

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өндірістік инженерия институты

Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдар
технологиясы кафедрасы

Асқарбекова Айзат Асқарбекқызы

Серікжан Дәрия Серікжанқызы

Ерітінді құрамынан молибденді сорбциялау процесін зерттеу

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

5B070900 – Metallургия мамандығы

Алматы 2020

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өндірістік инженерия институты

Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдар
технологиясы кафедрасы

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ:

МПЖжАМТ кафедрасының меңгерушісі
қауымд. проф., Ph.D., тех. ғыл.канд,

Чепуштанова Т.А

«_____» _____ 2020 ж

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Ерітінді құрамынан молибденді сорбциялау процесін зерттеу»

5B070900 – Metallургия

Орындаған: Асқарбекова А.
Серікжан Д.

Ғылыми жетекші
ассистент профессор, Ph.D.

Байгенженов Ө.С.
«_____» _____ 2020 ж.

Алматы 2020

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өндірістік инженерия институты

Кафедра: Metallургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы
материалдар технологиясы

5B070900 – Metallургия

БЕКІТЕМІН: МПЖЖАМТ
кафедрасының меңгерушісі
қауымд. проф., Ph.D., техн.ғыл.
канд.

_____Чепуштанова Т.А
« ____ » _____ 2020 ж

ТАПСЫРМА

Дипломдық жұмысты орындауға

Білім алушы: Асқарбекова А., Серікжан Д.

Тақырып: Ерітінді құрамынан молибденді сорбциялау процесін зерттеу
Университет Ректорының 2020 жылғы "27" қаңтардағы №762-б бұйрығымен
бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі : « ____ » _____ 2020 ж.

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері: Құрамында молибден иондары
бар ерітінділер

Дипломдық жұмыста қарастырылатын мәселелер тізімі:

*а) ерітінділер құрамындағы молибден мөлшерін анықтау, молибденді
аниониттер арқылы сорбциялау мүмкіншілігін зерттеу;*

*б) сорбциаланған аниониттер құрамын зерттеу, молибденді десорбциялау
процесін зерттеу;*

в) өмір тіршілік қауіпсіздігі және еңбек қорғау сұрақтары;

г) жұмыстың экономикалық тиімділігін есептеу.

Сызба материалдар тізімі (міндетті сызбалар дәл көрсетілуі тиіс)

Жұмыстың тақырыбы бойынша қорытындыны қоса 16 слайд.

Ұсынылатын негізгі әдебиет 35 атаудан тұрады

Дипломдық жұмысты даярлау
КЕСТЕСІ

Бөлім атаулары, дайындалатын сұрақтардың тізімі	Ғылыми жетекшіге, кеңесшілерге өткізу мерзімі	Ескерту
Кіріспе	8.02.2020 ж.	
Аналитикалық бөлім	22.02. 2020 ж.	
Тәжірибелік бөлім	16.03. 2020 ж.	
Экономикалық бөлім	5.04. 2020 ж.	
Еңбекті қорғау	12.04. 2020 ж.	
Қорытынды	19.04. 2020 ж.	
Қалып бақылау	26.04.2020 ж.	

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
Экономика бөлімі	Ассистент профессор, Ph.D. Ө.С. Байгенженов		
Еңбекті қорғау	Ассистент профессор, Ph.D. Ө.С. Байгенженов		
Норма бақылау	Сениор-лектор, т.ғ.к. С.С. Қоңыратбекова		

Ғылыми жетекші _____ Байгенженов Ө.С.

Студент тапсырманы орындауға алды _____ Асқарбекова А.

_____ Серікжан Д.

Күні "3" мамыр 2020 ж.

АҢДАТПА

Дипломдық жұмыс тапсырмадан, кіріспеден, негізгі бөлімнен, қорытындыдан және пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыстың жалпыкөлемі компьютермен терілген 50 бет, оның ішінде 8 сурет және 11 кесте бар. Пайдаланылған әдебиеттер тізімі 35 аталымнан тұрады.

Дипломдық жұмыстың мақсаты – Құрамында молибден бар кендерді күкірт қышқылымен шаймалау процесінде алынған ерітінділерден молибденді сорбция процесі арқылы бөліп алу процесін зерттеу.

Зерттеулер нәтижесінде қара сланецтік кендерді шаймалау барысында алынған ерітінді құрамынан молибденді селективті түрде бөліп алуда қолданылатын сорбция және десорбция процестері қарастырылды. Аталған процестер барынша молибденді бөліп алу дәрежесіне әсер ететін әртүрлі факторлар (рН, процесс ұзақтығы, температура, реагенттер шығыны) зерттелді.

Нәтижелер ерітінді құрамындағы молибденді бөліп алу процестерінің көрсеткіштері рН мөлшері 4,0-6,0 аралығында жақсы нәтиже беретінін көрсетті.

Алынған нәтижелер бойынша экономикалық есептеулер жасалып, қауіпсіздік және еңбек қорғау жөніндегі іс-шаралары қарастырылған.

АННОТАЦИЯ

Дипломная работа состоит из задания, введения, основной части, заключения и списка использованной литературы. Работа изложена на 50 страницах компьютерного набора, включает 8 рисунков и 11 таблиц. Список литературы содержит 35 наименований.

Целью дипломной работы является изучение процесса выделения молибдена из растворов, полученных в процессе выщелачивания молибденсодержащих руд серной кислотой.

В ходе исследования были рассмотрены процессы сорбции и десорбции, селективно выделенные молибденом из полученного раствора при выщелачивании черных сланцевых руд. Изучены различные факторы (рН, продолжительность процесса, температура, расход реагентов), влияющие на степень выделения наибольшего количества молибдена.

Результаты показали, что содержание рН в пределах 4,0-6,0 при процессе выделения молибдена в растворе дает хороший результат.

По полученным результатам разработаны экономические расчеты, а также предусмотрены мероприятия по национальной безопасности и охране труда.

ANNOTATION

Degree work consists of a task, introduction, main part, conclusion and list of references. The work is stated on 50 pages of the computer set, including 8 figures and 11 tables. The list of the used literature contains 35 names.

The purpose of degree work is to study the process of extracting molybdenum from solutions obtained during leaching of molybdenum ores with sulfuric acid.

The study examined the sorption and desorption processes selectively isolated by molybdenum from the resulting solution during leaching of black shale ores. Various factors (pH, duration of the process, temperature, reagent consumption) that affect the degree of the largest molybdenum release have been studied.

The results showed that the pH content in the range of 4.0-6.0 during the extraction of molybdenum in solution gives a good result.

Economic calculations, as well as provided measures for national security and labor protection were developed based on the obtained results.

МАЗМҰНЫ

	Кіріспе	9
1	Әдебиеттің аналитикалық шолуы	11
1.1	Бай молибденді концентраттарды күйдіру нәтижесінде алынған күйіндіні өңдеу жолдары	11
1.2	Күйіндіні аммиак ерітіндісімен шаймалаудан кейін алынатын қалдықты қайта өңдеу	17
1.3	Молибденді концентраттарды азот қышқылымен өңдеу.	19
1.4	Молибдениттің тотығу жолдары	23
1.4.1	Молибдениттің ерітінділерде гипохлоритпен тотығуы	23
1.4.2	Молибдениттің автоклавта оттегімен тотығуы	23
1.5	Мыс-молибденді және мысты кендерді байытудың төмен пайыздық аралық өнімдерінен молибденді бөліп алу	24
1.6	Сульфидті-тотыққан және тотыққан кендерден молибденді бөліп алу	27
1.7	Молибденді ерітінділерден бөліп алу	28
1.7.1	Молибденнің органикалық еріткіштермен экстракциясы	29
1.7.2	Молибденді сорбция процесі арқылы бөліп алу	33
1.8	Металдық молибден алу технологиялары	36
2	Тәжірибелік бөлім	37
2.1	Молибденді бөліп алу мен концентрлеу үрдістерін зерттеу	37
2.1.1	Молибденді сорбциялау үрдісін зерттеу әдістемесі	38
2.1.2	Зерттеу нәтижелері және оларды өңдеу	39
2.2	Молибденді десорбциялау үрдісінің технологиялық көрсеткіштерін анықтау	41
2.3	Молибден десорбциясы үрдісін зерттеу	42
2.3.1	Молибден десорбциясының уақытқа тәуелді	42
2.3.2	Молибден десорбциясының элюент концентрациясына тәуелділігі	43
3	Экономикалық бөлім	44
3.1	Шикізат пен реактивтер шығындарын есептеу	44
3.2	Электр энергиясының шығынын есептеу	44
3.3	Еңбек ақыны және әлеуметтік сақтандыру төлемдерін есептеу	45
3.3.1	Жалпы институт шығындары	46
3.3.2	Жалпы шығындар саны	46
4	Өмір тіршілік қауіпсіздігі және еңбек бөлімі	47
	Қорытынды	48
	Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	49

КІРІСПЕ

Ғылыми техникалық проблемалардың заманауи күйі. Заманауи гидрометаллургия өнеркәсібінде сорбция шикізат пен өнімдердің сапасын жақсарту және технологиялық ерітінділерді терең тазартудан өткізу үшін кеңінен қолданылады. Басқа да белгілі әдістермен (электрхимиялық, мембраналық және т.б.) ұштаса отырып, экологиялық талаптардың сақталуын ғана емес, сонымен қатар құнды компоненттердің қалпына келуін де қамтамасыз ететін ионалмасу әдістері үлкен маңызға ие. Сорбция технологиясы үрдісті химиялық реагенттердің төмен шығынымен салыстырмалы түрде арзан болатын және технологиялық циклді қысқа мерзімде жүргізуге мүмкіндік беретін қажетті металға қатысты жоғары таңдамалылықпен сипатталады. Осыған сәйкес, бұрын құрамынан қажетті металдарды бөліп алу экономикалық тұрғыдан тиімсіз болып саналған кедей ерітінділерді қайта өңдеу мүмкіндігі қолжетімді болады. Қолданыстағы сұлбалармен салыстырғанда металдарды ақырғы өнімге бөліп алу дәрежесінің айтарлықтай өсуіне қол жеткізіледі [1].

Молибден – жерқыртысында таралуы аз болатын химиялық элементтердің қатарына кіреді. Табиғатта ол таза металл түрінде кездеспейді. Молибденнің шикізат көздері – молибден құрамды мыс және мыс-қорғасын-мырышты кендер. Молибденнің 20-ға жуық минералдары белгілі, олардың төртеуі өнеркәсіптік маңызға ие: молибден MoS_2 , повеллит CaMoO_4 , молибдит $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ және вульфенит PbMoO_4 . Кендердегі молибденнің концентрациясы мардымсыз және пайыздың ондық және жүздік бөліктерін құрайды. Молибдениттен басқа барлық минералдар біріншілікті минерал – молибдениттің желденуі нәтижесінде пайда болған екіншілікті минералдар болып табылады. Шашыранды күйінде (қоспалар түрінде) молибден лимонитте және кейбір сульфидті минералдарда, әсіресе халькопиритте кездеседі [2]. Молибден кең және әртүрлі ауқымды қолданысқа ие. Оның жалпы өнімінің 80 %-ға жуық мөлшері қара металлургияда легирленген болаттар өндірісінде қолданылады. Молибден болаттардың қасиеттерін едәуір жақсартады. Молибден қоспасы олардың қыздырылуын едәуір жоғарылатады. Конструкциялық болаттарға молибденнің аз мөлшердегі қоспалары (0,15 – 0,8 %) олардың беріктігін, тұтқырлығын және коррозияға төзімділігін едәуір арттыратындықтан, олар бұйымдардың аса маңызды бөліктерін жасау кезінде қолданылады. Молибденмен легирленген болаттарды кескіш құралдарды және штамптарды жасау үшін қолданады және олардың көпшілігі тот баспайтын болып келеді. Әдетте молибденді болатқа ферромолибден (50 – 70 % Мо) немесе кальций молибдаты (CaMoO_4) түрінде енгізеді [3]. Түсті металдардың, атап айтқанда молибден мен тазалық дәрежесі жоғары болатын мыс өндірісі жылдан-жылға артып келеді. Оларды өндірудің ескі әдістері жетілдіріліп, жаңа тәсілдері әзірленуде. Осыған орай, құнды болып табылатын мыс пен молибденді өндіріп алу мақсатында мыс-молибден кендерін қайта өңдеудің

жеңілдетілген және экономикалық тұрғыдан тиімді болатын жаңа әдістерін әзірлеу қажеттілігі туындайды [4].

Жұмыстың өзектілігі. Молибден қазіргі заманда жоғары технологиялық аппараттар жасауда көп сұранысқа түсіп кеңінен қолданылуда. Соған қарамастан отанымызда молибден өндірісінің даму деңгейі төмен болып отыр. Осыған байланысты, өндірістік маңызы зор технологияларды жетілдіру мақсатында жүргізілетін зерттеу жұмыстары өте өзекті бағыт болып табылады.

Дипломдық жұмыстың мақсаты – құрамында молибден иондары бар кенді шаймалау нәтижесінде алынған ерітіндіден молибден иондарын сорбция-десорбция процестері арқылы бөліп алу технологиясын зерттеу.

Зерттеу объектісі: әртүрлі молибден құрамдас кендер мен өнімдерді шаймалау нәтижесінде алынған ерітінділер.

Жұмыстың жалпы міндеттері – зерттеу бағытын негіздеу, молибденді сорбция-десорбция процестері арқылы бөліп алу технологиясының тиімді параметрлерін анықтау, орындалған зерттеулерді экономикалық бағалау, еңбек қорғау және техника қауіпсіздігі бойынша шараларды дайындау.

1. Әдебиеттің аналитикалық шолуы

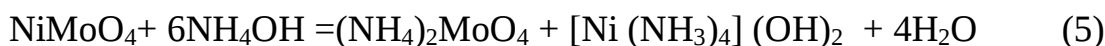
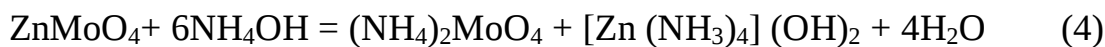
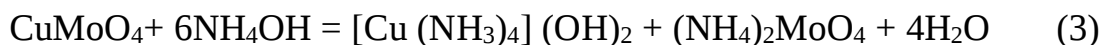
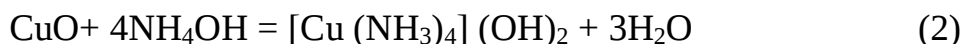
1.1 Бай молибденді концентраттарды күйдіру нәтижесінде алынған күйіндіні өңдеу жолдары

Жоғары сапалы бай концентраттарды күйдіру нәтижесінде алынған «күйіндіні» химиялық қайта өңдеу үрдісін аммоний парамолибдаты және молибден ангидридін сынды молибденнің таза байланыстарын алу мақсатында жүргізеді. Әрі қарай аталған байланыстардан қажет жағдайда кез-келген өзге қосылыстарды, соның ішінде, тазалық дәрежесі жоғары болатын байланыстарды да алу жеңіл болады. Күйінді құрамында болатын молибденді ангидрид аммиак, сілті, сода және кейбір қышқылдар ерітінділерінде ериді. Алайда, сілтілі металдар электртехникалық және химиялық өнеркәсіпте қолданылатын молибденді байланыстардың жағымсыз қоспалары болып табылады. Сілтілерде, содада және қышқылдар да басқа да қоспалардың көп мөлшері ериді [5].

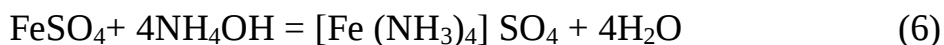
Аммиак ерітіндісінде күйіндідегі молибденнің ілеспе қоспаларының ерімеуі – бұл ерітіндіні басқа ерітінділерден ерекшелендіреді. Сол себепті, бай молибденді күйінділерді аммиакты әдіспен қайта өңдеу кеңірек таралған. Бұл әдістің MoO_3 -ті ерітіндіге бөліп алу дәрежесінің жоғарылығымен және толықтай дерлік қоспалардан ажырату қасиетінен бөлек, аммиакты ерітіндіні әрі қарай тазартудың жеңілділігі, молибденнің таза аммоний парамолибдаты күйінде оңай бөлінуі, аппаратураға қажетті материалдарды таңдаудың қарапайымдылығы сынды артықшылықтары бар. Молибденитті күйдіру нәтижесінде алынған күйіндіні аммиакты әдіспен қайта өңдеу үрдісінің сұлбасы 1-суретте көрсетілген.

