

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау кен - металлургия институты

Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдардың  
технологиялары кафедрасы

Даулетханов Ғибрат Бағдатұлы

«Молибден құрамды катализаторларды зерттеу» тақырыбына

**ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС**

Мамандығы 5В070900 – Металлургия

Алматы 2019

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

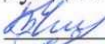
Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау кен - металлургия институты

Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдардың технологиялары кафедрасы

**ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ:**

МПЖ және АМТ кафедра  
меңгерушісі PhD докторы,  
техн. ғыл. кандидаты,  
қаумдас-ған профессор

 Чепуштанова Т.А.  
« 14 » 05 2019 ж.

### ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Молибден құрамды катализаторларды зерттеу»

Мамандығы 5B070900 – Металлургия

Орындаған:

Даулетханов Ғ.Б.

Ғылыми жетекші

т. ғ. қ., сениор-лекторы

 Коныратбекова С.С.

« 14 » маусым 2019



Алматы 2019

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау кен - металлургия институты

Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдардың  
технологиялары кафедрасы

5В070900 – Металлургия

**БЕКІТЕМІН**

МПЖ және АМТ кафедра  
менгерушісі, PhD докторы,  
техн. ғыл. кандидаты,  
қаумдас-ған профессор

Чепуштанова Т.А.

« 14 » 05 2019 ж.

**Дипломдық жұмысты орындауға  
ТАПСЫРМА**

Білім алушы Даулетханов Ғибрат Бағдатұлы

Тақырыбы: «Молибден құрамды катализаторларды зерттеу»

Университет Ректорының 2018 жылғы « 08 » қазан № 1113-б бұйрығымен  
бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі 2019 жылғы « 15 » мамыр

Дипломдық жұмыстың бастапқы белестері: молибден құрамды катализатор

Дипломдық жұмыста қарастырылатын мәселелер тізімі

а) критикалық талдауда жұмыстың өзектілігі, оның тәжірибеде  
маңыздылығы қарастырылды

б) эксперименталды бөлімінде тиімділік туралы тәжірибелері кірген

в) жұмыстың экономикалық тиімділігін есептеу

г) еңбекті қорғау бөлімінде қауіпті және зиянды факторлар қарастырылды

Сызба материалдар тізімі (міндетті сызбалар дәл көрсетілуі тиіс)

Сызба материалдарының 11 слайдта көрсетілген




Ұсынылған негізгі әдебиет 18 атаудан тұрады

Дипломдық жұмысты (жобаны) дайындау

**КЕСТЕСІ**

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекші мен, кеңесшілерге көрсету мерзімі	Ескерту
Кіріспе	5.02.2019 ж.	
Критикалық талдау	19.02.2019 ж.	
Тәжірибелік бөлім	9.04.2019 ж.	
Экономикалық бөлім	27.04.2019 ж.	
Еңбекті қорғау	27.04.2019 ж.	
Қорытынды	23.04.2019 ж.	
Қалып бақылау	4.05.2019 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	С.С. Коныратбекова т.ғ.к., сениор-лектор	6.05.2019	
Еңбекті қорғау бөлімі	С.С. Коныратбекова т.ғ.к., сениор-лектор	7.05.2019	
Норма бақылау	Е.С. Меркибаев техника ғылымдарының магистрі	11.05.2019	

Ғылыми жетекші \_\_\_\_\_



Коныратбекова С.С.

Тапсырманы орындауға алған білім алушы \_\_\_\_\_



Даулетханов Ғ.Б.

Күні

« 11 » 02 2019 ж.

## АНДАТПА

Бұл дипломдық жұмыста 33 беттен, 9 кестеден, 12 суреттен, 18 қолданылған әдебиеттер тізімінен тұрады.

Зерттелетін объект: пайдаланылған молибден құрамды никель бар катализатор.

Жұмыстың мақсаты: кобальт және никелді селективні десорбциялау, ерітіндіден никельді және кобальтты комплексті сорбциялау, молибденді хлоридті айдаумен, содалы сілтісіздендіруден кейін алынған кектен никельді және кобальтты болу, кең диапазонды концентрациялы пайдаланған катализаторды ерітіндіден содамен сілтісіздендеру арқылы бөлінген молибденді жинақтауды жасау, пайдаланған катализатордан молибденді содамен сілтісіздендіруге тотықтырғыштың әсер етуін зерттеу.

Талдау және бақылау тәсілдері: термогравиметрия, рентгенфазалы және сандық талдаулар.

Пайдаланған катализатордан (электрофты, озонды ауалы қоспа, сутечі пероксиді, натрий нитриті) тотықтырғыштар қатысында молибденді содалы сілтісіздендірудегі нәтижелер келтірілген.

## АННОТАЦИЯ

В данной дипломной работе содержится 33 страниц, 9 таблиц, 12 рисунков, 18 использованных литератур.

Объект исследования: отработанный молибден-кобальт-никельсодержащий катализатор.

Цель работы: исследование влияния окислителей на содовое выщелачивание молибдена из отработанных катализаторов, разработка приемов выделения молибдена из растворов содового выщелачивания отработанного катализатора в широком диапазоне концентраций, извлечение кобальта и никеля из кеков, полученных после содового выщелачивания молибдена хлоридовозгонкой, коллективная сорбция кобальта и никеля из растворов, селективная десорбция кобальта и никеля.

Методы контроля и анализа: термогравиметрия, рентгенофазовый и количественный анализы.

Приведены результаты по содовому выщелачиванию молибдена в присутствии окислителей (нитрит натрия, пероксид водорода, озон-воздушная смесь, электроток) из отработанных катализаторов.

## ANNOTATION

In the given degree work 33 pages, 9 tables, 12 drawings, 18 used literatures contain.

Object of study: the spent cobalt-molybdenum-nickel-containing catalyst. Objective: To investigate the influence of oxidants on the soda leaching of molybdenum from spent catalysts, the development of methods of separation of molybdenum from leach solutions soda spent catalyst in a wide range of concentrations, the extraction of cobalt and nickel from residues obtained after leaching of molybdenum chloridovozgonkoy soda, collective sorption of cobalt and nickel from solutions, selective desorption of cobalt and nickel.

Methods of monitoring and analysis: thermogravimetry, X-ray and quantitative analyzes.

Results for soda leaching of molybdenum in the presence of oxidizing agents (sodium nitrite, hydrogen peroxide, ozone-air mixture, electric current) from spent catalysts.

## МАЗМҰНЫ

	Кіріспе	9
1	Критикалық талдауы	10
2	Молибденқұрамды өнім – сулы фаза пульпасындағы қоспалардың ыдырауына озонның әсерін зерттеу	12
2.1	Молибденқұрамды өнім – сулы фаза пулпасындағы қоспалардың ыдырауына электр тогінің әсерін зерттеу	13
2.2	Істен шыққан катализаторлар компоненттерінің электртогі ықпалымен ерітіндіге өтуіне процесс температурасының әсері	15
2.3	Істен шыққан катализаторлар компоненттерінің содалық ерітіндіге өтуіне процесс уақытының әсері	16
2.3.1	Істен шыққан катализаторлар компоненттерінің содалық ерітіндіге озон және электр тогінің ықпалымен өтуіне процесс уақытының әсері	17
2.4	Пульпалы қоспалардың тотығуының ары қарай молибденнің содалық шаймалануының оңтайлы режимдерін жасау	18
2.4.1	Концентрация мен температураның кең диапазонында содалық ерітінділерден молибденді бөліп алу әдістерін әзірлеу	21
3	Экономикалық бөлім	29
3.1	Зерттеулер жүргізуге кеткен шығындарды есептеу	29
3.2	Зерттеу жұмысының экономикалық нәтижелігін және рентабелін есептеу	29
4	Еңбек қорғау	31
4.1	Еңбекті қорғау заңдары мен зиянды және қауіпті өндірістік факторлардың анализі	31
	Қорытынды	32
	Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	33



## КІРІСПЕ

**Мәселенің қазіргі жағдайы.** Қарқынды дамып келе жатқан өнеркәсіп қоғам алдына үлкен міндеттер қояда – қоршаған ортаны өнеркәсіптік қалдықтармен ластаудан қорғау.

Қоршаған ортаны қорғаудың тиімді шараларын әзірлеу бойынша жүргізілген зерттеулер бағытының бірі – қалдықтарды залалсыздандырудың және өңдеудің барынша жетілдірілген әдістерін жасау және өндіріске енгізу болып табылады. Бұл әртүрлі жолмен жүзеге асырылады, атап айтқанда негізгі өніммен қатар, өндіріс қалдықтарынан жолай пайдалы өнімдерді алу есебінен іске асыру.

Мұнай крекингісінің қолданыстағы технологиясы істен шыққан катализаторлардың үлкен мөлшерінің пайда болуымен (түзілуімен) байланысты. Бұл істен шыққан катализаторларда бағалы компоненттердің маңызды мөлшері болады, мысалы, молибденнің, кобальттың, никельдің, алюминидің, оларды сәйкес тауарлы өнімге бөліп алу үлкен көлемдегі экономикалық пайданы берер еді.

Осы бағытта жүргізілген физика-химиялық зерттеулер істен шыққан катализаторлардан бағалы компоненттерді кешенді түрде бөліп алу бойынша жұмыс бағытын анықтауға мүмкіндік берді.

Істен шыққан катализаторлардың содалық қпультасын электролиттік өңдеу, бір операция барысында молибденді ерітіндіге бөліп алудың дәрежесін 90-92 пайыз жеткізуге мүмкіндік берді.

Өнеркәсіптерде қолданылып жүрген молибдендік аралық өнімді содалық шаймалау, алынған ерітінділерді өңдеудің көп операциялық кезенді процестерімен және металдың тікелей шығысының төменгі дәрежесімен байланысты.

**Дипломдық жұмыстың мақсаты.** Істен шыққан катализаторларды шаймалаудың содалық ерітінділерін өңдеудің ең келешектік әдісі молибденді гидротермалдық әдіспен аз еритін қосылыстар түрінде бөліп алу болып табылады.

Молибден триоксидін гидротермалдық шөгіндіруді қолдану қабылданған технологияларды едәуір жеңілдетуге мүмкіндік береді, жоғары тазалықты және белгіленген физикалық қасиеттері бар өнімдер алуды қамтамасыздандырады.

Соңғы уақыттарда қайтарма (екіншілікті) шикізаттық ресурстарды өңдеудің аз қалдықты тиімді технологияларын әзірлеу проблемаларына көп көңіл бөлінуде.

