-7 \text{ г/см}^3$ , қаттылығы 2,3-3-ке тең, табиғатта өте сирек кездеседі.

Қазақстан Республикасы бойынша молибденнің балансты қорлары келесідей тараған, %: Қарағанды облысы – 64; Шығыс-Қазақстан облысы – 25; Қостанай облысы – 3,8; Алматы облысы – 3; Павлодар облысы – 2,5; Жамбыл облысы – 1; Ақмола облысы – 0,7.

Қазақстан Республикасында «Балқашмыс» өндірістік бірлестігінің Шығыс-Қонрат, Қонрат және Саяқ кен орындары, Ақшатау комбинатының Өңтүстік-Шығыс кен орыны, Степногорсктағы тау-кен-химиялық комбинатының №1 кен басқармасы молибденді жер астынан 1993 жылдан бастап шығарды. 2006 жылдан бастап Степногорсктағы тау-кен-химиялық комбинатта Шор кен орнынан молибденді ала бастады.

Сонымен, Қазақстандағы молибденнің шикізат базасы бай болғанымен, оның шығарылуы әлемдік шығарудан төмен болып тұр. Мұның себептері: кен орындарының ыңғайлы емес орналасуы, тау-кен және геологиялық жұмыстарының толық емес жүргізілуі, сонымен қатар молибден минералдарының жұқа дақтар түрінде орналасуы, бұл флотация процесін жүргізуді қиындатады.

## 2 Тәжірибелік бөлім

### 2.1 Молибдендік күйіндіні қышқылдың қатысуымен оптималдық параметрмен іріктеп ерітуді өңдеу

60 % массалық құрамдық күйіндіні қайта өңдеу (1,1-1,2 мольде  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  мольде  $\text{MoO}_3$ ) жоғары шығынды содалар молибдат-ионмен  $\text{MoO}_4^{2-}$  молибдендік ерітіндімен байланысты екенін күйіндіні содалық шаймалау кезінде айтылады. Молибденнің үштотығын гидролиттік жолмен тундырудың алдында қышқылданған ерітіндімен нейтралдау жоғары сападағы минералдық шығынды өз кезеңінде тундырады. Молибденнің үштотығын гидролиттік тундыру жоғары тұздық ерітіндімен қышқылдануы жартылай молибдаттың ағуының түсуіне алып келеді. Егер үштотық ерітіндіге полимолибдаттық – ион қышқылдың қатысуы түрінде ауысатын болса [6].

#### 2.1.1 Күйіндіден молибденді содалық іріктеп ерітуді оптималдық жағдайда анықтау

Химиялық және фазалық катализаторлық құрамы бірінші молибдендік күйдіріндінің технологиялық қайта өңделуі әдебиеттерде көрсетіледі.

Молибденнің 90-95 %-тік болуы үшін үлкен содалық шығынды көрсетеді, молибденді шикізатты қайта өңдеуде молибден құрамды 15-35 % содалық іріктен ерітуде қышқылдық түінде ГМЗ ЦБК бөлігінде технологиясы бар. Бұл технологияда іріктеу кезінде 1 кесте көрсетілгендей молибден құрамды күйдіріндіні жұмыста қолданылады [8].

1 Кесте -Молибдендік күйдіріндінің химиялық құрамы,%

Өнім	Mo <sub>жалпы</sub>	Mo <sub>готовык</sub>	Cu	S	Fe
Күйдірінді	24,5	24,3	3,7	10-20	6,0

Натрийлі карбанаттың ерітіндік өнімін шаймалауды зерттеу гидрометаллургияда күйдіріндіні қайта өңдеуді оптималдық жағдайда зерттеуді бірден өткізеді. Зерттеу барысында кішідисперстік шикізатты қолданды. Мөлшері 150÷200 күйдіріндіні іріктеп ерітуді зерттеу термостаттық реакторда, суытқыш тоңазытқышта, сынапты термометрлерде, магниттік араластырғышта жүргізеді. Зерттеу жүргізгенде қолданған параметрлер: температура және іріктеп ерітудің жалғасуы, концентрациялық сода және С:Қ қатынасы. Іріктеп ерітуден кейін пульпаны фильтрден өткізеді, ерітіндінің көлемін өлшеп және металдың құрамын анықтай отырып пробаларды алады. Тұнбаны дистрленген сумен жуып, кептіреді. Құрамындағы молибденді өлшеп және анализ жасайды.

Қатты өнім мен химиялық анализдік ертіндісіндегі металды іріктеп ерітудің деңгейін анықтайды.

Зерттеу кезінде күйіндіні содалық іріктеп ерітуді қолдану толық факторлық эксперимент түрі  $2^4$ , төрт әсер ететін өтпелі факторға 2 деңгей алынады, олар:

$X_1$ - іріктеп еріту процесінің температурасы,  $С^0$  ;

$X_2$  –іріктеп еріту процесінің ұзақтығы, сағ ;

$X_3$  –кіретін содалық концентрация, г/дм<sup>3</sup>;

$X_4$  –сұйық фазаның қатты фазаға қатынасы (Ж:Т).

Молибденді ерітіндіден бөліп алу үшін параметрлік оптимизацияның әсеріне осы факторлар таңдалып алынады. Молибденді күйдіріндіден бөліп алуда натрий карбонатының концентрациясына әсері 2 кестеде берілген [8].

2 Кесте - Молибденді бөліп алуда натрий карбанатының концентрациясына әсер

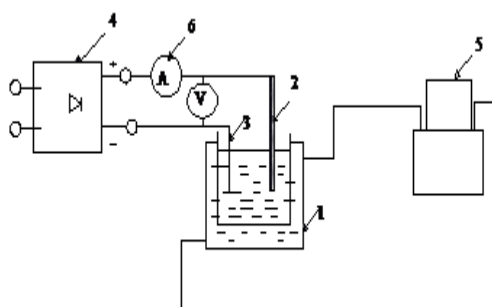
Концентрация $Na_2CO_3$ , г/дм <sup>3</sup>	Концентрация Мо, г/дм <sup>3</sup>	Бөліп алу сатысы, %
50	36,50	86,0
80	37,82	89,0
100	39,07	92,0
150	39,52	93,0

Іріктеп ерітуді 2 сағатта жүргізеді, яғни максималдық молибденді бөліп алу үшін 2 сағатты қажет етеді, көрсеткендей іріктеп еріту процесінің деңгейі металды бөліп алу үшін процестің ұзақтылығының әсерін білу мақсатында болады.