Күйіндіні аммиак ерітіндісімен өңдеу алдында сілтілі металдардың суда еритін сульфаттары (CuSO_4 , CaSO_4 бөліктері, және т.б.) мен тұздарын сумен шаяуға кеңес беріледі. Дегенмен, бұл жағдайда молибден жоғалымы орын алуы мүмкін болғандықтан, үнемі шая бермейді. Шаю кезіндегі молибденнің жоғалым көрсеткіші 4 – 5 %-ға дейін барады [6].

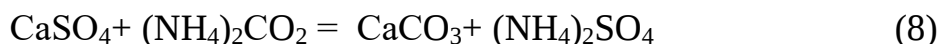
Күйіндіні аммиак ерітіндісімен өңдеу барысында келесідей реакциялар жүреді:



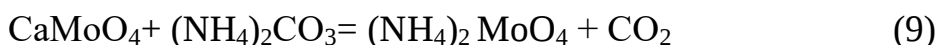
Күйдіру барысында мыс, мырыш, никель және темір сульфаттары түзілген жағдайда, олар молибдаттарға пара-пар әрекеттеседі. Темір (II) (сульфат немесе тотық құрамындағы) келесі теңдік бойынша ішінара әрекеттеседі және ерітіндіге комплекс құрамында өтеді:



Күйдіру және шаймалау барысында ауа оттегісі мен Fe^{2+} -тің тотығуы нәтижесінде түзілетін темір (III), ішінара химиялық тұрақты Fe_3O_4 құрамында қалады да, ішінара ерімейтін $\text{Fe}(\text{OH})_3$ гидрототығын береді. MoO_2 , CaMoO_4 , кварц және күйдіру кезінде тотықпаған сульфидтер өзгеріссіз қалады. Концентраттың минерологиялық құрамы мен күйдіру шарттарына байланысты аммиакты ерітінділерге молибденнің 80 – 95 % өтеді. Ерітіндіге молибденді барынша толықтай өткізу үшін 1 т күйіндіге 60 – 80 кг $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ қосады. Аммоний карбонатының молибденді бөліп алуға әсері келесі реакциялар арқылы түсіндіріледі:



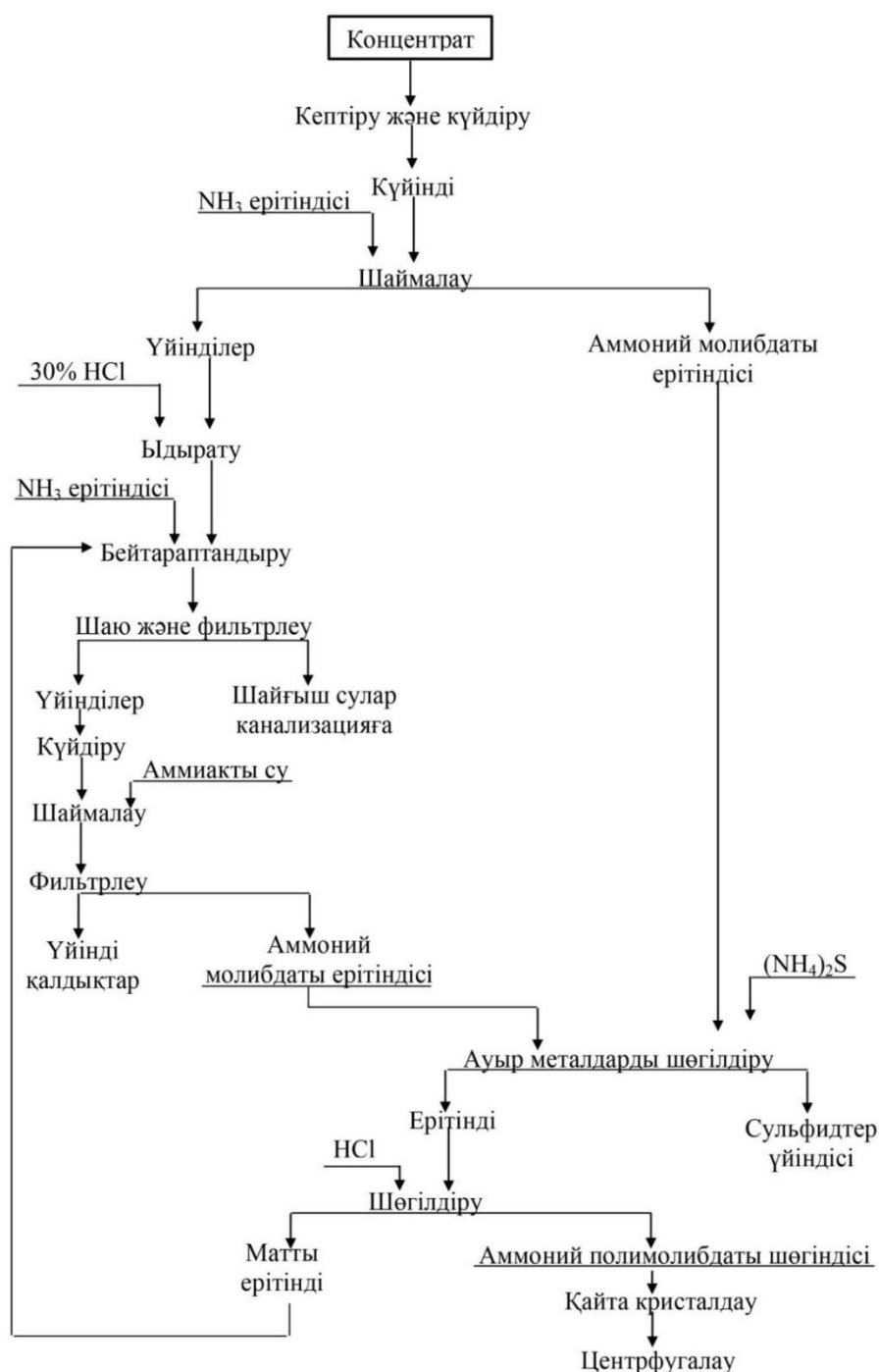
Кальций молибдаты тек күйдіру үрдісінде 1 - реакция бойынша ғана емес, сондай-ақ екіншілікті үрдістерде де 7 - реакция бойынша шаймалау барысында түзіледі. CaSO_4 пен CaMoO_4 ерігіштігі 20 °C-та сәйкесінше 2 және 0,028 г/л. Сол себепті 7 - реакция CaMoO_4 түзілу бағытына қарай ығыстырылған. Аммиак ерітіндісімен шаймалау үрдісінде $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ қоспаған жағдайда, күйдіру кезінде күйіндіде түзілетін кальций сульфаты аммиакты ерітінділерде тұрақты болып келетін CaMoO_4 -ке айналады. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -ті қосу – CaSO_4 -тен 8 - реакция бойынша CaCO_3 түзілуіне әкеліп соғады. CaMoO_4 -тің ішінара еруі орын алуы мүмкін:



CaSO_4 бөлшектерінде CaCO_3 -тің шөгілуі алғашқысының еруін қиындатады. Оның CaMoO_4 дәнектерінде шөгілуі соңғысының еруін тоқтатады. Сондай-ақ, ерітіндіде CO_3^{2-} иондарының болуы арқасында үйінді қалдықтарға темір гидрототығы емес, молибденді азырақ адсорбциялайтын карбонат өтеді. Бұл молибденнің шаймалау қалдықтарына өтуін төмендетеді. Шаймалаудан және кептіруден кейінгі құрғақ қалдық күйінді масасынан 10 – 30 % құрайды. Онда Mo 5 – 25 %. Сондықтан зауыттарда қалдықтарды арнайы сұлба бойынша өңдейді.

Өндірістік жағдайларда күйіндіні $\text{K} : \text{C} = 1 : 3 \div 1 : 4$ және 20 – 60 °C-та 8 – 10 %-дық аммиак ерітіндісімен шаймалайды. Үрдісті көлденең гермети-

калық болаттан жасалған барабандарда шарлармен немесе араластырығыштармен тік реторталарда жүргізеді. Айналымы герметикалық барабандар молибденді бөліп алу және аммиак шығыны бойынша үнемді. Екі жағдайда да үрдіс периодты және бірнеше сатыда жүреді, дегенмен герметизерленген реакторлардың каскадтарында үздіксіз немесе жартылай үздіксіз шаймалауды ұйымдастыруға болады. Ерітіндіні алғашқы сатылардан бастап-ақ тазалауға және одан әрі молибденді бөліп алуға жібереді.

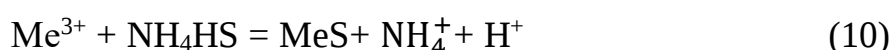


1 Сурет – Шаймалау қалдықтарының қышқылды ыдырауымен өтетін күйінділерді қайта өңдеу сұлбасы

Әлсіз ерітінділер мен шайғыш сулар бірінші сатыға келіп түседі. Аммиактың барлық сатылардағы жалпы шығыны концентрат құрамы мен аппаратураға байланысты теориялық қажетті мөлшерден 115 – 140 % шегінде ауытқиды. Берік ерітінділердің тығыздығы 1,1 г/см³-тан жоғары және олардың құрамында 140 – 190 г/л МоО₃ болады. Шаймалау қалдықтарын үздіксіз немесе периодты әрекет ететін фильтрларда сүзгілейді [7].

Соңғы уақыттарда күйіндіні аммиакпен қайнау қабатында шаймалау ұсынылып отыр. Бұл шаймалау қарқындылығын арттырады және үрдістің үздіксіз өтуіне мүмкіндік береді [8].

Концентрленген ерітінділерді фильтрлегеннен кейін ауыр металдарды сульфид күйінде шөгілдіру арқылы тазалайды:



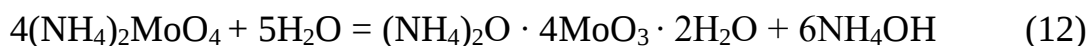
мұндағы $\text{Me}^{3+} - \text{Cu}^{3+}, \text{Pb}^{3+}$.

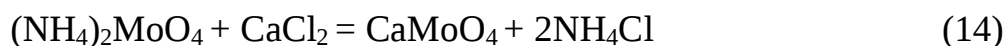
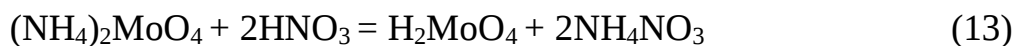
Fe^{3+} ішінара FeS күйінде шөгіледі, сондай-ақ ішінара өзге сульфидтер шөгінділерімен де ілеседі. Сульфидтердің еру дәрежесінің өте төмен болуы салдарынан барлық ауыр металдар толықтай дерлік тұнбаланады. Мұны әсіресе мыс-аммиакты комплекстерге тән көк-күлгін боялуының жоғалуынан анық көруге болады. Ауыр металдардың шөгілдірілуіне қажетті аммоний сульфиді ерітіндісінің нақты мөлшерін бөлек сынамада анықтап, бекітеді. $(\text{NH}_4)_2\text{HS}$ артық мөлшерде болмауын ерітіндіні күкіртпен ластамау және молибденнің сульфидтер тұнбасымен жоғалымы болмауы үшін қадағалайды.

Ерітіндідегі S^{2-} иондарының артық мөлшерде болуын зерттеуге арналған сынамаларды (бұны да бөлек көлемде) Pb (II) тұзының ерітіндісімен жүргізеді. S^{2-} иондары болған жағдайда – PbS қара түсті тұнбасы түзіледі. Аммиакты ерітіндідегі S^{2-} иондарының артық мөлшері кейіннен қорғасын тұзының есептік мөлшерімен байланыстырылады. Қара түсті тұнба бөлінуінің тоқтатылуы мен ақ түсті PbMoO_4 тұнбасының пайда болуы S^{2-} ионының толықтай жойылғандығын білдіреді. Сульфидтер мен молибдаттардың шөгілу реттілігі сәйкес тұздардың ерігіштігімен анықталады [9].

Тазартылған аммиакты ерітінділерден молибденді келесі жолдар арқылы бөліп алуға болады:

- Аммоний парамолибдатын кристалдау арқылы;
- Тетрамолибдатты шөгілдіру арқылы;
- Молибден қышқылын шөгілдіру арқылы;
- CaMoO_4 -ті шөгілдіру арқылы.



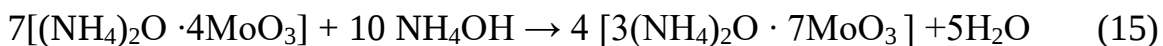


Парамолибдат кристаллизациясын бірнеше сатыда жүргізеді. Алғашқы сатылардан кейін аса таза, бірақ шығымы аз өнім алынады. Өнім шығымын жоғарылатуға терең кристаллизациялау арқылы қол жеткізеді, алайда бұл жағдайда алынатын өнімнің сапасы төмен болады. Молибденді қышқыл ішінара қышқылдарда ериді, сондай-ақ қиын шөгілуі және шаймалануы қиын тұнба күйінде бөлінеді. Тетрамолибдаттың шөгілуі молибденді бөліп алу дәрежесі жоғары және молибденге бай өнім алуға мүмкіндік береді. Оның шөгіндісі жақсы тұнбаланады, алайда өнімі қайта тазалауды қажет етеді. Аммиакты ерітінділерден CaMoO_4 -ті шөгілдіру тиімсіз, себебі оны тек ферромолибденді балқытып алу кезінде ғана қолданады және оны жеңілдірек жолмен өндіріп алуға болады. Ал басқа мақсаттар үшін CaMoO_4 -ті қосымша химиялық қайта өңдеуден өткізу қажет болар еді. Ca^{2+} ионын енгізу молибденді байланыстардың әрі қарай тазалау үрдісін қиындатар еді.

Аммоний парамолибдатын шөгілдіру үшін аммиакты ерітіндіні 400 г/л MoO_3 дейін буландырады, бұл жағдайда ерітіндінің тығыздығы 1,40 г/см³-қа тең болады. Өндірістік жағдайларда оны алғашында тығыздық көрсеткіші 1,20 – 1,23 г/см³-қа дейін буландырады. Содан кейін, түзілген Cu(II) , Fe(II) , Pb(II) сульфидтерінің тұнбасын және темір гидрототығын қосымша шөгілдіруге қалдырады. Шөгіндіні бөлек алып, ерітіндіні әрі қарай буландырады. Ыстық ерітіндіні фильтрлеп, кристаллизаторларға жібереді. Жасанды суыту және араластыру жағдайында кристалдау экономикалық тұрғыдан тиімдірек болып табылады. Бұл жағдайда, майдарақ кристалдар бөлінеді, дегенмен үрдіс жылдамырақ өтеді. Алғашқы екі операциялардан кейін тазалық дәрежесі өте жоғары өнім алынады. Кейіннен алынатын кристалдардың тазалығы төменірек болады. Оларды кристаллизацияға бағыттайды немесе ең төмен сұрыппен квалификациялайды. Буландыру және кристалдау үрдістерін аммиак ерітіндісінің әсеріне қарсы тұрақты болып келетін жабдықта жүргізеді [10].

Аммоний тетрамолибдатын, нақтырақ айтқанда полимолибдатын (себебі шөгінді құрамы $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ формуласынан ауытқуы мүмкін) аммиакты ерітіндіні үздіксіз шаймалай отыра және температураны 55 °C шамасында ұстай отыра бейтараптандырады. Ерітіндідегі MoO_3 -тің бастапқы концентрациясы 280 – 300 г/л кезінде ерітіндіде бейтараптандыруға дейін болған Мо-нің полимолибдат құрамындағы 96 – 97 % бөлінеді. Майда кристалды қиын фильтрленетін сусыз $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$ тұзының түзілуінің алдын алу үшін полимолибдат шөгіндісін матты ерітінділерден жедел ажыратып алу қажет. Металдардың, сүрменің, фосфордың, күкірттің қоспалары негізгі ерітінді құрамында қалатындықтан, тұнбалардың тазалық дәрежесі біршама жоғары болады [11].

Полимолибдат шөгіндіге өзімен бірге хлор және вольфрам иондарының көп мөлшерін ілестіріп әкетеді. Полимолибдатты $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ паратұзына дейін қайта кристалдау арқылы бұл қоспалардан арылады. Ол үшін политұзды $70 - 80^\circ\text{C}$ -та тығыздығы $1,41 - 1,42$ болғанға дейін $3 - 5\%$ -дық аммиак ерітіндісінде ерітеді. Кейіннен ерітіндіні $15 - 20^\circ\text{C}$ -қа дейін мұздатып, аммоний парамолибдатын кристалдайды:



Кристалдарға ерітіндіде болған молибденнің 60% -ға дейінгі мөлшері өтеді. Қалған матты ерітіндіні тазартылмаған күйінде полимолибдат шөгіндісінің бірқатар мөлшерін қайта кристалдау үшін қолданады [12].

