ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту кафедрасы

Жеткергенов Нуралы Жеткергенович

Молибденитті концентраттардан аммоний парамолибдатын алу

Дипломдық жобаға

ТҮСІНІКТЕМЕЛІК ЖАЗБА

5В070900 – Металлургия мамандығы

Алматы 2021

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту кафедрасы

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ
Кафедра меңгерушісі
техн. ғыл. канд.
_____М.Б. Барменшинова
« 02 » маусым 2021 ж.

Дипломдық жобаға
ТҮСІНІКТЕМЕЛІК ЖАЗБА

Тақырыбы: «Молибденитті концентраттардан аммоний парамолибдатын алу»

Мамандығы 5В070900 – Металлургия

Орындаған Жеткергенов Н.Ж.

Ғылыми жетекші
техн. ғыл. канд., сениор-лектор
_____ Г.Ж. Молдабаева

« 02 » маусым 2021 ж.

Алматы 2021

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту кафедрасы

5В070900 – Металлургия

БЕКІТЕМІН
МжПҚБ кафедра меңгерушісі, техн. ғыл. канд.,
_____М.Б. Барменшинова
« 01 » ақпан 2021 ж.

Дипломдық жоба орындауға
ТАПСЫРМА

Білім алушы: *Жеткергенов Нуралы Жеткергенович*
Тақырыбы: *«Молибденитті концентраттардан аммоний парамолибдатын алу»*
Университет Ректорының *2020 жылғы «24» қараша № 2131-б* бұйрығымен бекітілген
Аяқталған жобаны тапсыру мерзімі *«18» мамыр 2021 ж.*
Дипломдық жобаның бастапқы берілістері: *молибден өндірісінің мәліметтері, молибден концентратының химиялық және рационалдық құрамдары, молибден бойынша бойынша цехтың жылдық өнімділігі*
Дипломдық жобада қарастырылатын мәселелер тізімі:
а) кіріспе;
б) өндірістің технологиялық үдірістері мен шешімдері;
в) технологиялық процестің есептеулері;
г) қорытынды.
Сызба материалдар тізімі (міндетті сызбалар дәл көрсетілуі тиіс): *қайнау қабатты пештің сызбасы сызбасы, қосымша жабдықтың сызбасы, цех жоспары мен қимасы*
Ұсынылатын негізгі әдебиет *10 атаудан тұрады.*

Дипломдық жұмысты (жобаны) дайындау

КЕСТЕСІ

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекші мен кеңесшілерге көрсету мерзімдері	Ескерту
Кіріспе	15.02.2021 ж.	
Әдеби шолу	29.03.2021 ж.	
Технологиялық бөлім	12.04.2021 ж.	
Металлургиялық есептеулер	19.04.2021 ж.	
Қорытынды	03.05.2021 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
Негізгі бөлім	Г.Ж.Молдабаева техн. ғыл. канд., сениор-лектор	02.06.2021 ж.	
Норма бақылау	С.Қ. Джуманкулова PhD д-ры	02.06.2021 ж.	К. Джуманкулова

Ғылыми жетекші _____ Г.Ж.Молдабаева

Тапсырманы орындауға алған білім алушы _____ Н.Ж. Жеткергенов

Күні «01» ақпан 2021 ж.

АҢДАТПА

Дипломдық жобаның тақырыбына байланысты молибденит шоғырынан аммонийдің парамолибдатын аммоний парамолибдатынан алу, яғни тауарлы өнім металды аммоний парамолибдатын алудағы технологиясы толық көрсетілді. Негізгі технологиялық аппаратуралардың есептеулері, толық материалдық балансы, еңбекті қорғау, құрылыс шешімдері, сметалық құжаттар, еңбекті ұйымдастыру және басқару бөлімдері, генералдық жоспар және көлік, технологиялық шешімдер, бөлімдері, жалпы түсініктемелік жазбалары негізделген.

АННОТАЦИЯ

В соответствии с тематикой дипломного проекта подробно продемонстрирована технология получения парамолибдата аммония из молибденитового концентрата и описана технология получения товарного продукта парамолибдата аммония. В пояснительной записке обоснованы расчеты основной технологической аппаратуры, полный материальный баланс, строительные решения, генеральные планы и транспортные, технологические решения.

ANNOTATION

In accordance with the topic of the diploma project, the technology for obtaining ammonium paramolybdate from molybdenum concentrate is demonstrated in detail and the technology for obtaining a commercial product of ammonium paramolybdate is described. The explanatory note justifies the calculations of the main technological equipment, the full material balance, construction solutions, master plans and transport, technological solutions.

МАЗМҰНЫ

Кіріспе 9
1 Жалпы түсіндірме жазба 10
1.1 Дипломдық жобаға жалпы мінездеме 10
1.2 Молибденит оксидін (VI) өндірудің тәсілдері 10
1.3 Молибденит концентратын күйдіру тәсілі 10
1.3.1 Күйдірудің физикалық және химиялық негіздері 10
1.3.2 Молибдениттің концентраттарын оттегімен күйдіруге қолданылатын пештер 12
1.4 Молибден (VI) оксидін аммиактың немесе соданың ерітінділерінде еріту 14
1.5 Молибденит концентратын гидрометаллургиялық тәсілдермен өңдеу 16
1.5.1 Молибденит концентратын азот қышқылында өңдеу 17
1.5.2 Молибденитті автоклавта қышқылдың немесе сілтінің ерітінділерінде оттегімен тотықтыру 17
1.5.3 Молибденді ерітіндіден экстракция немесе сорбция әдістері арқылы бөліп алу 18
1.5.4 Молибденнің қосылыстарын ерітіндіден тұнбаға шөктіру тәсілдері 19
2 Зерттелетін жобаның технологиялық шешімдері 20
2.1 Молибденитті концентраттарды тотықтыру 20
2.2 MoS_2 және MoO_3-тің әрекеттесуі 22
2.3 Молибдаттың түзілуі 23
2.4 Қайнау қабатында күйдіру 23
2.5 Шаймалау 24
2.6 Молибдатты ерітінділерді қоспалардан тазарту 26
2.7 Бейтараптау әдісімен аммоний октомолибдатының бөлінуі 26
3 Металлургиялық есептеулер 28
3.1 Шикізаттың рационалдық құрамын есептеу 28
3.2 Материалдық балансты есептеу 30
3.3 Қайнау қабатты пештің есептелуі 41
3.3.1 Пештің қажетті өлшемдерін есептеу 41
3.3.2 Пештің жылулық балансы 46
Қорытынды 48
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі 49

КІРІСПЕ

Қазіргі кезде молибден және вольфрам концентраттарын, ниобий сияқты элементтердің өндіруін көбейтіп, жаңа технологияларды өндіру кеіңен қарастырылуда. Ерекше таза және арнайы материалдардың, прецизионды қосылыстар және басқа да өткізу жолдары тиімді жоғарғы көрсеткіштері бар материалдардың, ұнтақтардың, қатты қосылыстардан жасалған жоғары дәлдігі бар пластиналардың өндірілуі мен 300-ден кем емес жаңа заттардың шығарылуын үйрену қарқынды дамуы керек.

Халық шаруашылығы өндірісінің алға жылжуы үшін екінші ресурстар толық қолданылуы қажет. Осыған байланысты және екінші түсті металлургияның дамуының экономикалық тиімділігін ескеріп, түсті металдардың бөлшектері мен қалдықтарын жинау ,дайындау және өңдеуін арттыру мақсаты тұр.

Молибденді қолдану қарқынды таралуда. Молибденнің нақты қолданылу аясы:Молибденді әр түрлі болат конструкционды маңызды компонент,онын құрамында хроммен никельмен бірге 0.5% Мо кіргізеді. Инструменталды болаттарда молибден молшері 1-1.5% құрайды, тот баспайтын хром-никель болаттарда 2-4%, ал жылдам кесетін болаттарда 7.5-8.5% құрайды. Молибденнің каттылығы жане беріктік шегі вольфрамға караганда төмен. Молибден ауада әдеттегі температурада ұстамды, 400 градус кезінде жеңіл тотығуы байқалады, 600 градустан жоғары металл MoO_3 құрап тотығады. Молибден кызуға жане қышкылға төзімді кең таралған корытпаларға жатады, мөлшері 15-20% молибденнен тұратындар, қалгандары : никель, хром, темір, кобальт. Молибденнің жане вольфрамнынң корытпалары жане де баска да баяу еритін металдарды кызуға төзімді металдар ретінде авияциа мен реакторлы техникада пайдаланады. Электр шамында вольфрам сымды молибденді ілгек ұстап тұрады. Молибденнің ірі өзектері кыздырғыштар ретінде колданылады.

Менің дипломдық жобамда молибденит шоғырын өңдеп жатқан технологиямда қазіргі заманға сәйкес дамыған үрдістерден құралған, нәтижесінде таза АМП-ын алуға мүмкіндік береді.

1 Жалпы түсіндірмелік жазба

1.1 Дипломдық жобаға жалпы мінездеме

Жобалау обьектісінің аталуы – Ақшатау кен орнының молибдененит шоғырын өңдеп, аммонийдің парамолибдатын өндірісін жобалау.

Дипломдық жобаның тақырыбына байланысты молибденит шоғырынан аммонийдің парамолибдатын аммоний парамолибдатынан алу, яғни тауарлы өнім металды аммоний парамолибдатын алудағы технологияны толық көрсеттім. Негізгі технологиялық аппаратуралардың есептеулері, толық материалдық балансы, еңбекті қорғау, құрылыс шешімдері, сметалық құжаттар, еңбекті ұйымдастыру және басқару бөлімдері, генералдық жоспар және көлік, технологиялық шешімдер, бөлімдері, жалпы түсініктемелік жазбалары негізделген.

1.2 Молибденит оксидін (VI) өндірудің тәсілдері

Рудаларды байытудың нәтижесінде молибденнің жоғарғы немесе төменгі сапалы концентраттары алынады. Соған байланысты молибденнің жоғарғы сапалы концентраттарыиферромолибден алуға жұмсалынады да, ал қалғандары молибденнің (VI) оксидін өндіруге қолданылады. Молибденнің концентраттарынан MoO_3-ті алуға мынадай тәсілдер қолданылады:

-молибденит концентратын күйдіру;

-молибдениттің концентратын азот қышқылында еріту;

-автоклавта сілтілік немесе қышқылдық ерітінділерде оттегімен тотықтыру;

1.3 Молибденит концентратын күйдіру тәсілі

1.3.1 Күйдірудің физикалық және химиялық негіздері

Молибденит концентратын күйдірген кезде бірнеше химиялық реакциялар жүреді.

Молибденит концентратын 500 ºС-қа қыздырып, оған ауаны немесе оттегін жіберген кезде, әрекеттесу реакциясы өте қарқынды өтіп, мынадай реакция жүреді.

$$MoS_2+3,5O_2=MoO_3+2SO_2+Q; \qquad (1.1)$$

ΔH^{o}_{298}=-956 кДж/моль.

Температураның өзгеруіне байланысты Гиббстің энергиясын жазуға болады.

$$\Delta G_T^o = -1109{,}4 - 0{,}034\ T lg T + 0{,}349T,\ кДж/моль$$

Ал оның 600 ^oC тағы энергиясының маганалары: ΔG_T^o=-892 кДж/моль, тепе-теңдік константы $K_T=10^{-53}$-ке тең болғандықтан бұл реакцияның кері жүруі мүмкін емес. Молибдениттің бөлшектері тотығу кезінде оның сыртынан жұқа қабат пайда болады. Сондықтан реакцияның жылдамдығы тотыққан қабаттың структурасына байланысты өзгереді. Оның себебі сырттан кіретін оттегімен ішкі жағынан шығатын күкірттің (VI) оксиді осы қабат арқылы алмасады.

Зерттеулердің нәтижесінде 550 ^oC-тан 600 ^oC –тың аралығында өте жұқа MoO_2-нің қабаты пайда болатындығы анықталған. Оның себебін мына реакция арқылы түсіндңруге болады:

$$MoS_2+6MoO_3=7MoO_2+2SO_2 \qquad (1.2)$$

Тотығу процесі жүріп жатқанда молибденит оттегімен бірігіп түйіршік болып қалады, соның салдарынан кесек молибдениттің ішіне оттегі жетіспегендіктен және темпераның жоғары болуынан осы реакция жүреді. Практикадан белгілі, күйдірілген молибденді аммиактың немесе соданың ерітінділерінде ерітеді, осындай жағдайда MoO_2-ні ерімейді. Сол үшін күйдірілген молибденде MoO_2-ні болдырмау үшін, температураны 600 ^oC –тан асырмай, оттегін артық беру керек. $MoO_2+0{,}5O_2=MoO_3$.

Молибдениттің тотығу процесі, ең алдымен MoO_2-нің ауаның оттегін өзіне сіңіруі (химсорбция). Бұл процес кинетикалық режимде жүреді, оның энергия активациясы E=180 кДж/моль-ға тең. Содан соң MoO_3-тің қабаты қалыңдаған сайын процесс диффузиялық режимге көшеді. Молибдениттің кристалдық рещёткесінде қоспалары немесе деффектісі болса, онда процесс өте тез жүреді. Сондықтан MoS_2 тотықтыруға оның реакциясынан бөлініп шыққан жылуды қолданады.