Бұл кезде тәжірибе жүзінде қойылатын міндеттерді шешу, металдарды селективті бөліп алуды қамтамасыз ететін, қарқынды технологияларды жасаудың жаңа тәсілдемелерін талап етеді.

Істен шыққан катализаторларды электршаймалауды қолдану молибденді содалық ерітіндіге бөліп алуды жоғарылатуға мүмкіндік береді. Алынған кектің құрамында кобальт және никель сияқты бағалы компоненттер болады.

## 1 Критикалық талдау

Істен шыққан катализаторлардың құрамында бағалы компоненттер болады: молибден, кобальт, никель, алюминий.

Соңғы жылдары істен шыққан катализаторлардан бағалы құрамдастарын бөліп алу беталысы болжанып, белгіленді.

Ең кеңінен тараған сұлбалар, ол істен шыққан катализаторларды пирометаллургиялық ашуды, ары қарай гидрометаллургиялық әдістерді қолданумен бағалы компоненттерді бөліп алу және бөлумен ұштастыру сұлбалары болып табылады, шаймалау, экстракция, шөгілдіру сияқты.

Істен шыққан кобальт-молибденді катализаторларды өңдеу процесі басқа сұлба бойынша жүзеге асырылды [1].

Кобальт-молибденді катализаторларды өңдеу процесінің бірінші сатысында кокспен және кальций оксидімен доғалық электр пешінде тотықсыздандырып балқыту жүргізілді, бұл кезде алынған қорытпаның құрамы 70 пайыз дейін молибденнен және 20 пайыз дейін кобальттан және аз мөлшерде күкірттен тұрды. Суытылғаннан соң кобальт-молибденді қорытпа ұнтақталды және тотықтырып күйдіру процесінен өткізілді. Содан соң жүргізілген оксидтерді аммиактің сулы ерітіндісінде еріту процесі қоспалардың ары қарай бөлінуіне әсер етті. Аммоний молибдаты мен кобальт гексамині ерітіндісінен күйдіргіш натрды рН 11 дейін қосу кезінде кобальт оксигидраты шөгіндіге түсті. Оны қақтаудан өткізген соң, жоғары температураларда сутегімен металдық кобальтқа дейін тотықсыздандырылды. Ерітіндіні буландыру арқылы натрий молибдатының кристалдары алынды.

Катализаторларды өңдеуге арналған жұмыстардың басым көпшілігін талдау, олардың ішінде тотықтырып күйдірудің ерекше орын алатынын көрсетеді.

Істен шыққан катализаторларды өңдеудің құрамдастырылған сұлбаларында кеңінен қолданыс табатын тотықтырып күйдірудің ролі, шикі мұнаймен келетін көміртегі, ылғалдылық және күкірттің массаларын аластаумен ғана қорытындыланбайды, сонымен қатар катализаторлардың бағалы құрамдастарының ашылуын да жақсартады.

Істен шыққан катализаторлардан металдардың бөлінуінің толық болуы үшін оларды тотықтырып күйдіруден соң, көп қайтара шаймалаудан өткізуге тура келді.

Аталған әдіс бойынша [2] өртендіден әртүрлі реагенттермен (минералдық қышқылдармен, сілтілермен) бірізді шаймалау жолымен молибден, ванадий, кобальт, никель және алюминий бөлініп алынды.

Ұшқыш молибден мен ванадийдің оксихлоридтерінің бөлінуімен жүретін хлорлау әдісі келесі жұмыстарда баяндалған, ұсынылған [3]. Хлорлаудан кейінгі катализатордың қалдықтары кобальт пен никельдің хлоридтерін еріту мақсатында сумен өңделінді, содан соң белгілі әдістермен бөлініп алынды.

Істен шыққан катализаторларды металдардың сусыз хлоридтерін ала отырып хлорлау [4] жұмыстарда сипатталған сұлбалар бойынша жүзеге

асырылды. Процестің маңыздылығы – бөлініп алынатын металды көміртегінің қатысуымен ұшқыш хлоридке айналдырып, содан соң алынған хлоридтерді селективті адсорбциялық жолмен бөлу болып табылады.

Жоғарыда айталғандардан, тотықтырып күйдіруді қолдану кезінде, шығатын газдар мен шаңдардың құрамында түсті және сирек металдардың едәуір мөлшері болатынын және олардың қоршаған ортаны ластайтынын байқауға болады. Одан өзге, процесс үлкен көлемдегі күрделі қаржы жұмсалыммен және жоғары энергияны талап етумен сипатталады.

Көрсетілген кемшіліктерді алдын ала күйдіру сатысы болмайтын өңдеу сұлбаларын қолдану арқылы жоюға болады. Осы тұрғыдан қарағанда, гидрометаллургиялық әдістер әрине басымдылық көрсетеді, бұл процестер тек зиянды лақтырындыларды болдырмау жолын қарастырмайды, сонымен қатар шикізатты барынша кешенді қолдануға мүмкіндік береді.

Істен шыққан катализаторларды гидрометаллургиялық өңдеудің технологиялық маңыздылығы – металдарды тазартылған ерітінділерден бөліп алу. Алынған ерітінділерден молибденді селективті жолмен бөліп алады: шөгіндірумен, экстракциямен, ион алмасумен.

Бірқатар жұмыстарда [5] автоклавты шаймалау қолданылған. Молибденқұрамды катализатор карбонат ерітіндісімен немесе калий (натрий) гидроксидімен, тотықтырғыштың қатысуымен өңделеді, ары қарай ерітінді қышқылдандырылып, автоклапта 150 °С дейін қыздырылады, бұл кристаллдық затравканың қатысуында, молибден триоксидінің шөгуіне келтірді. Молибден де істен шыққан катализаторлардың сілтілі шаймалау ерітінділерінен триоксид түрінде бөлінді.

Істен шыққан катализаторлардан молибденді бөліп алу үшін, сілтілі шаймалаудан өзге қышқылды шаймалау да пайдаланылды [6]. Істен шыққан молибден-кобальтты катализатор концентратталған күкірт қышқылымен массасы бойынша 1:2 қатынасында, 100 °С температурада өңделінді және алынған жентек сумен шаймаланылды. Алынған ерітіндіге рН = 4,5 жеткенге дейін аммиак берілді; бұл кезде темір мен алюминий гидроксидтер түрінде аласталынды. Содан соң Затем рН мәні 9,0 дейін жоғарылатылды, молибден сульфидін шөгіндіге түсіру үшін ерітінді арқылы жаңа катализаторды алуға пайдаланылатын, күкіртсутек өткізілді [7].

Сипатталған әдістердің жалпы кемшіліктері – технологиялық сұлбаның көп сатылығы, алынатын түпкілікті өнімнің қоса шөгетін қоспалармен ластануы және ақаба сулар құрамында металдың жоғары концентрациясының болуы болып табылады.

## 2 Молибденқұрамды өнім – сулы фаза пульпасындағы қоспалардың ыдырауына озонның әсерін зерттеу

Келтірілген 2.1 кестеде зерттеулерде қолданылған істен шыққан катализаторлар үлгілерінің химиялық құрамы берілген.

Істен шыққан катализаторлардың № 1 өлшендісі Қ:С=1:10 қатынасымен есептеліп дистелденген суға салынды және араластырғыш іске қосылды. Түзілген пульпа әлсіз сілтілі орталы болды рН = 8 – 9.

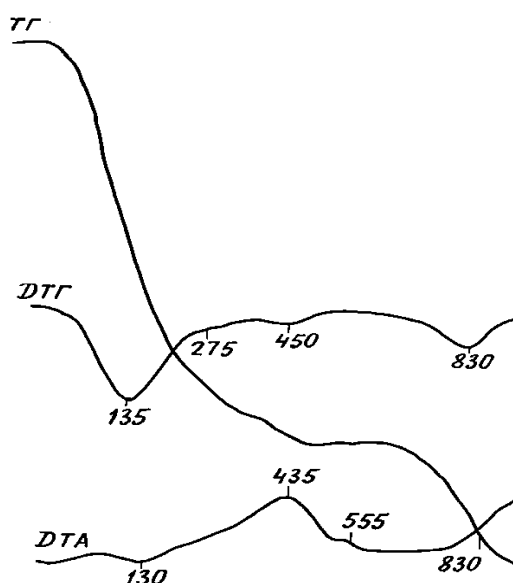
Істен шыққан катализаторлардың пульпасын озондау кезінде 60 °С температурада, 6 сағаттың ішінде келесі құрамдық мөлшердегі ерітінді алынды, г/дм<sup>3</sup>: Мо 5,9; Со 0,2; Ni 0,7; S<sub>жалпы</sub> 1,15. Молибденнің, кобальттың және никельдің бөлініп алыну дәрежелері: 41,7; 18,7 және 25,0 пайыз сәйкесті құрады.

Катализатордың сулы пульпасын озонмен өңдеу кезінде молибденнің ерітіндіге бөлініп алынуының төменгі дәрежеде болуының екі себебі болуы мүмкін [8]. Біріншісі істен шыққан катализаторлардың құрамына кіретін органикалық заттардың табиғатымен қорытындыланады.

### 2.1 Кесте – Істен шыққан катализаторлар үлгілерінің химиялық құрамы

№ к/с	Компоненттер мөлшері, %										
	Mo	Al	Co	Ni	Na <sub>2</sub> O	Fe	C <sub>орг</sub>	V	S <sub>жал</sub>	Ca	P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	12,7	29,26	1,08	2,80	7,6	0,5	3,6	1,8	1,2	0,03	2,1
2	2,2	29,60	1,08	1,53	2,7	1,2	2,0	0,4	0,85	0,12	1,6

Істен шыққан катализаторлар № 1 үлгілерінің термограммаларын талдау (2.1 сурет) күрделі құрамдағы фенолдардың бар екенін көрсетті.



2.1 Сурет – Істен шыққан катализатордың дериватограммасы

Олар алифатикалық компоненттер мен тұрақты ароматикалық ядролы азтұрақтылықты циклдердің ұштасуынан тұрады, және де 275 °С температурада эффектімен [9], ауыр көмірсутектер (парафиндер) және олардың полимеризациялану өнімдерінің қоспасымен 435 °С температурада эффектімен және 450 °С кезінде массаны жоғалтумен сипатталады.