Сипатталған қайта өңдеу әдісі парамолибдатқа қарағанда тазалық дәрежесі жоғырырақ болатын ақырғы өнім береді. Алынатын өнімнің құрамындағы қоспалардың мөлшері (%): $\text{Fe} < 0,005$; $\text{Al} < 0,003$; Zn , Ni , Ca , Mg , As , P және басқа да элементтердің әрқайсысы $< 0,001$. Вольфрамның қоспасы молибденмен шөгеді. Үрдісте эмальданған шойынды буландырғыш аппараттар мен кристаллизаторлар қолданылады. Басқа да аппараттар қолданылуы мүмкін. Тазартылуы тиіс матты ерітінділердің құрамында Mo 10 г/л дейінгі мөлшерде болады. Олардан pH $3 - 2$ болғанға дейін сәл қышқылдандыру арқылы тазартуға жіберілетін полимолибдат тұнбасын бөліп алуға болады. Құрамында 1 г/л Mo болатын матты ерітінділерден молибденді ионалмасу арқылы бөліп алады.

1.2 Күйіндіні аммиак ерітіндісімен шаймалаудан кейін алынатын қалдықтарды қайта өңдеу

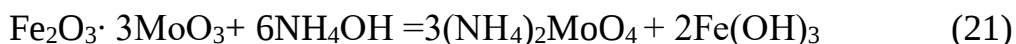
Бай молибденді концентраттарды күйдіруден кейін алынған күйінділерді NH_3 ерітіндісімен шаймалудан соң алынатын қалдықтарда (үйінді) аммиак ерітінділерінде ыдырамайтын CaMoO_4 , MoO_2 , MoS_2 байланыстарының құрамында Mo $20 - 25\%$ мөлшерде болуы мүмкін. Шаймалау қалдықтарынан молибденді үш әдістің біреуімен бөліп алуға болады: 1) қалдықтарды (үйінділер) содамен күйдіру және күйеженіктерді әрі қарай сумен шаймалау арқылы; 2) автоклавтарда сода ерітінділерімен шаймалау; 3) үйінділерді қышқылдармен өңдеу арқылы. Алғашқы екі әдістерде молибден ерітінділерге Na_2MoO_4 құрамында өтеді:



Молибден Na_2MoO_4 ерітіндісінен кальций немесе темір (III) молибдаттарының (CO_3^{2-} иондарының артық мөлшерін қышқылмен ішінара бейтараптандыру арқылы жойғаннан кейін) құрамында шөгіледі:



Алынатын кальций және темір (III) молибдаттарын ферробалқымалар өнеркәсібінде қолданады. Сондай-ақ, темір молибдатын аммиак ерітіндісімен ыдыратуға мүмкіндік бар:



Тазартудан кейін алынған аммиакты ерітіндіні жоғарыда аталып өткендей аммоний парамолибдатына қайта өңдейді. Үйінділерді қышқылды өңдеу барысында азот немесе тұз қышқылы қолданылады. Молибдаттар қышқылдармен молибден қышқылын түзе отыра ыдырайды:



Концентратты күйдіру барысында тотығудың толықтай болмауы нәтижесінде үйіндіде қалған MoS_2 және MoO_2 шаймалау кезінде азот қышқылымен молибденді қышқыл түзе отыра тотығады:



Үйінділерді суық жағдайда тұз қышқылымен өңдеу кезінде түзілетін молибден қышқыл ерітіндіге өтеді. Бұл құрамында вольфрам қосылыстарының елеулі үлесі болатын үйінділерді қайта өңдеу кезінде ыңғайлы. Кальций вольфраматы суықта тұз қышқылымен ыдырамайды. Осылайша, жүйелі түрде ішінара вольфрам мен молибден қосылыстарын ажыратып алуға болады. Сондықтан аммиакты шаймалаудан кейінгі үйінділер құрамында вольфрам қосылыстары болған жағдайда тұз қышқылымен өңдеу тиімді болып табылады [13].

Үйінділерді содамен күйдіру үрдісінің сұлбасы мен жүру тәртібі келесідей. Үйінді қоспасын 6 – 7 сағат $700 - 750^\circ\text{C}$ -та жалынды пеш табанында содамен күйдіреді. Күйежентектерді сумен шаймалайды. Пульпаны сүзгілейді және шаяды. Филтраттан темір немесе кальций молибдаттарын шөгілдіріп алады (темір молибдаты рН көрсеткіші 3,5 – 5 кезінде шөгіледі). Шөгіндіде молибдат қоспасы мен темір гидрототығы болады. Шөгіндіні аммиак ерітіндісімен шаймалайды. Алынған аммоний молибдаты ерітіндісін аммоний парамолибдатына қарапайым жолмен қайта өңдейді. Темір молибдаты шөгіндісін шаймалаудан кейін алынатын және үйінді болып саналатын

қалдықтар құрамында 1 – 1,5 % MoO_3 болады. Үйінділерді 180 – 200 °C-та сода ерітінділерімен автоклавта шаймалайды, қысым көрсеткіші 12 – 15 атм. сәйкес болады. Автоклавты үрдіс үйінді құрамындағы MoO_2 және MoS_2 мөлшері төмен болған жағдайда тиімді болып табылады.

Қышқылды өңдеу нұсқаларының бірі бойынша құрамында молибден қосылыстарынан бөлек 5 %-ға дейінгі мөлшерде W болатын үйінділерді қыздыра отыра 20 – 30 %-дық тұз қышқылымен өңдейді. Молибденнің негізгі бөлігі ерітіндіге өтеді. MoO_2 , MoS_2 , вольфрам минералдары қышқылмен ыдырамайды. Қышқыл пульпаны аммиак ерітіндісімен рН көрсеткіші 2,5 – 3 дейін бейтараптандырады. Молибденді темір молибдаты немесе полимолибдаттар құрамында шөгілдіреді. Тұнбаны фильтрлейді. Ерітіндімен бірге Ca, Cu, Fe-дің белгілі бір бөлігі ажыратылады. Шөгіндіні MoO_2 және MoS_2 тотықтыру мақсатында күйдіреді. Күйдіруден кейін оны аммиак ерітіндісімен шаймалайды. Алынған ерітіндіге 85 % дейін Mo бөлінеді. Вольфрам қосылыстары шаймалаудан кейінгі қалдықтар құрамында қалады. Молибденді қосылыстардың аммиакты ерітіндісін үйінділерді шаймалаудан кейін алынған негізгі ерітінділерге қосады. Концентраттардан молибденді жалпы бөліп алу дәрежесі 93 – 95 % жетеді. Жоғалымдар күйдіру кезінде ~1,5 %, шаймалау (қалдықтарды қолдана отыра) кезінде ~2,5 %, басқа да операциялар кезінде 3 % дейін болады. Үйінділерді қайта өңдеу концентраттардан молибденді дайын өнімге бөліп алу дәрежесін жоғарылатады.

Біріншілікті шаймалаудан кейін алынған қалдықтарды қолдануды ескере отыра жасалған парамолибдатының өзіндік құнын сараптау нәтижелерінен өзіндік құнының 90 % астам мөлшерін шикізаттың бағасы құрайтыны анықталды. Сондықтан молибденді бастапқы концентраттардан бөліп алу – осы технологияның басты міндеті болып табылады [14].

1 Кесте – Аммоний парамолибдаты мен вольфрам ангидридінің өзіндік құнының шамамен алғандағы құрылымы

Шығындар	Цехтық құнынан %	
	Аммоний парамолибдаты	Вольфрам ангидриді (күйежентектеу әдісі)
Шикізат-концентрат	91,8	83,0
Негізгі материалдар (химикалдар)	2,0	9,7
Қосалқы материалдар (фильтр-мата және т.б.)	0,2	0,2
Энергия шығыны	1,1	1,7
Қосымша төлемдерімен жалақы	1,72	2,0
Цех шығындары	3,18	3,4
Барлығы	100,0	100,0

1.3 Молибденді концентраттарды азот қышқылымен өңдеу

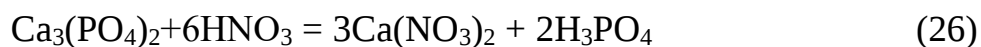
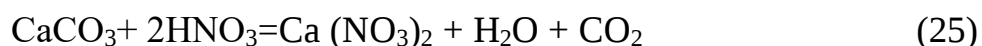
Молибденді концентраттарды азот қышқылы ерітінділерінде ашу әдістері алынатын ерітінділерден молибден және онымен ілесе жүретін ренийді экстракциямен және ионалмасумен селективті бөліп алуға болатындығымен ыңғайлы. Бұл молибденді қосылыстарды тазарту сұлбасын едәуір қысқартады [15].

Азот қышқылды ашудың рентабельділігі үшін азот қышқылының артық мөлшері мен оның ыдырау өнімдері регенерленілуі және тиімді қолданылуға мүмкін болуы қажет. Кері жағдайда әдіс экономикалық тұрғыдан тиімсіз, себебі пештерде тотықтырып күйдіру кезіндегідей тікелей ауа оттегісін қолданудың орнына алдын-ала азот және ауа оттегісінен алынатын қымбат азот қышқылымен тотықтыру жүргізіледі. Сондай-ақ, реакция барысында қышқылдың ыдырауы нәтижесінде алынатын азот тотықтарының атмосфераға лақтырыстарын болдырмау қажет. Азот қышқылды әдістің сұлбасы 2-суретте көрсетілген. MoS_2 -тің HNO_3 -пен әрекеттесуінің негізгі реакциясы:



Бұл реакция бойынша таза MoS_2 -нің тотығуына кететін қышқылдың нақты шығыны теориялық шығынға жуық болып келеді. Алайда, концентраттың ыдырауы барысында қоспа минералдардың ыдырауына, буландыруға, термиялық ыдырауға да қышқыл шығыны кетеді. Сол себепті, қышқылдың жалпы шығыны есептік шығыннан әлдеқайда жоғары (60 %-дық қышқылға қайта есептегендегі есептік шығыны 3,16 т құрайды, құрамында 48 – 50 % Мо бар 1 т концентраттағы молибдениттің тотығуына) болады.

Азот қышқылымен кейбір қоспа минералдардың әрекеттесуі кезіндегі орын алуы мүмкін реакциялар:



Басқа да қиынырақ жүретін, атап айтқанда, өзге де минерал сульфидтерімен өтетін реакциялар болуы ықтимал.

Молибденді қышқыл алғашында толықтай ерітіндіде болады, кейіннен едәуір мөлшерде тұнбаға шөгіледі. Ерітіндіде молибден негізінен комплексті $[\text{MoO}(\text{MoO}_4)(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ аниондарының құрамында болады. Газды фазада NO-дан басқа, азоттың өзге де тотықтары және қышқылды булары болады. Молибдениттің азот қышқылымен ыдырау үрдісінің соңына қарай ерітіндіде 15 – 25 г/л Мо болады. H_2MoO_4 -тің 20 °C судағы ерігіштігі ~ 2 г/л.

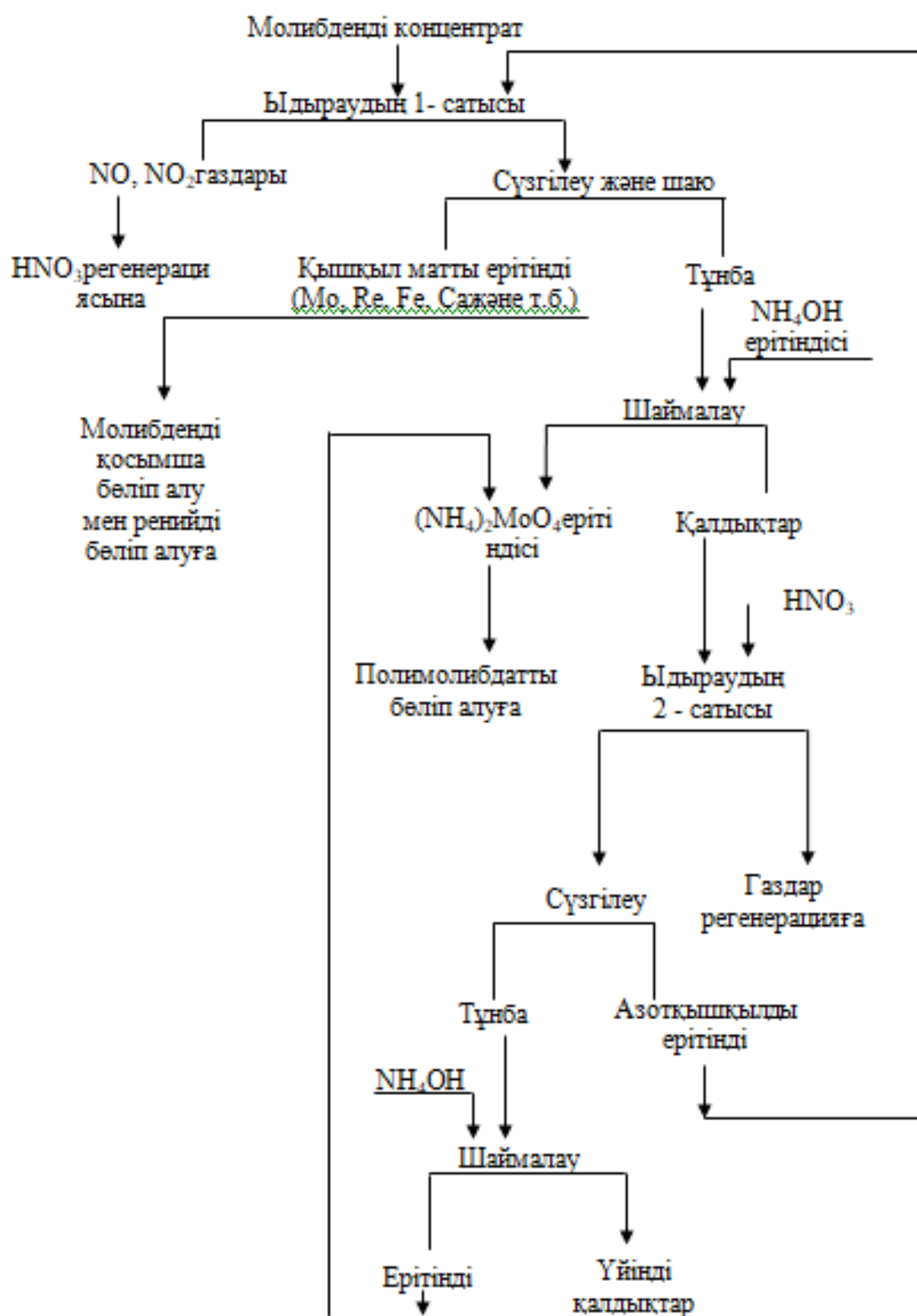
Молибденнің азотқышқылды ерітінділерден бөліп алынуы қышқылдың артық мөлшеріне, молибденнің және қоспалардың экстракциясына немесе ферромолибдатты шөгудегі мөлшеріне тәуелді. Сондай-ақ, үрдістің экономикасымен (қышқылдың артық мөлшерін бейтараптандыру үшін жұмсалатын реагенттердің аз немесе көп шығыны және т.б.) қатар, NH_4NO_3 ерітінділерін қолдану барысында, әсіресе органикалық реагенттер қатысында жұмыс жасау кезінде сақталатын техникалық қауіпсіздік ережелерін де ескерген жөн. Құрамында NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ және молибден іздері болатын лақтырынды ерітінділерден тыңайтқыштарға арналған аралас тұздарды кристалдап алуға болады [16].

Молибденді жартылай өнімдерді азот қышқылды өндеудің нұсқасы молибдениттің бай концентраттарын күйдіруден кейінгі күйінділерді 7 – 8 %-дық HNO_3 ерітіндісімен шаю болып табылады. Ұсыныстың мақсаты – ферромолибден өндірісіне арналған жартылай фабрикат өнімдерінің сапасын жоғарылату. Шаюдың бұндай тәсілі кезінде күйінді құрамындағы сульфидті күкірттің және түсті, сілтілі металдардың мөлшерлері азаяды. Шайылу ерітінділеріне ішінара ілесіп кеткен молибденді, сол ерітінділер құрамынан ферромолибдаттарды шөгілдіру немесе экстракция арқылы бөліп алады [17].