Молибдениттің концентраттарын оттегімен күйдіріп тотықтандырғанда оның құрамындағы басқа сульфидтер CuS;FeS; ZnS; PbS тотығып, сонан соң олар сульфаттанады.

$$MeS+1{,}5O_2=MeO+SO_2; \qquad (1.3)$$
$$2SO_2+O_2\rightarrow 2SO_2; \qquad (1.4)$$
$$MeO+SO_3\rightarrow MeSO_4 \qquad (1.5)$$

Сонымен қатар молибден (VI) оксиді 600 ^oC –та тотықтармен, карбонаттармен және сульфаттармен әрекеттесіп мынадай молибдаттар түзеді.

$$CaCO_3+MoO_3=CaMoO_4; \qquad (1.6)$$

$$MeSO_4+MoO_3=MeMoO_4+SO_3\ (SO_2;\ O_2); \quad (1.7)$$
$$MeO+MoO_3=MeMoO_4; \quad (1.8)$$
$$Fe_2O_3+3MoO_3=Fe_2\ (MoO_4)_3. \quad (1.9)$$

Мұндағы Me – Cu; Zn; Pb.

Алғашқы молибденит концентратының қоспаларына байланысты, күйдірілген молибденді аммиактың немесе соданың ерітінділерінде ерітеді.

1.3.2 Молибдениттің концентраттарын оттегімен күйдіруге қолданылатын пештер

Қазіргі кезде өнеркәсіпте молибдениттің концентратын күйдіруге барабанды, көп қабатты немесе қайнау қабатындағы пештерді қолданады.

Молибденитті көп қабатты пеште күйдіріп молибден (VI) оксидін өндіру.

Көп қабатты пештер ең алдымен түсті металлургияда сульфидтік концентраттарды тотықтыруға қолданылады. Қазіргі кезде ол шет елдерде молибденит концентратын күйдіруге де қолданылып жүр. Бұл пеште материал төмен қарай әр қабатта болып, ең соңында күйдірілген молибден төменгі қабаттан алынады. Әр қабатқа күйдіруді 8,12 және 16-ты қабатты пештеде жүргізуге болады. Әр қабаттың температурасын өз алдына оттегін жіберу арқылы бақылап реттеуге болады. Сонымен алғашқы қабаттарда (1 зона) молибденит концентратын флотореагенттер ұшып MoS_2 аздап тотыға бастайды. Ортадағы қабаттарда (2-зона) төмендегі реакция жүріп MoO_2 түзіледі:

$$MoS_2+6MoO_3=7\ MoO_2+2SO_2. \quad (1.10)$$

Төменгі қабаттарда (3-зона) молибден(VI) оксиді

$$MoO_2+1{,}5O_2= MoO_3. \quad (1.11)$$

Алынып, ондағы күкірттің мөлшері шамамен 0,08 %-тей болады. Көп қабатты пештің сыртқы корпусы темірден жасалады, ішкі жағынан шамот кірпішімен қаланады. Пештіңортасында айналып тұратын ыстыққа төзімді тірегі бар. Сол тірекке қабаттар орналасады. Төменгі жағынан механизм арқылы тірек айналып тұрады. Пештің диаметрі (Ф=5÷ 6 м), биіктігі (h=18 м), тіректің диаметрі (Ф=0.84), оның айналу өнімділігіне байланысты 0,3-тен 0,9-ға дейін минутына айналады. Бұл пештің өнімділігі тәулігіне 80 кг 1 $м^2$ қабатқа, шаңдатуы 10-15 %-ке тең. Ұшқан шаңдар циклондар мен электрсүзгілерде тазаланады. Осы кезде ССРО-да мұндай пештер ферроқорытпа заводтарында молибдениттің концентраттарын күйдіруге қолданылады. Себебі ферроқорытпаға қолданылатын күйдірілген молибдендегі күкірттің мөлшері 0,2

%-тен кем болуы керек, оны қайнау қабатындағы пеште алу қиын. Көп қабатты пештің кемшілігіне, оның өнімді кем шығаруы және молибденнің молибдаттарға өтіп, соның себебін ерітіндіге өтетін металдың өнімінің кемуі жатады.

Жоғарыда айтылған кемшіліктерді болдырмау үшін , қазіргі кезде молибдениттің концентратын күйдіруді қайнау қабатындағы пеште өткізеді. Бұл тәсілді өнеркәсіпке біздің зерттеуші ғалымдар енгізген. Ол пеш 14-суретте көрсетілген. Пештің сырты темірден жасалып ішінен ыстыққа төзімді кірпішпен қаланады. Пештің төменгі жағында темір тор қабаты (решеткасы) болады.Торға болаттан жасалған ауа (оттегін) жіберетін түтікшелері орналасады. Концентрат пештің жоғарғы жағынан ауа немесе оттегі беріледі де қайнау қабаты пайда болады. Сонан соң пештің тор қабатынан 1-1,5 м биіктіктен күйдірілген молибден бөлініп сыртқа шығады.

Пештің температурасы автоматпен реттеліп отырады. Температураның жоғарылауы немесе төмендеуі пешке салынатын концентраттың аз немесе көп берілуіне байланысты болады. Соны автомат ретпен тексеріп тұрады. Пешті алғашқы рет жіберу үшін оған күйдірілген , молибденді салып қайнау қабатын жасайды, сонан соң біртіндеп концентрат салына бастайды. Пештің қайнау қабаты 1,5 метрге көтерілгенде арнайы түтіктен күйдірілген молибден (MoO_3) сыртқа шығады. Концентраттың ұсақтығына (түйіршігіне) байланысты газбен бірге 20 %-тен 40 %-ке дейін шаң ұшады. Бұл шаңдар циклондар мен ылғалды электр сүзгіштерде 90 %-ке дейін ұсталынады. Циклондағы шаңдар толық күйдірілмеген, яғни құрамында сульфидті көп сондықтан олар қайтадан түйіршіктеліп процеске оралады. Осы кезде газдың құрамындағы шаңды кеміту үшін концентратты ең алдымен түйіршіктеп сонан соң қайнау қабатында күйдіреді. Сонда шаңның ұшуы кемиді.

Газдағы шаңның концентрациясы 100 г/м^3-ден 200 г/м^3 дейін болады. Газдағы SO_2-ның концентрациясы көп қабатты пеште 0,9-1,5 %- ке, қайнау қабатындағы пеште 2-2,5 %-ке тең, ал рений (VII) оксидінің концентрациясы 50 ден 250 мг/м^3-ке дейін болады. Ренийдің (VII) оксиді ылғалды электрсүзгісінде ерітіндіге өтеді де, сонан соң ерітіндіден аммонийдің перренаты алынады (NH_4ReO_4). Шаңнан тазаланған газдан күкірт қышқылын өндіреді. Егер газдағы күкірт (IV) оксидінің концентрациясы оксидінің концентрациясы 3 %-тен аз болса, онда ауа таза болуы үшін газды скрубберде $Ca(OH)_2$ мен араластырып $CaSO_3$-ке ауыстырады да, оны қалдық есебінде жинайды. Сонда $CaCO_3$ ауамен тотығып $CaSO_4$-ге өтеді де, содан кейін өндірісте қолданылады. Осындай тазалаудан кейін газдағы SO_2-нің мөлшері 0,05-0,1 %-ке дейін кемиді. Тағы да бір тәсіл Жапонияда қолданылады. Ол үшін газды аммоний сульфатының ерітіндісінде сіңіреді.

Содан соң ерітіндіні ауамен үрлеп, аммонийдің сульфитін оның сульфатына айналдырады да, оны $Ca(OH)_2$ мен нейтрализациялайды.

Соның салдарынан $CaSO_4$ тұнбаға шөгеді де бөлініп алынады. Осылай тазалау процесі тазалау процесі қайталана береді. Шаңнан тазаланған газдар күкірт қышқылын алуға жіберіледі. Сонымен қорыта келгенде, қнеркәсіптегі

қолданылып жүрген қайнау қабатындағы пештердің мынадай артықшылығы бар:

- өнімнің жоғарылығы. Пеш тәлігіне 1200-1300 кг концентратты 1 $м^2$ пештің қабатынан шығарады;
- процесті толық автоматтандыруға болатындығы;
- күйдіруге процестің өзінен бөлініп шыққан шылуды қолданатындығы;
- процесте молибдаттардың аз болып, молибденнің ерітіндіге көп өтетіндігі;
- молибденмен бірге кездесетін ренийдің 90 %-ті тотығып (Re_2O_7) газбен ұшып газдың системасында ұсталынатындығы.

Сонымен қатар, қайнау қабатындағы пештің кемшілігіне оның шаңды көп шығаратындығы және күйдірілген молибденде күкірттің мқлшерінің көптігі (2-2,5 % жалпы, оның ішінде 0,5 % сульфидті күкірт) жатады. Күкірттің көптігінің себебі, концентраттың құрамындағы кальций карбонаты күкірт (VI) оксидімен әрекеттесіп $CaSO_4$ өтуіне байланысты. Молибден концентратын күйдіру процесі мен бірге таза молибден (VI) оксидін өндіру үшін оны ұшыруға да болады.

Молибден (VI) оксидінің қайнау температурасының (1155 ^{0}C) төмендігіне байланысты, өнекәсіпте таза MoO_3-ті алу үшін ұшыру тәсілі қолданылады. Бұл әдіс АҚШ-та және Австралияда өнеркәсіпке енгізілген. Ұшыру прцесін бетіне кремнезем (SiO_2) салынған айналмалы қабаты бар, астына силиттен жасалған қыздырғыштары орналасқан электр пеште өткізеді. Құрамында қоспасы бар MoO_3-ті пештің қабатына үздіксіз салып, ондағы құммен араластырып, оны 1100 ^{0}C-қа қыздырады да қабаттың жоғарғы жағынан ауамен сорып алады. Соған байланысты молибден (VI) оксидінің молекуласы полимеризацияланып $(MoO_3)_3$ бу күйінде 60-70 %- тейі ұшады да, ал қалған 30-40 %-ті пештің қабатынан алынып гидрометаллургияға немесе пирометаллургияға жіберіледі. Бұл тәсілдің басқа технологиядан артықшылығы, ол өте таза MoO_3-ті өте қысқа жолмен өндіру , ал кемшілігіне MoO_3-тің үйіндісінің салмағының жеңілдігі, яғни оны сутегімен тотықсыздандыруға келмейтіндігі, және алғашқы концентраттың құрамында бамқа қоспалардың көптігі жатады. ССРО-да осы процесс тексеріліп одан таза MoO_3-ті өндіруге болатындығын анықтаған, бірақ осы кезде бұл әдіс біздің елде қолданылмайды, себебі молибденит концентратының құрамы өте күрделі.

1.4 Молибден (VI) оксидін аммиактың немесе соданың ерітінділерінде еріту

Молибденнің (VI) оксидін аммиактың немесе соданың судағы ерітінділерінде өңдегенде мынадай реакциялар жүреді.

$$MoO_3 + 2NH_4OH = (NH_4)_2MoO_4 + H_2O; \quad (1.12)$$

$$MoO_3 + Na_2CO_3 = Na_2MoO_4 + CO_2. \quad (1.13)$$

Молибденнің ерітіндіге өтуі оның алғашқы химиялық құрамына байланысты. Күйдірілген молибден (VI) оксиді (MoO_3) мен бірге кальцийдің, мыстың, мырыштың, темірдің, молибдаттары, сонан соң MoO_2, тотықпаған MoO_2; SiO_2 және тағы басқа қосылыстар кездеседі. Сондықтан MoO_2 мен MoS_2-кі аммиактың ерітіндісінде ерімейді де, қалдықта қалып қояды. Соған байланысты молибденнің ерітіндіге қтетін жалпы өнімі кемиді. Ал мыстың, мырыштың, никельдің молибдаттары жақсы еріп мынадай комплекс түзеді.

$$MeMoO_4+6\ NH_4OH= [Me\ (NH_4)_4]\ (OH)_2 + (NH_4)_2MoO_4+4H_2O; \quad (1.14)$$

$$MeSO_4+ 6\ NH_4OH= [Me\ (NH_4)_4]\ (OH)_2 + (NH_4)_2SO_4 + 4H_2O. \quad (1.15)$$

Темірдің молибдаттары аммиактың ерітіндісінде ериді, бірақ онда пайда болған жұқа темір комплексінің қабаты, молибдатқа жабысып процеске кедергі болады. Молибден (VI) оксидін 8-10 %-тік аммиакты судағы ерітіндісінде темірден жасалған реакторларда 60 ^oC-та қатты (Қ) мен сұйық (С) қатынасы (Қ:С=1÷ 3 ÷ 4) –ке тең жағдайда өңдейді. Аммиакты теориялық есептен 120-140 % артық береді.

Молибденнің (VI) оксидінің құрамына байланысты ерітіндіге 85 %-тен 96 %-ке дейін молибден өтеді.Қалдықтың шығымы 10 %-тен 25 %-ке дейін болады да, ондағы молибденнің мөлшері 5 %-тен 20 %-ке дейін қалады. Егер күйдірілген молибденнің құрамында калций мен темірдің молибдаттары және тағы басқа қоспалар көп болса, онда соданың ерітіндісінде өңдеген қолайлы болады. Себебі молибденнің өнімі артады. Соған байланысты Қазақстанда (БКМК-да) күйдірілген молибденді құрамында қоспасы көп болғандықтан, оны содамен өңдеп технолгияның соңында кальций молибдатын өндіреді.

Аммиак немесе соданың ерітінділерінде 80 г/дм^3-тен 180 г/дм^3 дейін MoO_3 болады, содан соң мыстың, темірдің, мырыштың қоспалы иондары кездеседі. Ерітіндіні қоспалардан тазарту үшін аммиактың немесе натрийдің гидросульфидтерін қосу арқылы ерітіндіден металдардың сульфидтерін тұнбаға шөктіреді:

$$[Cu\ (NH_3)_4\ (OH)_2]+NH_4HS+3H_2O=CuS\downarrow+5NH_4OH. \quad (1.16)$$

Қоспалардан тазартылған ерітіндіден булау әдісімен аммонийдің парамолбдатын (АМП) кристалдап алуға болады.

$$7(NH_4)_2\ MoO_4 +4H_2O=[3(NH_4)_2O\times 7MoO_3\times 4H_2O]+8NH_3+4H_2O \quad (1.17)$$

Құрамында 150 г/дм^3 молибденнің (VI) оксиді бар аммиактың ерітіндісін буландыру арқылы MoO_3-ті 400г/дм^3 –ге дейін жеткізеді. Бұл процесті тот баспайтын құрыш болаттан жасалған аппаратта өткізіледі. Бұл әдістің кемшілігіне мырыш пен никель ерітіндіден АМП-ның құрамына өтеді. Сондықтан АМП стандартқа сәйкес келмейді. Мұндай жағдайды болдырмау үшін АМП-ды алудың екінші жолы бар ол нейтрализациялау әдісі.