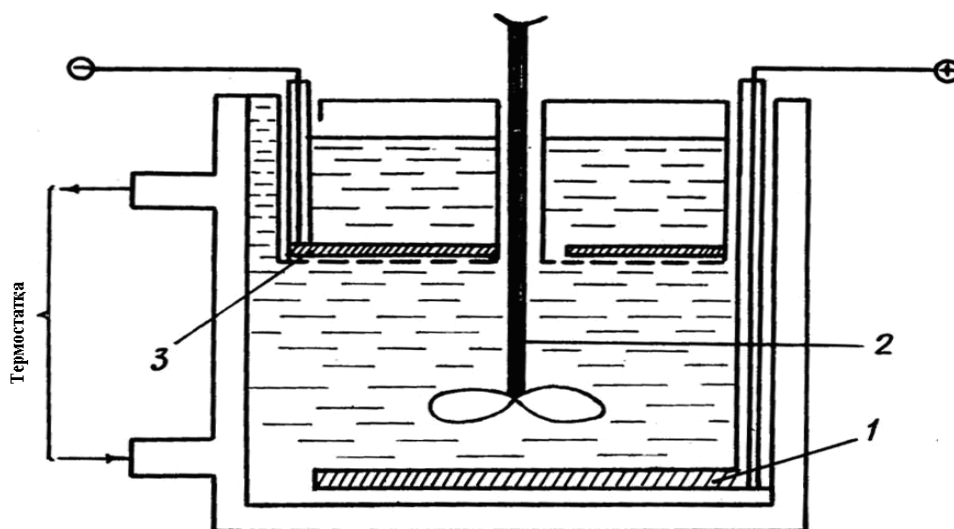
## 2.1 Молибденқұрамды өнім – сулы фаза пульпасындағы қоспалардың ыдырауына электр тоғінің әсерін зерттеу

Пульпаның электролизі кезінде істен шыққан катализатордың компоненттеріне электр тоғінің әсер етуі бойынша зертханалық зерттеулер жүргізу үшін арнайы қондырғы құрастырылды (2.2 сурет).

Электролиз катод пен анолиттің бөлінуінсіз кезеңді режимде токтың катодтық тыңыздығы 20 мА/см<sup>2</sup>, электролит температурасы 80±2 °С жағдайда, 4 сағаттың ішінде жүргізілді. Электролизердегі пульпаның көлемі 300 см<sup>3</sup> құрады.

Жұмысты жүргізу тәртібі: алдын ала берілген температураға дейін қыздырылған, концентрациясы 80 г/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> натрий карбонатының ерітіндісіне, араластыра отырып, істен шыққан катализатордың өлшендісін орналастырдық, К:С = 1:10 жағдайында электр тоғін қостық.

Құрамы 1,83 г/дм<sup>3</sup> молибденнен және 0,77 г/дм<sup>3</sup> сульфатты күкірттен тұратын ерітінді алынды. Молибденнің шаймалану дәрежесі 74,3 пайыз құрады, ал сульфидті және тиосульфатты күкірттің сульфаттыға өту дәрежесі 88,3 пайыз болды.



1 – анод; 2 – араластырғыш; 3 – катод

2.2 Сурет – Істен шыққан катализатордың электрохимиялық тотығуы бойынша қондырғының сұлбасы

Жүргізілген эксперименттерде №2 істен шыққан катализаторды пайдаландық (2.1 кестеге қар.).

Жүргізілген тәжірибеден алынған нәтижелер 2.2 кестеде келтірілген.

2.2 Кесте – Істен шыққан катализатордың компоненттерін содалық ерітіндіге озонның қатысуымен шаймалау дәрежесіне процесс температурасының әсері.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 80 \text{ г/дм}^3$ ,  $\tau=2$  сағат

№ к/с	Температура, °С	Ерітіндідегі мөлшері, г/дм <sup>3</sup>				Шаймалау дәрежесі, %	
		Mo	Co	Ni	S <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub>	Mo	S <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub>
1	20	1,16	Іздері	Іздері	0,66	47,5	69,9
2	60	1,35	Іздері	Іздері	0,72	53,7	74,1
3	80	1,40	Іздері	Іздері	0,74	55,7	76,2
*ерітіндідегі кобальт пен никельді анықтау сезімталдығы 0,005 г/дм <sup>3</sup> .							

Істен шыққан катализаторды содалық ерітіндімен шаймалауға температураның әсері бойынша жүргізілген зерттеулер, процестің температурасының жоғарылауымен барлық анықталатын компоненттердің бөлініп алыну дәрежелері артатынын көрсетті (2.3 кесте).

Істен шыққан катализаторды содалық ерітіндімен шаймалау бойынша жүргізілген эксперименттер барысында, жоғарыда баяндалып көрсетілгендей, электр тогін қолданумен және қолданусыз жаңа сүзінділер мөлдір және сары түске боялған болады [10].

Сонымен, үлкен сорбциялық сыйымдылықты қасиетке ие болатын, содалық өзекті ерітіндіні декомпозициялау процесінде түзілетін алюминий гидроксиді (гиббситтің жұқадисперсті бемитпен қоспасы), кобальт, никель және кейде молибден үшін коллектор болып табылады.

2.3 Кесте – Істен шыққан катализатор компоненттерінің ерітіндіге шаймалану  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 80 \text{ г/дм}^3$ ,  $\tau - 4$  сағ. дәрежесіне процесс температурасының әсері

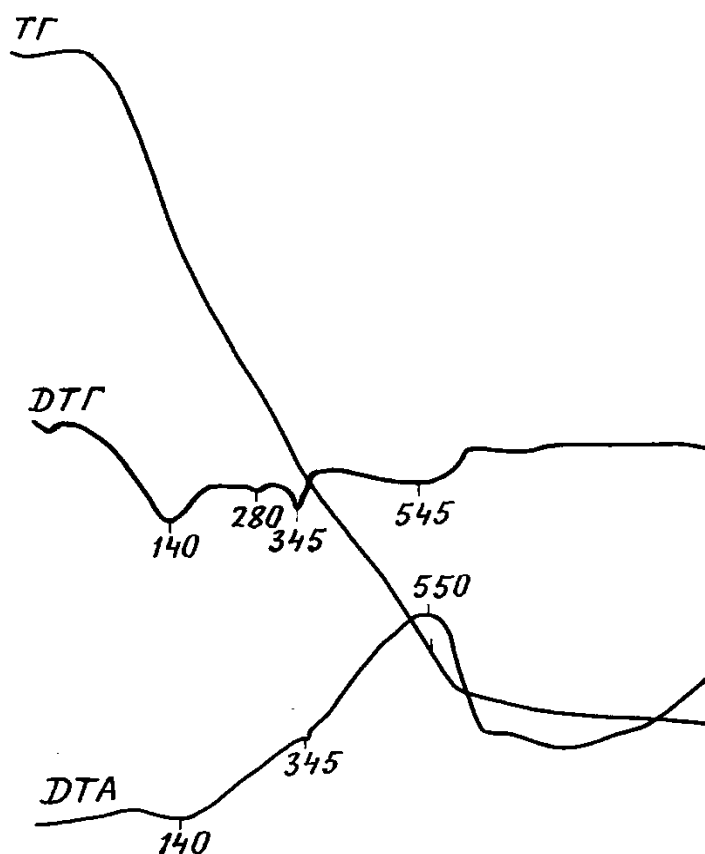
№ к/с	Температура, °С	Ерітіндідегі мөлшері, г/дм <sup>3</sup>		Шаймалау дәрежесі, %		Кектегі мөлшері, %				Компоненттің кекке шығысы, %			
		Mo	S <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub>	Mo	S <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub>	Mo	Ni	Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mo	Ni	Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	20	1,2	0,57	49,1	60,3	1,1	1,25	0,8	57,0	46,1	86,5	90,0	92,4
2	50	1,4	0,63	54,1	63,0	1,0	1,38	0,9	57,5	36,6	85,4	90,6	83,4
3	80	1,5	0,63	59,7	64,9	1,0	1,35	0,9	56,5	36,1	82,5	89,4	80,9

## 2.2 Істен шыққан катализаторлар компоненттерінің электр тогі ықпалымен ерітіндіге өтуіне процесс температурасының әсері

Істен шыққан катализаторлар компоненттерінің электр тогі әсерімен содалық ерітіндіге шаймалану процесіне температурасының әсері бойынша жүргізілген зерттеулер үшін № 2 үлгіні (2.1 кесте) қолдандық, бұл кездегі Қ:С=1:10, өңдеу уақыты 4 сағат,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  мөлшері  $80 \text{ г/дм}^3$ , ток тығыздығы  $20 \text{ мА/см}^2$ .

Келтірілген 2.4 кестеден зерттелетін компоненттерден содалық ерітіндіге молибденнің, күкірттің қосылыстарының өтетінін және аз шамада алюминидің қосылыстарының өтетінін көруге болады.

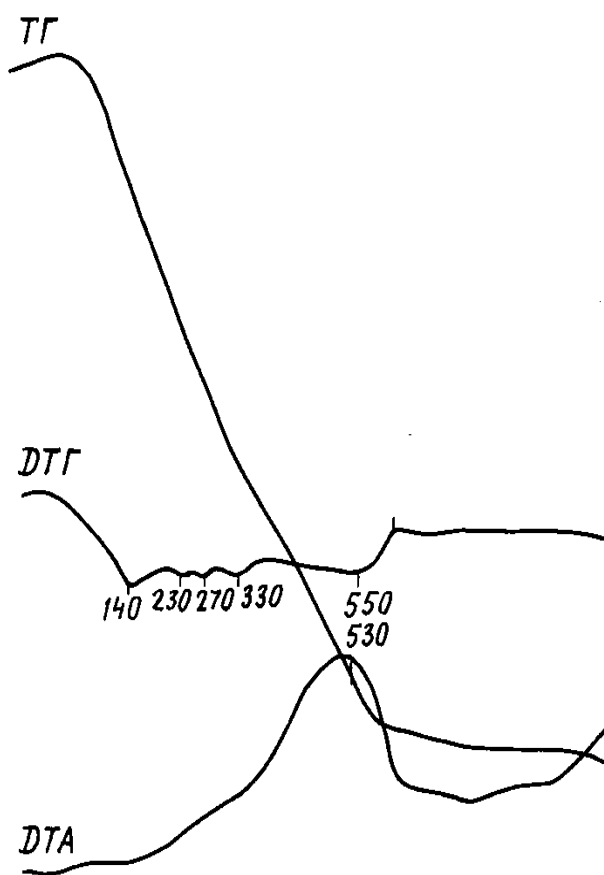
Температураның артуымен электр тогінің тотықтырғыш ретіндегі органикалық заттарға әсері жоғарылай түседі. Мысалы, шаймалаудан алынған кектің дериватограммасында  $20^\circ\text{C}$  кезінде (2.4 сурет)  $80^\circ\text{C}$  кезіндегі шаймалауды жүргізуден алынған кектің дериватограммасының эффектілерімен салыстырғанда (2.3 сурет), барлық қатысушы термоэффектілердің әлсіз көрсетілетіні байқалады, бұл жағдай күрделі құрамды органикалық қосылыстардың қарапайымдық күйге тотығу деструкциясы процесінің аяқталмағаны туралы айтуға мүмкіндік береді.