Автордың жазуы бойынша концентраттардың азот қышқылды ыдырауы кезіндегі қышқылдың шығынын, газ қоспасына қосымша оттегіні қоса отыра, ыдыраудың газ түзуші өнімдерінің циркуляциясы арқылы төмендетуге болады. Түзілетін HNO_3 , HNO_2 қайтадан MoS_2 -мен реакцияға түседі.

Молибдениттің толықтай тотығуы стехиометриялық көрсеткіштен 80 %-дық мөлшерде алынатын 27 %-дық қышқылмен, оттегіні қоса отыра жүргізілетін газдар циркуляциясы кезінде жүзеге асады. Бұл 1 т концентратқа (60 % - дық қышқылға қайта есептегенде) 2,7 т қышқылды үнемдеуге мүмкіндік береді. Екі сатылы ыдырату да қышқылдың шығынын төмендетеді.

Азотты қышқылмен ыдыратуды тот баспайтын болаттан жасалған жабдықтарда жүргізеді. Аммиакпен алғашқы ыдыраудан кейінгі тұнбаны шаймаладаудан бастап, әрі қарай өндеудің сұлбасы мен шарттары стандартты полимолибдатты сұлбамен бірдей, тек аммиакты ерітінділерді азот қышқылымен бейтараптандыруымен өзгеше болады [18].

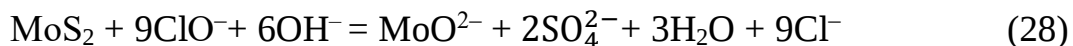


2 Сурет – Молибденитті концентраттарды азот қышқылымен ыдыратудың принципиялдық сұлбасы

1.4 Молибдениттің тотығу жолдары

1.4.1 Молибдениттің ерітінділерде гипохлоритпен тотығуы

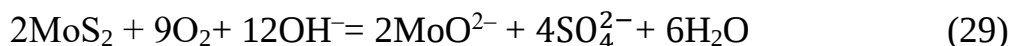
Молибденит кальций гипохлоридімен келесі реакция бойынша тотығады:



Реакция еркін энергияның едәуір бөлінуімен өтеді: $\Delta Z_{298} = -343,6$ ккал. Гипохлоритті тотықтырудың артықшылығы – молибденнің тотығу таңдамалылығы мен оның төмен температурада толықтай бөлініп алу мүмкіндігі болып табылады. Тәжірибелік шығын теориялық шығынынан 1,5 – 2 есе жоғары. Әдіс зауыттық ауқымда тәжірибе жүзінде қолданылмайды.

1.4.2 Молибдениттің автоклавта оттегімен тотығуы

Тотығу үрдісі KOH, NH₄OH, NaOH, Na₂CO₃ ерітінділерінде орын алуы мүмкін. Оттегімен тотығудың принципіалды реакциясы келесі теңдікпен жүреді:



Тотығу молибден тиосульфаты мен гидроксокаатионының (VI) [MoO₂OH]⁺ түзілуінің аралық сатысында өтеді. Молибденнің ерітіндіге өту дәрежесіне сілтінің қысымы, температурасы, концентрациясы әсер етеді. Реакцияның жылдамдығы OH⁻ иондарына тәуелді, сол себепті ол аммиак → сода → сілті ерітінділері қатарымен өседі. Мыс иондары тотығу үрдісіне каталитикалық әсер етеді: мыстың концентрациясы 100 мг/л кезіндегі жылдамдығы мыс болмаған жағдаймен салыстырғанда екі есе жоғары болады. Мысты қосымша енгізу қысымды, температураны және өңдеу уақытын төмендетуге мүмкіндік береді.

Молибденді-мысты (5,8 – 6,3 % Mo және 6 – 9 % Cu) аралық өнімдердің автоклавты тотығуы кезінде үрдісті сода немесе аммиак ерітіндісінде 200 °C, ал натр ерітіндісінде 130 – 140 °C және оттегі қысымы сәйкесінше 9 – 10 және 1 – 2 атм. кезінде жүргізуге кеңес беріледі. Өткір натрмен жұмыс жасау барысында оттегіні қысылған ауамен алмастыруға болады. Аммиак ерітінділерінде молибденмен бірге мыстың көп мөлшері еріп кетеді, бұл үрдіс жағымсыз болып табылады. Содамен жұмыс жасау барысында гидрокарбонат түзіледі:



Сол себепті соданың артық мөлшері сілтінікіне қарағанда жоғарырақ болуы тиіс.

Аппаратура ретінде арнайы сұрыптағы тот баспайтын болаттан жасалған механикалық араластыру пәрмені бар автоклавтарды қолдануға болады. Автоклавы шаймалау техникалық қауіпсіздік тұрғысынан және көп мөлшерде CaSO_4 түзілуі себебінен аппаратураны таңдау сынды қиындықтармен байланыстырылады. Әдіс өзге металдар сульфидтерін тотықтыру үшін қолданынылады. Оны молибден концентраттары мен рудаларына қолдануға бағытталған зерттеулерде пайдалану орынды болып табылады [19].

1.5 Мыс – молибденді және мысты кендерді байытудың төмен пайыздық аралық өнімдерінен молибденді бөліп алу

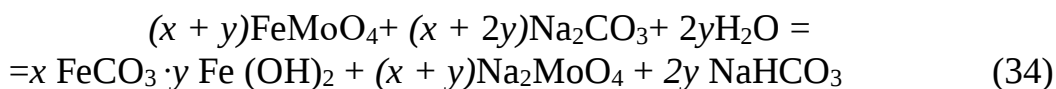
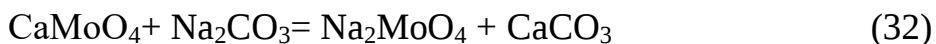
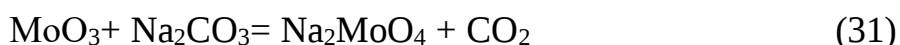
Мыс-молибденді немесе молибден қоспасы бар мысты кендерден, сондай-ақ басқа да кендерден молибденді бөліп алу үшін кейбір жағдайларда химиялық (пиро- және гидрометаллургиялық) қайта өңдеуді жоғары пайыздық («кондиционды») концентраттарға емес байытудың аралық өнімдеріне флотациямен «кондицияға» жеткізбей жүргізу үнемдірек болып табылады. Бірінші жағдайда бөліп алу дәрежесі жоғарырақ, ал жалпы алғанда үрдіс экономикалық тұрғыдан абзалырақ болады. Мыс – молибденді кендерді байыту кезінде молибденнің бір бөлігі жоғары пайызды концентраттар құрамында, ал басқа бөлігі – аралық өнімдер күйінде бөлініп алынады. Молибденнің едәуір мөлшері тотыққан күйде болатын кендерді байыту кезінде кеннің барлығын төмен пайызды концентрат құрамына дейін ғана байытқан жөн (төм.қараңыз).

Байытудың аралық өнімдері және кедей концентраттар құрамында пайыздың ондық үлесінен 15 – 25 % Mo , 15 %-ға дейін Fe , 5 % және одан да көп мөлшерде Cu , 25 % және одан да көп мөлшерде SiO_2 болуы мүмкін. Күкірттің жалпы мөлшері 15-тен 23 % аралығында өзгеріп отырады, соның ішінде күкірт сульфаты 0,2 – 0,3 %. Тотыққан молибден мөлшері 0,4 % дейін барады.

Мыс-молибденді кендерді байытудың аралық өнімдерінің қарапайым үлгісінің минералогиялық құрамы келесідей (%): молибденит MoS_2 – 25,5; повеллит CaMoO_4 – 0,44; халькопирит – 8,63; CaCO_3 – 1,8; $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – 1,43; гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 1,43; пирит – 9,01; кальцит (сусыз) – 0,95; магнезит – 0,49; кремнезем – 25,72; глинозем – 11,52; бос көмір – 9,70; қалғандары – 3,31 [20]. Құрамында сульфидтер мен көмір болғандықтан мұндай өнімдерді міндетті түрде күйдіру қажет. Бұл үрдіс бай концентраттарды күйдіру кезіне қарағанда жоғары температураларда жүргізіледі. Бұған молибденнің аз мөлшерде болуы және қиын балқитын – кварц, глинозем, темір тотықтарының көп мөлшерінің болуы септігін тигізеді. Сол себепті MoO_3 -тің айдалуы қиындық тудырады, ал концентраттың жентектелуі төмендейді. Күйдіруді қайнау қабатты пештерде жүргізуге болады. күйдіруден кейінгі қарапайым күйіндінің құрамы (%): MoO_3 – 26,3; CaMoO_4 – 0,54; MoS_2 – 0,59; CuSO_4 – 1,42; CaSO_4 – 4,26;

Cu_2S – 4,26; Cu_2O – 4,07; Fe_2O_3 – 11,7; SiO_2 – 31,5; Al_2O_3 – 14,0; қалғандары – 4,09.

Күйінділерді аммиакпен емес, содамен шаймалайды, себебі аммиак кальций молибдатын ыдыратпайды; күйіндіде мыс байланыстарының мөлшері көп болған жағдайда аммиак мысты өнімсіз ерітуге шығындалады. Түзілетін мыс-аммиакты еритін комплекстердің мөлшерінің көп болуы молибдатты ерітінділерді тазартуды қиындатады. Шаймалауды 8 – 10 %-дық сода ерітіндісімен төрт-бес сатыда қарсы ағынмен рН көрсеткіші 7 – 8,7 және $\text{K} : \text{C} = 1 : 5$ кезінде змеевикпен немесе бу қаптамасымен жылытылатын араластырғышы бар темір реакторларда жүргізеді. Аталған сілтілік көрсеткішін сода ерітіндісі және күйінді қатынасымен реттеп тұрады. Шаймалау кезінде келесідей реакциялар орын алады:

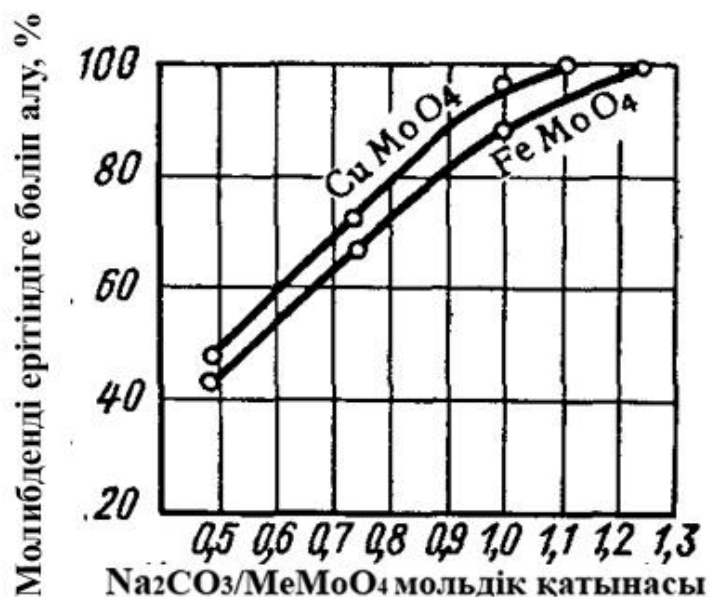


(31) реакцияның тепе-теңдік константасын ерітіндідегі Na_2CO_3 пен Na_2MoO_4 -тің тепе-тең молярлы концентрациялары арқылы сипаттауға болады:

$$\frac{1}{K} = \frac{[\text{Na}_2\text{CO}_3]}{[\text{Na}_2\text{MoO}_4]}; \lg K_1 = \frac{838.5}{T} + 2,877. \quad (35)$$

Үрдіс барысындағы соданың артық шығыны 25 °С кезінде 80 %-дан 90 – 100 °С кезінде 22 – 23 % дейінгі аралықта ауытқиды.

Мыс және темір молибдаттарынан молибденді Na_2CO_3 артық мөлшеріне тәуелді бөліп алу көрсеткіштері 3 – суретте көрсетілген. Мыстың бір бөлігі ерітіндіге мыс-натрий (сұлбалық түрде $n\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot m\text{CuCO}_3$) комплексті карбонаттарының құрамында өтеді.



3 Сурет – Молибденді CuMoO_4 және FeMoO_4 сода ерітіндісімен 75 °C-та ыдырату кезінде ерітіндіге бөліп алу

Мыстың ерігіштігі сода концентрациясының жоғарылағанда және температура 20 °C кем емес көрсеткішке төмендеген кезде өседі. 20 °C-тан төмен жағдайда ерігіштігі азая бастайды. Әлсізсілтілі және бейтарап орталарда ерігіштік қасиеті бар $n\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot m\text{CuCO}_3$ карбонатты комплекстер ыдырайды – $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ тұнбасы түзіледі (33 – реакцияны қараңыз). Бұл әдіс ерітінділерді мыс пен темірден тазарту барысында қолданылады. Ерітіндіге күйіндіні енгізе отыра рН көрсеткішін 7 – 8 дейін бейтараптандырады. Бейтараптандыру барысында бір уақытта натрий силикаты гидролизденеді және темір байланыстары коагуляцияланады. Мыстың негізді карбонаттарының, кремний қышқылының және темір гидрототықтарының тұнбаларын ерітіндіден ажыратып алады. Ерітіндіде молибденмен бірге P, As, S, біраз мөлшерде Si, сілтілі металдар қоспалары қалып қалады. Фосфор мен мышьяқтың мөлшері рұқсат етілген шектен асып кеткен жағдайда, оларды темір тұздарын қоса отыра бөліп алады. Темір гидрототықтарының тұнбаларын темір фосфаты мен арсенаты тазартады. Фосфор мен күшәннің толықтай шөгілуі үшін теориялық қажетті мөлшерден үш есе артық көлемде темір тұздары қажет. SO_4^{2-} иондарын және сілтілі металдарды кальций молибдатын шөгілдіру кезінде ажыратып алады.

Молибденді құрамында 40 – 70 г/л Мо бар натрий молибдаты ерітінділерінен 29-реакция бойынша CaCl_2 -нің ең кем артық шығынымен шөгілдіреді. Шөгілдіруді ағаштан, темірден жасалған немесе гумирленген реакторларда 85 – 90 °C-та әлсізсілтілі ерітінділерде жүргізеді. CaMoO_4 суда аз еритіндіктен (100 °C-та 1л H_2O -да 0,20), оны шөгілдіру ерітіндіден молибденді бөліп алу дәрежесін жоғарылатуға мүмкіндік береді. Шөгілдіруге түсетін ерітіндінің құрамы келесідей (г/л): Мо 40 – 70; сода 0,25 – 0,50; Cu 0,4 – 0,5;

Cl^- 1 – 2; SO_4^{2-} 8 – 10. 1 л CaCl_2 ерітіндісіндегі тұздың мөлшері 350 – 400 г болуы тиіс. Шөгілдіру үрдісін тұнбаға SO_4^{2-} иондарының елеулі мөлшері өтіп кетпейтіндей жағдайға дейін жүргізеді. Кальций молибдатын шөгілдіру шарттары тек қана шөгілдіру дәрежесінің толықтығына емес, сондай-ақ тұнбаның құрылымына да әсер етеді. Соңғысы, өз кезегінде, тұну және шайылу жылдамдығы мен толықтығына елеулі түрде әсер етеді. Кальций молибдаты шөгінділерінің нақты гранулометриялық құрамы мен дәнектерінің формасы молибденді ферробалқымаларға немесе болатқа қосу кезінде максималды түрде қолдануды қамтамасыз ету үшін маңызды болып келеді.

3 – 4 рет шайылып, фильтрленген CaMoO_4 тұнбасын кептіреді және қыздырады. Шаю, фильтрлеу және кептіру үшін периодты немесе үздіксіз әрекет ететін (өндіріс масштабтарына тәуелді) аппаратураларды қолданады. Алынатын кальций молибдатын тікелей болат балқыту өнеркәсібі үшін ферромolibден өндірісіне бағыттайды. Аммоний молибдатындағы қоспалар келесі мөлшерден асып кетпеуі қажет (%): Fe_2O_3 – 0,01; Al_2O_3 – 0,02; Ni – 0,05; Mn – 0,01; As – 0,005; P – 0,002; S – 0,05; SiO_2 – 0,03; ($\text{CaO} + \text{MgO}$) – 0,008; NaCl – 0,1; МДК-1 маркалы кальций молибдатында келесі мөлшерден көп емес (%): P – 0,2; S – 0,2; Ca – 22; МДК-2 маркалы кальций молибдатында келесі мөлшерден көп емес (%): P – 0,2; S – 0,23; Ca – 24.