Қыздырылған аммиактың ерітіндісін қарқынды араластырып, ақырындап тұз қышқылымен ерітіндінің pH=1,5 2.5-ке дейін төмендетеді, сонда ерітіндідегі молибденнің 96-97 % -ті тұнбаға шөгеді:

$$8(NH_4)_2MoO_4 + 12HCI = (NH_4)_4Mo_8O_{26} \times 4H_2O + 12NH_4CI + 2H_2O. \quad (1.18)$$

Отырғызылған кристалды тез сүзгіден өткізу керек. Егер ол қалдық ерітіндісінде көп тұрса, онда сусыз октомоибдатқа айналады. Соның салдарынан оның кристалдары майдаланып кетеді. Тұнбаға шөккен полимолибдатты өте таза болуы үшін оны екінші рет 5 %-тік аммиактың ерәтәндісінде 70-80 ^oC-та ерітіп салқындатады, соның әсерінен 60 %-тей парамолибдаттың кристалы $3(NH_4)_2O \times 7MoO_3 \times 4H_2O$ бөлініп шығады. Осындай тәсілмен алынған АМП стандартқа сәйкес келеді. Қалдық ерітіндіден полимолибдаттарлы отырғызып оны процестің басына тазалау операциясына жібереді. Ең соңында қалған ерітіндіде молибденнің мөлшері 0,5-1 г/дм^3-дей болады, одан сорбция немесе экстракция тәсілдермен молибденді бөліп алады. Алынған таза АМП-нан термиялық ыдырату арқылы MoO_3 алынады:

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \times 4H_2O \rightarrow (NH_4)_4Mo_5O_{17}; \quad (1.19)$$

$$(NH_4)_4Mo_5O_{17} \rightarrow (NH_4)_4Mo_8O_{26}; \quad (1.20)$$

Өнеркәсіпте бұл тәсілді үздіксіз жұмыс істейтін сыртынан жылу берілетін, тот баспайтын құбыр пештерде 450-500 ^oC-тарда өткізеді. Осындай жолмен алынған ашық-сары түсті MoO_3 біркелкі болады. Оның сутегімен тотықсыздандырып металдық молибден алынады.

1.5 Молибденит концентратын гидрометаллургиялық тәсілдермен өңдеу

Молибденит концентратын күйдіру тәсілі өте жоғары сортты концентраттарға экономикалық жағынан қолайлы келеді. Себебі одан алынған техникалық MoO_3 –тен ферромолибден немесе молибденнің басқа қосылыстарын алуға қолданылады. Қазіргі кезде байыту комбинаттарына құрамы әр түрлі күрделі рудалар келіп түсіп жатыр.Соларды байыту тәсіліне өткізгенде стандартқа сәйкес келмейтін шикізаттар алынады. Яғни ондағы негізгі элементтің молибденнің мөлшері 15-35 %-тен аспайды. Сондықтан мұндай шикі заттардан жоғарғы айтылған тәсілмен таза MoO_3 алу қиынға түседі. Соған байланысты зерттеудің нәтижесінде мынадай гидрометаллургиялық тәсілдер қолданылады.

1.5.1 Молибденит концентратын азот қышқылында өңдеу

Молибденит концентратын 80 ^{o}С-қа қыздырылған азот қышқылымен өңдегенде мынадай негізгі реакциялар жүреді:

$$MoS_2+6HNO_3=H_2MoO_4+2H_2SO_4+6NO; \quad (1.21)$$

$$MoS_2+4HNO_3+3O_2=MoO_2(NO_3)_2+2H_2SO_4+2NO; \quad (1.22)$$

$$CaMoO_4+2HNO_3=Ca(NO_3)_2+H_2MoO_4. \quad (1.23)$$

Азот қышқылындағы өңдеуді арнайы тот баспайтын болаттан жасалған реакторларда жүргізеді. Осындай реакциялардың нәтижесінде молибденнің 80 %-ке жуығы молибден қышқылына өтіп (H_2MoO_4), тұнбаға шөгеді де 20 %-тіейі ерітіндіде сульфаткомплекс $MoO_2(SO)_n^{(2n-2)-}$ және Mo_2O_5 $SO_n^{(2n-n)-}$ түрінде ерітіндіде қалады. Тұнбаға шөккен молибден қышқылын аммиактың судағы ерітіндісінде ерітіп АМП-ны бөліп алады. Бұл ерітінді молибден мен рений экстракциялық немесе сорбциялық тәсілдермен бөлініп алынады. Азот қышқылының концентрациясын және процестің температурасын жоғарылатқан сайын молибден қышқылының шөгуі ұлғая түседі.

Сондықтан ьір тонна концентратқа теориялық есеппен 3,16 тонна азот қышқылы кететін болса, ол өндірісте азот қышқылының мөлшері екі есе көп кетеді.

1.5.2 Молибденитті автоклавта қышқылдың немесе сілтінің ерітінділерінде оттегімен тотықтыру

Молибденитті автоклавта қышқылдық ортада оттегімен тотықтыру әдісі қазіргі кездегі перспективалық технологияға жатады. Әдістің негізгі мақсаты автоклавта, қысымның арқасында қышқылдық ортада молибденнің сульфидін (MoS_2) қышқылмен әрекеттестіріп, одан бөлініп шыққан газды (NO)-ны оттегімен тотықтыру арқылы молибден қышқылын тұнбаға отырғызу. Процесті жүргізу үшін алдымен концентрациясы (10-20 г/дм^3) азот қышқылының судағы ерітіндісі мен молибденит концентратын араластырып пульпа жасайды. Пульпадағы қатты (Қ) мен сұйықтың (С) бір-біріне қатынасын (қ:с=1:5) тең етіп оны арнайы насоспен автоклавқа жіберіледі. Процестің температурасы 150-160 ^{o}С-та оттегінің қысымы 0,65 МПа (6,5ат)-да, 1,5 сағатқа тең.Осындай жағдайда концентраттың 97-99 %- ті бөлініп, оның 75-80%-ті молибден қышқылына өтіп тұнбаға шқгеді де 20-25%-ті ертіндіде қалды. Бұдан әрі қарай белгілі технологияны қолдануға болады. Сонда концентраттағы 1 кг молибденді өндеуге 2 кг оттегі мен 0,21 (100%-ті) азот қышқылы жұмсалады екен. Бұл басқа схемаларға қарағанда әлдеқайда тиімді, бірақ оның кемшілігіне молибденнің 75-80%-ті ғана MoO_3-ке өтеді және күкірт қышқылының концентрациясының (20-25%) аз болғандығынан оны регенерациялау қиынға түседі. Содан соң аппарат тез тотығып жұмыстан шығады.

1.5.3 Молибденді ерітіндіден экстракция немесе сорбция әдістері арқылы бөліп алу

Молибден ерітіндінің сутектік (PH-қа) және оның ерітіндідегі мөлшеріне байланысты өзінің формасын өзгертіп тұрады. Мысалы, ерітіндінің (PH>6,5)-тен жоғары болса, оның MoO_4^{2-} анионы тұрақты болады. Егер ерітіндінің PH=6,5$\div$ 2,5 $-$ке дейін өзгерсе және ондағы молибденнің концентрациясы ≥1,0 г/дм^3-ден көп болса, онда молибден полимеризацияланып полианиондардан $Mo_7O_{24}^{6-}$; $Mo_8O_{26}^{4-}$ тұрады. Ал егер (PH<2,5-тен) кем болса, онда молибден мынадай MoO_2^{2+}; $Mo_2O_6^{2+}$; $Mo_8O_8^{2+}$ катиондар түзеді. Осындай қасиеттеріне байланысты молибденді барлық органикалық экстрагенттермен (анионы алмасатын -аниондар мен аммонийдің тұздары; катионы алмасатын - алкилфосфорқышқылы; нейтралдық экстрагенттер - алкилфосфоттар, кетондар, спирттермен) экстракциялауға болады.

Осы кезде өнеркәсптік ерітіндіден немесе одан қалған қалдық ерітінділерден молибден мен ренийді сорбция тәсілімен бөліп алу кеңінен өріс алып келеді. Анионы алмасатын күшті немесе әлсіз негіздерден тұратын смолалар ерітіндіден PH$\div$ $2-4$ аралығында молибденді іріктеп бөліп алады. Себебі осындай жағдайда молибден ерітіндіде мынадай: $Mo_2O_5^{2+}$; $Mo_3Mo_8^{2+}$ формасын түзе бастайды, сондықтан смоланың молибденге деген сыйымдылығы кеми түседі:

$$Mo_8O_{26}^{4-}+2OH^+ \rightleftarrows 8MoO_2^{2+}+10H_2O. \qquad (1.24)$$

Молибденді нейтральдық немесе төменгі сілтілік ерітінділерден негізгі әлсіз анониттермен бөліп сорбциялау қиынға түседі, ал керісінше оны негізгі әлсіз анониттермен ерітіндінің PH=7$\div$ 10 $-$ның сорбцияға аралығында бөліп алу жеңіл болады. Сондықтан айта кететін мәселе, ол молибденнің сорбциялық сыйымдылығы қолданылатын смоланың структурасына байланысты өндірісте оларды реттеп теріп алады. Сондықтан көбінесе сорбцияға орта негізді анониттер қолданылады. Себебі молибденді сорбциялап анониттерге сіңіреді, сонан соң одан десорбциялап молибденді бөледі. Десорбция процесітолық жүру үшін 5-10 %-тік аммиактың судағы ерітіндісін қолданады да, АМП-ды бөліп алады. Ал егер сорбцияға күшті негізді анониттерді қолданғанда олар молибденлі өзіне мықты ұстап тұрады, сондықтан оның қосылысын бұзу үшін десорбцияға күшті сілтілердің ерітіндісін қолданады.

Молибденді сорбция арқылы бөліп алуға өндірісте өте кең қолданылатын анониттің бірі винил пиридин (ВП-1 п) болып есептелінеді. Бұл сорбенттің сыйымдылығы 1гр смола 450-500 мг молибденді [PH=1,65] өзінде ұстап тұра алады.Сорбциядан соң оны 6 %-тік NH_4OH пен десорбциялап АМП-ны бөліп, кристалын шөктіреді. Молибденді сорбциялау үшін ВП-1 ден басқа тағы мынадай нашар негізді анониттер (АН-80-7 п мен АН-80-10 п метилокрилат, дивинилбензол және этилендиамин) қолданылады. Олар ерітіндіден молибденді

60-70 %-ке дейін өзіне сіңіре алады. Молибденді ерітіндіден бөліп алу үшін активті көміртек те қолданылады. Оны ерітіндінің PH=1÷3 аралығында жүргізеді. Көміртектің бір граммы 180-215 мг молибденді өзіне сіңіре алады. Десорбцияны соданың ерітіндісімен жасайды.

1.5.4 Молибденнің қосылыстарын ерітіндіден тұнбаға шөктіру тәсілдері

Молибденнің (VI) сульфидін MoS_3 түрінде тұнбаға отырғызуға болады. Бқл үшін натрий молибдатының ерітіндісіне натрийдің гидро-сульфидін қосып, содан соң күкірт қышқылымен оның PH=2÷3-ке дейін төмендетіп 2 сағат бойы қыздырады. Сонда қара-қоңыр түсті MoS_3 тұнбаға шөгеді.

Процесті жабық реакторда өткізеді. Тұнбаға түскен MoS_3-ті 450-550 ^oC – қа қыздырып тотықтырады да, одан техникалық MoO_3 алады.

Кальцийдің молибдаты ($CaMoO_4$) түрінде тұнбаға шөктіру үшін қыздырылған натрий молибдатының ерітіндісіне (PH=8,6÷8,7)-нің аралығында кальцийдің хлоридінің ерітіндісін қосу арқылы $CaMoO_4$ тұнбаға түсіреді.

Осы әдістер сияқты молибденнің ерітіндісінен тағы да мынадай қосылыстарды MoO_2-ны; $Fe(MoO_4)_3 \times 7,5\ H_2O$; АПМ-ды және басқа да полимолибдаттарды тұнбаға шөктіріп алуға болады.

2 Зерттелетін жобаның технологиялық шешімдері

2.1 Молибденитті концентраттарды тотықтыру

Молибденитті концетраттарды күйдіру кезінде түрлі химиялық реакциялар ағады, оларды 4 топқа болуге болады:

- молибден триоксиді түзілумен молибдениттің тотығуы.
- молибден триоксиді мен молибден диоксиді түзілуімен молибденит арасындағы екінші ретті әрекеттесуі.
- оксид және сульфат түзілуімен сәйкес элементтердің (мыс, темір, т.б) сульфидті минералдардың тотығуы.
- молибден триоксиді мен молибдат түзілуімен қоспалардың оттекті қосылыстары арасындағы әрекеттесу (оксидтер, сульфадтар, корбанаттар).