2.3 Сурет – Істен шыққан катализатордың содалық пульпасы электролизі кегінің дериватограммасы

2.4 Кесте – Істен шыққан катализаторлар электролиттік тотығу процесіне температураның әсері

№ к/с	Температура, °С	Ерітіндідегі мөлшері, г/дм <sup>3</sup>		Кектегі мөлшері, %					Компоненттің кекке шығысы, %			
		Mo	S <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub>	Mo	Ni	Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Mo	Ni	Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	20	1,19	0,60	1,25	1,56	0,96	57,5	2,6	46,9	99,0	99,0	85,5
2	50	1,47	0,67	0,77	1,59	0,98	57,2	2,6	35,0	99,7	99,8	84,0
3	80	1,83	0,77	0,60	1,62	1,00	56,9	2,6	21,8	99,7	100,0	82,0



2.4 Сурет – Істен шыққан катализатордың содалық пульпасы электролизі кегінің дериватограммасы

Сонымен, жүргізілген [11] зерттеулер істен шыққан катализаторды содалық ерітіндімен шаймалаудың температурасын жоғарылату, тотықтырғыштардың қатысуымен, процестің көрсеткіштеріне оң әсер ететінін көрсетті.



### 2.3 Істен шыққан катализаторлар компоненттерінің содалық ерітіндіге өтуіне процесс уақытының әсері

Істен шыққан катализаторды содалық ерітіндімен шаймалау ұзақтығының (уақытының) негізгі компоненттер мен қоспалардың беталысына әсерін зерттеуді 80 °С температурада, № 2 істен шыққан катализаторды (2.1 кесте) қолданумен, Қ:С=1:10 кезінде жүргіздік.

Істен шыққан катализаторды, құрамында 80 г/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> содалық ерітіндімен шаймалау кезінде, тәжірибелер уақытын 2 сағаттан 4 сағатқа дейін арттырғанда молибденді бөліп алу дәрежесі 57,3-тен 65,7 пайыз дейін жоғарылайды.

Шаймалау уақытын ары қарай 12 сағатқа дейін ұлғайту молибденнің шаймалану дәрежесінің 51,5 пайыз дейін төмендеуіне келтіреді.

Істен шыққан катализаторды содалық ерітіндімен шаймалау жағдайларындағы кобальттың, никельдің және алюминийдің беталыстары бірдей келеді және күрделі болады.

2.5 Кесте – Істен шыққан катализаторлар компоненттерінің содалық ерітіндіге шаймалану дәрежесіне процесс уақытының әсері

Уақыт, сағ	Ерітіндідегі мөлшері, г/дм <sup>3</sup>		Ерітіндіге өту дәрежесі, %		Кектегі мөлшері, %					Компоненттердің кекке шығысы, %			
	Мо	S <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub>	Мо	S <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub>	Мо	Ni	Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Мо	Ni	Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	1,4	0,61	57,3	64,1	0,93	1,0	0,85	56,5	2,1	36,5	66,5	91,8	88,0
4	2,0	0,67	65,7	63,0	0,82	1,0	0,83	56,5	2,3	33,1	68,3	92,1	90,3
6	1,6	0,60	64,7	62,8	0,93	1,0	0,81	55,7	6,7	30,6	55,8	73,4	72,8
8	1,6	0,63	60,0	61,1	0,72	0,72	0,67	43,2	9,2	30,6	51,8	78,4	72,8
12	1,7	0,83	51,5	69,2	0,76	1,04	0,84	57,6	2,5	33,6	77,8	102,0	100,9

Шаймалау процесінің бастапқы кезеңінде ерітіндіде негізгі компоненттер мен қоспалардың жинақталуы өтеді, содан соң екіншілікті химиялық реакциялар басталады.

Мысалы, молибдат-ион фосфат-ионмен өзара әрекеттесе отырып, натрий фосформолибдатын Na<sub>3</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] түзейді, бұл шаймалау процесінің 4-5 сағаттан аса уақытында молибденнің ерітіндіге өту дәрежесінің төмендеуімен түсіндіріледі [12].

Ыстық содалық ерітіндінің ұзақ уақыт әсер етуімен натрий алюминаты дамыған беттікті бемитке өтеді, және сондықтан кобальт пен никель үшін коллектор болып табылады.

Және де бұл кезде, ерітіндінің тұздық құрамының өзгерісі жүреді, бұл күкірт қосылыстарының шаймалану дәрежесін біршама артуын тудырады.

### **2.3.1 Істен шыққан катализаторлар компоненттерінің содалық ерітіндіге озон және электр тогінің ықпалымен өтуіне процесс уақытының әсері**

Шаймалау уақытының, электр тогінің ықпалы болған кезде, істен шыққан катализатордың негізгі компоненттері мен қоспаларының беталысына келтіретін әсері бойынша жүргізілген зерттеулерде № 2 өнім қолданылды (2.1 кесте), К:С=1:10, пульпа температурасы 80 °С, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> мөлшері – 80 г/дм<sup>3</sup>, ток тығыздығы 10 мА/см<sup>2</sup>. тәжірибелердің нәтижелері 2.5 кестеде келтірілген.

Істен шыққан катализаторлардың содалық пульпасын электртогімен төрт сағат ішінде өңдеген кезде, молибденді бөліп алу дәрежесі максимал шамаға жетеді 73,6 пайыз, ал өңдеу уақытының артуымен бөліп алу дәрежесі 59,1 пайыз дейін төмендейді, мұның себебі молибденнің фосформен натрий фосформолибдатына байланысуында.

Электр тогінің әсерінен, эксперименттер уақытының ұлғаюымен күкірт қосылыстарының сульфаттарға дейін тотығу дәрежесі жоғарылайды – 12 сағат ішінде 82,4 %.

Электролиттік шаймалау кезіндегі алюминидің беталысы тікелей содалық шаймалау кезіндегі беталыспен бірдей, дегенмен қоса шөгіндіге түсу дәрежесі төмен, өйткені берілген жағдайда, бемит емес, ал натрий иондарымен тұрақтандырылатын негізгінен гиббсит типті алюминий гидроксиді түзіледі.

Сонымен, істен шыққан катализатордың содалық шаймалау процесінің ұзақтығының тотығу тиімділігіне әсері бойынша жүргізілген зерттеулер, процесті жүргізудің оңтайлы уақты 3-4 сағат болатынын көрсетті, уақытты ары қарай ұлғайту процесс көрсеткіштерінің төмендеуіне келтіреді.

### **2.4 Пульпалы қоспалардың тотығуының ары қарай молибденнің содалық шаймалануының оңтайлы режимдерін жасау**

Істен шыққан катализаторды сода ерітіндісімен шаймалауға тотықтырғыш табиғатының, температураның және шаймалау ұзақтығының әсерлерін зерттеу бойынша алынған мәліметтерді талдау ең тиімді тотықтырғыш агантти таңдауға – электр тогін мүмкіндік берді және процесті жүргізудің оңтайлы шарттарын анықтау мүмкіндігі туды..

Жоғарыда айтылғандардың негізінде ток тығыздығының істен шыққан катализаторды тотықтырғыш содалық шаймалау кезінде негізгі компоненттер мен қоспалардың беталысына әсерін зерттеу тәжірибелік мүдделік көрсетеді.

Эксперименттер № 2 істен шыққан катализаторды (2.1 кесте) қолданумен жүргізілді, К:С=1:10, температура 80 °С, соданың мөлшері 80 г/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, электр мөлшері 1,64 А·сағ.

Алынған нәтижелер 13 кестеде келтірілген.

Ток тығыздығын 5-тен 20 мА/см<sup>2</sup> дейін ұлғайтқан кезде күкірт қосылысының натрий сульфатына дейін тотығу дәрежесі 87,3 % дейін артады, содан соң берілген жағдайлар үшін тепе-теңдік күй болады және ток тығыздығын 70 мА/см<sup>2</sup> дейін арттырғанда да сақталады.

Өзекті ерітінді мен кекте бейорганикалық заттардың (радикалдардың) аралық тотыққан формаларының қатысуының салдарынан, органикалық заттардың беталысы туралы жоғары дәлдіктегі мәліметтер алынған жоқ [13].

Істен шыққан катализатордан молибден мен алюминиді бөліп алу ток тығыздығына тікелей тәуелділікті болады – ток тығыздығы жоғары болған сайын бөліп алу дәрежесі де жоғары болады.

Ток тығыздығының электрод беттігі бірлігіндегі оттегі мөлшерін анықтайтыны белгілі, сондықтан катодқа жақын аймақта гидроксид-иондардың концентрациясы жоғары болады, бұл ерітіндідегі натрий алюминатының концентрациясын арттыруға мүмкіндік береді, соның нәтижесі катализатор матрицасының бұзылуы, молибдат-иондардың босануы және олардың ерітіндіге өтуі болып табылады.

Сонымен, істен шыққан катализатордың содалық пульпасының тотығуы кезінде ток тығыздығын 70 мА/см<sup>2</sup> дейін арттыру молибденнің бөліп алу дәрежесін 92,5 % жоғарылатады (2.6 кесте, № 6). Өзірленген әдіс бойынша істен шыққан катализатордың содалық шаймалауы бойынша, электр тогінсіз баланстық тәжірибелері жүргізілді (2.7 кесте, №1) және содалық пульпаны электр тогімен өңдеумен жүргізілді (2.7 кесте, №2).

Аппаратуралық шектеулерге байланысты ток тығыздығы 50 мА/см<sup>2</sup> қабылданды, Қ:С=1:10, температура 80 °С, соданың мөлшері – 80 г/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, шаймалау уақыты 1,5 сағат, істен шыққан катализатордың өлшендісі – 20 г.

Сонымен, жүргізілген эксперименттер анықталатын компоненттердің қанағаттанарлықтай балансы кезінде, істен шыққан катализаторды пульпаның электролиттік өңдеудің әзірленген әдіс бойынша шаймалау кезінде молибденді бөліп алу дәрежесінің белгілі әдіспен салыстырғанда 16,3 % артатынын көрсетті.