Бірінші ретте диафрамалық апаратпен процесті растауға болады. Әрдайым сұйықтықтағы электрод өзінің құрамында белгілі сузбензияға жақындайды, әсіресе электроөткізгіштік материалында қолданғанда. Электродта түзілетін екінші ретті өнімді реакция және қатты пульпамен химиялық байланыстығымен процесс диафраграманы қолдану жағдайында материалдардың зиянсіз электролит өткізгіштігімен анықталады. Екінші ретті электродтық өнім және электрлік кеңістіктің араласуының немесе басқада сатысымен көрінеді.

Су және сілтінің, қосымша өнімдерді алудың мақсатымен қарастырылады, толық жасырылған материал осыған орай атқарылатын электролиттегі тұзды сілтілі металдардың сапасына байланысты қолданылады.

Лабораториялық зерттеу кезінде электр токтың жақындығын, күйдірінді молибденді іріктеп еріту кезінде электролиздің пульпасын қарастыратын жабдық 1 сурет келтірілген.



1-электролизер; 2- анод; 3- катод; 4- выпрямитель; 5- термостат; 6- амперметр

### 1 Сурет - Күйіндінің электрохимиялық қышқылды жабдығы

2 сағат ішінде электролиттің температурасы  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $20\text{ mA/cm}^2$ . Токтың катодтық ауданы кезінде аналиттің периодтық режим және катализті бөлу электролизсіз жүргізеді. Электрлік токты қосып, Қ:С=1:4 қатынасында күйдіріндіні үстінен араластырады. Берілген температураға дейін алдын ала қыздырылған  $80\text{ г/л Na}_2\text{CO}_3$  натрий карбонатының концентрациялы ертіндісінің жұмысы осындай. Пульпаның көлемі әрдайым тәжірибеде ұсталынып алыныды. Сумен екі рет жуып, ең соңында эксперимент кезінде пульпаны фильтрлейді. Компонеттің құрамындағы өнімді анализдеп, құрамында  $20,03\text{ г/л}$  молибдені бар ертіндіні алады. Шаймалаудың сатысы  $95,0\%$  -ті құрайды.

Шикізаттың пульпаға дейін қышқылдану деңгейі 2 сағатта  $96,4\%$  болады. Тәжірибеде уақыттың ұзақтық мөлшері электрлік токтың қатысуымен өседі. Молибденді нәтижелі содамен іріктеп еріту процесінің ары қарай жүргізілуіне әсер етуінің көрсеткіші, процесті тиімді жүргізу уақыты  $1,5\text{-}2$  сағат, арықарай тәжірибені жүргізудің уақыттылығы көрсететілетін көрсеткіштердің төмендеуіне алып келеді.

#### 2.1.2 Электродтың қатысуымен молибденді содалық іріктеп ерітуді қайта өңдеудің оптималдық режимі

Жүргізген процесте оптималдық жағдайды анықтау және электрлік ток тотықтырғыш реагенттің тиімдісін таңдауға мүмкіндік береді. Содалық ертінділерде молибденнің күйдіріндісін іріктеп ерітудің жалғасуы және температураларды, табиғи тотықтырғыштың әсерін зерттеу барысында анализде анықтайды. Күйдіріндісін содалық іріктеп еріту процесінде негізгі компоненттің жүргізілуіне токтың жалпы әсерін алу практикада  $1,64\text{ A.сағ.}$  электролиттің саны  $Z$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  содалық концентрациясы  $80\text{ г/л}$ ,  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  температурасында Қ:С=  $1:4$  қатынасында (3 кестеде) күйдіріндіні қолдану арқылы зерттеуді жүргізеді. 2.4- кестеде нәтижелері көрсетілген.  $70\text{ mA/cm}^2$  ток тығыздығының өсуі ары қарай сақталады және анықталған жағдайда тепе-теңдік туралы соданы  $87,3\%$  натрий сульфатын күкіртті тотықтырғышпен



қосылу сатысына дейін 20 мА/см<sup>2</sup> болады. Бұл беске дейін ток тығыздығының өсуімен байланысты. Ток тығыздығы көп болған сайын молибденді күйдіріндіден бөліп алу жоғарлайды. Ерітіндінің өтуі және молибден ионның босауы күйінді матрицаның бөлігін бұзуін жүргізу арқылы болады, натрий ерітіндісіндегі молибденнің концентрациясын ұлғайтуға мүмкіндік береді. Сондықтан гидрототықты иондардың концентрациясы катодтық аймақта жоғары. Белгілі болғандай ток тығыздығын электрод бетіндегі оттектің санын анықтайды. 2.4-кесте бойынша 98,5 % молибденді бөліп алу сатысын 70 мА/см<sup>2</sup> дейін жоғарлатады. Пульпалық күйіндінің содалық тотықтырылуы ток тығыздығының жоғарылауымен көрсетіледі. Электрлік токтың пульпалық содасын қайта өңдеу және электрлік токтың қосылыссыз күйіндіні содалық іріктеп ерітуді баланыстық әдіспен жүргізеді.

### 2.1.3 Электрлік токпен молибденді тиімді бөліп алу процестің зерттеу ұзақтығына әсері

Ток тығыздығы 10 мА/см<sup>2</sup>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>—дің концентрациясы 80 г/л, пульпаның температурасы 90 °С, Қ:С=1:4, күйіндіде электрлік токты қолдану жағдайында молибденді бөліп алудың сатысында іріктеп ерітудің ұзақтығына әсерін зерттеудің нәтижелері 3 кестесінде көрсетілген.

3 Кесте - Молибденді іріктеп еріту деңгейінің содалық пульпа күйіндіріндісін тотықтырғыш электрлік процесті жүргізілуіне әсері

Уақыт, мин	Ерітіндінің құрамы, г/л		Ерітіндінің өту деңгейі, %		Мо-нің кектегі құрамы, %
	Мо	S <sub>SO4</sub> <sup>2-</sup>	Мо	S <sub>SO4</sub> <sup>2-</sup>	
0,5	17,80	0,63	88,6	66,7	1,15
1,0	21,50	0,60	92,2	74,1	0,90
2,0	26,03	0,71	98,1	82,4	0,95

98,1 % максималдық көлемінде молибденді бөліп алу деңгей электрлік токтың көмегімен пульпаны содалық өңдеу 2 сағатта жүргізіледі 3 суретте келтірілген.

Іріктеп ерітудің ұзақтығы 2 сағат, соданың құрамы-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 80 г/л, температурасы 80 °С, Қ:С=1:4, 50 мА/см<sup>2</sup> ток тығыздығы аппараттың шектеулі байланысына қарай тағайындалады.

Зерттеуді жүргізгенде молибденді содалық ерітіндісінен бөліп алуда күйіндіріндіні іріктеп ерітуді қайта өңдеу әдісі, электрлік өңдеуде пульпаны бөліп алу деңгейі 80 % тен 98,5 % құрайтынын көрсетеді.