$500\,°C$ жоғары температура кезінде молибденит минералы нәтижеінде молибден триоксиді түзілуімен оттегімен қарқынды молибден триоксиді түзілуімен оттегімен әрекеттеседі, қосылу реакциясы бойынша:

$$MoS_2 + 3{,}5O_2 \rightarrow MoO_3 + 2SO_2; \qquad (2.1)$$

$$\Delta H_{298} = -950{,}0 \text{ кДж/моль}.$$

Температураға тәуелді реакцияда Гиббс энергиясының өзгеруі келесі теңдеумен сипатталады:

$$\Delta C_т^\circ = -1109{,}4 - 0{,}034 lgT + 0{,}349T, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}},$$

600°C кезінде

$$\Delta C_т^\circ = -892{,}0 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, \text{ теңесу тұрақты.}$$

Тұрақтының осындай үлкен мәні тәжірибелік реакция қайтымсыздығын түсіндіреді. MoS_2 тотығуы газдық фазада оттектің аз концетрациясы кезінде өтуі қажет. Мұндай реакциялар үшін шешуші мән болып процесс кинетикасы болып табылады. Тотығу процесінде молибденид бөлшектері түзілетін молибден триоксидінің қауызымен қапталады. Сондықтан реакция жылдамдығы оксидті қауыз құрылымы мен анықталады, сол арқылы оттекпен күкіртті газ қарама-қарсы бағытта диффундирлеу керек.

Зерттулер көрсеткіші бойынша $400 - 600\,°C$ интервалында молибденит MoO_3 түзілуімен оттекпен әрекеттеседі.

$550 - 600\,°C$ кезінде байқалатын молибден диоксидінің жұқа аралық қабатымен, екінші ретті әрекеттесу реакциясымен MoS_2, MoO_3 пен негізделеді.

MoO_3 тотығу заңдылығы мен жылдамдығы әртүрлі температураларда реакцияның қатты өнімдердің қауыз құрамына тәуелді.

$550-600\,°C$ кезінде молибден триоксид қауызының кеуекті және диффузионды кедергі көрсетпейді. Тотығу уақытта тұрақты жылдамдықпен ағады, ($600\,°C$ кезінде тотығудың сызықтық жылдамдығы k=0,0085 мм/мин)

Процесс кинетикалық облыста өтеді, тотығу реакцияның белсендірілу энергиясы E=180 кДж/моль. $500\,°C$ кезінде оксидті қауыс тығызырақ, қалыңдаған сайын кинетикалық режимнен аралықтыға өтуді іске асырады, содан кейін толық диффузиондыға $400\,°C$ кезінде оксидті қауыс тығыз және механикалық түрде газды фазадан минерал бетін айырады.

Оттекпен молибден дисульфидінің әрекеттесуінің бастапқы актісі болып минерал бетіндегі активті учаскелерінде оттек малекулаларының химиялық адсорбциясы болып табылады.

Белсенді орталықтардың жоғарғы концентрациясы жартылай өткізгіштерге тән, мысалы молибденид (валенттілік баиланысты, аймаққа бұзатын және өткізгіштік аймаққа электронның өтуі үшін қажет энергия MoS_2-де 0,7эВ тең).

Кристалдық тордың ақаулармен қоспалар белсенді орталықтардың санын өзгертеді.

Оттек молекулаларының хемособциясы аралықты байланыс ретінің түзілуімен әрекеттеседі. MoS_2 тотығу кезінде, аралықты байланыстар болып оксосульфидті типтерінің байланыстары табылады, ол келесі схемаға алып келеді.

$$MoS_2 + O_2 \rightarrow MoS_2[O_2]\ (\text{адс}); \quad (2.2)$$

$$MoS_2[O_2]\ (\text{адс}) \rightarrow MoS_2O + O \quad (2.3)$$

немесе

$$MoS_2[O_2]\ (\text{адс}) \rightarrow MoSO_2 + S \quad (2.4)$$

Аралықты қосылыстармен оттектің әрі қарай дамуы өздігінен энергия шығаруымен өтеді. Күкірт және оттектің бос атомдарының MoS_2 бетімен қайта түзілуімен әрекеттесу жеңілдетіледі, сонымен қатар S. O бирадикалдары MoO_3 және SO_2 нәтижесінде түзілетін келесі реакцияларды келтіруге болады:

$$MoS_2O + O_2(\text{адс}) \rightarrow MoO_3 + 2S, \quad (2.5)$$

$$MoSO_2 + O_2(\text{адс}) \rightarrow MoO_3 + SO; \quad (2.6)$$

$$S + O_2 \rightarrow SO + O; \quad (2.7)$$

$$SO + O_2 \rightarrow SO_2 + O \quad (2.8)$$

Осылайша күкірт тотығының белгілі тізбекті механизімі іске асады. Оттектің бос атомдары адсорбцияланған қабатта беттік реакцияға түсуі мүмкін, аралықты қосылыстарды түзе отырып.

Тотығу механизімінің берілген сипаттамасында молибденит MoO_3-ке дейн тотығады, MoO_2 түзілу кезеңінен өтпей, бұл тәжірибелік мәліметтермен сәйкес келеді.

Автор таза молибденит бөлшектерінің қайнап жатқан қабатқа және кеуектілігі 55 %, ірілігі 0,5-2,6 мм молибденитті концентрат түйіршіктерінің тотығу кинетикасын зерттейді.

Кинетикалық қисықтар бірдей температура кезінде әртүрлі ірілікті түйіршіктер үшін өте ұқсас. Осыдан, тотығу бір уақытта түйіршіктің бүкіл көлемінде өтеді, яғни бір кезде кеуекті түйіршіктер үшін өте ұқсас. Осыдан, тотығу бір уақытта түйіршіктің бүкіл көлемінде өтеді, яғни бір кезде кеуекті түйіршіктегі молибдениттің барлық бөлшектері тотығады. Сондықтан түйіршіктелген және түйіршіктелмеген концентраттар кинетикалық сәйкес келеді .

$550-620\,°C$ интервалында кинетикалық қисықтар үлкен дәлдікпен теңдеумен сипатталады. Осы интервалында қайнау қабатында молибденит тотығының белсендірілу энергиясы 180 кДж 1 моль. Тотығу жылдамдығы газ ағынындағы оттек концентрациясына тәуелді емес, яғни реакция оттек бойынша нольдік ретке ие. Осыдан тотығу процесі қайнау қабатында кинетикалық облыста өтеді.

Реакцияның жоғарғы жылу пәрмені молибденит процесс жылуының есебінен молибдениттә концентраттарды күйдіруге мүмкіндігін қамтамасыз етеді. Сульфидтер өздігініен жану температурасынан жоғары кезде өздігін тотығады, экзотермиялық реакция нәтижесінде жылу бөлу жылдамдығы жылу өшіру жылдамдығынан үлкен жану температурасы бөлшектер ірілігіне және күйдіру жүргізу әдісіне тәуелді.

Ірілігі бойынша бір класты молибденит пен басқа металдар сульфидтерінің жану температурасын сәйкстендірсек, температура жоғарыланған сйын олар қатарға орналасады: $FeS_2>MoS_2>CuS_2>ZnS_2>NiS_2>PbS$. Молибденит ұнтағының жану температурасы қайнау температурасында қозғалмайтынын қабатқа қарағанда жоғары, осылайша бөлшек өлшемдері < 0,063 мм концетрат үшін қайнау қабатында жану 490-500 °C байқалады, ал қозғалмайтын қабатта 360-390 °C болады.

2.2 MoS_2 және MoO_3-тің әрекеттесуі

Оттек жетіспеген кезде, мысалы молибдениттің себілмелі қабаттың ішінде немесе, күйдірілетін концентраттың пісірілген бөліктерінің ішінде 400 °C температура жоғары кезінде байқалатын жылдамдықпен , ал 550 °C кезінде MoO_3 MoS_2-мен қосылыс реакциясы бойынша әрекеттеседі:

$$MoS_2 + 6MoO_3 \rightarrow 7MoO_2 + 2SO_2, \qquad (2.9)$$

$\Delta C_T^{\circ} = 185{,}3 + 0{,}24T\lg T - 0{,}914T$ кДж/моль.

Есептеулерден реакция үшін SO_2 тепе –теңдік қысымын 250 ℃ кезінде атмосфералыққы жетеді, ал 300 және 600 ℃ кезінде ол 0,515 және 52 МПа-ға тең. (5,15 және 5,2· 10^2 ат)

MoS_2+6MoO_3 қоспаны ортасын да қыздыру кезінде 60 минутта реакцияға 45 %-ы түседі, ал 700 ℃ -да 90 %-ке жуық. Молибден диоксиді оммиакты суда немесе өртенуден молибденді шаймалау кезінде қолданылатын сода ерітінділерінде аз ерігіштік қасиетке ие болғандықтан өртенулерінде диоксид болмайтын жағдайларда күйдіруді жүргізу қажетпе.

2.3 Молибдаттың түзілуі

Молибденитті концетраттарды мыстың темірдің, мырыштың, қорғасынның сульфидті минерал қоспаларын тотығу арқылы күйдіру кезінде оксидтер және сульфадтар түзеді. Осы кезде, темір сульфаттары 450-500 ℃-та диссоцияланады, мыс сульфаттары 600-650℃-тан жоғары кезде, мырыш сульфаты 700℃-тан жоғары кезде. Концентраттарда жиі кездесетін кальций карбонаты кальций сульфатына өтуі мүмкін.

500-600 ℃ интервалында молибден триоксиді оксидтермен, корбанаттармен, сульфаттармен молибдат түзіп әрекеттеседі.

$$CaCO_3 + MoO_3 \rightarrow CaMoO_4 + CO_2. \quad (2.10)$$

$$MeSO_4 + MoO_3 \rightarrow MeMoO_4 + SO_3(SO_2, O_2). \quad (2.11)$$

$$MeO + MoO_3 \rightarrow MeMoO_4 \text{, мұнда Me} \rightarrow \text{Cu,Zn,Pb} \quad (2.12)$$

$$Fe_2O_3 + 3MoO_3 \rightarrow Fe(MoO_4)_3. \quad (2.13)$$

2.4 Қайнау қабатында күйдіру

Жоғарыда қарастырылған молибденитті концентраттарды күйдіру химизімінен шаймаланатын ерітінділерде молибден амиактін құрамы жоғары болатын күйінділерді алу үшін күйдіруді қатаң түрде жүргізу керек, материялдың пісіп кетуінен сақтап, бөлшектердің аз қатысу кезінде бұл жағдайлар қайнау қабатында күйдіру кезінде сақталады. Молибденитті концентраттар үшін қайнау қабатында күйдіру алғашқы рет КСРО-ның өндірістік масштабында зерттеліп қолданылған.

Пеш дөңгелек қималы, отқа төзімді бөлшекті бейнелейді, көмекші бөлігінде ауа тартқыш тор орналасқан. Тор болатты сопылардан түсіргіш қақпақшалардан тұрады. Сопыл арасы ыстыққа төзімді бетоннан құйылған ауа түсетін құбыр тор астына материял себілуінен қорғайды.

Бөлшек мөлшері 0,1 мм күйінділер үшін критикалық жылдамдық 2 см/с. Үрлеу кезінде 5-7 см/с, бұл ауа шығынының 180-250 $м^3$/сағ, сағ, 1 $м^2$-қа және

ауа шығынының коэффиценті $\alpha = 1{,}8 \div 2{,}2$. Пешті қосу үшін бастапқыда күйінділерден қайнау қабатын құрайтды.

Содан кейін концентратпен пешті қоректендіру жүйесін қосады. Қабатта оптемалды температураға жеткен кезде 550-570 °С автоматсыз реттеу жүйесімен сақталады.

Концентратпен пешті біртекті қоректендіру күйдірудің берілген режимін тұрақты сақтау үшін қажет жағдай. Концентраттың біртексіз берілу кезінде қабатта температура қатты өзгереді, өйткені тотығу реакциясы жылу бөлінумен қатар жүреді. Концентрат пешке жүк түсіру автоматтандырылған түйін беріледі, ол цилиндірлік бункерден тұрады, оның астында табақшалы қоректендіргіш орналасқан. Қоректендіргіш қасиеті концентратты герметикалық шлюзді қақпақша бункеріне түсіреді, ол ағыс бойынша қайнау қабатына түседі.

2.5 Шаймалау

Ерітіндіні аммиакты сумен өңдеу кезінде молибден үшоксиді ерітіндіде шығарылады.

$$MoO_3 + 2NN_4OH = (NH_4)_2MoO_4 + H_2O. \qquad (2.14)$$

Молибденде ерітіндіні бөліп алу өртенді құрамына байланысты. Молибден үшоксидінен басқа, күйінділерде кальций, мыс, мырыш, темір молибдаттары, молибден диоксиді, қышқылданбаған молибденит, мыс және калций сульфаттары, темір оксиді, кремнезем сілтілі металдар тұзы, вольфрам минералы және басқада қоспалар болуы мүмкін.

Мыс, мырыш, никель сульфаттары мен молибдаттары аммиакты суда аммиакты комплекс түзе отырып тез ериді.

$$MeMoO_4 + 6NH_4OH \rightarrow [Me(NH_4)_4](OH)_2 + (NH_4)_2MoO_4 + 4H_2O, \qquad (2.15)$$
$$MeSO_4 + 6NH_4OH \rightarrow [Me(NH_3)_4](OH)_2 + (NH_4)_2SO_4 + 4H_2O. \qquad (2.16)$$

Темір молибдаттары аммиакты суда ыдырайды, бірақ молибдат бөлшектерінде темір гидроксид қабаттарының түзілуі нәтижесінен реакция тежеледі. Екі валентті темір аммиакты ерітіндіге темір аммиакты комплекс қалпында бөлшектеніп өтеді.

Атомдық зерттеушілер қайнау қабаты пештін күйінділерімен MoO_3 еру кинетикасын зерттеген, 92 % триоксидтен тұратын аммиак ерітінділерімен қарқынды араластыру жағдайында сыртқы диффузиялық кедергі болмайды.