2.6 Кесте – Істен шыққан катализатордың содалық пульпасының электролиттік тотығу процесіне уақыттың әсері

№ к/с	Уақыт, сағ	Ерітіндідегі мөлшері, г/дм <sup>3</sup>		Ерітіндіге өту дәрежесі, %		Кектегі мөлшері, %					Компоненттердің кекке шығысы, %			
		Mo	S <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub>	Mo	S <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub>	Mo	Ni	Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Mo	Ni	Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	4	1,80	0,63	73,6	66,7	1,15	1,60	0,99	62,2	2,3	42,1	99,7	99,5	90,2
2	8	1,50	0,60	68,2	74,1	0,90	1,61	0,98	57,0	2,4	32,7	99,8	99,0	82,2
3	12	1,30	0,71	59,1	82,4	0,95	1,63	1,00	59,6	2,6	34,3	99,8	99,5	85,4

2.7 Кесте – Істен шыққан катализатордың содалық пульпасының электролиттік тотығу процесіне ток тығыздығының әсері

№ к/с	Ток тығыз- дығы, мА/см <sup>2</sup>	Уа- қыт, сағ	Ерітіндідегі мөлшері, г/дм <sup>3</sup>		Ерітіндіге өту дәрежесі, %		Кектегі мөлшері, %					Компоненттердің кекке шығысы, %			
			Mo	S <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub>	Mo	S <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub>	Mo	Ni	Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Mo	Ni	Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	5	16	1,40	0,60	62,0	68,8	0,90	1,52	0,93	58,4	3,1	34,4	98,2	97,6	88,3
2	10	8	1,56	0,70	68,2	82,4	0,90	1,60	1,00	57,6	2,4	32,7	98,5	100,0	83,0
3	20	4	1,83	0,77	79,8	87,3	0,60	1,62	1,00	58,9	2,4	21,8	99,7	100,0	82,0
4	30	2,7	2,08	0,80	87,5	87,1	0,40	1,62	1,00	56,5	2,1	14,5	99,7	100,0	81,4
5	50	1,5	2,14	0,82	90,0	87,9	0,40	1,63	1,00	56,5	1,8	14,1	97,8	97,5	74,4
6	70	1	2,20	0,83	92,5	88,9	0,30	1,63	1,00	55,1	2,0	10,8	99,7	99,4	78,9
7	–	4	1,15	0,56	51,0	64,2	1,18	1,55	0,96	59,9	2,2	43,7	97,1	97,8	88,0

#### 2.4.1 Концентрация мен температураның кең диапазонында содалық ерітінділерден молибденді бөліп алу әдістерін әзірлеу

Тәжірибелерде келесі химиялық құрамдағы істен шыққан молибден-кобальт-никельқұрамды катализатор қолданылды, %: Mo 12,7; Al 29,26; Co 1,08; Ni 2,8; Na<sub>2</sub>O 7,6; Fe 0,5; S<sub>жалпы</sub> 1,2; Ca 0,03; P 2,1.

Молибденнің құрамы әртүрлі болатын ерітінділерді алу мақсатында істен шыққан катализатордың жаңа порцияларын алдыңғы тәжірибеден қалған содалық ерітіндімен электрошаймалауын жүргіздік.

Электрошаймалау ток тығыздығының шамасы 50 мА/см<sup>2</sup>, температура 85 °С және процесс ұзақтығы 2,5 сағат кезінде жүргізілді.

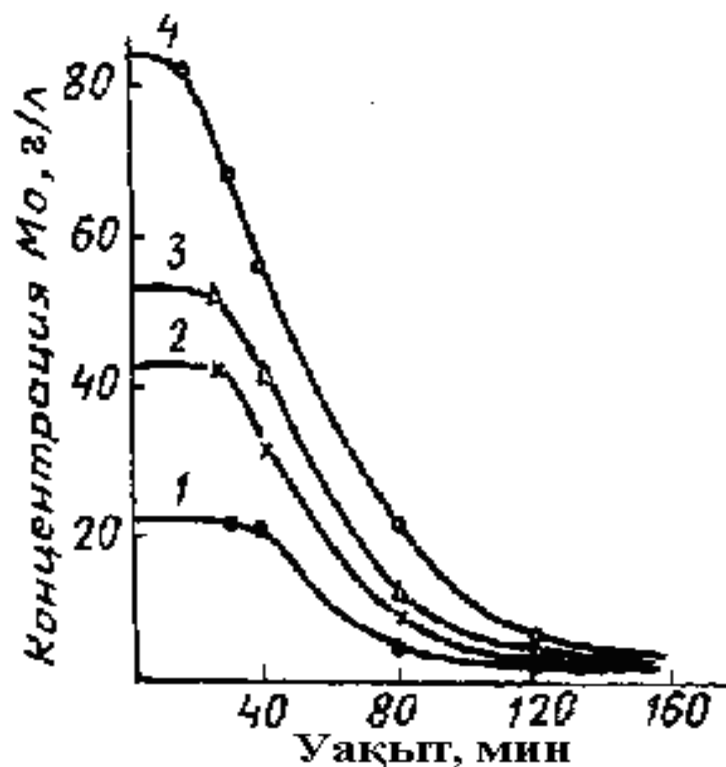
Молибдендік аралық өнімді содалық шаймалаудың өндірістік ерітінділері молибден концентрациясының кең 20-дан 120 г/дм<sup>3</sup> дейінгі диапазонында болады. Осыған байланысты осы технологиялық параметрдің шөгіндінің кристалдану жылдамдығына әсері зерттелінді.

Алдын ала жүргізілген тәжірибелермен натрий молибдатының қышқылдандырылған ерітінділерінен молибденді максимал түрде бөліп алу үшін температураның 93-95 °С төмен болмауы керектігі белгіленді.

Ерітінділер рН 1,0 дейін концентрленген азот қышқылымен қышқылдандырылды.

Молибден триоксидінің шөгіндіге түсуіне келесі этаптар себепкер болады: түзілу гидролизіне және олардың деполимерленуіне негізделген молекулалар ориентациясы мен ассоциаттардың пайда болуы, қатты фаза туындысында ассоциаттардың қалыптасуы; жүйенің шөгіндінің түсуін көзбен бақылайтындай күйге өтуі (қатты фазаның макробөлшектерге дейін өсуі) [14].

Термолиздің тәжірибелік жағдайда жүзеге асырылуы үшін оның кинетикалық сипаттамасы өте маңызды болады. Келтірілген 2.5 суретте молибденнің әртүрлі концентрациясында натрий молибдатын азот қышқылымен қышқылдандыру кезіндегі кинетикалық қисықтар кескінделген. Барлық тәуелділіктер топохимиялық реакцияға тән S-тәріздес сипатта болды.



Молибден концентрациясы, г/дм<sup>3</sup>: 1 – 21; 2 – 42; 3 – 52; 4 – 83.

## 2.5 Сурет – Бастапқы әртүрлі концентрацияда молибденнің гидролиттік шөгуінің кинетикалық тәуелділіктері

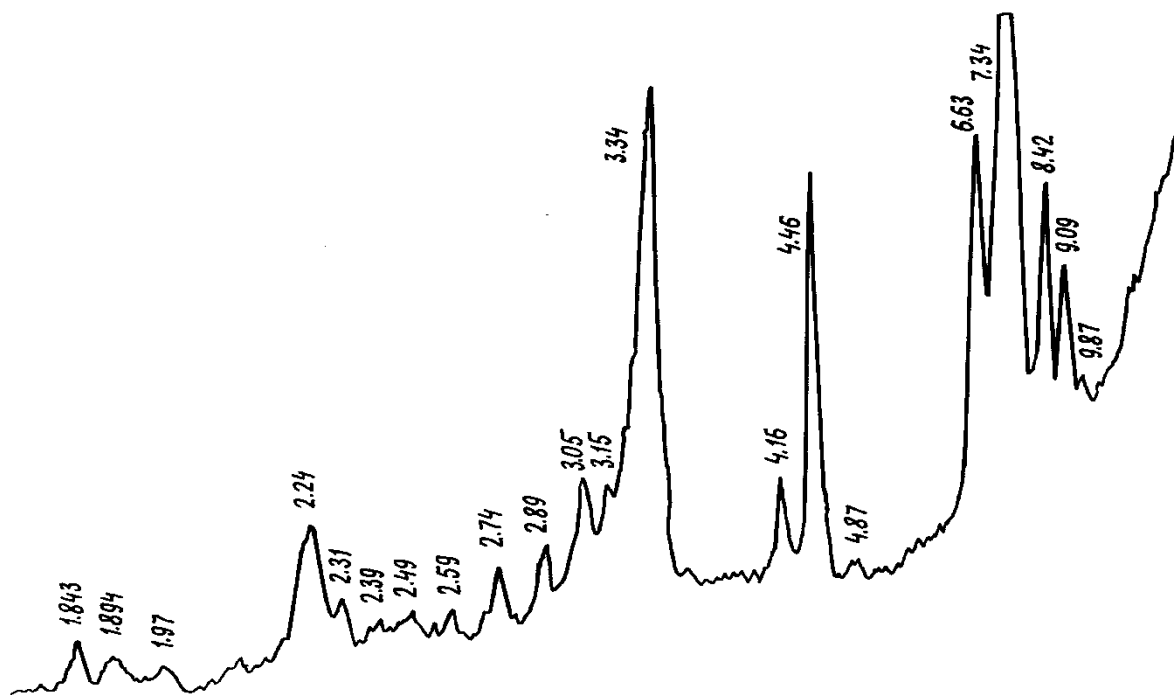
Көрінетін шөгіндінің бөлінуіне кристалданудың индукциялық кезеңі себепкер болады, оның жүру уақыты молибден концентрациясының төмендеуімен артады (бұл кезде молибденнің шөгіндіге түсу қисығының түрі бұрынғыша қалады, айырмашылығы массалық кристалданудың басталуының кідіруінде). Соңғысы шөгу процесінің өсетін бөлшектер беттігіне заттың диффузиясымен лимиттелетінін көрсетеді және көлемді туындылардың жаңадан пайда болуымен жалғаспайды.

Шөгілдіру ұзақтығын (уақытын) жоғарылатқан кезде зерттелетін концентрациялардың барлық интервалында молибденнің қатты фазаға бөліну дәрежесі жоғары болды. Өзекті ерітінділердегі молибденнің қалдықты мөлшері 0,5 сағаттан соң 0,2-0,3 г/дм<sup>3</sup> аспады.