4 Кесте - Содалық пульпа күйдіріндісін тотықтыруда электрлік процестің ток тығыздығына әсері

Ток тығыздығы, мА/см <sup>2</sup>	Уақыт, минут	Мо-нің ерітіндідегі құрамы, г/л	Ерітіндінің өту деңгейі, %	
			Мо	S <sub>SO4</sub> <sup>2-</sup>
5	2	26,40	82,09	82,8
10	2	26,16	88,8	88,4
20	2	26,03	95,8	92,3
30	2	26,98	97,6	94,1
50	2	27,14	98,0	98,0
70	2	27,20	98,5	98,5

## 2.2 Молибденнің үштотығын гидролиттік түрінде тұндыру және Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> ерітіндісін мембраналық электролиз жағдайында оптималды өңдеу

Молибденді полиметрлік аниондық формадан ауыстырылуы ионалмасу мембранасын қолдану арқылы электрохимиялық әдіспен атқарылады. Электрлік токтың тұрақты берілуі кезінде мембраналық ионоселектив арқылы (гидроксониялық) су ионының саны, эквиваленттік ерітіндінің нәтижесі және натрий ионының ерітіндідегі бөлегінің нәтижесі осы әдіске негізделеді. Ерітіндідегі молибденнің натрийлі тұздың конверциясы және (сілті, аммиак, сода) регенерациялық іріктеп ерітудегі шығындалатын реагенттің және гидрometаллургиялық пнрспективасының қолданылуы электромембранаық процестің нәтижесімен байланысты. Жаңа әдісті өңдеу арқылы әртүрлі қосылыстағы металдарды ерітіндіден алуда жіберілген массалықты ауыстыру, электрохимиялық процесі, экстракция, сорбция, тұндыру процестері осы металмен байланысады және формалық тереңдетілу қиын болады. Барлығында үлкен айырмашылығы молибден тұзының конверциясын табу және аммиактік ерітіндіде құрамды соданы қалыпқа келтіру болып табылады.

### 2.2.1 Электрохимиялық әдіс арқылы молибдендік ерітіндінің қышқылдануы

Төмен шығынды технологиялық схема арқылы таза молибденнің қосылысын алады және төмен операциялық құрылымына жағдай жасау үшін реагентті беріктеп ерітудің бөлігінде регенерациялық тұзды молибденнің конверциясында электромембрана әдісі қолданады [5,6].

Электромембраналық технологияны қолданудың тиімділігінің негізі болып, технологиялық схема толық немесе жартылай реагенттік іріктеп ерітудің регенерациясы себепсіз емес болуы. Мембраналық жүйенің түрлері. Ерітіндідегі натрий молибдатының қышқылдығын жетілдіру, тапсырманы шешуге жағдай жасауыда мембранаық жүйенің бірнеше түрлері бар.

Тұзды үлкейту фонына алып бармайды, молибдат-ионының ерітіндісі катионның қатынасының көбейтілуінде жүргізіледі, одан айырмашылығы көлемді жартылай ядроны түзілуімен (көп конденсациялы, рН көлемінің төмендеуі). Электрохимиялық ерітіндідегі натрий молибдатын тиімді өңдеу реагенттің аналогиялық қышқылдануына негізделген. Мембраналық жүйенің түрлері. Ерітіндідегі натрий молибдатының қышқылдығын жетілдіруде, тапсырманы шешуге жағдай жасауына мембраналық жүйенің бірнеше түрі бар.  $H^+$  су ионының регенерациялық реакциясы және судың ыдырау процесі анодта жүретін реакция:



Молибдатпен байланысып араласқанда гидроттық түрде су ионын түзеді.

$OH^-$  регенерациясының гидроксидпен бірге молекулалық суы катодта ыдырау реакциясы:



Натрий бірлігінің түзілуімен бірге гидроксил ионының генерациялық байланысуы катодтық камерадан анодтық мембранаға катионанитдің электрлік аймағы арқылы натрий ионына алмасады. Белгілі сандық натрийдің қатысуымен бір уақытта мәселе шешіледі және керекті кешенді салмақтың айналуымен натрий молибдатының ерітіндісінде түзіледі.

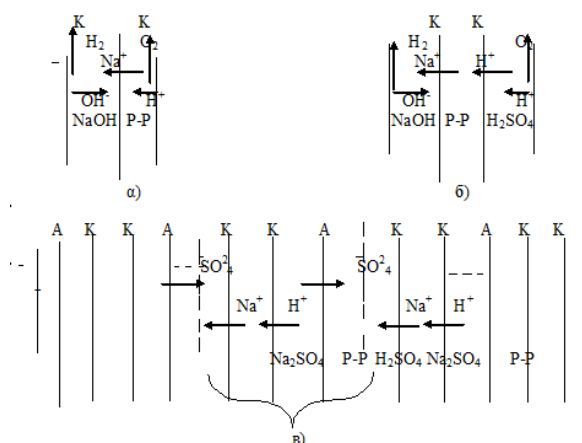
Анод ретінде қорғасын пластинасы, анодтың камерасы күкірт қышқылының ерітіндісімен толтырылады. МК-40 бөлінген катиониттік мембрана камераның біріккен құрылымдық нәтижесі анодтық, жұмыстық және катодтықты көрсетеді. Никельдік пластика-катодтың сапасы, ерітіндінің содалық ыдырауы катодтық камераға тотықтырылады.

Анодты сапалы түрде қолданылуы күкірт қышқылының ерітіндісінің төзімділігіне жағдай жасайды, қорғасынның материалына сапалысы қолданылады және анодтың жұмыс істеуіне үшінші камералар барынша жағдай жасауына мүмкіндік береді. Үш камералық құрылымды жәшікті (модулі) мембраналық электролизбен салыстырғанда екі камерасының артық жері болады. Ыдырау процесіне кіретін шығынының орындалуында тек периодты керек етеді, аналиттік құрамына кіретін күкірт қышқылының шығыны электролиз кезінде жүзеге аспайды [8].

Әлсіз диссациялық байланыс қайта түзетін, аналитті молибден құрамды ерітіндіден өңдеуде, мембраналық катион арқылы электрлік аймақ су ионының ыдырауына ауысады. Қорытындысын тиімді төмендетуде, сулы ерітіндідегі ионның пайда болуы транзиттік түрде оған ауысады, процестің шегі мезгілмен

анықталады. Әлсіз диссоцияланатын баланыс ерітіндіні өңдеумен байланысатын  $H^+$  су ионына түседі, осы жағдайда натрийдің мазмұнына электрохимиялық процестің тиімділігімен жағдай жасалады. Натрийдің мазмұнды тиімділігін бірден төмендетуде, жоғары қышқылдық ерітіндінің қатысуымен өтетін ток катионының суын алуға болады.

