

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.02/30.12.2019.КТ35.01 РАҚАМЛИ
БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ**

**ИСЛОМ КАРИМОВ НОМИДАГИ ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА
УНИВЕРСИТЕТИ «ФАН ВА ТАРАҚҚИЁТ» ДУК ВА
«ОЛМАЛИҚ КМК» АЖ**

БЕКБУТАЕВА НАРГИЗА НУРГАЛИЕВНА

**«ОЛМАЛИҚ КМК» АЖНИНГ КАМЁБ МЕТАЛЛАР ИШЛАБ
ЧИКАРИШИДА ҲОСИЛ БЎЛАДИГАН ЧИҚИНДИ
ЭРИТМАЛАРИДАН МОЛИБДЕННИ АЖРАТИБ ОЛИШ
ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ
ЧИҚИШ**

02.00.19 – Камёб, нодир ва радиоактив элементларни кимёвий технологияси

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент - 2022

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси

Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)

Content of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)

Бекбутаева Наргиза Нургалиевна

«Олмалик КМК» АЖнинг камёб металллар ишлаб чиқаришида ҳосил бўладиган чиқинди эритмалардан молибденни ажратиб олиш технологиясини ишлаб чиқиш..... 3

Бекбутаева Наргиза Нургалиевна

Разработка технологии извлечения молибдена из сбросных производства редких металлов АО «Алмалыкский ГМК»..... 21

Bekbutaeva Nargiza Nurgalieвна

Development of technology for the extraction of molybdenum from waste solutions of the production of rare metals JSC «Almalyk MMC»..... 39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works..... 42

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.02/30.12.2019.КТ35.01 РАҚАМЛИ
БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ**

**ИСЛОМ КАРИМОВ НОМИДАГИ ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА
УНИВЕРСИТЕТИ «ФАН ВА ТАРАҚҚИЁТ» ДУК ВА
«ОЛМАЛИҚ КМК» АЖ**

БЕКБУТАЕВА НАРГИЗА НУРГАЛИЕВНА

**«ОЛМАЛИҚ КМК» АЖНИНГ КАМЁБ МЕТАЛЛАР
ИШЛАБ ЧИКАРИШИДА ҲОСИЛ БЎЛАДИГАН
ЧИҚИНДИ ЭРИТМАЛАРИДАН МОЛИБДЕННИ
АЖРАТИБ ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ
ЧИҚИШ**

02.00.19 – Камёб, нодир ва радиоактив элементларни кимёвий технологияси

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент - 2022

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2022.1.PhD/T2379 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Ислоҳ Каримов номидаги Тошкент давлат техника университети «Фан ва тараққиёт» ДУК ва «Олмалиқ КМК» АЖда бажарилган.

Диссертация автореферати 3 тилда (Ўзбек, рус, инглиз (резюме) Илмий кенгаш веб sahifасида www.gupft.uz ва «ZiyoNet» Ахборот таълим портали www.ziyounet.uz да жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Шарипов Хасан Турабович
кимё факультети доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Шарафутдинов Улугбек Зиётович
техника факультети доктори, доцент

Толибов Бехзод Иброҳим ўғли
техника факультети доктори, доцент

Етакчи ташкилот:

**Миллий технологик тадқиқотлар университети
«МНСиС»нинг Олмалиқ шаҳридаги филиали**

Диссертация ҳимояси Умумий ва ноорганик кимё институти ҳузуридаги илмий даражалар берувчи DSc.02/30.12.2019.КТ35.01 рақамли бир марталик Илмий кенгашнинг 2022 йил «16» май соат 15⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100170, Тошкент ш., М.Улугбек кўчаси 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60, факс: (99871) 262-79-90, e-mail: ionxanruz@mail.ru).

Диссертация билан Умумий ва ноорганик кимё институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (10-рақам билан рўйхатга олинган). Манзил: 100170, Тошкент ш., М.Улугбек кўчаси 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60, e-mail: ionxanruz@mail.ru.