CaMoO_4 -ті тұндырғаннан кейін алынған матты ерітінділер құрамында 0,5 г/л – ден аз мөлшерде Мо болады. Оның мұндай мөлшерін әлсіз қышқылды ортада pH 2 – 3 жағдайында сорбциямен аниониттерде ұстап алған тиімді болып табылады. Молибденді аниониттерден аммиак көмегімен десорбциялайды. Десорбциядан кейін құрамында 50 – 70 г/л Мо бар ерітінділер алынады. Десорбцияланған аммиакты ерітінділерден молибденді жоғарыда аталған жолмен бөліп алады.

Кальций молибдатының өзіндік құнының 89 %-ын шикізат бағасы құрайды. Материалдар мен реагенттердің бағасы шикізатқа жұмсалатын шығыннан есептегенде ~1,5 %, отын мен электр-энергиясына 1,7 %, қосымша төлемдерімен жалақы мөлшері 2 % [21].

1.6 Сульфидті-тотыққан және тотыққан кендерден молибденді бөліп алу

Сульфидті-повелитті концентраттар. Мұндай концентраттардың құрамында төмендетілген мөлшерде Мо, жоғарылатылған мөлшерде Ca, Fe, F, SiO_2 болады. Молибден негізінен молибденит, ферромolibдит, повеллит құрамында болады. Соңғы екеуі елеулі мөлшерде кварцта және молибденитте жақпалар күйінде болады. Концентраттың құрамы (%): $\text{Mo}_{\text{жалпы}}$ – 6 – 10; $\text{Mo}_{\text{тотық}}$ – 4 – 7; $S_{\text{жалпы}}$ – 5 – 7; $S_{\text{сульф}}$ – 0,1 – 0,2; SiO_2 – 8 – 10; Al_2O_3 – 4 – 5; CaO – 30 – 50; Fe – 2 – 4; Cu – 0,5 – 0,3; F – 11 – 13; басқа да қоспалар – 0,7 – 1,2.

Мұндай концентраттарды кедей сульфидті концентраттарды қайта өңдеуге арналған принципіалды сұлба бойынша өңдеуге болады. Молибденді

жоғары дәрежеде бөліп алу үшін көпсатылы қарсы ағынды шаймалау және соданың көп шығыны қажет. Алынатын ерітінділерді кедей сульфидті концентраттарды өңдеу кезінде алынатын ерітінділермен біріктірген жөн. Осылайша, концентраттардың екі түрін де бір өндіріс орнында өңдеген ұтымды болып табылады [22].

Ферромолибдитті концентраттарды қайта өңдеу. Ферромолибдитті кендер мен концентраттардың әдеттегі химиялық құрамы 2-ші кестеде берілген.

2 Кесте – Ферромолибдитті кендер мен концентраттардың химиялық құрамы.

	Mo _{жалпы}	Mo _{тотық}	SiO ₂	Fe	Al ₂ O ₃	CaO	S
Тотыққан кен	0,08	0,07	67,2	2,78	16,48	0,99	0,28
Концентрат	0,29	0,21	51,4	7,53	14,67	–	0,96

Мұндай кендер мен концентраттарда молибден ферромолибдит пен повеллит құрамында әр түрлі қатынаста болады. Бұл кендер мен концентраттардың кедей болуына қарамастан, оларды қайта өңдеу тиімді болып табылады, себебі ферромолибдат құрамды кендердің кен орындары жеткілікті түрде үлкен болуы ықтимал. Онда молибден темір минералдарымен байланысқан күйде болуы мүмкін, Мо темірден тек қана химиялық әдістермен ғана ажыратыла алады. Автоклавтарда күкірт қышқылымен және сода ерітіндісімен шаймалау, әкпен күйдіріп алған соң әрі қарай автоклавтарда содамен шаймалау, натрий хлоридімен күйдіру, хлормен және оның газ тәрізді CCl₄ және S₂Cl₂ байланыстарымен хлорлау үрдістерін жүргізуге болады.

Хлорлау – құрамында молибден болатын төменсұрыпты күйінділерді, тотыққан концентраттар мен тотыққан кендерді байтудың аралық өнімдерін қайта өңдеудің перспективті әдісі. Сондай-ақ хлорлау құрамынан диссоциация немесе металлотермия арқылы металдық молибденді өндіріп алуға арналған таза хлоридтерді алу үшін қолданылуы мүмкін. Хлорлауды хлормен, ұшпа хлорлармен (мысалы, CCl₄, S₂Cl₂), қатты хлорлармен жүргізуге болады. Құрамында судьфидтер бар төменсапалы концентраттарды хлорлауды осындай концентраттардың күйдірілген «күйінділеріне» өткізген абзал. Хлорлау өнімдерінің ректификациясынан жоғары тазалықтағы байланыстарды алуға мүмкіндік бар [23].

1.7 Молибденді ерітінділерден бөліп алу

Кен шикізатынан молибденді бөліп алу дәрежесі минералдың химиялық ашылуының толықтығы мен молибденді ерітіндіге өткізуге ғана емес, сондай-ақ оның әрі қарай ерітінді құрамынан бөліп алынуына да тәуелді. Жоғарыда мазмұндалған технологиялық сұлбаларда молибден біріншілікті ерітінділерден

аммонийдің пара-, және полимолибдаттарын, кальций молибдатын, ферромолибдаттарды шөгілдіру арқылы, ал кедей ерітінділерден және шайынды сулардан – иондық алмасу арқылы бөлініп алынды. Бұл әдістерден бөлек, аз еритін молибден трисульфатының MoS_3 шөгілдірілуі, молибденнің органикалық экстрагенттермен экстракциясы, молибдатты ерітінділерді молибденмен немесе сутегімен тотықсыздандыру арқылы төмен валентті молибден байланыстарының шөгілдірілуі орын алуы мүмкін. MoS_3 шөгілдірілуі өнеркәсіпте вольфрам-молибденді аралық өнімдерді қайта өңдеу кезінде молибденді вольфрамнан ажырату кезінде қолданылады. Атап айтқанда MoO_2 сынды төмен валентті байланыстарды шөгілдіру тәжірибе жүзінде қолданыс таппады [24].

Қазіргі таңда ерітінділерден молибденді бөліп алудың үнемді әрі перспективті әдістеріне – экстракция және иондық алмасу жатады. Олардың артықшылықтары:

- 1) ерітіндіден пайдалы элементті бөліп алудың толықтығы;
- 2) комплексті ерітінділерден элементтерді бөліп алудың селективтілігі;
- 3) қоспаларды бөлудің толықтығы;
- 4) аппаратуралық жабдықталудың қарапайымдылығы;
- 5) жоғары өнімділігі (экстракцияның өнімділігі иондық алмасу өнімділігінен жоғары).

1.7.1 Молибденнің органикалық еріткіштермен экстракциясы

Ерітінділер мен пульпалардан молибденді экстракция арқылы бөліп алу бүгінгі күнге дейін бірқатар жағдайларда өнеркәсіптік қолдану үшін аса перспективті нәтижелер көрсететін ірілендірілген зертханалық және жартылай өнеркәсіптік сынаулар сатысында болып табылады. Бұған, молибденнің ерітінділерде әр түрлі формада (катиондар, аниондар, полианиондар, комплексті аниондар) болу мүмкіндігі әсер етеді. Молибден құрамды иондар көптеген органикалық байланыстармен сольватталып, комплекстер түзуі мүмкін. Сол себепті молибден әр түрлі анионалмастырушы, катионалмастырушы, бейтарап экстрагент түрлері мен экстракциялануы мүмкін. Экстрагенттердің бірінші түріне аминдер мен төрттік аммонийлі негіздер, екіншісіне – алкилфосфорлы қышқылдар, үшіншісіне – спирттер, кетондар, эфирлер, соның ішінде трибутилфосфат жатады [25].

Тәжірибе көрсеткендей, анионалмастырушы экстрагенттерден молибден триоктиламинмен (қысқаша TOA) $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}$ және аммонийлі негіз – диалкилметилбензиламмонийхлоридпен $[\text{CH}_3 - \text{NR}_2 - \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]\text{Cl}$ (басқаша айтқанда дамбас) жеткілікті түрде сәтті экстракцияланады. Молибден катионалмастырушы экстрагент Д2ЭГФК – ди-2-этилгексилфосфорлы қышқылмен $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{NPO}_4$, бейтарап түрдегі экстрагентпен – трибутилфосфатпен

$(C_4H_9)_3PO_4$ (ТБФ), метилизобутилкетонмен $C_5H_{12}CO$ (МИБК), циклогексанонмен $(CH_2)_5CO$ және метилфенолкетонмен (ацетофенонмен) $CH_3COC_6H_5$ экстракцияланады.

Аталған байланыстар экстрагенттерге қойылатын талаптарға сәйкес келеді: олар суда аз ериді, жоғары температураларда қайнайды, олардың көбісі судан жеңіл болады. Олардың тұтқырлығын азайту үшін, сумен арадағы тығыздық айырмашылығын жоғарылату үшін және жалындану температурасын көтеру үшін оларды керосин немес басқа да еріткіштер құрамында ерітінді күйінде қолданады. Жалындану температурасын жоғарылату әсіресе циклогексанон мен ацетофенонды қолдану үшін аса маңызды болып табылады [26].

3 – кестеде әр түрлі экстрагенттермен экстракцияланатын байланыстардың шамалас құрамы берілген.

3 Кесте – Экстракцияланатын заттектердің құрамы

Бастапқы ерітіндінің қышқылдылығы		Экстрагент	Мольдік қатынас			Формуласы
pH	HCl, н.		[Mo]	Экстрагент	Байланысқан Cl	
3,0	—	ТОА	1	2,3	—	$(R_3NH)_2MoO_4$
1,0	—	«	3	0,97	—	$(R_3NH)_2 [Mo_6O_{14}(OH)_{10}]$
—	10	«	1	1,0	3,1	$(R_3NH)_2 [MoO_2Cl_3]$
1,0	—	Д2ЭГФ К	1	4,10	—	$MoO_2 (R_2PO_4)_2 \cdot 2HR_3PO_4$
—	4	ТБФ	1	2,05	2,0	$MoO_2Cl_2 \cdot 2ТБФ$
—	6	«	1	2,0	2,9	$[H_3O (H_2O) \cdot ТБФ [MoO_2Cl_3 \cdot (H_2O)]]$
—	6	МИБК	1	3,0	3,0	$[H_3O (H_2O) \cdot 3МИБК [MoO_2Cl_3 \cdot (H_2O)]]$

Экстракция көмегімен молибден технологиясының бірқатар мәселелерін шешуге болады:

— кедей және лақтырынды ерітінділерден бөліп алу дәрежесін жоғарылату;

- кедей кендер мен кондицияланбайтын концентраттарды шаймалау кезінде алынатын ерітінділерден бөліп алу;
- молибденге қасиеттері бойынша аса жақын болып келетін вольфраммен салыстырғанда аз мөлшерде болатын молибденді – маңызды жағдайларда вольфрамнан ажыратып алу;
- молибденді ерітінділерден ренийді бөліп алу;
- комплексті ерітінділерден молибденді бөліп алудың селективтілігін жоғарылату.

Вольфрамқұрамды ерітінділерден молибденді экстракциялау барысында вольфрам мен молибденді ажырату үлкен қиындық тудырады, бір-біріне жақын келетін химиялық аналогтар болу себебінен, олар органикалық экстрагенттермен бірдей әрекеттесседі.

Молибден молибденқұрамды шеелитті концентраттарды шаюдан кейін алынған тұзқышқылды ерітінділерден (1 л-де 10г HCl) аминдер ерітінділерімен (ТАА) толуолда (органикалық және сулы фазалардың қатынасы 1 : 2 экстракцияланады. NaOH ерітіндісімен реэкстракциялайды. Экстрактқа екі металдың да 98 – 99 % мөлшері өтеді. Бастапқы ерітіндінің 1 л-де 100 г HCl болған жағдайда вольфрам 98 – 98,5 %, ал молибден 63 % экстракцияланады. Осылайша, қышқылдықты өзгерте отыра, екі металды да бірнеше сатыда толықтай дерлік шайынды ерітінділерден бөліп алып, кейін ажыратып алуға болады [27].

Тұзқышқылды ерітінділерден ажыратып алуды $[H_3O(H_2O)_nS_m] + [MoO_2Cl_3 \cdot H_2O]$ құрамды сольват түзетін (мұндағы S – кетон, бұл жағдайда ацетофенон, қысқаша АЦФ) ацетофенонмен жүргізуге болады. Экстракция кезіндегі вольфрам мен молибденнің таралуы 4-кестеде көрсетілген.

4 Кесте – Вольфрам мен молибденді экстракция арқылы бөліп алу

Қалдық қышқылдық, н.	Органикалық және сулы фазалардың қатынасы	Экстрагентке бөлініп алынғанда, % бастапқыдан		Вольфрамды қышқылдағы Мо мөлшері, %	
		Mo	W	Қышқылмен ыдырағаннан кейін	Пульпадан экстракциядан кейін
5,8	1 : 3,6	92,99	3,26	0,5	0,45
7,1	1 : 1,9	98,07	3,58	0,30	0,10
7,4	1 : 1,3	96,22	2,99	0,30	0,07
8,2	1 : 1,2	94,75	2,34	0,29	0,05

Ацетофенон – суда мүлдем ерімейтін, жалын ату температурасы жоғары қолжетімді өнім. Алайда олар экстракция кезінде қышқылдың үлкен шығынын қажет етеді.

Молибден мен вольфрамды шеелитті-повелитті аралық өнімдерден оларды тұз қышқылымен ыдырағаннан кейін ажыратып алуға болады. Пульпаны ыдырату және бөлу нәтижесінде құрамында молибден болатын ерітінді және қаралы вольфрамды қышқыл алынады. Пульпалардан Мо-ді керосиндегі ТБФ ерітіндісімен экстракциялау экономикалық тұрғыдан тиімдірек болып табылады. Молибден жеткілікті дәрежеде толықтай, бірақ темірмен бірге экстракцияланады. Оларды бөлек-бөлек реэкстракция арқылы ажыратып алуға болады: темірді қышқылданған сумен, кейіннен молибденді – аммиак ерітіндісімен; молибден – Mo(V) байланысының сольваты құрамында экстракцияланады, мысалы $\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{TBF}$.

Құрамында екі металл да RO_4^{2-} қарапайым иондар немесе әр түрлі құрамдағы полимерлі аниондар (ерітіндінің рН-на тәуелді) түрінде болатын вольфрамат-молибдатты ерітінділерден молибденнің сәтті экстракциясын тек қана катионалмастырушы, мысалы Д2ЭГФК сынды экстрагенттермен өткізуге болады. Бұл үшін молибденді катионды формаға ауыстыру қажет. Вольфрам комплексті изо- немесе гетерополианиондар формасында қала отыра, катионалмастырушы экстрагенттермен экстракцияланбайды. $W : \text{Mo}$ қатынасы өте үлкен болған жағдайда молибденнің экстракциясы нашарлайды, бұл – комплексті аралас вольфрам-молибденді полианиондардың түзілуімен байланысты. $W : \text{Mo}$ неғұрлым жоғары болса, ерітіндідегі еркін молибденнің үлесі соғұрлым төмен болады. Бұндай ерітінділерден молибденнің толықтай селективті экстракциясы – тек экстракция сатыларының өте көп болған жағдайында ғана орын алуы мүмкін [28].