Сілтілі ерітінді түрінде (аммоний) натрийдің мазмұнды регенерациялыққа сәйкес келуі және конверциялық тереңірек тиімді жағдай жасауы қышқылды молибден ерітіндісінің рН-нің өзгеруіне мүмкіндік береді .



а) электрализ мембранасы; б) жетілдірілген электролиз мембранасы;  
в) электродиализдік мембрана

2 Сурет - Мембраналық жүйенің түрлері [7]

### 2.2.2 Натрий молибдатының ерітіндідегі мембраналы электролиз кезіндегі массалық беріліс

Күйдіріндіден молибденнің әртүрлі құрамын соалық іріктеп еріту кезінде, тәжірибеде натрий молибдатының ерітіндісін алады.

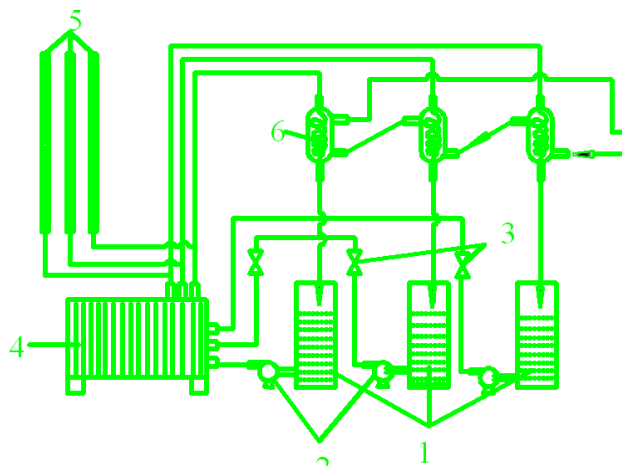
Электромембраналық модульдік жүйе келесі құрамды элементтерден тұрады: никельді электрод (катод)-мембранасы, ионалмасатын полиэтилендік қойжим-мембранасы, ион алмасатын (анод)-қорғасын электроды. Қорғасынның арнайы формасын сұйылту әдісімен қиын электродты қапталды алады.

Никельмен алдын-ала электрлікті жабады, екінші бетін қорғасын тотығын түзетін жұмыс процесімен қаптайды және қорғасынның бір бетін екі полярлы элктроды күкірт қышқылды ерітіндісімен басқарады.

Мембраналық кеңістік кезіндегі ерітіндідегі турбуленттік қозғалыс регентінің пайда болуында, (камералық) полиэтилендік төсенштер трактамдалдық раствотдың тобын орналастыру функциясын атқарады. 40-МК катиониттік мембранасы тиіптік өндіріс салаларында қолданылады, ерітінді араластыруды камералық байланыс тоғының алдында қорытындылайды және

геометриялық барлық жүйеге жағдай жасайды. Формалық екі түрлі төсеніш бар электродтық аналогия формасы, басқа тракталар немесе оған жататын ерітіндінің ағуына қатіссіз болады [7,8].

4 суретте электролиз мембранасының үлкен зерттеу жабдығы гидравликалық схема бойынша.



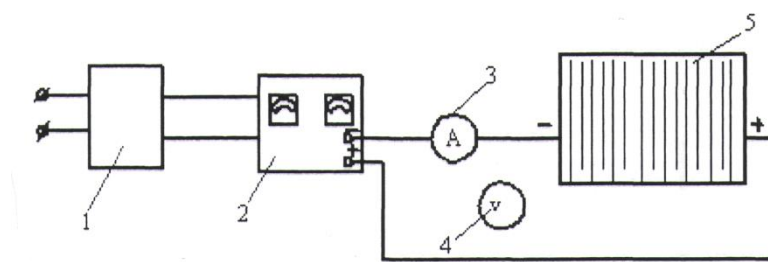
1- банкалар ; 2- насостар; 3- вентиляторлар (алдеткіштен); 4- электролизор мембранасы; 5- манометрлер; 6- тоңазытқыштар

4 Сурет - Электролиз мембранасының жабдығы гидравликалық схема бойынша

Модульдің барлық саны барлық деталдарды атап өтуімен анықталады,  $1,25 \text{ дм}^3$  дейін толтырылған ерітінді барлық көлемді өңдеуі мүмкін, 9 модульдің ішінен алуанын қолданады, электролизер (камералар) таракталады шлангалық жүйемен байланысады. Манометрлік триукалар визуальмен басқарылады және винттік расимдермен трактада әр қысымды реттейді. Бұл ерітіндінің жанбауына алып бармайды.

Сондықтан мәнділігі бар әртүрлі ерітінділерді бұл ретте электрлік ұзақ өңдеу болып табылады. Ерітінділерде тоңазытқыштарды қолдану ерітіндіні қайта сызықтық салқындатуға қажет болады. Қатардан шығу электролизер деталінің пластмассалық деформациясына қарастырылмауына әкеліп соғуы мүмкін.

М253 ампервольтметр түрі, ток және көлемдік қуатын реттейді, ВСА -5К түрі ток түзеткішінің электрмен қамтамасыз етуімен жүзеге асады. Электр тізбегін құраған насосармен, қысымды реттегеннен кейін ток 3А құрайды және реттеуге ток күшін тұрақты ұстайды. 2.5-сурет электр схема бойынша натрий молибдатының ерітіндісіндегі электролиз мембранасының жабдығы көрсетілген [7,8,9].



1- трансформатор; 2- реттегіш; 3- амперметр; 4- вольтметр; 5- электродиалиттік жәшік.

5 Сурет - Электролиз мембранасының жабдығы электр схема бойынша

### 2.2.3 Натрий молибдатының ерітіндісіндегі электролиз мембранасы

0,5 моль/дм<sup>3</sup> немесе 50 г/дм<sup>3</sup> молибден концентрациясымен бірге синтетикалық натрий молибдатының ерітіндісі жүргізіледі. Үшкамералық мембраналық жүйеде негізгі техникалық параметрлерді анықтайды.