Молибденнің гидротермальдық шөгілдіру процесін толығымен ашу үшін, оңтайлы технологиялық параметрлерді анықтау және гидратталған молибден триоксидін алу процесін қиындататын факторларды айқындау мақсатында, гидротермальдық шөгілдіруден соң алынған дайын өнімнің фазалық талдауы орындалды.

Рентгенофазалық [15] зерттеулермен құрамы 20-85 Мо және 35 Na г/дм<sup>3</sup> болатын ерітінділері гидролизінің өнімдері айқын көрінетін кристалдық сипатты болатыны, бірақ фазалық құрамы бойынша ерекшеленетіні байқалды.

Ерітіндіден түзілген 21 Мо, 35 Na г/дм<sup>3</sup> құрамды № 1 өнімнің рентгенограммасы 2.6 суретте келтірілген.



2.6 Сурет – № 1 өнімнің рентгенограммасы

Өнім ASTM картотекасы бойынша сәйкестендіріле алмады. Дегенмен, натрий молибдатының қышқылдандырылған ерітінділерінен рН 1 болған кезде құрамы бойынша  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  жақын шөгіндінің бөлінетіні белгілі [16]. Химиялық талдаудың мәліметтері бойынша, өнімдегі молибденнің мөлшері  $\text{MoO}_3$  бойынша 91,44% тең.

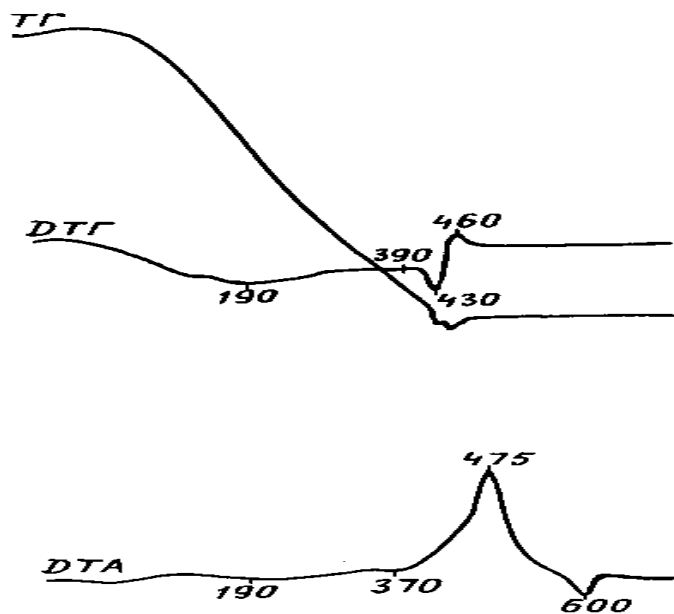
№ 1 өнімнің термограммасында 475 °С кезінде бір экзотермиялық эффект және 190, 370 және 600 °С кездерін үш эндотермиялық эффектiлер бар (2.7 сурет). Осыған байланысты келесідей болжау жасауға болады: бірінші эндотермиялық эффект (температураның 190 °С кезіндегі) сусыз декамолибдаттың түзілуін көрсетеді  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3$ . Келесі эндотермиялық эффект 370 °С кезіндегі, декамолибдаттың тетрамолибдатқа термиялық ыдырауына қатысты болады.

ДТГ қисығында оған 390 °С кезіндегі әлсіз минимум сәйкес келеді.

Экзотермиялық эффект 475 °С кезінде – аморфты молибден оксидінің  $\text{MoO}_3$  ыдырауынан кейінгі алынған кристалдану болып табылады.

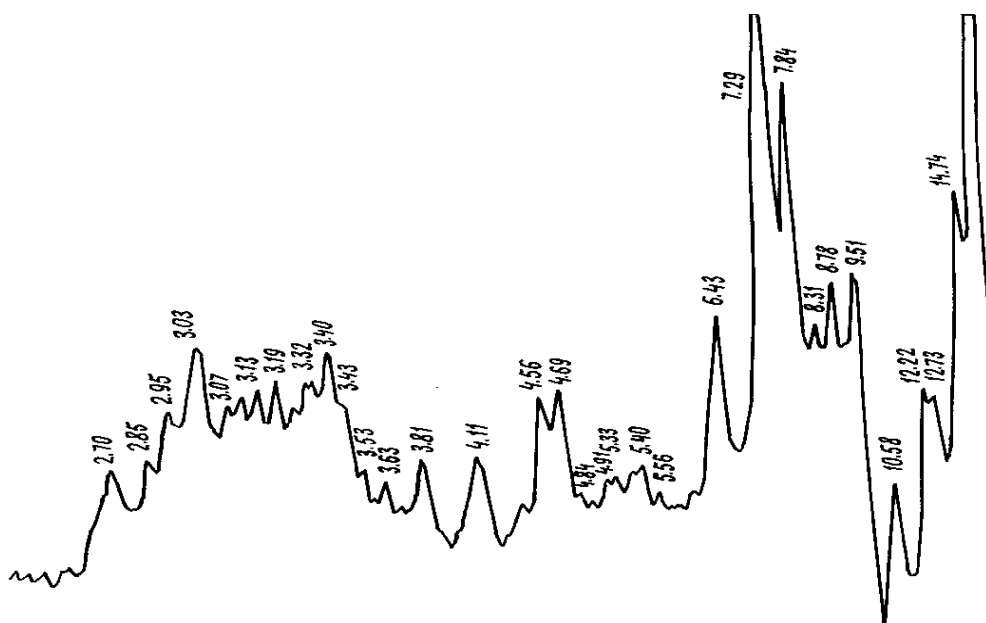
ДТГ қисығында, жоғарыда аталған экзотермиканың даму температуралары аймағында, 430 °С кезінде минимум және 460 °С кезінде максимум тіркелді. Бұл жерде аммиактың бір стадияда жоғалуы және  $\text{MoO}_3$  аморфтық қосылысының кристалдануы көрсетілген.

Сонымен қатар, № 1 өнімде катализаторды электролиттік шаймалау кезінде түзілген, тотығу дәрежесі төмен молибден қослыстарының да болуы мүмкін және ДТГ-дегі 460 °С кезіндегі шың осы қосылыстың қосымша тотығуын көрсетеді.



2.7 Сурет – №1 өнімнің дериватограммасы

600 °С кезіндегі эндотермиялық эффект молибден оксидінің полиморфтық түрленуімен байланысты. Ерітіндідегі молибденнің мөлшерінің 42,0 г/дм<sup>3</sup> дейін артуымен № 2 гидролиз өнімінде 91,52 г/дм<sup>3</sup> MoO<sub>3</sub> болады.

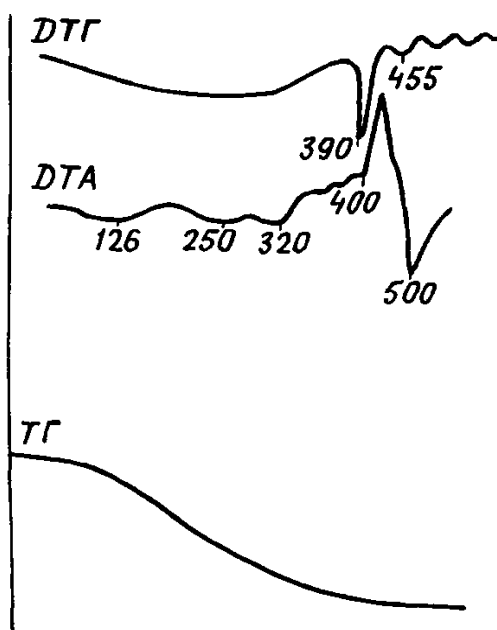


2.8 Сурет – № 2 өнімнің рентгенограммасы



Рентгенограммалық талдау (2.8 сурет) № 2 өнімнің үш фазадан тұратынын көрсетті [17]. Негізгі фаза  $(\text{NH}_4)_2\text{O}\cdot 4\text{MoO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  болып табылады. Екінші фаза № 1 өнімге сәйкес келеді. Үшінші фаза – молибден оксиді ( $\text{MoO}_3$ ).

№ 2 өнімнің дериватограммасында (18 сурет) 455 °С кезінде бір экзотермиялық эффект және бес эндотермиялық эффектілер бар – 126, 250, 320, 400 және 500 °С кезінде.



2.9 Сурет – № 2 өнімнің дериватограммасы

126 °С кезіндегі эндотермиялық эффект № 2 өніммен судың сорбциялану жоғалымына жауап береді. Эндоэффект (250 °С кезіндегі) кристаллогидраттық судың аласталуымен және сусыз декомпозицияның  $(\text{NH}_4)_2\text{O}\cdot 12\text{MoO}_3$  және тетрамолибдаттың  $(\text{NH}_4)_2\text{O}\cdot 4\text{MoO}_3$  түзілуімен байланысты [18].

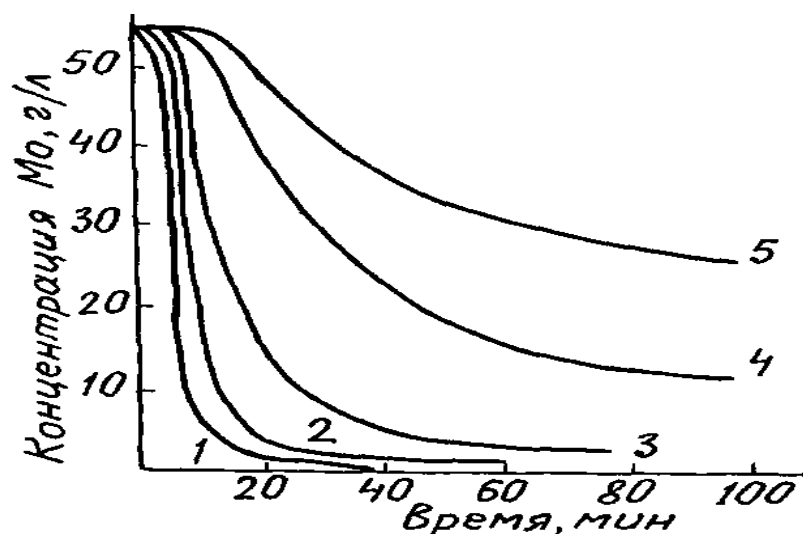
Эндотермиялық эффект (320 °С кезіндегі) №1 өнімнің 370 °С кезіндегі эндоэффектісіне сәйкес келеді және тетрамолибдаттың  $(\text{NH}_4)_2\cdot 4\text{MoO}_3$  түзілуін көрсетеді.