Молибден – шамамен құрамы келесідей (г/л): 0,5 – 3 Мо, 0,015 – 0,030 Re, 100 – 200 NO_3^- , 50 – 100 SO_4^{2-} , 0,1 – 0,2 Fe, 1 – 1,5 Cu болатын азотты күкірт-қышқылды ерітінділерден ди-2-этилгексилфосфорлы қышқылмен экстракцияланады. Молибденнің толықтай дерлік органикалық фазаға өтуі рН 2 – 3 кезінде байқалады. Бұл жағдайларда молибденнің катионды формалары анионды формаларымен тепе-теңдікте болады. рН көрсеткіші жоғарырақ болған жағдайда молибдат-аниондар басымдық танытады, ал төменірек кезінде H^+ иондарының экстракциясы кедергі келтіреді. Экстракция кезіндегі реакция:



Молибденді және молибден-вольфрамды концентраттарды азот қышқылды ашқаннан кейін алынған өндірістік ерітінділер құрамында болатын Na^+ және NH_4^+ нитраттары, сульфаттары, және хлоридтері молибден экстракциясына кедергі келтірмейді. Бірақ W, P, As және Fe(III) молибден экстракциясын толымсыз етеді. Бұл гетерополикомплексдердің түзілуімен, соның ішінде $[\text{H}(\text{W}_x\text{Mo}_{6-x})\text{O}_{21}]^{5-}$ аниондарының және алкилфосфорлы қышқылдардың түзілуімен байланысты. Ерітінділерді бейтараптандыра отыра темірден Fe(OH)₃ күйінде алдын-ала арылу қажет. Бұл – үрдісті қиындата түседі, себебі ерітіндінің қышқылдығын қайта жоғарылату қажеттілігі туындайды. Өндірістік жағдайларда молибденді 5 сатыда экстракциялайды және 10 %-дық аммиак

ерітіндісімен реэкстракциялайды. Экстрагент – керосиндегі 5 – 7 %-дық ерітінді. Оны 30 %-дық HNO_3 -пен органикалық және сулы фазалардың қатынасы 10 : 1 шарттарында қайта қалпына келтіреді. Осыдан кейін ол циклға қайта оралады [29].

Молибден бойынша кедей азотқышқылды ерітінділерден оны гидроксам қышқылдарымен экстракциялауға болады. Бұлар – органикалық синтез өнеркәсібінің жанама өнімдері.

Молибденді қоспалағыш-тұндырғыштарда немесе пульсационды бағаналарда экстракциялайды. Соңғылары жоғары дәрежелі бөліп алуды және жоғары өнімділікті қамтамасыз етеді. Көпсатылы экстракция мен реэкстракцияға арналған бағаналарды каскадтарға жинайды [30].

1.7.2 Молибденді сорбция процесі арқылы бөліп алу

Молибден технологиясында иондық алмасу: а) молибденге бай және кедей негізгі ерітінділерден Мо-ді селективті бөліп алу; б) Мо-нің өте аз мөлшерін лақтырынды ерітінділер мен шайынды сулардан бөліп алу; в) Мо-ді молибденкұрамды кен орындық сулардан бөліп алу; г) қышқыл ерітінділерде Мо мен Re ажырату; д) молибденді ерітінділерді ауыр, сілтілі және сілтілі жер металдарынан тазарту үшін қолданылады.

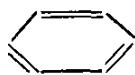
Бүгінгі күнге дейін молибденді ионалмасу арқылы кедей матты және лақтырынды ерітінділерден және шайынды сулардан бөліп алу кеңінен тараған. Молибден технологиясында иониттерді қолданудың басқа да қалған мүмкіндіктері аса перспективті болып табылады. Кедей тотыққан кендер мен концентраттарды қышқылдық өңдеуден кейінгі ерітінділерден ионалмасу арқылы бөліп алу – өзекті міндет, себебі бұл кендер мен оларды өңдеу әдістері үлкен өнеркәсіптік мәнге ие болуда [31].

Молибден катиониттермен де, аниониттермен де сорбирленеді. Молибденнің аниониттерде сорбциясы үлкен тәжірибелік мәнге ие. MoO_2^{2+} ионы тек басқа да көптеген металдық иондар сорбциялануы мүмкін және бәсекелес H^+ иондарының концентрациясы жоғары болатын күштіқышқылды ерітінділерде ғана болады. Бұл жағдайларда молибденді ерітінділерді ауыр түсті, сілтілі және басқа да металдар қоспаларынан ионитті тазарту жүргізілуі мүмкін. Молибден күштісілтілі ортада (рН 8) полимерленбеген MoO_4^{2-} аниониті күйінде болады. Күштісілтілі ортада молибден бойынша аниониттердің толық алмасу сыйымдылығы молибден үлкен көлемде полимерленген пара-, мета-, және басқа да полимолибдаттар иондары күйінде болатын, рН едәуір төмен ерітінділерде төменірек көрсеткішке ие болады. Алайда бұл иондардың үлкен көлемі сорбция үрдісінде кеңістіктік қиыншылықтар туғызады: иониттің белсенді топтары оның құрылымының басқа да элементтерімен азырақ экрандалуы талап етіледі.

5-кестеден белсенді азот тек қана метилді топтармен экрандалған АМ аниониті жоғары алмасу сыйымдылығына ие екенін көруге болады. IRA-410

және АМ-П шайырларында азот ірілеу радикалдармен немесе бензолды сақинамен экрандалған, және олардың алмасу сыйымдылықтары сәйкесінше төменірек болады.

5 Кесте – Әр түрлі құрылымдағы аниониттердің молибден бойынша алмасу сыйымдылығы ($c_{Mo} = 1$ г/л; $c_{H_2SO_4} = 0,1$ моль/л)

Анионит маркасы	Анионит формуласы	Алмасу сыйымдылығы, мг/л
АМ	$R-CH_2-N^+(CH_3)_3$	530
IRA-410	$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R-CH_2-N^+-CH_2-CH_2OH \\ \\ CH_3 \end{array} $	380
АМ-П	$R-CH_2-N^+$ 	98

Әлсізқышқылды ортада ерітінділерден молибденді сорбциялау үшін сульфокөмір тиімді. Онымен молибденді басып алу – ионалмасусыз жүретін сорбционды сипатқа ие. Сондай-ақ белсендірілген көмір – кедей ерітінділерден молибденді жақсы сорбциялайды. Осылайша, КАУ маркалы көмір – құрамында 0,144 г/л Мо және 0,1 моль/л H_2SO_4 болатын ерітінді үшін 1 г сорбентке 14 мг Мо динамикалық алмасу сыйымдылығын (секіріске дейінгі сыйымдылық – ДАС) және 145 мг/г-ға тең толық алмасу сыйымдылығын (ТАС) көрсетті.

Ерітінділерден молибденді бөліп алу және тазалау технологиясында негіздіктері, құрылымдары, кеуектілігі әртүрлі аниониттер сыналады. Әлсізқышқылды (рН 2 – 5) ортада күштінегізді сондай-ақ әлсізнегізді шайырларды да қолдану тиімді. Бейтарап және әлсізсілтілі ерітінділерде жеткілікті сыйымдылыққа тек қана күштінегізді шайырлар ие.

Ерітіндіде 1,6 г Мо және рН көрсеткіші 3 болған жағдайда күштінегізді АВ-16 шайыры 394 мг/г ТАС және $K_p = 20,615$ – молибден бойынша таралу коэффициентін, ал әлсізнегізді АН-1 аниониті 233 мг/г ТАС және $K_p = 3598$ көрсеткіштерін көрсетті. Алайда, күштінегізді шайырлар молибденді беріктеу ұстап алатындықтан және олардан десорбциялау (элюирлеу, шаю) үшін күштірек сілтілі (NaOH, KOH) ерітінділер талап етілетіндіктен, ал орташанегізді, тіпті әлсізнегізді шайырлардан шаю үшін 5 – 10 %-дық аммиак ерітінділері толықтай жарамды болғандықтан – тәжірибелік жағдайларда орташа- және әлсізнегізді аниониттер қолданыс табуда. Элюант ретінде аммиак ерітіндісін қолдану сілтілермен ластануды болдырмайды және молибденнің технологиялық аммиакты байланыстарын – поли- және парамолибдаттарын алуға мүмкіндік береді [32].

Аммиакты-молибденді ерітінділерді жартылай өнеркәсіптік ауқымда ауыр металдардан тазарту үшін амфолит қолданыс тапты. АНКБ-1 блоктар немесе гранулалар күйінде АН-31 анионитімен динамикалық режимде. ҚҚ пешінен шыққан күйіндіні аммиакты шаймалаудан кейін алынған ерітіндінің құрамы келесідей (г/л): Мо 70 – 110; Cu 1,08 – 2; H_4^+ 10 – 15; SO_4^{2-} 12 – 18. Ерітінді тығыздығы 1,09 – 1,14 г/см³. Ионитті бағанаға жүктеу 0,4 кг құрайды. Сорбция үш мезгілде жүргізілді. Мысты бөліп алу дәрежесі 97 – 99 %-ға жетіп отырды. Амфолитке ілескен молибден – қалдық іздері. Мыс 2 н. тұз қышқылымен элюирленді және элюаттан цементация арқылы шөгілдірілді. Элюаттағы мыстың мөлшері 12,5 – 17 г/л. Ионалмасу үрдісінің барысында молибден ерітіндісі ластанбады. Ионитті тазарту әдісін сульфидтімен техноэкономикалық салыстыру нәтижелері эксплуатациялық шығындардың 20 %-ға төмендегенін және молибденді бөліп алудың – 0,45 %-ға жоғарылағанын көрсетті. Сорбцияның алғашқы циклынан соңғысына қарай амфолиттің алмасу сыйымдылығы мен толық динамикалық сыйымдылығы сәйкесінше 2,73-тен 5,05-ке және 6,83-тен 9,19-ға артып (% мыс бойынша) отырды. Молибденқұрамды ерітінділерді ионитті тазарту – тазарту үрдісінің ұзақтығын қысқартады, молибденнің ауыр металдар кектерінде жоғалымын болдырмайды, осы кектерді қайта өңдеу операцияларын технологиялық үрдістерден алып тастайды.

Иондық алмасу – молибденитті концентраттарды күйдіруден кейінгі рений- және молибденқұрамды газдар мен шаңдарды «дымқыл» тазалаудан кейін алынған күкіртқышқылды ерітінділерден рений мен молибденді ажыратып алу үшін қолданылады. Молибденитті концентраттарды немесе олардан алынатын күйінділерді азот қышқылымен қайта өңдеу барысында алынатын азотқышқылды ерітінділерден молибденді ионалмастыра сорбциялау қолданысқа ие. Бұл жағдайда жақсы сорбциялық қасиеттерге құрылымы макрокеуекті АВ-17 аниониті және АВ-17×8П ие. Бұл аниониттер изооктан, изобутан көмірсутегілерімен модифицирленеді. Олар ерітіндіде молибден ірі полимерленген аниондар күйінде болатындай рН кезінде молибденді жақсы сорбциялайды. Осылайша, АВ-17×8П анионитінің рН 5,5 – 4 кезіндегі алмасу сыйымдылығы рН 7 – 8,5 аймағындағы сорбциядан 8 – 9 есе көбірек. H^+ иондарының концентрациясының елеулі жоғарылауы аниониттің толық динамикалық алмасу сыйымдылығын (ТДАС) төмендетеді. Бұл жағдайда ТДАС төмендеуі H^+ иондарының молибден полианиондарында координациялануына да, сутегі көрсеткішінің ерекше төмен рН 1 – 2 кезінде MoO_2^{2+} катионды формасының пайда болуына да байланысты.

Мо бойынша кедей содалық ерітінділерден молибденді әлсізнегізді АН-1, АН-9 аниониттерінде сорбция арқылы бөліп алуға болады. 6-кестеде рН 3 кезіндегі сорбция нәтижелері көрсетілген. Бұл жағдайда молибденді 5 % -дық NH_3 ерітіндісімен элюирлейді.

6 Кесте – Содалық ерітінділерден молибденді сорбциялау

Шайыр маркасы	ТАС, формадағы анионит %	
	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
АН-1	21,2	21,7
АН-9	4,3	23,5
АН-2ф	8,1	23,3

Кедей кен орын суларынан молибденді бөліп алу үшін сәтті түрде сульфатты формада АВ-17 аниониті рН 6 – 7 кезінде қолданылды. Молибденді концентрлеу операциясы 10 000 ретке дейін барды. Элюат құрамында шамамен 50 г/л Мо болды.

Молибден матты ерітінділерден (0,5 – 1,5 г/л Мо және 60 г/л-ге дейін қоспалар) Cl⁻ формасында болатын әлсізнегізді АН-9 және АН-1 аниониттерінде рН 3 кезінде аммоний параболибдаты өндірісінде сәтті бөлініп алынады. АН-1 анионитімен мардымсыз мөлшерде темір және мыс қоспалары сорбцияланады, алайда оның сыйымдылығы АН-9 қарағанда біршама жоғары. Мо шайырдан 5 – 10 %-дық аммиак ерітіндісімен элюирленеді. Ионит 7 – 10 %-дық тұз қышқылымен қалпына келтіріледі. Десорбциядан кейін аммоний молибдатының әлсіз ерітінділерін қайтарым ретінде десорбцияға, ал аниониттерден алынған шайынды суларды сорбцияға бағыттайды. Молибденді әрі қарай десорбциямен, матты ерітінділерден аниониттерде сорбцияны қолдана отыра, аммиакты үрдіс арқылы бөліп алу – 95 – 96 % құрайды.

Осылайша, ионалмасу сорбциясы әртүрлі құрамды ерітінділерден молибденді бөліп алу кезінде, сондай-ақ осындай ерітінділерді қоспалардан тазарту кезінде сәтті қолданыла алады.

Молибден технологиясында қозғалмайтын ионит қабаты бар сорберлер (сорбционды сүзгілер), қозғалатын шайыр қабаты бар бағандар, қоспалағыш-тұндырғышты сорберлер қолданылуы мүмкін. Соңғы уақытта тура ағынды және қарсы ағынды типтегі пульсационды сорбциялық бағандар әзірленген. Аппараттардың алғашқы үш түріне қарағанда, пульсационды бағандардың өнімділігі жоғарырақ [33].

1.8 Металдық молибден алу технологиялары

Өнеркәсіптік жағдайларда металдық молибденді оның балку температурасынан төмен кезінде ұнтақ күйінде МоО₃-ті сутегімен тотықсыздандыру арқылы алады. Тығыз, механикалық өңдеуге жарамды метал алу үшін ұнтақты брикеттерге («штабиктер») престейді. Брикеттерді 2 сатыда жентектейді. Престеу және екі реттік жентектеуден кейін электр- және радиотехникада қажетті жіңішке сымдарға, ленталарға, табақтарға жақсы өңделетін таза метал алынады. Таза молибден мен оның балқымалары негізінде жасалатын табақтар прокаты, құбырлар және т.с.с. ірі дайындамаларды алу үшін престелген және

әлсіз жентектелген брикеттерді вакуумды-доғалы немесе электронды-сәулелі пештерде балқытады. Сондай-ақ, престелген дайындамаларды түсті металдар балқымалары мен жоғары сапалы ферробалқымаларға молибден қоспаларын енгізу үшін қолданады [34].

Ұнтақ тәрізді молибденді – оның тотықтары мен кейбір тұздарын көміртегімен, галогенидтерін сутегімен немесе газтәрізді галогенидтер мен карбонилдердің диссоциациясымен, сонымен қатар тұздар электролизімен тотықсыздандыру арқылы алуға болады:



Молибденді MoO_3 балқымасының электролизімен де алуға болады. Осылайша, зертханалық жағдайларда тетрабораттың, пирофосфаттың және натрий фторидінің немесе CaMoO_4 және CaCl_2 -лердің балқытылған қоспаларында MoO_3 электролизімен ірідендритті құрылымды аса таза ұнтақ алынады. Бұндай ұнтақ доғалы және т.б. пештерде құймаларға қайта балқытуға жарамды, бірақ ұнтақты технологияға жарамсыз болып келеді.

Молибденнің жіңішке қабықшалары мен қаптамалары металдар мен керамика беттіктерінде вакуумда бүркілеумен немесе газды фазадан галогенидтерді тотықсыздандырумен және диссоциациямен шөгіледі [35].

2 Тәжірибелік бөлім

2.1 Молибденді бөліп алу мен концентрлеу үрдістерін зерттеу

Сулы ерітінділерден молибденді өнеркәсіптік бөліп алу үрдісі келесі мақсаттар үшін жүзеге асырылады:

- Төгінді ерітінділер мен шайғыш сулар құрамында молибденнің мөлшері аз болған жағдайда олардан молибденнің бөлініп алуы;
- Молибден құрамды ерітінділерден молибденді бөліп алу;
- Молибденді негізді бай және кедей химиялық ерітінділерден таңдамалы түрде бөліп алу;
- $pH < 7$ болатын ерітінділердегі бағалы және өзге де металдардан молибденді ажыратып алу;
- Молибденді ерітінділерді әртүрлі металдар қоспаларынан тазарту.