8 % HN_3 ерітінділерімен қайнау қабатты пештерінің өндірістік күйінділерінен қарқынды араластыру кезінде MoO_3 максималды бөліп алу 20 °С кезіндеінде 10-12 мин ішінде іске асады, ал 50 °С кезінде 2-3 мин. Өндірістік маңайларда күйіндіні шаймалау уақыты 60-120 мин.

Молибденді күйінділерді 8-10 % аммиак ерітіндісімен суықта шаймалайды немесе 50-60 ℃ қыздырған кезде қ:с=1(3÷4) арақатынасы кезінде.

Аммиак шығыны 120-дан 140 % ке дейін стихометриялық ауысады, осы кезде соңғы ерітінділерде артық аммиак концентрациясын (25-30 г/л) полимолибдат түзілуінің алдын алу үшін сақтау қажет.

Күйінді құрамына байланысты аммиакты ерітіндіден молибденді бөлу 90-95 % құрайды, соңғылардың шығуы 10-нан 25 % ке дейін өзгереді, оларда молибденнің 5 тен 25 % ке өзгереді. Сондықтан олардан молибденді қосымша бөліп алу қажет.

Жоғарыда белгілегендей, қайнау қабат пештерінде концентраттарды күйдіру кезінде кальцитке айналады. Бірақ күйіндіні аммиактың суымен іріктеп еріткенде кальций сульфаты $CaMo_4$- ерітіндісіне аз мөлшерде өтеді.

$$CaSO_4 + MoO_4^{2-} \rightarrow CaMoO_4 + SO_4^{2-}. \qquad (2.17)$$

Осы реакцияны алдын алу және осылайша ерітіндіге молибденді бөлу аммоний карбонатын қосу арқылы жүзеге асыруға болады. Аммоний карбонатының жағымды әсерін келесіден тұрады, темірдің сульфаттары мен молибдаттары карбонатпен әрекеттесе отырып, негізгі карбонаттардың тұнбаларын түзеді, темір гидроксидіне қарағанда, адсорбциялық мүмкінділігі аз болады.

Аммоний карбонатының қоспалары қайнау қабатты пештердің күйінділерінен молибденді тура бөліп алуды арттырады, 83-85-тен 93-96 %-ке дейін.

Күйінділерді аммиакты сумен шаймалауды болатты реакторларда механикалық араластырғыштармен үш немесе төрт кезеңдік өңдеуді қолдана отырып, алғашқы екі шаймалаудың күшті ерітінділері

Күйінділерді аммиакты сумен шаймалауды болатты реакторларда механикалық араластырғыштармен үш немесе төрт кезеңдік өңдеуді қолдана отырып, алғашқы екі шаймалаудың күшті ерітінділері 20-140 г/л Мо-нен тұратын қоспалардан тазартуға шығарады. Шаймалауды интенсифициялауға болады, егер үзіліссіз әсер ететін қайнау қабат аппаратында жүргізетін болсақ. Аппарат өзімен биіктік бойынша диаметрмен өзгеретін мұнараны белгілейді, төменнен аммиак ерітіндісі түссе, ал жоғарыдан күйіндінің сулы қойыртпағы түседі. 1 $м^3$ аппараттағы калонаның өнімділігі тәулігіне 30-35 т күйіндіге жеткізіледі. Артықшылығы болып ерітінділерде молибденнің концентрациясын тұрақты ұстап тұру болып табылады және процесті толық автоматтандыру мүмкінділігі.

2.6 Молибдатты ерітінділерді қоспалардан тазарту

Аммиакты ерітінділер мыс, темір, мырыш, никель, сілтілі металдардан, иондардан SO_4^{2-} және тағы басқалардан тұрады. Мыс, мырыш қоспалары берік комплексті иондар құрамында $[Me(NH_3)_4]^{2+}$ және 3,46· 10^{-6}-ға тең. Никель сонымен қатар төзімді аммиакат Ni $NH_3)_6$ түзеді, төзімді емес тұрақтылар 1,86· 10^{-9}-ға тең.

Fe(II) қоспасы төзімді емес аммиакат құрамында ерітіндіде болады, ол Fe(III) гидроксидінің коллоидты бөлшектердің қалпында орналасады.

Мыс және темір ерітінділерінен күкіртті аммоний сульфидтерінен тұнбалануымен толық бөлінуі мүмкін. Ерітіндіде бос иондардың концентрациясы төмен, өйткені қосылатын күкіртті аммоний оксисульфомолибдат түзеді:

$$(NH_4)_2 MoO_4 + xNH_4HS \rightleftarrows (NH_4)_2 MoO_{4-x}S_x + xNH_4OH. \qquad (2.18)$$

Қосылатын күкіртті аммоний мөлшерін қатаң бақылайды, өйткеі оның ерітіндідегі артық шығыны кезінде молибденнің сульфаттұздары түзіледі, олар соңғы өнімді ластайды. Күкіртті аммоний ерітіндісін аммиакты ерітіндіге су мөлшерімен құйып отырады. Келесі қоспадан кейін ерітіндіні сынап, толық тұнбалануын тексереді, күкіртті аммиактың артық шығынын тоқтатып күйіндіні шаймалау операциясынан таза аммиакты ерітіндінің аз мөлшерін қосады. Мыс және темір сульфидтерінің көлемді тұнбасы аммоий молибдатының аз мөлшерін сіңіреді, осының нітижесінен молибденнің тұнбамен жоғалымы 0,3 % құрайды. Мыс және темір сульфатының бөлінуінен кейін ерітінділер соңғы өнім шығарылуына бағытталуы мүмкін, егер сілтілі металл мырыш, никель және тағы басқа қоспалары олардың құрамында өте аз болса.

2.7 Бейтараптау әдісімен аммоний октомолибдатының бөлінуі

Жоғарыда сипатталған буландыру әдісімен алынатын аммоний парамолибдаты рұқсат техникалық жағдайлардан асатын мөлшерге ие болады. Бұл сілтілі металдар мырыш және никель қоспаларына қатысты. Осыған байланысты отандық зауыттарда аммиакты ерітінділерден аммоний молибдатының бастапқы бөліну операциясы бейтараптау әдісімен енгізілген. Октомолибдат бөліну жағдайлары Л.Л. Золотаревпен зерттелген.

Өндірістік тәжірибеде тұндыруды аммиакты ерітінділерден 280-300 г/л MoO_3 концентрациясымен жүргізеді. Ерітіндінің азотты немесе тұзды қышқылмен бейтараптау кезінде (PH=1,5-2г), 55-65 ^{0}C-қа дейін қыздырылған, және қарқынды араластыру кезінде молибденнің 96-97 % ті тұнбаға шөгеді.

$$8(NH_4)_2 MoO_4 + 12HCI = (NH_4)_4 Mo_8O_{26} \cdot 4H_2O + 12NH_4CI + 2H_2O \qquad (2.19)$$

Отырғызылған кристалды тез сүзгіден өткізу керек. Егер ол қалдық ерітіндіде көп тұрса, онда сусыз октомолибдатқа айналады. Айналу кристалдың ұнтақталуымен қатар жүреді. Дисперсті күрделі сүзілетін тұнба түзіледі. Қоспалардың көп бөлігі аз қышқылды аналық ерітіндіде қалады.тұнбалар хлор иондардың қоспаларынан тұрады (0,2-0,2 %) сумен шайылмайды. Оларды ажырату үшін полимолибдат тұнбасын қайта кристаллизациялаудан жүргізеді. Осы мақсатпен тұзды 3-5 % аммиак ерітіндісінде 70-80 ^{0}С кезінде қаныққанға дейін ерітеді, (ерітіндінің тығыздығы 1,41-1,42 г/см^3). 15-20 ^{0}С суытудан кейін ерітіндіден 50-60 % молибден аммоний парамолибдатының кристалдық тұнбасы қалпында шығарылады $3(NH_4)_2O{\cdot}7\ MoO_3{\cdot}4H_2O$.

Аналық ерітіндіде қоспалар жиналып, тазартуға жіберіледі. Қышқыл аналық ерітіндіде аммонийдің октомолибдаты кристалдарын бөлгеннен кейін 3-4 % Мо бастапқы мөлшерден қалады. Ұзақ тұрғаннан және PH=2 қышқылдандырудан кейін полимолибдаттың әртүрлі құрамды аморфты тұнбалары бөлінеді.

3 Металлургиялық есептеулер

3.1 Шикізаттың рационалдық құрамын есептеу

3.1 Кесте - Шикізаттың минералдық құрамы

Компоненттер-дің атауы	Mo	SiO_2	As	P	Sn	Cu	S	Na_2O	WO_3	H_2	O_2	Fe
Мөлшері, %	51	5	0,04	0,02	0,02	0,4	36,05	0,8	3,5	0,159	2,55	0,3

Тотықтырып күйдіру

$$MoS_2 + 3{,}5O_2 \rightarrow MoO_3 + 2SO_2$$
$$MoS_2 + MoO_3 \rightarrow 7MoO_2 + 2SO_2$$
$$MoS_2 + 0{,}5O_2 \rightarrow MoO_3$$

Молибдаттары:

$$CaCO_3 + MoO_3 \rightarrow CaMoO_4 + CO_2$$
$$MeSO_4 + MoO_3 \rightarrow MeMoO_4 + SO_3(SO_2, O_2)$$
$$MeO + MoO_3 \rightarrow MeMoO_4$$

Мұндағы *(Cu,Zn,Pb)*

$$Fe_2O_3 + 3MoO_3 \rightarrow Fe_2(MoO_4)_3$$

Іріктеп еріту (шығын NH_3 120-140%-дан СНК-ға дейін)

$$MoO_3 + 2NH_4OH = (NH_4)_2MoO_4 + H_2O\ (-160\ \text{кдж/моль})$$
$$CuMoO_4 + 6NH_4OH = [Cu(NH_4)_4](OH)_2 + (NH_4)_2MoO_4 + 4H_2O$$
$$CuSO_4 + 6NH_4OH = [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + (NH_4)_2SO_4 + 4H_2O$$
$$FeSO_4 + 6NH_4OH = [Fe(NH_3)_4](OH)_2 + (NH_4)_2SO_4 + 4H_2O$$

Қоспалардан тазарту (Cu,Fe т.б)

$$[Cu(NH_3)_4](OH)_2 + NH_4HS + 3H_2O \rightarrow CuS + 5NH_4OH$$
$$[Fe(NH_3)_4](OH)_2 + NH_4HS + 3H_2O \rightarrow FeS + 5NH_4OH$$
$$8(NH_4)_2MoO_4 + 12HCl = (NH_4)_4Mo_8O_{26} \cdot 4H_2O \downarrow + 12NH_4Cl + 2H_2O$$

(нейтрализация)

Еріту және қайта кристаллизациялау

$$(NH_4)_4 \cdot Mo_8O_{26} \cdot 4H_2O + 2NH_4OH \rightarrow (NH_4)_6 \cdot Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O + MoO_3 + H_2O$$

Рационалдық құрамын есептейміз, (өңдейтін шикізаттың құрамы мынандай):

$Mo - 51\%$
$SiO_2 - 5\%$
$AS - 0{,}04\%$
$P - 0{,}02\%$
$Sn - 0{,}02\%$
$Cu - 0{,}4\%$
$Na_2O - 0{,}8\%$
$WO_3 - 3{,}5\%$
$H_2 - 0{,}159\%$
$O_2 - 2{,}55\%$
$Fe - 0{,}3\%$
$S - 36{,}05\%$

Есептеуді 100 т концентратқа жүргіземіз.

MoS_2 мөлшері:

51 x=36,05 y=85,054
Mo S MoS_2
95,94 64 159,94

S-ті артық 6 % аламыз -2,03

$SiO_2 5\% - 60{,}08$ Mr
$(SiO_2) SiO_2 5\% - 28{,}08 Mr(Si)$
$x = 2{,}336$
$SiO_2\ 5\% - 60{,}08 Mr(SiO_2)$
$O_2 x\% - 32 Mr(Si)$
$x = 2{,}663$

AS_2O_5 мөлшері:

0,04 x=0,021 y=0,0603
2AS 5O AS_2O_5
149,842 80 229,842

P_2O_5 мөлшері:

0,02 x=0,0258y=0,045
2P O_5 P_2O_5
61,942 80 141,946

SnO_2 мөлшері:

0,02 x=0,0053 y=0,0249
Sn O_2 SnO_2
118,71 32 150,71

Cu_2S мөлшері:

0,4 x=0,1 y=0,5
2Cu S Cu_2S
128 31 160

$$WO_3\ 3{,}5\% - Mr(WO_3) = 231{,}85$$
$$O_3 x\% - Mr(O_3) = 48$$
$$x = 0{,}7246$$
$$WO_3\ 3{,}5\ \% - Mr(WO_3) = 231{,}85$$
$$W\ x\% - Mr(W) = 183{,}85$$
$$x = 2{,}775$$

Fe_2O_3 мөлшері:

0,3 x= 0,128 y=0,426
2Fe 3O Fe_2O_3
112 48 160

$$Na_2O\ 0{,}8\% - Mr(Na_2O) = 62$$
$$Na\ x\% - Mr(Na) = 46$$
$$x = 0{,}5935$$
$$Na_2O\ 0{,}8\% - Mr(Na_2O) = 62$$
$$O_2\ x\% - Mr(O) = 16$$
$$x = 0{,}2064$$

3.2 Материалдық балансты есептеу

$$MoS_2 + 3{,}5O_2 \rightarrow MoO_3 + 2SO_2$$
$$51 - 95{,}94$$

$x - 95{,}94 + 64$

Mr(MoS₂)=159,94

$x = \frac{51 \cdot 159{,}94}{95{,}94} = 85{,}021$ "MoS_2"