5 Кесте - Натрий молибдатының ерітіндісінің электролиздік мембрана кезіндегі нәтижелелер

Электролиз -дің жалғасуы, мин	Молибденнің ерітіндісі					Католиттегі щелочидің концентрац ия-сы, , г/дм <sup>3</sup>
	Натрийдің концентрация- сы, г/дм <sup>3</sup>	Натрий- дің мөлшері г-атом	рН	қатынас		
				Na/M о, г-атом	H <sup>+</sup> / MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> г-ион	
0	13,00	0,565	9,32	2,0	0	19,55
15	10,00	0,435	6,24	1,54	0,46	26,80
30	8,44	0,370	6,05	1,30	0,70	34,53
45	6,79	0,290	5,80	1,04	0,95	41,94
60	4,87	0,210	5,26	0,75	1,25	48,76
75	3,50	0,150	3,74	0,54	1,46	55,01
90	1,67	0,070	1,93	0,26	1,74	61,98
105	0,93	0,040	1,05	0,14	1,86	67,10
120	0,76	0,033	0,56	0,12	1,88	69,08

Жүргізілген гидроксоний иондары немесе жүргізілген натрийдің саны ең соңғы өңделетін ерітіндімен байланысты екенін көрсетеді, рН көлемін тіркеу бір уақытымен бірге катодтық камерада сілтілі құрамын периодтық өткізу кезінде бақыланады. рН= 2,0-ны жоғарлатпау су ионының концентрациясының көлеміне тиімді болады. Әлсіз диссоцияланатын 1,5 г-экв/моль 0-ге дейін қышқыл шығынының диапазоны ерітіндіде молибден тұзының формалары

қышқылды түзеді, реагенттің қышқылдануы кезінде натрий молибдатының ерітіндісі рН-ң өзгеруі динамикалық тәжірибе болып табылады. Электр тоғының өтуі су ионының қатысуымен расталады, сонан соң бірнеше рет байаулайды, рН=2,0-1,6-дейін барлық әсерде сәйкес келеді, аналогиялық жүйенің мембраналық өңдеуі электрохимия кезінде рН ерітіндісі төмендейді.

Тиімділіктің жеткілікті кезінде натрийдің 75-85 %, рН=2,0 дейін молибдат ерітіндісін электрохимиялық өңдеу кезінде 100 % молибдаттық су молекуласының құрамын натрий ионының араласу сатысы ( $Z=2,0$ ) 2 г-экв /моль қышқылдың шығыны кезінде санауға болады. Іріктеп ерітудің регентті тікелей қолдануға жаралады, содалық ерітіндіні зерттеу процесін тиімді төмендетуінің үлкейтілуі барлық қышқылмен байланысты болады (қорытынды натрий).

Тізбектерде ток күшті кезінде натрийдің масса тасымалдану көлемі төмендейді; табиғи түрде су ионын транзиттік тасымалдау көлемі бұл кезде айтылады. 69,08 г/дм<sup>3</sup> дейін 19,55 г/дм<sup>3</sup>-тік сілтілі ерітіндінің концентрациясын жоғарлату кезінде, 1,4 г/дм<sup>3</sup> дейін 23,72 қайта өңделетін ерітіндідегі натрий концентрациясының төмендеуімен қарастырылады, көрініп тұрғандай натрий молибдатының электрализіндегі ерітіндінің көрсеткіштерімен ақпараттары көрсетіледі. Бұл натрий карбонатының нәтижелерімен жүргізіледі.

### 2.3 Молибденнің үштотығын алу

Гидротермиялық тұндыру көпконденсациялық процесс нәтижесі болып табылады, жоғары температурада жүйені 40-60 минут ұстап тұру арқылы өткізіледі, бұл тұндыру дәрежесін 97-98 % деңгейге жеткізуге мүмкіндік береді. Мысалы, атап айтқанда гидратталған молибденнің үштотығын кристалдау гидромальдық жағдайында қолданылады, көпшілік тәжірибе қоюшылардың пікірінше ерітіндідегі молибден концентрациясы 60 г/л-ден төмен болмаған, өйткені айтарлықтай біршама сұйытылған процесс ұзақтылығының артуымен бірге қатар оның молибденді тұндыру дәрежесінің тиімділігі төмендейді. Сондықтан, алдын-ала сорбциялық және экстракциондық конденстрациялау қолданылады. Материалдарын қолдану арқылы, элюаттар мен реэкстрактардан кристандырылады.

Жоғарыда айтылғандардан сұйытылған молибденді ерітінділерді қайта өңдеудің түбегейлі жолдарын қарастыру комбин тәсілдерін қолдану арқылы әрбір фрагменттің ең сапаларын өнімді пайдалануға мүмкіндік береді. Төменгі сорттағы құрамында молибдені бар ерітінділерді содалық ерітінділеу, молибден конденсациясының тұрақты (5 ден 25 г/л ) және 50 г/л дейін қалдық соданың болуымен сипатталады. Қолданыстағы технология бойынша бұл ерітінділер сорбциялық сұлба бойынша қайта өңделеді. Біздің зерттеулеріміздің мақсаты кедей ерітінділерден термогидролиттік тәсіл жәрдемінде молибденнің белгілі жағдайда бөліп алу болып есептелінеді. Шығын массасын пайдалану арқылы, бар уақытта тұнбаның сапасын арттыра отырып, сорбциялық қайта өңдеуге

жүктемені айтарлықтай төмендету арқылы зерттеулер натрий молибдаты және бинарлы жеке ерітінділерде өткізіледі, оларда компонент ретінде сода қатысты болады. Ерітінділерде молибден концентрациясы 5,10 және 20 г/л-ді құрады. Молибденді ерітінділер натрий молибдатының маркасы «Т» тағайындалады. Қосылған қалдық бастауыштың массасы, зерттеуге тиісті ерітіндінің массасы молибденге есептегенде 1,0; 2,0; 4,0; 5,0; 7,0; 9,0 құралады. Ерітіндінің көлемі барлық уақытта 100 мл-ді құрайды, термостат жәрдемінде температура тұрақты іске асырылады, ерітіндінің буландыру болдырмау үшін термостатталған реактар конденсирленген буды қайтару жүйесімен қамтамасыз етіледі.