Кедей төгінді және шайғыш ерітінділерден молибденді көп жағдайда иондық алмасу көмегімен бөліп алады. Кедей молибденқұрамды кендерді қышқылды өндеуден кейін алынған ерітіндіден ионалмасу арқылы бөліп алу – актуалды мәселе болып табылады, себебі байырақ кендердің азаюымен бұл кендер үлкен өнеркәсіптік маңызға ие болды.

Молибденқұрамды ерітінділерді қайта өндеу кезінде катиониттер мен аниониттерді қолдануға болады. Әдебиеттік ақпараттарға сүйенсек, $pH < 2$ болатын ерітінділерде молибден молибденил катионы $(MoO_4)^{2+}$ күйінде болады. Молибденді аниониттермен сорбциялау pH көрсеткіші 2,0-ден жоғары болған жағдайда жоғары мәнге ие болады. Катион күйіндегі молибден иондары тек күштіқышқылды ортада болады. Алайда, бұл кезде басқа да қоспа металдар иондары сорбирленуі мүмкін. Аталған жағдайларда молибденді ерітінділерді ауыр түсті және сілтілі металдардан сорбционды тазалауды жүргізуге болады. Бірақ күштісілтілі ортада молибден MoO_4^{2-} анион күйінде болады. Күштісілтілі ортада pH көрсеткіші әлдеқайда төмен болған кезде аниониттердің молибден бойынша толық алмасу сыйымдылығы төменірек болады.

Ерітінділерден молибденді бөліп алу және тазарту үшін негізділігі, кеуектілігі және құрылымы әртүрлі болатын аниониттер қолданылады. Сондай-ақ бейтарап және әлсізсілтілі ерітінділерде қажетті сыйымдылыққа тек күштінегізді шайырлар ие, ал әлсізқышқылды ортада (pH 2 - 5) күштінегізді және әлсізнегізді шайырларды қолданған тиімді. Бұл зерттеуде молибденді күштінегізді және де жоғарынегізді иониттерден сорбциялық бөліп алу зерттелінді.

2.1.1 Молибденді сорбциялау үрдісін зерттеу әдістемесі

Молибденді сорбциялық бөліп алу үрдісін жүргізер алдында ерітінді құрамында бар ванадийді (IV) алдын-ала бесвалентті күйге дейін сутегі пероксидімен тотықтырды. Бұл кезде H_2O_2 тотықтырғышының шығыны

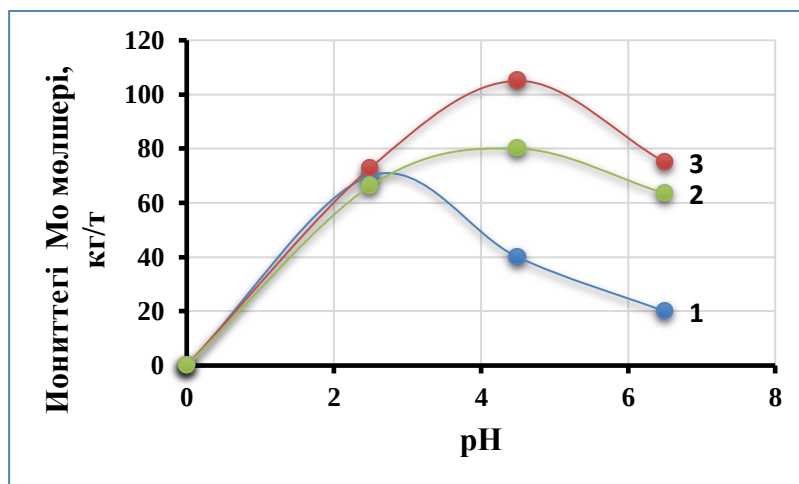
0,65 л/м³ құрады. Ванадий сорбциясын ЖШС «Фирма «Балауса»» зауытында қолданылатын танымал әдіспен жүргізді.

Уран мен ванадий сорбциясынан кейінгі матты ерітінді құрамында молибден және иттрий топшасындағы сирек жер элементтері бар. Өнімдік ерітінділерден молибденді сорбциялық бөліп алу кезінде Ambersep 920, Пьюролайт А-100 және Леватит МР62W5 сынды әртүрлі иониттер қолданылды.

Сонымен қатар, уран сорбциясынан кейінгі матты ерітінділерден рН көрсеткіші 2-ден 7-ге дейінгі әртүрлі интервалда Ambersep 920UXL, Пьюролайт А-100, Леватит МР62W5 иониттерінің молибденмен қанығу дәрежесінің тәуелділігіне зерттеу жүргізілді. Уран сорбциясынан кейінгі бастапқы ерітіндінің рН көрсеткіші 1,8 - 2,0 интервалында болғандықтан, әрі қарай зерттеулер үшін оны аммиак ерітіндісімен бейтараптандыру қажет болды.

2.1.2 Зерттеу нәтижелері және оларды өңдеу

Бастапқы ерітіндідегі молибденнің бастапқы концентрациясы 0,073 г/дм³ болды. Алынған нәтижелер 4-суретте көрсетілген. 6-суретте берілген ақпараттарда көрініп тұрғандай, Ambersep 920 анионитінің молибден бойынша максималды сыйымдылығы рН көрсеткіші 2,5-4 т интервалында 70 кг/т-дан асады, ал ерітінді рН-ы 2,5-нан төмен болған жағдайда молибден бойынша бөліп алу 20 кг/т-ға дейін төмендейді.



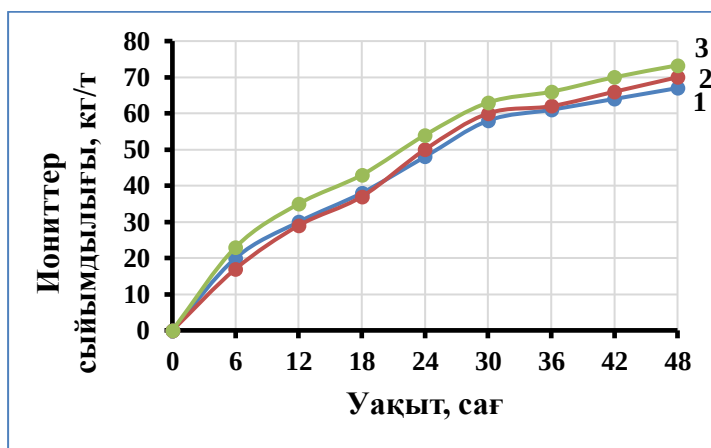
1 - Ambersep 920UXL; 2-Леватит МР62W5; 3 - Пьюролайт А-100

4 Сурет – Ерітінді рН-ның аниониттердің молибден бойынша сыйымдылығына әсері

pH көрсеткішін 2,5-ке дейін төмендеткен жағдайда, макрокеуекті Пьюролайт А-100 және Леватит МР62W5 аниониттерін қолданған кезде: Пьюролайт А-100 анионитінде молибденді бөліп алу – 86 кг/т-дан асса, Леватит МР62W5 анионитінде – 74 кг/т құрайды.

Алайда ерітіндінің pH көрсеткіші 4,5-ке дейін жоғарылаған кезде Пьюролайт А-100 анионитінде молибденді бөліп алу 105 кг/т-дан асса, Леватит МР62W5 анионитінде – 80 кг/т асады. Әрі қарай ерітіндінің pH көрсеткішін 6,5-ке дейін жоғарылатқан жағдайда молибденді бөліп алу дәрежесі төмендейді. Бұл үрдіс pH-ты жоғарылатқан кезде өндірістік ерітіндіде молибденнің анионды комплекстері (MoO_4^{2-}), ал ерітінді pH-ын 2,0-ден төмендеткен кезде молибденнің катионды комплекстері (MoO_2^{2+}) түзілуімен түсіндіріледі. Осылайша, алынған ақпараттарға сүйенсек, молибденді сорбциялық бөліп алу үшін pH-тың тиімді көрсеткіштері – 2,5 – 4,5 интервалындағы мәндер болып табылады.

Сорбция үрдісінің ұзақтығы мен аниониттердің молибден бойынша сыйымдылығы арасындағы тәуелділікті анықтау үшін, ЖШС «Балауса» Фирмасы» өндірісінің технологиялық талаптарына сәйкес, молибденді сорбциялау үрдісінің зерттеулері Ambersep 920, Пьюролайт А-100 және Леватит МР62W5 иониттерінде pH көрсеткіші 2,5 жағдайында жүргізілді. Бұл кезде уран мен ванадий сорбциясынан кейінгі алынған матты ерітінділерден сорбциялау үрдісінің (ионалмастырғыш шайырлардың сыйымдылығының) уақытқа тәуелділігін зерттеу үшін сульфатты SO_4^{2-} күйде фазалар қатынасы 2 г : 2000 мл болатын Ambersep 920, Пьюролайт А-100 және Леватит МР62W5 аниониттері қолданылды. Тәжірибелерді 6, 12, 18, 24, 36 және 48 сағаттар аралығында статикалық режимде өткізді. Бұл жағдайда ионалмастырғыш шайырды ерітіндіден ажыратып, шайып, кептірген соң, молибден құрамына талдаулар жүргізіп отырды. Алынған көрсеткіштер 5 - суретте келтірілген.



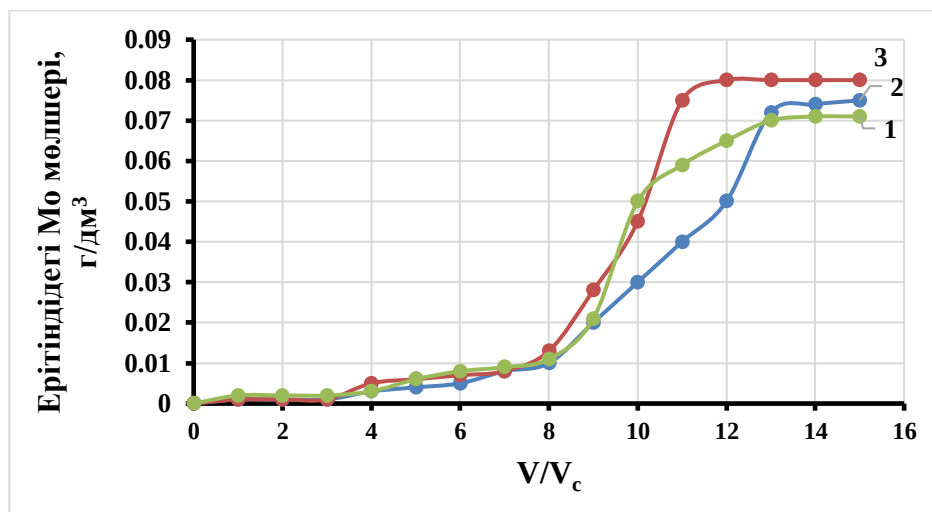
1-Амберсеп 920UХL; 2-Леватит МР62W5; 3 - Пьюролайт А-100

5 Сурет – Молибденнің Ambersep 920UХL, Леватит МР62W5 және Пьюролайт А-100 аниониттеріндегі сыйымдылығының сорбция үрдісінің ұзақтығына тәуелділігі

Келтірілген мәліметтерде көрініп тұрғандай (сурет 5) молибденнің өндірістік ерітінділерден Ambersep 920UXL, Леватит МР62W5 және Пьюролайт А-100 аниониттеріндегі сыйымдылығының тәуелділігі көлбеу қисық күйінде берілген. 48 сағат аралығында иониттердің максималды қанығуы Ambersep 920UXL аниониті үшін – 79 кг/т, Леватит МР62W5 аниониті үшін – 82 кг/т және Пьюролайт А-100 аниониті үшін – 87 кг/т құрайды.

Әрі қарай уран кендерін шаймалағаннан кейін алынған ерітінділерден молибденді сорбциялау үрдісінің зерттеулерін динамикалық жағдайларда Ambersep 920UXL (өндірісте ванадийді сорбциялау үшін қолданылады), Пьюролайт А-100 және Леватит МР62W5 аниониттерімен жүргізді.

6-суретте молибден сорбциясының нәтижелі қисықтары келтірілген, олардан секірістің (аниониттің аса қанығуы мен бастапқы ерітіндідегі бастапқы компоненттің сорбциядан кейінгі ерітіндіге құйылуы) Ambersep 920UXL, Пьюролайт А-100 және Леватит МР62W5 аниониттерінен 150 көлемді өткізген кезде байқалатынын көруге болады.



1 - Леватит МР62W5; 2 - Пьюролайт А-100; 3- Ambersep 920UXL

6 Сурет – Өнімді ерітіндіден молибденді сорбциялаудың шығыс қисықтары

Әртүрлі аниониттерден (Леватит МР62W5, Пьюролайт А-100 және Ambersep 920UXL) молибденді бөліп алу дәрежелері шамамен бірдей және 90 %-дан асады.

Зерттеулер барысында өндірістік ерітінділерден аниониттерде молибденді сорбциялау үшін рН-тың оптималды көрсеткіштері анықталды, ол – 2,5-ті құрады. Бұл зерттеулер тәжірибелі-өнеркәсіптік сынақтарда өндіріс жағдайларында күнтізбелік жоспарға сәйкес 2020-жылы өткізілетін болады.

2.2 Молибденді десорбциялау үрдісінің технологиялық көрсеткіштерін анықтау

Иониттерден молибденді десорбциялау үшін әрекеттегі металлургиялық зауыттарда көбінесе 5-10 %-дық аммиак ерітінділерін пайдаланады. Әрі қарай ионитті 7-10 %-дық тұз қышқылы ерітіндісімен регенирациялайды. Құрамында молибдат аммонийінің мөлшері аз болатын ерітінділерді десорбциядан кейін әрі қарай десорбция үрдісіне, ал аниониттен алынған шайғыш суларды сорбцияға жібереді. Әрі қарай десорбциялаумен жүретін осы технология бойынша аниониттерден молибденді бөліп алудың дәрежесінің жалпы көрсеткіші 95 - 96 % құрайды .

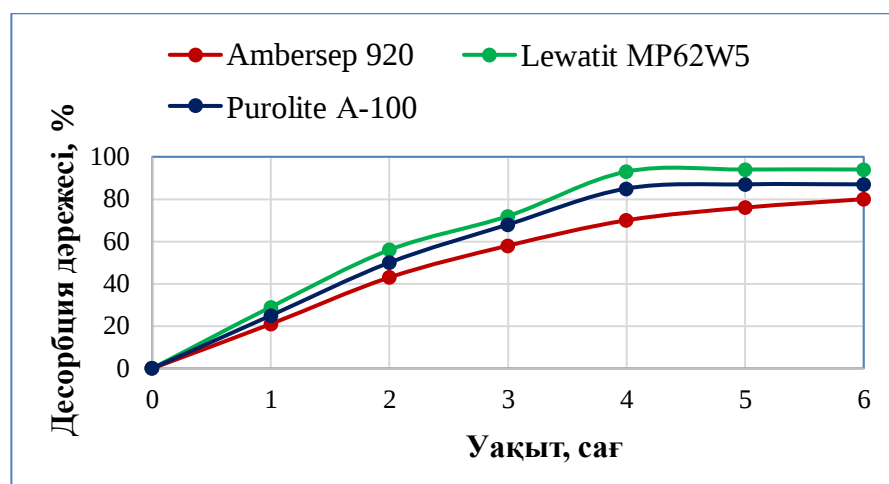
Авторлардың айтуы бойынша, молибден аниониттерден натрий гидроксиді ерітінділерімен тиімді элюирленеді. Бұл пайымдаулардан кейін молибденді натрий гидроксиді көмегін десорбциялауға бағытталған бірқатар зерттеулер жүргізілді.

2.3 Молибден десорбциясы үрдісін зерттеу

Әрекеттегі металлургиялық зауыттарда молибденді иониттерден десорбциялау үшін көбінесе 5-10 % аммиак ерітінділері қолданылады. Әрі қарай ионит 10 %-дық тұз қышқылы ерітіндісімен регенерацияланады. Осы технология бойынша молибденді жалпы бөліп алу дәрежесі 92-95 % құрайды. Авторлардың ойынша, молибден иониттерден аммоний сульфаты ерітінділерімен қарқынды элюирленеді. Десорбция дәрежесі 93-94 % құрайды. Осы пайымдауларға негізделе отыра, аммоний сульфаты қолданысында десорбциялық зерттеулер жүргізілді. Молибденді десорбциялау үрдісінің оңтайлы параметрлерін анықтауға арналған тәжірибелер 2.2.2 бөлімінде сипатталған әдістемелерге сәйкес жүргізілді.