$85{,}021 - 159{,}94$

$x - 112(O_2)$

$x = \frac{85{,}021 \cdot 112}{159{,}94} = 59{,}537$ "O_2"

$51 - 95{,}94$

$x - 95{,}94 + 48(O_3)$

$x = \frac{51 \cdot 143{,}94}{95{,}94} = 76{,}515$ "MoO_3"

$85{,}021 - 159{,}94$

$x - 64$

$x = 34{,}02$ "S"

$34{,}02 - 64$

$x - 128$

$x = 68{,}04$ "$2SO_2$"

MoO_3 $76{,}515 - 143{,}94$

$x - 128(2SO_2 Mr)$

$x = \frac{76{,}515 \cdot 128}{143{,}94} = 68{,}041$ "SO_2"

$Fe_2O_3 + 3MoO_3 \rightarrow Fe_2(MoO_4)_3$

$0{,}3 - 111{,}694$

$x - 159{,}694$

$x = \frac{0{,}3 \cdot 159{,}694}{111{,}694} = 0{,}428$ "Fe_2O_3"

$0{,}428 - 159{,}694$

$x - 431{,}82(3MoO_3)$

$x = \frac{0{,}428 \cdot 431{,}82}{159{,}694} = 1{,}157$ "MoO_3"

$0{,}3 - 111{,}694$

$x - 519{,}82$

$x = \frac{0{,}3 \cdot 591{,}82}{111{,}694} = 1{,}589$ "$[Fe(MoO_4)_3]$"

$Fe_2O_3 + O_2 \rightarrow 2FeO + 1{,}5O_2$

$0{,}3 - 111{,}694(Fe_2)$

$x - 111{,}694 + 48(O_2) = 159{,}694$

$$x = \frac{0{,}3 \cdot 159{,}694}{111{,}694} = 0{,}428 \ \ "Fe_2O_3"$$

$0{,}428 - 159{,}694\ (Fe_2O_3 - \mathrm{Mr})\ \mathrm{x} - 32(\mathrm{O}_2)$

$$x = \frac{0{,}428 \cdot 32}{159{,}694} = 0{,}0857 \ \ "O_2"$$

$0{,}3 - 111{,}694$(2Fe)

$x - 127{,}694(2FeO - Mr)$

$$x = \frac{0{,}3 \cdot 127{,}694}{111{,}694} = 0{,}342 \ \ "(2FeO)"$$

2FeO $0{,}342 - 127{,}694\ (2FeO - Mr)$ "1,5 O_2"

$x - 48(1{,}5O_2)$

$x = 0{,}128$

$FeWO_4 + 0{,}5O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 2WO_3$

$0{,}3 - 55{,}64\ \ Mr\ (Fe)$

$x - 303{,}49(FeWO_4 - Mr)$

$$x = \frac{0{,}3 \cdot 303{,}49}{55{,}64} = 1{,}636 \ \ "FeWO_4"$$

$(\mathrm{FeWO}_4)\ \ 1{,}636 - 303{,}49(FeWO_4 - \mathrm{Mr})$

$\mathrm{x} - 16(\mathrm{O}_2 - \mathrm{Mr})$

$$x = \frac{1{,}636 \cdot 16}{303{,}49} = 0{,}0856 \ \ "0{,}5O_2"$$

$0{,}3 - 111{,}694(Fe_2 - Mr)$

$x - 111{,}694 + 48 = 159{,}694(Fe_2O_3 - Mr)$

$$x = \frac{0{,}3 \cdot 159{,}694}{111{,}694} = 0{,}428\ "(Fe_2O_3)"$$

$"(Fe_2O_3)"\ 0{,}428 - 159{,}694\ (Fe_2O_3 - Mr)$

$x - 463{,}7(2WO_3 - Mr)$

$x = 1{,}242$

$$x = \frac{0{,}428 \cdot 463{,}7}{159{,}694} = 1{,}242 \ \ "2WO_3"$$

$CuSO_4 + MoO_3 \rightarrow CuMoO_4 + SO_2 + 0{,}5O_2$

$0{,}4 - 63{,}54\ \ (Cu - Mr)$

$x - 634{,}54 + 96 = 159{,}54(Mr - CuSO_4)$

$$x = \frac{0{,}4 \cdot 159{,}54}{63{,}54} = 1{,}00 \ \ "CuSO_4"$$

$(\mathrm{CuSO}_4)\ \ 1{,}00 - 159{,}54(Mr - CuSO_4)$

$\mathrm{x} - 143{,}94$

x=0,9022

$$x = \frac{1{,}00 \cdot 143{,}94}{159{,}54} = 0{,}9022 \text{ "}MoO_3\text{"}$$

$0{,}4 - 63{,}54(Cu - Mr)$

$x - 223{,}48(CuMoO_4 - Mr)$

$x = 1{,}406$

$$x = \frac{0{,}4 \cdot 223{,}48}{63{,}54} = 1{,}406 \quad \text{"}CoMoO_4\text{"}$$

$1{,}406 - 223{,}48\ (CoMoO_4 - Mr)$

$x - 64(SO_2 - Mr)$

$x = 0{,}402$

$$x = \frac{1{,}406 \cdot 64}{223{,}48} = 0{,}402 \quad \text{"}SO_2\text{"}$$

$0{,}402 - 64\ (SO_2 - Mr)$

$x - 16(O_2 - Mr)$

$x = 0{,}1$

$$x = \frac{0{,}402 \cdot 16}{64} = 0{,}1 \quad \text{"}0{,}5O_2\text{"}$$

$CuSO_4 + O_2 \rightarrow CuO + SO_2 + 1{,}5O_2$

$0{,}4 - 63{,}54\ \ (Cu - Mr)$

$x - 634{,}54 + 96 = 159{,}54(Mr - CuSO_4)$

$(\mathrm{CuSO_4})\ \ 1{,}00 - 159{,}54(Mr - CuSO_4)$

$\mathrm{x} - 32(O_2 - Mr)$

x=0,2

$$x = \frac{1{,}00 \cdot 32}{159{,}54} = 0{,}2 \text{ "}O_2\text{"}$$

$0{,}4 - 63{,}54(\ x - 79{,}54(Mr - CuO)$

$x = 0{,}5$

$0{,}5 - 79{,}54(Mr - cuO)$

$x - 64(SO_2 - Mr)$

$x = 0{,}40$

$$x = \frac{0{,}5 \cdot 64}{79{,}54} = 0{,}40 \quad \text{"}SO_2\text{"}$$

$0{,}40 - 64\ (SO_2 - Mr)$

$x - 48(Mr - 1{,}5O_2)$

$x = 0{,}3$

$$x = \frac{0{,}40 \cdot 48}{64} = 0{,}3 \quad \text{"}1{,}5O_2\text{"}$$

$$\sum SO_2 = 68{,}041 + 0{,}40 + 0{,}40 = 68{,}841 \quad \sum O_2 = 59{,}534 + 0{,}085 + 0{,}128 + 0{,}0856 + 0{,}1 + 0{,}2 + 0{,}3 = 60{,}39 \approx 60$$

$$SO_2 - 68{,}841 - 64(Mr - SO_2)$$

$$x - 32$$

$$x = 34{,}42 \text{ газ}$$

$$x = \frac{68{,}841 \cdot 32}{64} = 34{,}42$$

$$36{,}05 - 100\%$$

$$34{,}42 - x$$

$$x = \frac{100 \cdot 34{,}42}{36{,}05} = 94{,}4\%$$

3.1 Кесте - Молибденит шоғырының минералдық құрамы

Қосылыс	Mo	S	Si	AS	P	Sn	Cu	Na	W	Fe	H_2	O_2	∑
MoO_2	51	32,05											87,05
SiO_2			2,336									2,663	5
AS_2O_5				0,04								0,021	0,06
SnO_2						0,02						0,0053	0,02
Cu_2S		0,1					0,4						0,5
WO_3									2,775			0,7246	3,49
Fe_2O_3										0,3		0,128	0,42
Na_2O								0,5935				0,2064	0,8
H_2O											0,159	2,55	2,709
P_2O_5					0,2							0,02	0,04
Барлығы													∑100%

∑100 %

2,709-ылғалдылыққа бөлінеді

$$2{,}87 - 18(H_2O - Mr)$$

$$x - 16(O \text{ оттегі} - Mr)$$

$$x = \frac{2{,}87 \cdot 16}{18} = 2{,}55 \text{ "}O_2\text{"}$$

$$2{,}87 - 18(H_2O - Mr)$$

$$x - 1(\text{сутегі} - (Mr))$$

$$x = \frac{2{,}87 \cdot 1}{18} = 0{,}159 \text{ "}H\text{"}$$

Іріктеп еріткенде жүретін реакциялар:

$$MoO_3 + 2NH_4OH = (NH_4)_2MoO_4 + H_2O \ (-160 \text{ кдж/моль})$$

$$CuMoO_4 + 6NH_4OH = [Cu(NH_4)_4](OH)_2 + (NH_4)_2MoO_4 + 4H_2O$$

$$CuSO_4 + 6NH_4OH = [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + (NH_4)_2SO_4 + 4H_2O$$
$$FeSO_4 + 6NH_4OH = [Fe(NH_3)_4](OH)_2 + (NH_4)_2SO_4 + 4H_2O$$

3.2 Кесте - Тотықтырып күйдірудің материалдық балансы

Түскені	Мөлшері, тн	Алынғаны	Мөлшері, тн
Мо шоғыры O_2 Артық 15 %	100 60,39 9,255	Күйінді Шаңдалған газ (SO_2; O_2)	62,52 0,883+68,841+37,40=107,124
Барлығы	169,645	Барлығы	169,645

Іріктеп еріту және сүзу:

$$MoO_3 + 2NH_4OH = (NH_4)_2MoO_4 + H_2O$$

$$50{,}592 - 95{,}94$$
$$(Mr - MoO_3)x - 143{,}94$$
$$x = \frac{50{,}592 \cdot 143{,}94}{95{,}94} = 75{,}90\ "MoO_3"$$

$$"MoO_3"\quad 75{,}90 - 143{,}94(Mr - MoO_3)$$
$$x - 70(2NH_4OH - Mr)$$
$$x = \frac{75{,}90 \cdot 70}{143{,}94} = 36{,}91\quad "2NH_4OH"$$

$$50{,}95 - 95{,}94(Mo - Mr)$$
$$x - 195{,}94$$
$$x = \frac{50{,}592 \cdot 195{,}94}{95{,}94} = 1\text{ьоь}03{,}32\ "(NH_4)_2MoO_4"$$

$$103{,}32 - 195{,}94([(NH_4)_2MoO_4] - Mr)$$
$$x - 18(2H_2O - Mr)$$
$$x = \frac{103{,}32 \cdot 18}{195{,}94} = 9{,}491\quad "H_2O"$$

$$CuMoO_4 + 6NH_4OH = [Cu(NH_4)_4(OH)_2 + (NH_4)_2MoO_4 + 4H_2O$$
$$"Cu"\quad 0{,}4 - 63{,}54(Cu - Mr)$$
$$x - (CuMoO_4 - Mr) = 223{,}48$$
$$x = \frac{0{,}4 \cdot 223{,}48}{63{,}54} = 1{,}406\ "CuMoO_4"$$

$$"CuMoO_4"\quad 1{,}406 - 223{,}48(Mr - CuMoO_4)$$

$x - (6NH_4OH)$=210

$$x = \frac{1{,}406 \cdot 210}{223{,}48} = 1{,}321 \quad "6NH_4OH"$$

"Cu" $0{,}4 - 63{,}54(Cu - Mr)$

$x - 169{,}54(Mr - [Cu(NH_4)_4](OH)_2)$

$$x = \frac{0{,}4 \cdot 169{,}54}{63{,}54} = 1{,}067 \ "[Cu(NH_4)_4]OH_2"$$

"$[Cu(NH_4)_4]$"$1{,}067 - 135{,}54(Cu(NH_4)_2 - Mr)$

$x - (NH_4) = SO_4 - Mr = 132$

$$x = \frac{1{,}067 \cdot 132}{135{,}54} = 1{,}039 \quad "(NH_4)SO_4"$$

$1{,}039 - 132(NH_4)_2SO_4 - Mr$

$x - 72(H_2O - Mr)$

$$x = \frac{1{,}039 \cdot 72}{132} = 0{,}566 \ "H_2O"$$

$CuSO_4 + 6NH_4OH$=$[Cu(NH_3)_4(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4 + 4H_2O$