6 Кесте - Молибденнің тұнуының әртүрлі құрамы кезіндегі ГМП сандық әсері

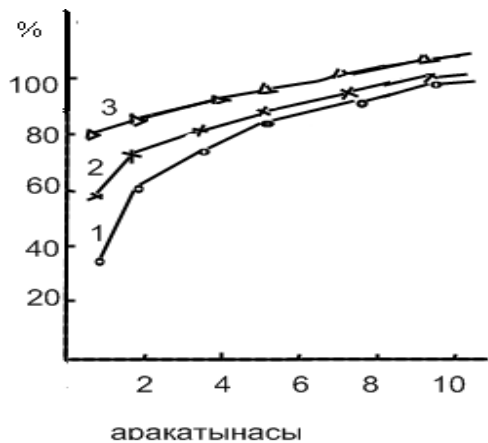
C <sub>Mo</sub> кіретін ерітінді	Арақатынасы Mo <sub>ерітінді</sub> :Mo <sub>заттар</sub>	Аналық ерітінді		Тұну сатысы	
5	1	3,09	3,48	38,1	30,3
5	2	2,13	2,64	57,3	47,2
5	4	1,15	1,50	77,0	70,0
5	5	0,79	1,04	84,2	79,2
5	7	0,68	0,48	86,3	90,3
5	9	0,29	0,14	94,2	97,2
10	1	4,27	5,19	57,3	48,1
10	2	3,09	3,67	69,1	63,3
10	4	1,67	1,98	83,3	80,2
10	5	1,26	1,48	87,4	85,4
10	7	0,98	0,79	90,2	92,1
10	9	0,40	0,28	96,0	97,2
20	1	3,98	6,20	80,1	69,0
20	2	2,94	4,78	85,3	76,1
20	4	1,94	1,96	90,3	90,2
20	5	1,52	0,94	92,4	95,3
20	7	1,18	0,56	94,1	97,2
20	9	0,36	0,28	98,2	98,6

Жүйе тұрақты араластырылып, температура 90 °С-қа дейін қыздырылады және бұл шарттарда 1 сағат аралығында ұсталады. Айта кететін нәрсе, бұл жағдайларда түрткі массаның толық еруі 55-56 °С-та жүзеге асады. Ерітіндіге молибдаттардың термогидролиттік ауысу процесі жаңа тұнбаның түзілуіне алып келеді және үлгіні фильтрлегеннен кейін молибденнің мөлшері анықталады. Тұнба өнімі ретінде, сондай-ақ аналық ерітіндіде 2.7-кестеде көрініп тұрғандай, заттар массасын енгізу гидротермальды тұндыруда молибденнің айтарлықтай тиімді тұнуына мүмкіндік туғызады, массаның қалдық мәселелерін барлық кезде мәлім етіп тұрады, ол технологиялық тұрғыдан қызығушылықты туғызады. 2.9 және 2.10 суреттерде молибденнің



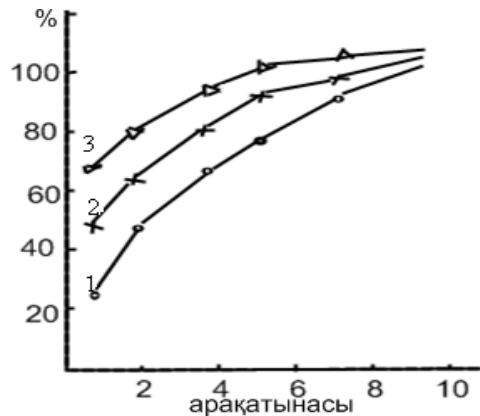
тұну дәрежесінің  $Mo_{ерітінді}:Mo_{заттар}$  шамаларға тәуелділігі берілген, бұдан азтүрлі қосымша масса қатынасы 1:1 және 1:5 болғанда жоғарлайды. Қосылған түпкі масса материалдың айтарлықтай тиімділігі бойынша тұндыру нәтижелеріне алып келеді. Кристаллизацияның қатысуымен және молибденнің ерітіндідегі концентрациясын көтеру, термогидролиз келесідей процестің қатысуының санына қойылған. Массалық кристаллизация процесінің тиімділігі интенсификация әдістемесінің бөлінген факторда болуы. Молибденнің үштотығы барлық жағдайда гидроттық анализ мәселесінде 66,7 % массалық құрамды көрсетеді, бұл жағдайда технологиялық параметрлерді жандандыру, трансформерленеді және көп обыразды процестің толық емес қатысуымен қолданылады.

Электролиз мембранасының көмегімен қайта өңдеуде молибден үштотығын ерітіндіден гидролиттік тұндыруды зерттеу жүргізіледі. Ерітіндінің құрамында, г/л. молибден-28,1; сульфат ионы-14; нитрат ионы-8; мыс-0,4; темір-0,004; рН=1. Тұндыру жағдайында ерітіндіні қыздыру 75 °С температураға дейін болады.  $Mo_{ерітінді}:Mo_{заттар}=1:1$  қатынасынан молибден үштотығының материалы шығады. Бір уақытта 95°С температураға дейін және 1 сағат ішінде үздіксіз араластырады. Тұндыру процесін аяқтағаннан кейін пульпаны фильтрлеуге жібереді, берілген физико-химиялық анализдің құрамында молибден 66,8 % болады.



1-5 г/л; 2-10 г/л; 3- 20 г/л

6 Сурет - Индивидуальное ерітіндіден ПМА тұнбаға қосылған массалық молибденнің тұну сатысына қатынас

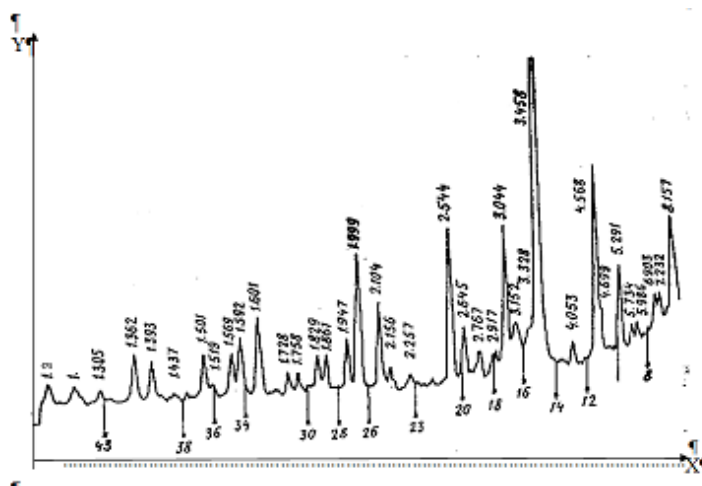


1-Мо- 5 г/л, сода- 40 г/л; 2- Мо - 10 г/л , сода- 40 г/л ; 3- Мо- 20 г/л, сода- 40 г/л

7 Сурет - Бинарлық ерітіндіден ПМА тұнбаға қосылған массалық молибденнің тұну сатысына қатынасы