2.3.1 Молибден десорбциясының уақытқа тәуелділігі

Молибденнің десорбция дәрежесіне десорбция үрдісі ұзақтығының әсерін анықтау үшін 1-ден 6 сағатқа дейінгі уақыт аралығында тәжірибелер жүргізілді. Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, десорбция дәрежесі үрдістің ұзақтығымен жоғарылап, үрдіс ұзақтығы 4 сағатты құраған кезде өз максимумына жетті (7-сурет).

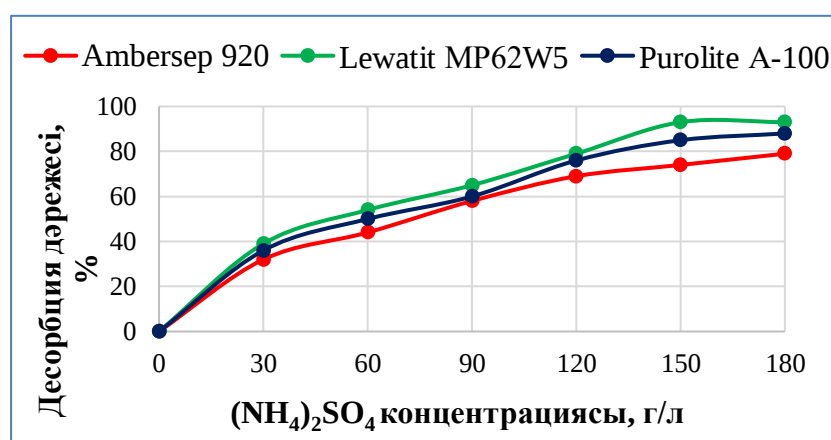


7 Сурет – Молибден десорбциясы дәрежесінің үрдіс ұзақтығына тәуелділігі

Ең жақсы нәтижелер PuroliteA-100 анионитімен алынды. Бұл үрдістегі десорбция дәрежесі 93 % құрады. Үрдіс ұзақтығының одан әрі ұлғаюы молибденнің десорбция дәрежесіне әсер етпеді. Ambersep-920 және Purolite-A-100 аниониттері үшін десорбция дәрежесі (үрдіс ұзақтығы 4 сағат кезінде) сәйкесінше 70 және 85 % құрады.

2.3.2 Молибден десорбциясының элюент концентрациясына тәуелділігі

Молибденді десорбциялау 2.2.2 бөлімінде сипатталған әдіс бойынша жүргізілді. 8-суреттегі мәліметтерге сүйенсек, элюирлеуші ерітінділердегі аммоний сульфаты концентрациясының жоғарылауы молибденнің элюирлену дәрежесінің жоғарылауына әкеліп соғады.



8 Сурет – Молибден десорбциясы дәрежесінің (NH₄)₂SO₄ концентрациясына тәуелділігі

Сонымен қатар, элюент – аммоний сульфатының концентрациясы 150 г/л болған жағдайда, Lewatit MP62W5 аниониті үшін 93 %, Ambersep 920 және Purolite A-100 аниониттері үшін сәйкесінше 74 % және 85 %-ды құрайтын десорбция дәрежесінің максималды көрсеткішіне қол жеткізілді.

3 Экономикалық бөлім

Дипломдық жұмыстың осы бөлімінде зерттеу жүргізудің экономикалық шығындары есептелген, олар:

- шикізат пен реактивтерге кеткен шығындар.
- электр энергиясының шығыны.
- су шығындары.
- жалпы институт шығындар көлемі.

3.1. Шикізат пен реактивтер шығындарын есептеу

Зерттеулер жүргізу кезінде реактивтер, әртүрлі шикізаттар және ерітінділер қолданылды. Шикізат пен реактивтер және құралдар шығыны 7 – 8 кестеде көрсетілген.

7 Кесте – Қондырғылар шығыны

Қондырғылар	Қуаты, кВт	Жұмыс сағат саны	Шығыны, тг
Айналмалы герметикалық	1,50	6	9

8 Кесте – Шикізат пен реактивтер шығыны

Аты	Мөлшері, кг	Шартты баға, тг	Шығындары, тг
PuroliteA-100	0,9	4350	3915
Леватит MP62W5	0,9	3670	3303
Ambersep 920UXL	0,9	1500	1350
H ₂ O ₂	0,65	260	169
NH ₃	0,10	5	0,5
Барлығы			5137,5

3.2 Электр энергиясының шығынын есептеу

Электр энергия шығынын есептеу, тәжірибелік жұмыс қондырғыда, араластырғышта жүргізілді. Есептеу мәндері 8 – кестеде көрсетілген.

9 Кесте – электр энергиясы шығыны

Қондырғылар	Қуаты, кВт/сағ	Жұмыс сағат саны	Шығыны, тг
Айналмалы герметикалық брабандар	1,50	6	9
Араластырғыш	1,90	6	11,4
Барлығы :			20,4

1кВт сағатқа тариф – 19,44 тг.

10 Кесте – Су шығындарының есебі

Судың сағаттық шығыны, м³/сағ	1 м³ бағасы,тг	Жұмыс сағат саны	Шығыны, тг
0,5	100	6	30
Барлығы:			30

3.3 Еңбек ақыны және әлеуметтік сақтандыру төлемдерін есептеу

Жұмыстың еңбек ақысы лаборанттың 1,2 ставкасы алынады:

$$500 \cdot 0,5 = 2500 \text{ айына,} \quad (42)$$

Зерттеу жұмысының ұзақтығы 0,5 ай:

$$2500 \cdot 0,5 = 1250 \text{ тг,} \quad (43)$$

Жетекші мен консультанттың еңбек ақылары бір дипломдық жұмыс 1 сағатқа 60 тг жалпы санынан алынады.

$$20 \cdot 60 = 1200 \text{ тг,} \quad (44)$$

Негізгі еңбек ақы:

$$1200 + 1250 = 2450 \text{ тг,} \quad (45)$$

Әлеуметтік сақтандыру төлемдері еңбек ақыдан 30 % алынады:

$$2450 \cdot 0,3 = 735 \text{ тг.} \quad (46)$$

3.3.1 Жалпы институт шығындары

Жалпы институт шығындарына жатады:

- кітапханаға жұмсалатын шығындар;
- жатаханалар;
- жылу жүйесі шығындары;
- су, жарық;
- ғимарат пен персоналға кететін шығындар;
- еңбек қорғау шығындары.

ИОКЭ – де жалпы институт шығындарына еңбек ақыдан 12 % алынады

$$2450 \cdot 0,12 = 294 \text{ тг} \quad (47)$$

3.3.2 Жалпы шығындар саны

11 Кесте – Жалпы шығындар саны

Шикізаттар аты	Шығын саны, тг	Салмақ үлесі, %
Шикізат шығыны	9	0,11
Электрэнергия шығыны	20,4	0,25
Су шығыны	30	0,37
Әлеуметтік қорғау мен еңбек ақыны шығындары	2450	30,85
Жалпы институт шығыны	294	3,7
Шикізат пен реактивтер шығындарын есептеу	5137,5	64,6
Барлығы	7940,9	100

4 Өмір тіршілік қауіпсіздігі және еңбек бөлімі

Молибденнің өнеркәсіп қалдықтарының экологиялық әсері

Молибден кендерін өңдеу кезінде молибденнің көп мөлшері шикізатты өңдеудің әртүрлі кезеңдерінде жоғалады. Бұл ретте жұмысшының жұмыс істейтін кәсіпорында улануы мүмкін және де табиғатқа теріс әсері бар. Молибденнің шаңы және оның қосылыстары тыныс алу жолдарын тітіркендіреді.

Молибденнің уыттылығы молибден тәулігіне 15 мг-нан астам түскенде көрінеді. Молибденнің осындай мөлшері түскенде келесі симптомдар байқалады:

- жүрек айну;
- ілеспе кальций тапшылығы;
- иммунитет функцияларының бұзылуы;
- сүйек кемігі, көкбауыр функцияларының өзгеруі;
- созылмалы кәсіби молибденоз (қан сарысуындағы несеп қышқылы мен молибден құрамының артуы, артроздар, гипотония, анемия және лейкопения, асқазан-ішек аурулары) зат алмасуының күрт бұзылуы.

Молибден көп мөлшерде түскен кезде ол өсімдіктермен сіңіріледі, өсімдіктердің жапырақтары мен сабағында молибден болады. Бұл ретте олар улы болады. Өсімдіктердің молибденді жасыл массада алу және шоғырландыру қасиеті бар, сондықтан оның құрамы топыраққа қарағанда жоғары болады. Бұл жануарлардың молибденмен улануына әкеледі. Сондықтан молибден кендерін өңдегеннен кейін үйінділерді жел жыныстарының таралуын алдын алу үшін жер қабатымен жабу керек. Сондай-ақ мұндай үйінділерді жер асты суларынан оқшаулаған жөн, өйткені молибден жер асты суларына сіңіп, оларды уландыруы мүмкін.

Молибденнің қоршаған ортаға әсері

Молибденмен ластану көздері. Яғни, табиғи ортада молибденнің екі негізгі көзі бар. Бірінші, жел молибденді тастардан босатады. Бағалаулар бойынша, жыл сайын 1000 тоннаға жуық су мен топыраққа түсіп, қоршаған ортаға әсер етеді. Екіншіден, құрамында молибден бар қазба отын түрлері (көмір сияқты) адам қызметінде кеңінен қолданылады, бұл оның қоршаған ортадағы айналымдарын арттырады.

ҚОРЫТЫНДЫ

Дипломдық жұмыстың мақсаты ретінде бекітілген талаптарға сай, келесі қорытындыларға келдік:

1) Уран сорбциясынан кейін алынған құрамындағы молибденнің мөлшері 0,073 г/л болатын ерітінділер оның сорбциясына жіберіліп отырды. Бұл үрдісте молибденді бөліп алу дәрежесіне рН ортасы мен Ambersep 920, Пьюролайт А-100 және Леватит МР62W5 шайырларында болу ұзақтығының әсері зерттелді. Ең жақсы нәтижелер Пьюролайт А-100 анионитінде алынды. Үрдістің оптималды ұзақтығы 48 сағат және рН көрсеткіші 4,5 болды.

2) Сондай-ақ аниониттердің сорбциялау қасиеттері келесі қатармен жоғарылайтыны анықталды: Ambersep 920, Леватит МР62W5 және Пьюролайт А-100.

3) Молибденді бөліп алу дәрежесіне десорбциялаушы ерітіндінің әсері зерделенді. Молибденді бөліп алу дәрежесі бойынша жасалынған анализ нәтижелері бойынша ең жақсы көрсеткіштер күштінегізді Ambersep 920UXL шайырында алынып, натрий гидроксиді үшін 87 – 88 % және натрий карбонаты үшін 10 %-ды құрады.

4) Сонымен қатар, молибденді бөліп алу дәрежесіне натрий гидроксиді концентрациясының тәуелділігі зерттелінді. Бұл үрдістегі натрий гидроксидінің оптималды концентрациясы – 40 г/дм³, ал оптималды ұзақтығы – 2 сағатты құрады.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Воскобойников В.Г., Кудрин В.А., Якушев А.М. Общая металлургия: Учебник для вузов – 6-изд., перераб и доп. – М.:ИКЦ «Академкнига», 2005 – 768 с.: 253 ил.
- 2 Металлургия редких металлов. 3- е изд. Зеликман А.Н., Крейн О.Е., Самсонов Г.В., М., «Металлургия», 1998. 560 с.
- 3 Уткин Н.И. Производство цветных металлов. – 2-е изд. – М.: Интермет Инжиниринг, 2004. – 442 с.: ил.
4. Курс рудных месторождений/Смирнов В. И., Гинзбург А. И., Григорьев В. М., Яковлев Г. Ф. М.: Недра, 1981. 348 с.
- 5 Хрущев Н. А. Оценка месторождений при поисках и разведках. Вып. 19: Молибден. М.: Госгеолиздат, 1995. 267 с.
- 6 Фишман М. А., Соболев Д. С. Практика обогащения цветных металлов. Т IV. Обогащение руд редких металлов. М.: Госгортехиздат, 2003. 712 с.
- 7 Воробьев А. Г. — В кн.: Минеральные ресурсы промышленно развитых капиталистических и развивающихся стран. М.: Союзгеол-фонд, 1999, с.200—214.
- 8 Яковлева Е. А. Производство и потребление вольфрама и молибдена. М.: ЦНИИЦветмет экономики и информации, 1992. 18 с.
- 9 Зеликман А. Н. Молибден. М.: Металлургия, 1990. 438 с.
- 10 Зеликман А. Н., Беляевская Л. В. — ЖНХ, 1996, № 10, с. 2245—2256.
- 11 Зеликман А. Н., Вольдман Г. М. — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1998, № 4, с. 71— 76.
- 12 Зеликман А. Н., Тумин Н. А., Брюквин В. А. — Изв. вузов. Цветнаяметаллургия, 1991, № 4, с. 56—59.
- 13 Wilkomirsky I. A., Watkinson A. P., Brimacombe J. K- — Inst.Mining and Metallurgy, Trans., 1997, v. 86, № 3, p. 16—22.
- 14 International Molybdenum Encyclopedia, v. II/ed. Sutulov A.Intermet. Publ. Santiago de Chile, 1999, p. 316—325.
- 15 Шарло Г. Методы аналитической химии. — М.: Мир, 1978. — 204 с..
- 16 Вольдман Г. М., Зеликман А. Н. — Изв. вузов. Цветная металлургия, 199, № 2, с. 108-112.
- 17 Никитина Л. С, Гранат Н. А. Переработка молибденовых концентратов и промпродуктов за рубежом. М.: ЦНИИЦветмет экономики и информации, 1992. 36 с.
- 18 Зеликман А. Н., Беляевская Л. В., Крейн О. Е. и др. — Цветныметаллы, 1996, № 8, с. 41—47
- 19 Зеликман А. И., Буровой И. А., Никитина Л. С. — В кн.: 83 Гидрометаллургические и хлорные процессы в производстве редких металлов.М: Металлургия, 1992, с. 15—30.
- 20 А. с. 165546 (СССР)/Зеликман А. И., Тараканов Б. М. Оpubл.в Б. И., 1994, № 19, с. 36.
- 21 Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия. М.: Наука, 1967.219 с.

- 22 Hallada C. J. — i. Less-Common Metals, 1994, № 36, p. 103—110.
- 23 Ma E. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1998, v. 37, p. 171, 648.
- 24 Зеликман А. Н., Беляевская Л. В., Просенкова Т. Е. — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1999, № 6, с. 43—48.
- 25 Алькенова А.Б., Исагулов А.З., Жумашев К.Ж. Окислительный обжиг молибденовых концентратов // Труды Международной научно-практической конференции «Наука и образование - ведущие факторы Стратегии «Казахстан - 2050» (Сагиновские чтения №5) 2013, июнь 20-21. С. 141-143.
- 26 Клячко Л. И., Левтонов И. П., Уманский А. М. Новое, в технологии вольфрама и молибдена. М.: Металлургия, 1999. 183 с.
- 27 Харлампович Г. Д., Кудряшова Р. И. Безотходные технологические процессы в химической промышленности. М.: Химия, 1998. 277с.
- 28 Drescher W. И., Wadsworth M. S., Fessel W. M. — J. Metals, 2000, v. 8, № 6, p. 794—800.
- 29 Соболев С. И., Спиридонова В. И., Нелен И. М. — Металлургия цветных металлов: Науч. тр./Гинцветмет. М.: Металлургиздат, 1999, № 18, с. 400—411.
- 30 Cox И., Chellinger A. K- — Eng. Min. J., 1998, v. 159, p. 101.
- 31 Шапиро К. Я., Кулакова В. В.— Цветные металлы, 1983, № 9, с. 88—89.
- 32 Маршанова Г.Л. Техника безопасности в школьной химической лаборатории. /Сборник инструкции и рекомендаций// -М.: АРКТИ, 2002.
- 33 http://cmrp.kz/index.php?option=com_content&view=article&id=351%3A2011-12-23-06-13-08&catid=26%3A2010-05-20-04-5608&Itemid=55&lang=ru
- 34 Лебедева К.В. Охрана труда и техника безопасности на производстве. – М.: Наука, 1968. – 307 с.
- 35 Макаров Г.В. Охрана труда в химической промышленности. – М.: Химия, 1977. –56 с.