"Cu" $0{,}4 - 63{,}54(Cu - Mr)$

$x - (Mr - CuSO_4) = 159{,}54$

$$x = \frac{0{,}4 \cdot 159{,}54}{63{,}54} = 1{,}00 \ "CuSO_4"$$

"$CuSO_4$" $1{,}00 - 159{,}54$

$x - (6NH_4OH - Mr)$=210

$$x = \frac{1{,}00 \cdot 210}{159{,}54} = 1{,}316 \quad "6NH_4OH"$$

"Cu" $0{,}4 - 63{,}54(Cu - Mr)$

$x - 165{,}54([Cu(NH_3)_4](OH)_2 - Mr)$

$$x = \frac{0{,}4 \cdot 165{,}54}{63{,}54} = 1{,}042 \ "[Cu(NH_3)_4]OH_2"$$

$1{,}042 - 165{,}54(Cu(NH_3)_4(OH)_2 - Mr)$

$x - ((NH_4)_2SO_4 - Mr)132$

$$x = \frac{1{,}042 \cdot 132}{1655{,}54} = 0{,}830 \ "(NH_4)_2SO_4"$$

$0{,}830 - 132(Mr - (NH_4)_2SO_4)$

$x - 72(H_2O - Mr)$

$$x = \frac{0{,}830 \cdot 72}{132} = 0{,}452\ "4H_2O"$$

$$FeSO_4 + 6NH_4OH = [Fe(NH_3)_4(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4 + 4H_2O$$

$$"Fe"\quad 0{,}3 - 56(Mr - Mr)$$

$$x - (FeSO_4 - Mr) = 152$$

$$x = \frac{0{,}3 \cdot 159{,}54}{56} = 0{,}814\ "FeSO_4"$$

$$"FeSO_4"\quad 0{,}814 - 152$$

$$x - (6NH_4OH - Mr) = 210$$

$$x = \frac{0{,}814 \cdot 210}{152} = 1{,}124\ "6NH_4OH"$$

$$"Fe"\quad 0{,}3 - 56(Fe - Mr)$$

$$x - 158(Fe(NH_3)_4(OH)_2 - Mr)$$

$$x = \frac{0{,}3 \cdot 158}{56} = 0{,}846\ "Fe(NH_3)_4(OH)_2"$$

$$0{,}846 - 158(Fe(NH_3)_4(OH)_2 - Mr)$$

$$x - 132(NH_4)_2SO_4$$

$$x = \frac{0{,}846 \cdot 132}{158} = 0{,}706\ "(NH_4)_2SO_4"$$

$$0{,}706 - 132((NH_4)_2SO_4 - Mr)$$

$$x - 72(H_2O - Mr)$$

$$x = \frac{0{,}706 \cdot 72}{132} = 0{,}385\ "4H_2O"$$

3.3 Кесте - Іріктеп еріту материалдық балансы

Түскені	Мөлшері, тн	Алынғаны	Мөлшері, тн
Күйінді NH_4OH H_2O	62,52 40,671 145,179	Ерітінді Кек (40 % ылғалдылық)	231,01 12,84×1,4 ылғал
Барлығы	248,37	Барлығы	248.97

$$\sum NH_4OH = 36{,}91 + 1{,}321 + 1{,}361 + 1{,}124 = 40{,}671$$

Қ:С=1:3

(Қ) 61,95· 3(С)

Х=185,85-40,671 (NH_4OH)=145,179 “H_2O”

12,40(кек)-100 %

x-40 % (ылғалдылық)
x=4,96.
Қоспалардан тазарту және сүзу:

$$[Cu(NH_3)_4](OH)_2 + NH_4NS + 3H_2O \rightarrow CuS + 5NH_4OH$$

$$"Cu" \quad 0{,}4 - 63{,}54(Cu - Mr)$$

$$x - 165{,}54$$

$$x = \frac{0{,}4 \cdot 165{,}54}{63{,}54} = 1{,}042 \ "Cu(NH_3)_4"$$

$$1{,}042 - 165{,}54$$

$$x - 51(NH_4NS - Mr)$$

$$x = \frac{1{,}042 \cdot 51}{165{,}54} = 0{,}321 \ "NH_4NS"$$

$$0{,}321 - 51(NH_4NS - Mr)$$

$$x - 54(H_2O - Mr)$$

$$x = \frac{0{,}321 \cdot 54}{51} = 0{,}339 \ "3H_2O"$$

$$0{,}4 - 63{,}54(Mr - Cu)$$

$$x - 95{,}94$$

$$x = \frac{0{,}4 \cdot 95{,}94}{63{,}54} = 0{,}601 \ "CuS"$$

$$"CuS" \ 0{,}601 - 95{,}54(CuS - Mr)$$

$$x - 105(NH_4OH - Mr)$$

$$x = \frac{0{,}601 \cdot 105}{95{,}54} = 0{,}660 \ "5NH_4OH"$$

$$[Fe(NH_3)_4](OH)_2 + NH_4NS + 3H_2O \rightarrow FeS + 5NH_4OH$$

$$"Fe" \quad 0{,}3 - 55{,}8(Fe - Mr)$$

$$x - 157{,}8$$

$$x = \frac{0{,}3 \cdot 157{,}8}{55{,}8} = 0.848 \ "[Fe(NH_3)_4](OH)_2"$$

$$0{,}848 - 157{,}8([Fe(NH_3)_4](OH)_2 - Mr)$$

$$x - 51(NH_4NS - Mr)$$

$$x = \frac{0{,}848 \cdot 51}{157{,}8} = 0{,}274 \ "NH_4NS"$$

$$0{,}274 - 51(NH_4NS - Mr)$$

$$x - 54(H_2O - Mr)$$

$$x = \frac{0{,}274 \cdot 54}{51} = 0{,}290 "3H_2O"$$

"Fe" $0{,}3 - 55{,}8(Fe - Mr)$

$x - 87{,}8(FeS\text{-}Mr)$

$$x = \frac{0{,}3 \cdot 87{,}8}{55{,}8} = 0{,}472 \ "FeS"$$

"CuS" $0{,}472 - 87{,}8(FeS - Mr)$

$x - 105(NH_4OH - Mr)$

$$x = \frac{0{,}472 \cdot 105}{95{,}54} = 0{,}564 \ "5NH_4OH"$$

3.4 Кесте - Қоспалардан тазарту материалдық балансы

Түскені	Мөлшері, тн	Алынғаны	Мөлшері, тн
Ерітінді NH_4HS (артық мөлшер 40 % береміз)	231,01 0,6×1,4=0,84 145,179	Ерітінді Кек (40 % ылғал)	214,49 12,84×1,4 ылғал
Барлығы	231,85	Барлығы	231,85

Нейтрализациялау және сүзу:

$$8(NH_4)_2MoO_4 + 12HCl = (NH_4)_4Mo_8O_{26} \cdot 4H_2O \downarrow + 12NH_4Cl + 2H_2O$$

$49{,}98 - 767{,}52(Mr - Mo)$

$x - 1567{,}52$

$$x = \frac{49{,}98 \cdot 156{,}52}{767{,}52} = 102{,}07 \ "8(NH_4)_2MoO_4"$$

$102{,}07 - 1567{,}52$

$x - 437{,}4$

$$x = \frac{102{,}07 \cdot 437{,}4}{1567{,}2} = 28{,}48 \ \ "12HCl"$$

$49{,}98 - 767{,}52$

$x - 1327{,}52(Mr - Mo_8O_{26} \cdot 4H_2O)$

$$x = \frac{49{,}98 \cdot 1327{,}52}{767{,}52} = 86{,}44 \ "(NH_4)_4Mo_8O_{26} \cdot 4H_2O"$$

$86{,}44 - 1327{,}52$

$x - 641{,}4(12NH_4Cl - Mr)$

$$x = \frac{86{,}44 \cdot 641{,}4}{1327{,}52} = 41{,}76 \ \ "12NH_4Cl"$$

$$41{,}76 - 641{,}4(12NH_4Cl - Mr)$$
$$x - 36(2H_2O - Mr)$$
$$x = \frac{41{,}76 \cdot 36}{641{,}4} = 2{,}343\ "2H_2O"$$

3.5 Кесте - Нейтрализациялау және сүзудің материалдық балансы

Түскені	Мөлшері, тн	Алынғаны	Мөлшері, тн
Ерітінді HCI	213,89 28,48	Кек (40 % ылғал) Ерітінді	53,53× 1,4=74,942 167,428
Барлығы	242,37	Барлығы	242,37

3.6 Кесте - Еріту және қайта кристалдаудың материалдық балансы

Түскені	Мөлшері, тн	Алынғаны	Мөлшері, тн
Кек NH_4OH	74,942 37,136	Аналық ерітінді Кристалдар	61,858 50,22
Барлығы	112,078	Барлығы	112,078

Еріту және қайта кристалдау:

$$(NH_4)_4Mo_8O_{26} + 4H_2O + 2NH_4OH \rightarrow (NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O + MoO_3 + H_2O$$
$$50{,}898 - 95{,}94$$
$$x - 1327{,}52$$
$$x = \frac{50{,}898 \cdot 1327{,}52}{95{,}94} = 704{,}27\ "(NH_4)_4Mo_8O_{26}"$$

$$704{,}27 - 1327{,}52(Mr - (NH_4)_4Mo_8O_{26})$$
$$x - 70(2NH_4OH)$$
$$x = \frac{704{,}27 \cdot 70}{1327{,}52} = 37{,}136\ \ "2NH_4OH"$$

$$50{,}898 - 95{,}94$$
$$x - 1235{,}58(Mr - (NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O)$$
$$x = \frac{50{,}898 \cdot 1235{,}58}{95{,}94} = 655{,}49\ "(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O"$$

$$655{,}49 - 1235{,}58$$
$$x - 143{,}94(Mr\text{-}\ MoO_3)$$
$$x = \frac{655{,}49 \cdot 143{,}94}{1235} = 76{,}36\ "MoO_3"$$

$$"MoO_3"\ 76{,}36 - 143{,}94$$
$$x - 18(H_2O - Mr)$$
$$x = \frac{76{,}36 \cdot 18}{143{,}94} = 9{,}54\ "H_2O"$$

Термиялық ыдырату арқылы MoO_3-ті алу:

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O \xrightarrow{\sim 130^\circ C} (NH_4)_4Mo_5O_{17}$$
$$(NH_4)_6Mo_5O_{17} \xrightarrow{\sim 245^\circ C} (NH_4)_4Mo_8O_{26}$$
$$(NH_4)_4Mo_8O_{26} \xrightarrow{\sim 360^\circ C} MoO_3.$$

3.3 Қайнау қабатты пештің есептелуі

3.3.1 Пештің қажетті өлшемдерін есептеу

Алдымен үрлеудің *K* шекті санын анықтаймыз, ол фильтрлеуші фазаның қозғалмауында материал қабаты тұрақты емес жағдайға ауысады. *K* шамасын материалдар бөлігінің салмағы және ағынның динамикалық қысымы (газ, енетін қабаты) фомула бойынша есептелген:

$$K = \frac{172\omega}{\varphi}\sqrt{\frac{\gamma l_{cp}}{\gamma_0^n(1+\beta t_{cp})}}\ ,\text{нм}^3/\text{м}^3\cdot\text{мин} \qquad (3.1)$$

мұндағы ω - материал бөліктерінің араларынан өтетін бос аудан, ағын қабатының толық ауданының бөлігі;

ω=0,15-0,22

φ - берлік үрлеуге пештегі пайда болатын газдың саны, нм^3/нм^3;

γ - материалдардың тұрақты салдмағы, кг/м^3;

γ_0 - пештегі келтірілген газдың тұрақты салмағы, кг/нм^3;

l_{cp} - материал бөліктерінің орташа шамасы, м;

t_{cp} - қабаттардағы орташа газдың температурасы, С^0;

$$K = \frac{172\omega}{\varphi}\sqrt{\frac{xl_{cp}}{\gamma_0(1+\beta t\varphi)}}$$

мұндағы $\omega = 0{,}15$.

$$\varphi \frac{129,23}{135,69} = 0,95 \quad \sum SO_2 + O_2 = 129,23$$

129,23-100%
х-5% (ылғалдылық) =6,4615
х= 6,4615+129,23 ($\sum SO_2 + O_2$) = 135,69

$$\gamma_0 \frac{193,845}{129,23} = 1,5$$

129,23-100%
х-150
х= 193,845

$$t_{ср} = \frac{20+600}{2} = 310^0$$

$$K = \frac{1,72x0,15}{0,95} \qquad \frac{3600x92 \cdot 10^{-6}}{1,5(1+310/273)} = 8,71 \text{нм}^3/\text{м}^2 \text{ мин}$$

Ірі концентрацияның бөлігі

Бөлігі..... 0,8мм...10% (33%) = 30% (100%)
0,29мм....20% (67%)

$$l_{ср} = 0,9[bl_{мел} + (1-b)l_{кр}] = 0,9[0,67 \cdot 0,29 + 0,33 \cdot 0,8] = 0,9[0,1943 + 0,264] = 0,412 \text{ мм}$$

Майда концентраттың бөлігі

Бөлігі..... 0,09мм...35% (50%)= 70% (100%)
0,08мм....35% (50%)

$$l_{ср} = 0,9[bl_{мел} + (1-b)l_{кр}] = 0,9[0,5 \cdot 0,08 + 0,5 \cdot 0,09] = 0,9[0,04 + 0,045] = 0,076$$

мм

Ірі концентраттың бөлігі 0,412мм
Майда концентраттың бөлігі 0,076.

$$l_{ср} = 0,05l_{кр} + 0,95l_{мел} = 0,05x0,412 + 0,95 \cdot 0,076 = 0,0206 + 0,0722 = 0,0928 = 92 \cdot 10^{-6} \text{ м}$$

$$l_{ср} = 92 \cdot 10^{-6} \text{ м.}$$

Үрлеудің оптималды саны, ол қабаттың қайнау тұрақтылығының құрылуын қамтамасыз етеді, мына формуламен анықталады:

$$K_0 = (1{,}2 \div 1{,}4)K, \qquad (3.2)$$

$$K_0 = (1{,}2x8{,}71) = 10{,}452 \text{ нм}^3/\text{м}^3 \cdot \text{мин.}$$

2 пештің өзіндік құрылуы т/м^2 тәулік мына формуламен анықталады:

$$a = \frac{1440 f K_{01}}{V_{мен}}, \qquad (3.3)$$

мұндағы 1440 - тәуліктегі минут саны;

f_1 – үрлеу кезіндегі пешті табу коэффициенті,

бірлік саны $f_1 = 0{,}93 - 0{,}97$;

$V_{мен}$- ауаның тәжірибелік меншікті шығыны 1 т күйдірілген материалға,

нм^3/т.

Бұл шама күйдірудің технологиялық процесінде былай анықталады:

$$a = \frac{1140 \cdot 0{,}97x8{,}71}{4500} = 2{,}7 \approx 3т/м^2 \text{ тәулік.}$$

Пеш материалының минималды келу уақыты, жою процесін аяқтауды қамтамасыз ету, сағат.