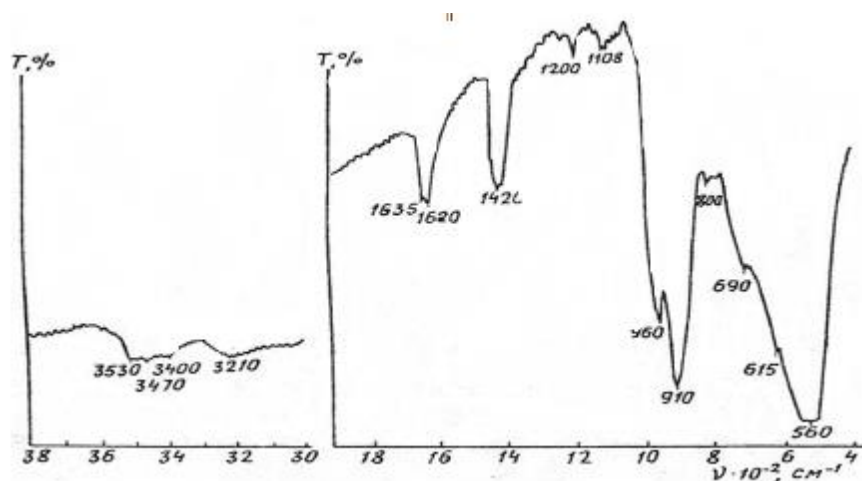
### 2.3.1 Физико- химиялық зерттеу арқылы өнімді тұндырып алу

Алынған тұнбалар физико-химиялық зерттеу жүргізу арқылы алдындағы молибденнің (VI) формада анықтауы және химиялық анализдік нәтижеде растау үшін керек болады. Рентгенографиялық анализ көрсеткеніндей, массалық (95 %) молибденде кездесетін  $\text{MoO}_3$  гексагональды формалық түрде болады. Бұл сызықта  $d= 1,233; 1,269; 1,305; 1,362; 1,393; 1,501; 1,592; 1,641; 1,728; 1,824; 1,861; 1,947; 1,99; 2,156; 2,544; 2,645; 3,044; 3,458; 4,568; 5,291$ . Аз түрдегі  $\text{MoO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ -ның бұл сызығында  $d= 2,257; 3,152; 4,699; 6,903$ ; ал өте аз түрдегі  $\text{MoO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ -ның бұл сызығында  $d= 3,328; 4,053; 5,743$  болады



8 Сурет - Үштотықты молибденнің тұну рентгенограммасы

Вазелиндік моліп суспензиялық түрде көрсетіледі, мәселелерді «Спектрод-80» аппаратында спектрофотометрге түсіріп ИК-спектрі анализдік пробалайды. Негізгі пробаны құрайтын  $\text{Mo-O}$  негізінен  $\text{MoO}_3$ -тің құрамына жақын байланыста болады (9 сурет).



9 Сурет - Тұнба ИКС-дан алынған

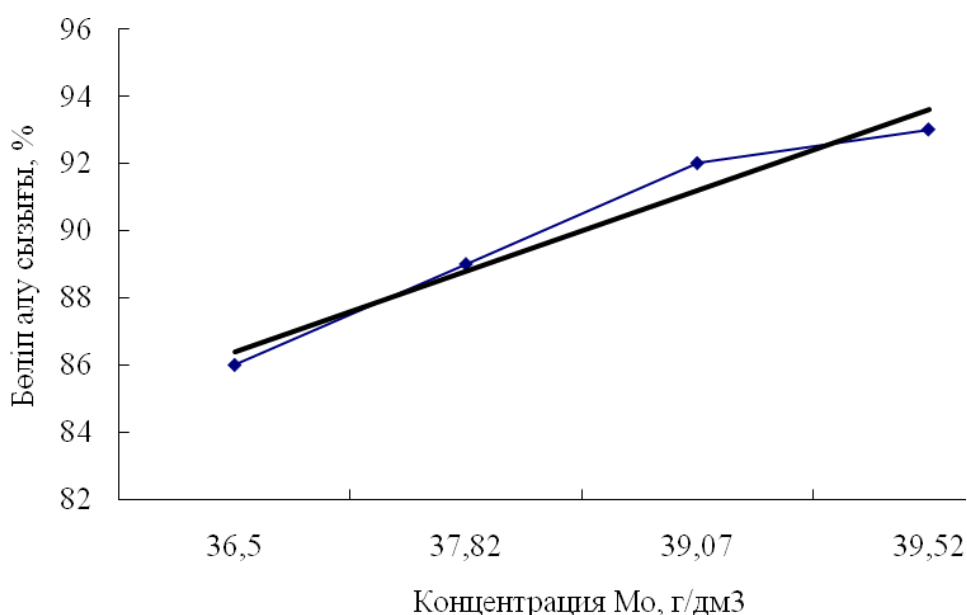
### 3 Экономикалық бөлім

ДТТ талдау қыздыру кезінде үлгіде массаның қандай өзгеруі өтетінін орнықтыруға және оның шамасын өлшеуге мүмкіндік береді. Математикалық теңдеулерді оптималдау арқылы процесті жүргізудің оптималды жағдайын анықтауға және экономикалық берілгендерді оптималды есептеуге мүмкіндік туады.

Дипломдық жұмыстың осы бөлімінде зерттеу жүргізудің экономикалық шығындары есептелген. Оның ішінде: зерттеуге кеткен шығын; негізгі және қосымша материалға кететін шығын; электр энергиясының шығындары; ғылыми-зерттеу жұмыстарына кеткен шығындар; суық суға кететін шығындары; жабдықтардың амортизациялық төлемдерінің есебі; еңбек ақыға кеткен шығындар; жалпы шығындар көлемі.

Сонымен бірге, бұл бөлімде экономикалық тиімділік, рентабельдік пен пайда алу шамалары көрсетілген.

Математикалық теңдеулерді оңтайландыра отырып жүргізген процессіміздің оңтайлы шартын анықтауға болады, демек экономикалық есептеулер үшін оңтайлы мәліметтер алуға болады. Барлық жағдайда аппроксимация коэффициенті бірге тең болады, бұл дегеніміз таңдаған математикалық теңдеуіміз дұрыстығын көрсетеді.



10 Сурет -Тренд қисық сызығының теңдеулері:  $y = 2,4x + 48$   
 $R^2 = 0,96$

#### 4 Еңбекті қорғау

Арнайы жер басқарудің металлургия және тау кен институтының зертханасында жұмыс жасау барысында, жұмысшылардың денсаулығына ұдайы немесе ұзақ уақыт зиян келтіретін жағдайлар туындайды. Мұндағы зиянды әсер нәтижесі біршама уақыттан кейін байқалуы мүмкін. Бұдан басқа зиянды факторлар 9 кестеде келтірілген.