400 °С кезіндегі эндотермиялық эффект және оған сәйкес келетін 390 °С кезіндегі ДТГ қисығындағы минимум, молибденнің аморфты оксидінің түзілуімен барлық аммиактың аласталатынына және ары қарай оның кристалдануына (экзотермиялық эффект 455 °С кезінде) жауап береді.

Молибденнің түзілген кристалдық оксидінің полиморфтық түрленуі 500 °С кезінде өтеді.

Температураның әсерін зерттеу кезінде молибденнің концентрациясы 55 г/дм<sup>3</sup> бастапқы ерітінділерді азот қышқылымен бөлме температурасында рН 1,0 дейін бейтараптандырдық. Тәжірибенің басталуы ретінде қышқылды енгізуді аяқтау уақыты қабылданды. Кинетикалық қисықтарды талдау

(2.10 сурет), температураның жоғарылауы шөгіндіге түсіру процесін біршама қарқындататынын көруге болады.



Температура, °C: 1 – 90; 2 – 80; 3 – 70; 4 – 60; 5 – 50.

#### 2.10 Сурет – Молибденнің шөгі дәрежесінің температураға тәуелділігі

Әрбір температура үшін, шөгіндінің түзілуінің бастапқы кезеңіне сәйкес келетін, молибденнің шөгуінің максимал жылдамдығы табылды.

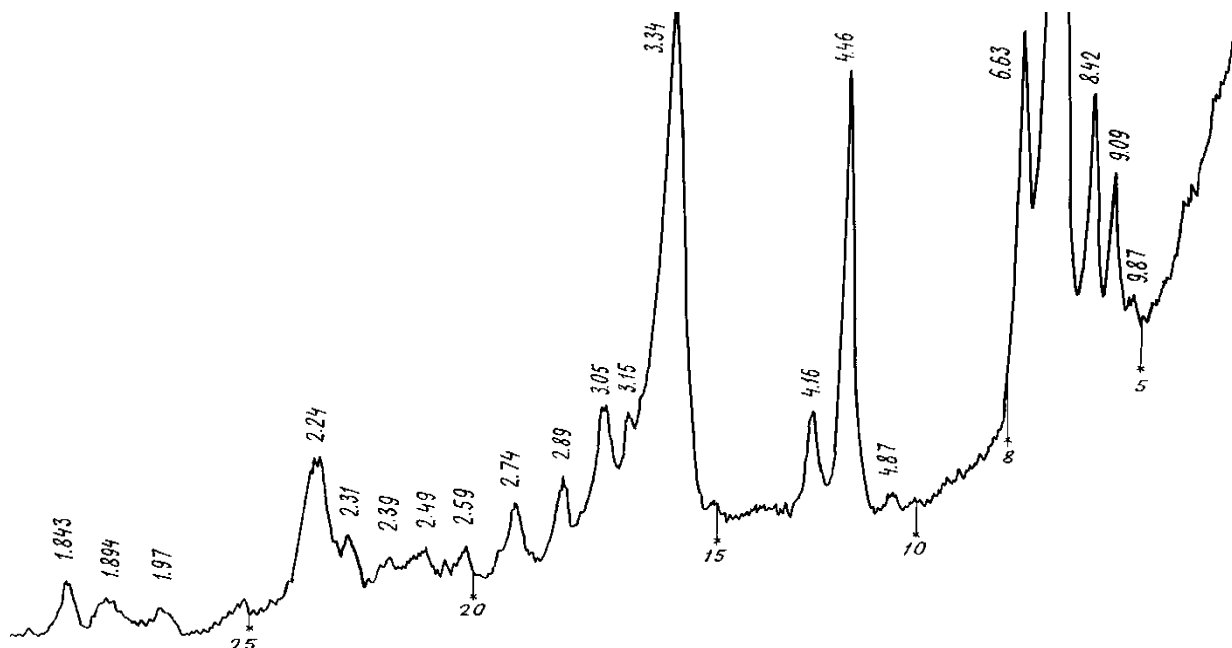
50 °C кезінде бөлінген өнімнің рентгенограммасы гидратациялық жоғары дәрежелі молибден оксиді қоспасының бар екенін көрсетті (2.11 сурет).

Рентгенограммадан (2.12 сурет) 90 °C кезінде алынған шөгіндінің молибден триоксидінен тұратынын көруге болады.

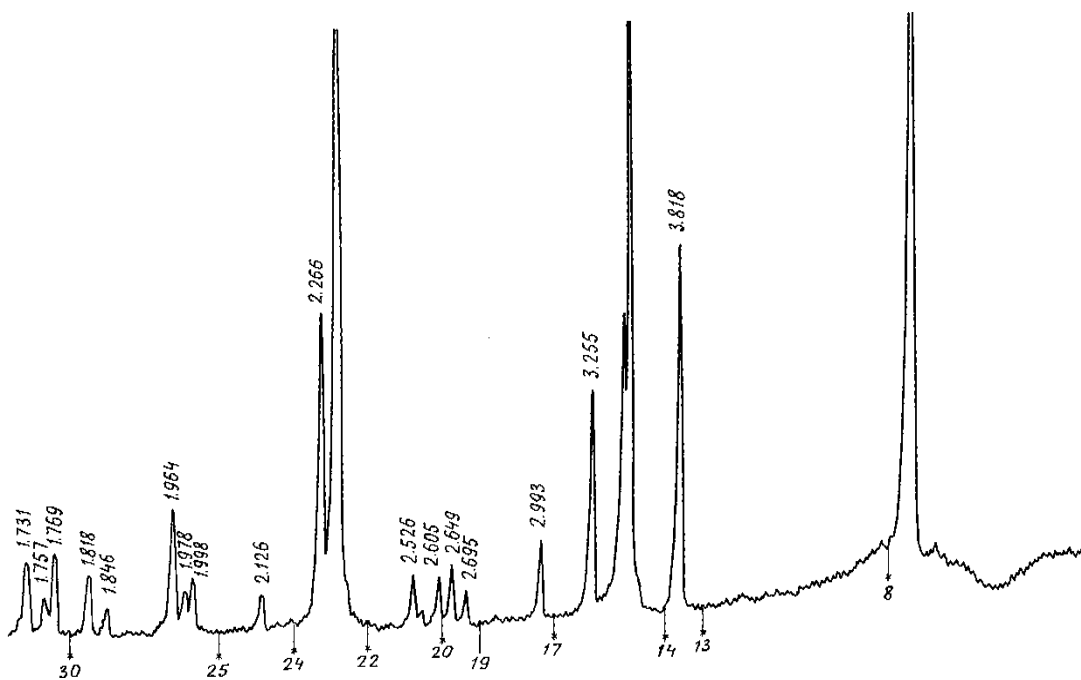
2.8 Кесте – Молибден триоксидін шөгілдіру процесінде ерітіндідегі молибден мөлшеріне хлорлы аммонидің әсері (рН 1,0; 95 °C)

№ к/с	Концентрация NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , г/дм <sup>3</sup>	Концентрация Мо, г/дм <sup>3</sup>				Массалық үлесі Na, %
		10' τ, мин	20' τ, мин	30' τ, мин	40' τ, мин	
1	–	21,0	20,5	19,5	18,0	4,5
2	5,0	19,0	18,5	13,0	8,5	3,8
3	10,0	18,0	15,0	10,5	6,5	3,3
4	15,0	17,5	13,5	7,5	2,5	2,0
5	17,0	5,0	2,0	0,1	–	1,8
6	19,0	2,5	1,0	0,1	–	1,8
7	21,0	2,0	0,1	–	–	1,7
8	23,0	0,5	0,1	–	–	1,5

Жүргізілген зерттеулер негізінде оңтайлы жағдайларда содалық ерітіндіден молибденді шөгілдіру жүргізілді.



2.11 Сурет – Молибденқұрамды өнімнің рентгенограммасы. шөгілдіру температурасы 50 °С



2.12 Сурет – Молибденқұрамды өнімнің рентгенограммасы шөгілдіру температурасы 90 °С

Құрамы 21,2 г/дм<sup>3</sup> Мо және 17,4 г/дм<sup>3</sup> Na тұратын 1 л бастапқы ерітіндіні азот қышқылымен рН 1,0 дейін қышқылдандырдық, 85-90 °С дейін қыздырдық және 29,5 г NH<sub>4</sub>Cl қостық. Шөгілдіру уақыты 2 сағ. Ылғалдығы 7,0 % 94,7 г шөгінді алынды, натридің мөлшері 1,2 %.

Сонымен, молибденді содалық ерітінділерден бөлудің әдістерін әзірлеу бойынша жүргізілген зерттеулер, концентрация мен температуралардың кең диапазонында ерітінділерден 96-98 % дейін молибденді бөліп алу дәрежесін жоғарылатуға мүмкіндік берді.

### 3 Экономикалық бөлім

#### 3.1 Зерттеулер жүргізуге кеткен шығындарды есептеу

Тәжірибе кезінде қолданылған негізгі және қосымша материалдарға сонымен қатар химиялық талдауға кеткен шығындарды есептейміз.

Негізгі және көмекші материалдардың шығыны 14 тәжірибеге есептелінеді. Есептеулердің нәтижесі 3.1 кестеде келтірілген.

#### 3.1 Кесте – Негізгі және қосымша материалдардың шығыны

Материал атаулары	Материал шығыны	Бағасы, тг	Жалпы соммасы, тг
Амальгама кені, кг	0,3	15000	4500
Самородок, кг	0,3	15000	4500
Күкірт қышқылы, кг	3	630	1890
Аса асқын күкіртқышқылды аммоний, кг	1,5	305	457,5
Натрий пероксодобрат, кг	3,2	125	400
Пиролюзит, кг	1,9	490	931
Үшвалентті темір ерітіндісі, л	2	980	1960
Барлығы:			14638,5

Сонымен, екі айға негізгі және қосымша материалдардың шығындары 3761,2 тг құрайды.