Қабат тереңдігіне немесе материал бөлігінің ω созылуының негізігі сызықтық жылдамдығы мына формуламен анықталады м/сағ:

$$\tau = (4 \div 5)\frac{l_{кр}}{\omega} \text{ сағат,}$$

$$W = 0{,}006 \text{ м/сағат,}$$

$$l_{кр} = 0{,}416 \text{ мм,}$$

$$\tau = (4 \div 5) = 5x\frac{0{,}5 \cdot 10^{-3}}{0{,}006} = 0{,}416 \text{ сағат.}$$

Қайта өңдеу көлеміне байланысты M_0 концентраты тәулікте (162 т). Біз қайнау қабатындағы пештің санын аламыз (4 пеш «ҚҚ»):

162:4=40,5 т/тәулік.

Пеш табанының ауданы F_1 м^2:

$$F = \frac{A}{a} \text{ м}^2; \qquad (3.4)$$

мұндағы А - материалды қайта өңдейтін пешті өндіру, т/тәулік.

$$F = \frac{40,5}{3} = 13,5 \text{ м}^2,$$

$$D = 1,13\sqrt{F} = 1,13\sqrt{13,5} = 4,147 \text{ м}.$$

$V_k м^3$ қайнау қабатының минималды көлемі. Қайнау қабатындағы материалды күйдірудегі минималды уақытпен бөлінген шарттарды қамтамасыз ету мына формуламен анықталады:

$$V_K = \frac{A\Delta V_\tau}{24 f_1} \text{ м}^3. \qquad (3.5)$$

мұндағы 24 - тәуліктегі сағат саны;

ΔV - пеш материалының меншікті көлемі, оны аэроқосылыс түрінде алу, м^3/т.

ΔV - шамадағы пештің қайнау қабатын былай анықтауға болады, егер қатты материалдың меншікті көлемін 4 рет үлкейтсек (аэроқоспадағы газдың құрамы 75%):

$$V_K = \frac{A\Delta V_\tau}{24 f_1} = \frac{40,5 \cdot 1 \cdot 0,416}{24 \cdot 0,97} = \frac{16,848}{23,28} = 0,723,$$

$$\Delta V = 4\frac{1}{\gamma_{тв}} = 4\frac{1}{4} = 1 м^3 / т.$$

Қайнау қабатының қалыңдығы $н_к$, м мына формуламен анықталады:

$$H_k = (5 \div 9)\frac{V_k}{F}, \text{м}. \qquad (3.6)$$

$$H_k = (5 \div 9)\frac{V}{F} = 9k\frac{0,72}{13,5} = 0,48 \approx 0,5 \text{ м}.$$

Пештің толық биіктігі мына формуламен анықтайды, ол кеңістіктегі газдың бос көлемін ескере отырып қайнау қабатынан шаңды төмендетіп және күйдірудің толық процесі аяқталады:

$$H_П = (4 \div 7)\,\text{Н}_\text{к}, \text{м}, \qquad (3.7)$$

$$H_{П} = (4 \div 7)H_{к} = 7x0{,}5 = 3{,}5\,\text{м}.$$

Пеште өңделген материалдар ұсақ болған сайын, оның шамасы K_0 жоғарылайды, оның коэффициент мәні формула бойынша қолданылады.

Қайнау қабатының гидравликалық соқтығысуы Δp , мм. су бағ:

$$\Delta p = H_k(\gamma_{тв} - \gamma_{Г})(1-\delta)\,\text{мм су бағ.} \qquad (3.8)$$

мұндағы $\gamma_{тв}$ - қатты материалдың меншікті салмағы, кг/м^3;

$\gamma_{Г}$ -пештегі газдың меншікті салмағы, кг/м^3;

δ - қабаттағы газ көлемі толық қабатқа қатынасы, бірлік мөлшері, $\delta = 0{,}65 - 0{,}85$

$$H_k = 0{,}5\,\text{м};\ \gamma_{тв} = 4800\,\text{кг/м}^3$$
$$\delta = 0{,}65 \qquad \gamma_{П} = 75$$
$$\Delta p = 0{,}5\ (4800\text{-}75)\ (1\text{-}0{,}65)\text{-}0{,}5 \cdot 4725 \cdot 0{,}35 = 826{,}87 \approx 827\,\text{мм су бағ.}$$

Ауа үрлегіш параметрлері

Ауа үрлегіштен шыққан ауа қысымы:

$$p = (1{,}3 \div 1{,}5)(\Delta p + \Delta p_{П})\,\text{мм. су бағ.} \qquad (3.9)$$

мұндағы Δp_n - пеш түбіндегі ауаның реттелу қақтығысы;

$\Delta p_n = 50 - 100\,\text{мм}$ су ст.

$(1{,}3 \div 1{,}5)$- қалдық коэффициенті, сол сияқты ауалы пешті пешке кететін ауа шығынымен және пештің жұмыс істеу санымен талдайды.

$$p = (1{,}3 \div 1{,}5)(\Delta p + \Delta p_n) = 1{,}5(827 + 100) = 1390\,\text{мм су бағ;}$$
$$\Delta p_n = 50 - 100\,\text{мм.}$$

Бір пешке кеткен ауа шығыны $V_{мен}{}^{2}$4500 нм^3/т меншікті шығын және пеш өнімділігі $A = 40{,}5$ т/тәулік.

$$\frac{4500 - 40{,}5}{1440 \cdot 0{,}97} = \frac{182250}{1396{,}8} = 130{,}47 \approx 131\,\text{нм}^3\text{/мин.}$$

Үрленбелі сопелдің толық көлемді ағынның шығатын тесіктері және қайнау пешінің түбінде орналасуы,төмен қысымдағы газ ағу заңымен анықтайды. Сопладан шығатын ауа жылдамдығы формула бойынша анықтайды:

$$\omega = \varphi\sqrt{\frac{2g(p_1 - p_2)}{\gamma}} \text{ м/сек,} \qquad (3.10)$$

мұндағы φ - шығын коэффициенті, $\varphi = 0{,}8$;

$g = 9{,}81$ м/сек^2;

p_1 - сопладағы ауа қысымы, мм су бағ.;

p_2 - қайнау қабатының түбіндегі ауа қысымы, мм су бағ.;

γ - ауаның меншікті салмағы, кг/м^3.

Пешке қажетті сопел саны:

$$n = 1{,}2\frac{V}{\omega f}; \qquad (3.11)$$

мұндағы V - пештегі ауа шығыны, нм^3/сек;

f_2 - бір сопланың шығатын тесігінің ауданы, м^2;

1,2 - қалдық коэффициенті.

$$\omega = \varphi\sqrt{\frac{2g(p_1 - p_2)}{\gamma}} \text{ м/сек} = 1\sqrt{\frac{2\cdot 9{,}81(0{,}33 - 0{,}113)}{1{,}29}} = 0.55 \text{ м/сек,}$$

$\varphi = 1$; $g = 9{,}81$ м/сек^2; $p_1 = 0{,}133$ мПа; $p_2 = 0{,}1135$ мПа; $\gamma = 1{,}2$;

$$n = 1{,}2\frac{2{,}18}{0{,}000314\cdot 0{,}55} = 15147 \text{ дана.}$$

3.3.2 Пештің жылулық балансы

3.3.2.1 Жылудың келуі

Концентраттың физикалық жылуы:

$Q_1 = C_1 \times m_1 \times t_1$

$t_1 = 20$ °C

MoS_2 (C=0,75294 кДж/кг×град; m=40,5 т|тәулік)

$Q_1 = 0{,}75294 \times 40500 \times 20 = 609881{,}4$ кДж/кг×град.

Ауаның физикалық жылуы:

$Q_2 = C_2 \times m_2 \times t_2$

$Q_2 = 1{,}326 \times 4500 \times 500 = 2983500$ кДж/н×см^2/град

C_2=1,326 кДж/н×см^2/град
V_2-ауаның көлемі 4500 нм^3/т
∑ 2983500+609881,4=3593381,4

Жылудың келуі ($Q_{келуі}$) : $Q_{келуі}$=$Q_{к-т}$+ $Q_{к-т}$ + $Q_{газ}$
$Q_{келуі}$=3593381,4+4458,288=3597839,688 кДж/моль
100 т концентрат-200 м^3 газ (пропан)
200 м^3 ×ι=6,34×200=1268=1,268 т
мұндағы: С-пропанның жылу сыйымдылығы,5.86
Т=600 ^{o}С.

3.3.2.2 Жылудың шығыны

$Q_{шығыны}$ =$Q_{күйінді}$+ $Q_{шаңдалған\ газ}$ +Q (<3 %)= =745,2×600×40500+ +1,31×40500×600=2609273,7+4586,887+125836,2 =2739696,78 кДж/моль.

3.7 Кесте – Процестің жылулық балансы

Кіріс	Мөлшері, кДж	Шығыс	Мөлшері, кДж
Молибденитті концентрат-тың физикалық жылуы Ауаның физикалық жылуы Экзотермиялық гидролиз жылуы	609881,4 2983500 4458,288	Молибденнің күйіндісі Шаң мен газ Қоршаған орта Ауытқушылықтар	2609273,7 4586,9 125836,2 712657,9
Барлығы	3597839,0	Барлығы	3597839,0

ҚОРЫТЫНДЫ

Жобалаған технология процесінде аммоний парамолибдатын жылына 50000 т өндіріп алуды жобаның негізінде келесідей қорытындылар жасауға болады:

- жобаланған технология процесінде өңдейтін аммоний парамолибдатың рационалдық құрамын анықтадым;
- технология үрдістердің толық және элеметтік материялдық баланстарын есептедім;
- технология үрдістердің қосымша қоспаларын процеске енгізуін және қандай өнім алатын мөлшерін материялдық баланс арқылы анықтадым;
- жобалаған технологияны өндірісте пайдалану үшін әр үрдіске сәйкес қондырғыларын таңдап, олардың санын және өлшемдерін есептедім, нәтижесінде аппаратуралық тізбекті сыздым;
- дипломдық жобадағы пайдаланған негізгі молибденитті шоғырын тотықтырып күйдіру үрдісінің көрсеткіштері:
- молибденитті концентраттарды тотықтырып күйдіру кезінде шығымы-99,2 %.
- молибденитті концентраттарды іріктеп еріту және сүзу кезіндегі шығымы - 98 %.
- қоспалардан тазарту кезіндегі шығымы - 99,9 %.
- нейтрализациялау кезіндегі шығымы - 99,8 %.
- еріту және қайта кристалдау кезіндегі шығымы-97,5 %.
- тотықтырып күйдіру үрдісінің нәтижесінде тауарлы аммоний парамолибдатын алдық. Ондағы аммоний парамолибдатының жалпы шығымы - 97,2 %.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1 Зеликман А.Н. Металлургия тугоплавких редких металлов. – М.: Металлургия, 1986.

2 Зеликман А.Н. Металлургия редких металлов. – М.: Металлургия, 1980.

3 Зеликман А.Н. Молибден. – М.: Металлургия, 1970.

4 Көбжасов Ә.К. Сирек кездесетін металдарды өндіру. – Алматы: Ғылым, 1992. – 200 б.

5 Либенсон Г.А., Панов В.С. Оборудование цехов порошковой металургии. – М.: Металлургия, 1983.

6 Надольский А.П. Расчеты процессов и аппаратов производства тугоплавких металлов. – М.: Металлургия, 1980.

7 Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии: Учеб. пособие для вузов.- 9-е изд., испр. – М.: Химия, 1973 . – 725 с.

8 Диомидовский Д.А., Шалыгин Л.М., Гальнбек А.А., Южанинов И.А. Расчеты пиропроцессов и печей цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1987.

9 Гудима Н.В., Шейн Ф.Н. Краткий справочник по металургии цветных металлов. – М.: Металлургия, 1975.

10 Металлургия редких металлов и порошковая металлургия. Раздел: «Расчет аппаратуры в технологии редких металлов». Учебное пособие для курсового и дипломного проектирования. – М.: Металлургия, 1982.

Протокол анализа Отчета подобия Научным руководителем

Заявляю, что я ознакомился(-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

Автор: Жеткергенов Н.Ж.

Название: Молибденитті концентраттардан аммоний парамолибдатын алу

Координатор:Гульнар Молдабаева

Коэффициент подобия 1:0

Коэффициент подобия 2:0

Замена букв:14

Интервалы:0

Микропробелы:2

Белые знаки: 0

После анализа Отчета подобия констатирую следующее:

- ☑ обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, признаю работу самостоятельной и допускаю ее к защите;
- ☐ обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы по существу и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;
- ☐ обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, не допускаю работу к защите.

Обоснование:

……

01.06.2021 ж. …… ……

Дата *Подпись Научного руководителя*

Протокол анализа Отчета подобия

заведующего кафедрой / начальника структурного подразделения

Заведующий кафедрой / начальник структурного подразделения заявляет, что ознакомился(-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

Автор: Жеткергенов Н.Ж.

Название: Молибденитті концентраттардан аммоний парамолибдатын алу

Координатор: Гульнар Молдабаева

Коэффициент подобия 1:0

Коэффициент подобия 2:0

Замена букв:14

Интервалы:0

Микропробелы:2

Белые знаки:0

После анализа отчета подобия заведующий кафедрой / начальник структурного подразделения констатирует следующее:

☑ обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, работа признается самостоятельной и допускается к защите;
☐ обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы по существу и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;
☐ обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, работа не допускается к защите.

Обоснование:

……
……
……
……
……

……
……

Дата *Подпись заведующего кафедрой / начальника структурного подразделения*

Окончательное решение в отношении допуска к защите, включая обоснование:

……
……
……
……
……

……
……

Дата *Подпись заведующего кафедрой / начальника структурного подразделения*