9 Кесте - Заттардың уыттылығына сипаттама

Заттың атауы және оған сипаттама	Агрегаттық күйі	Ағзаға әсері	ШРК, мг/м <sup>3</sup>	Қауіп дәрежесі
натрий негізі (NaOH)	сұйық	күшті сілтілік негіз, теріні күйдіреді.	0,01	2
натрий карбонаты (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	ұнтақ	теріні күйдіреді	0,01	1
күкірт қышқылы (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	сұйық	күшті қышқыл, тыныс алу жолдарын зақымдайды, теріні күйдіреді.	00,05	2

Еңбек қауіпсіздігін бағалау және тексеру үшін техникалық зерттеу әдістерін және зерттеулер жүргізіледі. Оларға мысалы, әртүрлі анализдер арқылы ауадағы зиянды қоспаларды анықтау, температураның өзгеуін, ылғалдылық, ауаның қозғалу жылдамдығын.

Берілген дипломдық жұмысты жасау барысында өндірістік жарақат алуы мүмкін, солардың ішінде қауіпті және зиянды факторлары: жөнделмеген электрқұралмен жұмыс істегенде электр тоғы зақым келтіру, сонымен қатар құрылғыға химиялық активті орта әсер еткенде зақым келтіру; жағымсыз метеорологиялық жағдайда;

- зертханадағы уландырғыш және өрт-жарылыс қауіпі бар қасиеттеріне ие материалдар, жабдықтар, реактивтер, техникалық өнімдер, реакция өнімдері жұмыс кезінде;

- тоқтың мезеттік тежелуі немесе кернеудің тез көтерілуі салдарынан электржабдықтарының істен шығу кезінде электр тоғымен жарақат алуы мүмкін.

## ҚОРЫТЫНДЫ

Зерттеулерде көрсетілгендей, кедей карбанатты қышқыл деструктивті ауыстырылады, күйдірілген күйіндінің құрамына кіретін органикалық затқамэлектр тоғының нәтижесінің әсері.

Электр тоғының қатысуымен содалық еріткіштің күйдірілген күйіндіні іріктеп ерітуі жоғары температураға байланысты болады, ал процестің көрсеткіштерінің ұзақтылығының әсері жүргізілген зерттеулер көрсетеді. Негізгі компонентті іріктеп ерітуді төмендетуде, 2 сағатта (98,5 %) молибденді бөліп алу сатысы максималдық жетістігінен кейін электрлік токтың күйдірілген күйінді пульпасын содалық өңдеудің ұзақтылығын үлкейтуге құралады.

Конверциялық натрийді түзудің ерітіндісі және іріктеп еріту реагентінің регенерациялық жоғалуы электромембраналық процесті қолданылуымен байланысты болады. Мембраналық жүйенің электрохимиялық өңдеу кезінде молибдендік ерітіндісінің рН төмендетуін тиімді анықтауда молибдат натрий ерітіндісінің соңы 75-95 % сулы ионмен ауыстырылады.

Регенерациялық сілтінің концентрациясының құрамы- 115-124 г/дм<sup>3</sup>. Соданың толық қатысуы ерітіндіні өңдеуіне орнатылған, алкарбанат алынғанда тоғының шығыны 71,1 %, карбанаттың қосындысы 46 г/дм<sup>3</sup> және молибденнің құрамы 27,2 г/дм<sup>3</sup> болады. Күйіндісін содалық іріктеп ерітуді мембраналық электролиз ерітіндісін үлкейтілген зертханалық жағдайда зерттедік.

Молибден концентрациясына кіретін 27 г/дм<sup>3</sup> дәрежесі 90-120 минут, Z 1,86-2,0 және 100 % кезінде электрлік мембрананы өңдеуден кейін қышқылдық ерітіндісінің деңгейі гидротермалдық жағдайда молибденді тұндыру деңгейіне негізделген.

Зерттеулерді жүргізу кезінде көрсеткіштер молибденді содалық ерітінді арқылы бөліп алу деңгейі кезінде 16,3 % болады., осы бөліп алу деңгейі электрлік өңдеу әдісін іріктеп еріту болып табылады.

## **ПАЙДАЛАНҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ**

- 1 Пономарева Е.И., Огородников Ю.И. Гидрохлорирование материалов, содержащих халькогениды редких металлов Труды ИМиО, 1971-т. 42-С. 3-5.
- 2 Хрящев С.В., Кочеткова Э.А. Электрохимическое окисление сульфидных молибденсодержащих продуктов Цветная металлургия, 1968, №87- С. 72-74.
- 3 Максимов В.И. Электрохлоринация как метод комплексного извлечения металлов. М.: 1955, 205 с.
- 4 Трушин Г.А., Дадабаев А.Ю., Шоинбаев А.Т., Перепечаев П.С. Массоперенос при мембранном электролизе растворов молибдатов. /Тр. Республ. научно-практич. конф. «Теория и практика интенсификации, ресурсо», энергосбережения в химической технологии и металлургии. Шымкент-Алматы, 2000, С. 43-46.
- 5 Трушин Г.А. Мембранный электролиз растворов молибдата натрия. //КИМС. 2001. №5. С. 97-100.
- 6 Отчет № 019РК00532. Исследование полимеризации анионов кислородных кислот при воздействии направленного потока ионов гидроксония в мембранных системах с выделением оксидов. //Фонды ИМиО, Алматы, 1999.
- 7 Шоинбаев А.Т., Трушин Г.А., Дадабаев А.Ю., Хан-Чан-Гир. Технология получения гидратированного триоксида молибдена с применением мембранного электролиза. //Мат. Междунар. научно-практич. конф. Алматы 1987 . 244-246.
- 8 Трушин Г.А., Шоинбаев А.Т., Алексеева Т.В., Квятковская М.Н., Салахова Р.Х. Исследования продуктов твердофазных превращений триоксида молибдена в кислых средах //КИМС. 2002. №2. 74-77 с.
- 9 Опаловский А.А., Федоров В.Е. Термическая диссоциация дисульфида молибдена в вакууме. // Докл. АН СССР. 1965. т. 163. № 4 . 67-70 с.
- 10 Горох А.В., Клоткина Л.И., Респель К.Н. Поведение молибденовых концентратов при нагревании в вакууме. // Вакуумные процессы в цветной металлургии. Алма-Ата: Наука. -с. 216-217.
- 11 Дмитровский Е.Б., Резниченко В.А. Получение молибдена вакуумно-термической диссоциацией молибденита. - ИМЕТ АН СССР, М: 1971.- С. 18-26.
- 12 Исакова Р.А., Угрюмова Л.Е., Амосова К.С., Потанина Н.А. О поведении дисульфида молибдена при нагревании в вакууме. // Изв. АН Каз.ССР, сер. хим., 1973. № 5. - С. 6-9.
- 13 Горох А.В., Клоткина Л.И. О проекте и механизме термической диссоциации молибденита. // Сб. Теория и практика металлургии. Челябинск, 1966 С. 8-12.