#### 3.2 Зерттеу жұмысының экономикалық нәтижелігін және рентабелін есептеу

Рентабелі 10 % болғанда, экономикалық нәтижелігі мынаны құрау

$$\mathcal{E}_0 = (З + А) \cdot 0,1, \quad (3.1)$$

$$\mathcal{E}_0 = (48220,65 + 271041) \cdot 0,1 = 31926,165 \text{ тг.}$$

Жұмыс, бір ай жүргізілгендіктен уақыт бойынша экономикалық нәтижелігі, мынаған тең:

$$\Theta_1 = [3 + C_{\pi} \cdot I \cdot 0,33 \cdot (1 + 0,1)^1] \cdot 0,1 \cdot \frac{1}{12}, \quad (3.2)$$

$$\Theta_1 = [48220,65 + 250500 \cdot 1,082 \cdot 0,33 \cdot (1 + 0,1)^1] \cdot 0,1 \cdot \frac{1}{12} = 1221,730 \text{ тг.}$$

10 % рентабель кезіндегі ғылыми – зерттеу жұмысының экономикалық нәтижелігі бірінші жыл нәтижелері бойынша:

$$27957,3 + 819,00 = 28776,3 \text{ тг.}$$

Екінші жылға ғылыми – зерттеу жұмысының экономикалық нәтижелігі мына формуламен анықт

$$\Theta_2 = [3 + C_{\pi} \cdot I \cdot 0,33 \cdot (1 + 0,1)^2] \cdot 0,1 \cdot \frac{1}{12}, \quad (3.3)$$

$$\Theta_2 = [48220,65 + 250500 \cdot 1,082 \cdot 0,33 \cdot (1 + 0,1)^2] \cdot 0,1 \cdot \frac{1}{12} = 1303,72 \text{ тг.}$$

Ғылыми – зерттеу жұмысының 10 % кезінде екінші жылға рентабелі мынаған тең:

$$31926,165 + 1303,72 = 33229,89 \text{ тг.}$$

Өнім бірлігіндегі жобаның сатып алу мерзімі, мына формуламен есе

$$T = \frac{K}{U}, \quad (3.4)$$

мұндағы  $K$  – бір уақыттағы шығындар;

$U$  - өзіндік құнның өзгеруі.

$$T = \frac{250500}{3634572 \cdot 12} = 5,7 \text{ жыл.}$$

Сонымен, жобаның сатып алу мерзімі 1,4 жыл құрайды.

## 4 Еңбекті қорғау

### 4.1 Еңбекті қорғау заңдары мен зиянды және қауіпті өндірістік факторлардың анализі

Нақты тарау Қазақстан Республикасының Заңына сәйкес жазылған:

- 22.05.2007 жылдан Қазақстан Республикасының еңбек туралы Заңы, ҚР Еңбек кодексі;
- 22.05.2007 жылдан өрт қауіпсіздігі туралы Заң;
- «Қауіпті өндіріс объектілеріндегі өндірістік қауіпсіздігі туралы Заң», 15.05.2007 жыл. №251 – 3 – II ҚРЗ.

Еңбекті қорғау – еңбек кезіндегі адамның жұмыс істеу қабілеті мен денсаулық сақтау қауіпсіздігін қамтамасыз ететін заңды актілер, әлеуметтік-экономикалық, ұйымдастыру, техникалық, гигиеналық, емдік-профилактикалық іс-шаралар мен құралдар жүйесі.

Берілген жұмысты жүргізу кезінде техника қауіпсіздігін бұзылғанда, өндірістік жарақатталуы мүмкін, атап айтқанда:

- жөнделмеген электрқұралмен жұмыс істегенде электр тоғынан зақымдалу, сонымен қатар құрылғыға химиялық активті ортаның әсерлесу кезінде зақым алу;
- қышқыл, сілті ерітінділерімен, сонымен қатар, органикалық қосылыстармен жұмыс істегенде.

Іс жүзінде сынаптың өндіру процесстерінің барлық кезеңдерінде бірге аз, басқаға көбірек, аса үлкен өндірістік зияндық және жарақтанушылықтың потенциалдық көздері бар.

Жалпы қауіп-қатерден тысқары организмнің өндірістік жарақаттар алуының себептері болып электр токтар, механикалық құрылымдар және т.б., химиялық жарақаттану қауіп-қатері кездеседі, олар химия өндірісіне тән заттар. Мысалы, мұндай жарақаттанулар және кәсіби ауруларды, ыстық концентрленген күкірт және азот қышқылы, азотты екі тотық, сусыз аммиак, тұтанғыш сутегілер, улы еріткіштер және басқа қауіпті заттар қатары салдарынан пайда болады.

Сынап өндірісі үшін атап өтуге болатын маңызды фторқұрамды заттарды атап өту керек: балқытқыш қышқылы, сусыз фтор сутегісі (булар) және элементарлы фтор (фтор газы).

Бұл атап өтілген заттардың қасиетін, сипаттамасын және олармен дұрыс жұмыс істеуді білмегендерге өте қауіпті, қорқынышты зат болып табылады. Дегенмен де сынап және оның қосылыстары зиянды улы заттар, тірі организм үшін тек қана күшті у болатын ең зиянды улы заттар болып табылады. Олардың зияндылығы жалпыға танымал мышьяк, фосфор, сынап, қорғасын, сүрме өндірісіндегі өнеркәсіптік «у»-лар зияндығымен мөлшерлес болып келеді.

## ҚОРЫТЫНДЫ

Жасалған зерттеулер мен сол зерттеулерден алынған нәтижелер келесідей қорытындылар жасауға мүмкіндік береді.

Істен шыққан катализаторлардың содалық пульпасын электролиттік өңдеу, бір операция барысында молибденді ерітіндіге бөліп алудың дәрежесін 90-92 % жеткізе алады. Өнеркәсіптерде қолданылып жүрген молибдендік аралық өнімді содалық шаймалау, алынған ерітінділерді өңдеудің көп операциялық кезенді процестерімен және металдың тікелей шығысының төменгі дәрежесімен байланысты.

Натрий молибдаты ерітінділерінің аммоний молибдаты ерітінділеріне инверсиялаудың сорбциялық әдісі белгілі. Бірақ, тәжірибе жүзінде көрсеткендей, ерітінділердегі молибденнің жоғары мөлшерінің болуы бейтараптандыру кезіндегі ерітінділерде де, сорбция процесіндегі шайырға да тікелей полимолибдаттар тұнбаларының шөгуіне ықпал етеді. Мұндай ерітінділерді сұйылту тиімді емес, өйткені шығатын (тасталатын) сулармен металдың жоғалу мөлшерін күрт жоғарылатып жібереді.

Істен шыққан катализаторларды шаймалаудың содалық ерітінділерін өңдеудің ең келешектік әдісі молибденді гидролиттік әдіспен аз еритін қосылыстар түрінде бөліп алу болып табылады.

Сонымен, істен шыққан катализатордың содалық пульпасының тотығуы кезінде ток тығыздығын  $70 \text{ mA/cm}^2$  дейін арттыру молибденнің бөліп алу дәрежесін 92,5 % жоғарылатады.

Әзірленген әдіс бойынша істен шыққан катализатордың содалық шаймалауы бойынша, электр тогінсіз баланстық тәжірибелері жүргізілді және содалық пульпаны электр тогімен өңдеумен жүргізілді .

Аппаратуралық шектеулерге байланысты ток тығыздығы  $50 \text{ mA/cm}^2$  қабылданды, Қ:С=1:10, температура  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , соданың мөлшері –  $80 \text{ г/дм}^3$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , шаймалау уақыты 1,5 сағат, істен шыққан катализатордың өлшендісі – 20 г.

Сонымен, жүргізілген эксперименттер анықталатын компоненттердің қанағаттанарлықтай балансы кезінде, істен шыққан катализаторды пульпаның электролиттік өңдеудің әзірленген әдіс бойынша шаймалау кезінде молибденді бөліп алу дәрежесінің белгілі әдіспен салыстырғанда 16,3 % артатынын көрсетті.



## ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Корелин А.И. Состав и качество топлива СССР. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1940. – 107 с.
- 2 Millsap W.A. Cotter's new plant dies on spent catalysis... – Engineering and Mining Journal. – 1978. – N 5. – P. 105-107.
- 3 Bhappy R.B. Hydrometallurgy. – In International Molybdenum Encyclopedia by Sutulov, v. II Processing and Metallurgy – Internet Publications. Santiago de Chile. – 1979. – P. 252-253.
- 4 Krismer B., Muller H.R., Nadler H. – Recycling der Wertstoff Kobalt und Molybdan aus Hydroentschwefelungskatalysatoren unter Berücksichtigung umweltfreundlicher Verfahren. – Erzmetall. – 1979. – 32, N 12. – S. 514-518.
- 5 Заявка 57-82122 Япония. Переработка отработанного металлического катализатора; 22.05.82.
- 6 Заявка 7908940 Франция. Procédé de recuperation de metaux a partir de catalyseurs d'hydrodesulfuration d'hydrocarbures /Sedema S.A.I.; 7.11.80.
- 7 Заявка 2453904 Франция. Способ извлечения металлов из катализаторов гидродесульфирования углеводородов; 12.12.80., № 50.
- 8 Заявка 2376076 Франция. Способ получения безводных хлоридов металлов из отработанных катализаторов; 01.09.78, №35.
- 9 Заявка 1581380 Великобритания. Способ получения безводных хлоридов металлов из отработанных катализаторов; 10.12.80, № 4785.
- 10 Заявка 56-11651 Япония. Способ выделения ценных металлов из отработанного катализатора процесса очистки от серы; 16.03.81, № 3-292.
- 11 Заявка 2512005 Франция. Способ извлечения молибдена в виде  $MoO_3$  путем щелочного вскрытия молибденсодержащих материалов; 04.03.1983.
- 12 Пат. 123436 ПНР. Извлечение молибдена из отработанных молибден-кобальтовых катализаторов; опубл. 31.10.84.
- 13 Заявка 52-31618 Япония. Способ выделения ценных металлов из отработанных молибденсодержащих катализаторов; 14.10.78.
- 14 А.С. 2890609. СССР. Способ регенерации молибденсодержащего катализатора эпоксидирования олефинов /К.В. Яцимирский, В.М. Белоусов, А.П. Филиппов, Г.А. Конишевская, Л.А. Ошин, Г.А. Шаховцева, С.Б. Гриненко; опубл. в Б.И.
- 15 Заявка 1417730 Великобритания. Регенерация молибдена из отработанного катализатора; 17.12.75., № 4524.
- 16 Клушин Д.Н., Резник И.Д., Соболев С.И. Применение кислорода в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1983. – 127 с.
- 17 Чепрасов С.Б., Угрюмова Л.Е. Термические исследования фракций органических веществ щелочных алюминатных растворов //Комплексное использование минерального сырья. – 1992. – № 3. – С. 62-66.
- 18 Алимарин М.П. Органический анализ. – М.: изд-во АН СССР, 1963. – 507 с.