Диссертация автореферати 2022 йил «30» апрель куни тарқатилади.
(2022 йил «30» апрель №10 рақамли реестр баённомаси).



Б.С. Закиров

Илмий даражалар берувчи бир марталик
олий кенгаш раиси к.ф.д., проф.

Д.С. Салиханова

Илмий даражалар берувчи бир марталик илмий
кенгаш котиби, т.ф.д., проф.

В.П. Гуро

Илмий даражалар берувчи бир марталик илмий кенгаш
ҳузуридаги илмий семинар раиси, к.ф.д., проф.

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти. Бугунги кунда жаҳонда илғор мамлакатлар иқтисодиётининг ривожланиши ноёб ва нодир-ер металлларини ишлаб чиқариш ҳажмларига боғлиқ бўлиб, бу саноатнинг электроника, электротехника, машинасозлик, қуёш энергетикаси учун асбобсозлик каби юқори технологияли тармоқларини ривожлантиришда талабгир ҳисобланади. Бу борада, тоғ-кон ва металлургия корхоналарида камёб металллар ишлаб чиқаришида ҳосил бўладиган техноген чиқиндилардан ноёб ва қимматбаҳо металлларни ажратиб олиш муҳим аҳамиятга эга.

Ҳозирги пайтда жаҳонда металлургия саноатини трансформациясига кўмаклашувчи, металлларни энергосамарали ишлаб чиқариш ва техноген чиқиндиларни қайта ишлаб ноёб ва нодир-ер металлларини ажратиб олиш технологиясини яратиш ва мавжуд технологияларни такомиллаштириш бўйича илмий изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада, техноген чиқиндилардаги рангли ва нодир металллар миқдори рудалардаги миқдоридан ортиқ бўлганлиги сабабли, уларни ажратиб олишнинг селектив усулларини яратиш, камёб ва қимматбаҳо металлларни олишни самарали янги технологияларини ишлаб чиқиш ва мавжуд технологияларни такомиллаштиришга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикамизда ноёб ва нодир металлларни ишлаб чиқишда бирламчи хом ашё билан биргаликда техноген чиқиндиларни қайта ишлаб, нодир, камёб ва рангли металлларни ажратиб олиш усулларини ишлаб чиқиш, чиқинди эритмалар таркибидаги фойдали компонентларни ажратиб олишнинг селектив технологиясини яратиш бўйича илмий тадқиқотлар олиб борилиб, муайян илмий ва амалий натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасида атроф-муҳитни муҳофаза қилиш бўйича «...ишлаб чиқаришда чиқитсиз ва кам чиқитли технологияларни, шунингдек, кончилик ва қайта ишлаш корхоналари чиқиндиларини қайта ишлаш технологияларини ишлаб чиқиш ва жорий этишни иқтисодий рағбатлантириш...»¹ бўйича муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, камёб металллар ишлаб чиқаришда ҳосил бўладиган чиқинди сульфат кислотали эритмаларидан молибденни ажратиб олишнинг самарали технологиясини ишлаб чиқиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60-сон «2022-2026-йилларда Янги Ўзбекистонни ривожлантириш стратегияси тўғрисида»ги, 2021 йил 24 июндаги ПФ-5159-сон «Кон-металлургия ва унга боғлиқ бошқа саноат соҳаларини ривожлантиришнинг кўшимча чора-тадбирлари тўғрисида»ги Фармонлари, 2020 йил 26 майдаги ПҚ-4731-сон «Олмалиқ КМК» АЖ конлари негизида рангли ва қимматбаҳо металллар ишлаб чиқаришни кенгайтириш доир кўшимча чора-тадбирлар тўғрисида» ги Қарори ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2019 йил 30 октябрдаги «Ўзбекистон Республикасининг 2030 йилгача бўлган даврда Ўзбекистон Республикасининг атроф-муҳитни муҳофаза қилиш концепциясини тасдиқлаш тўғрисида»ги ПФ-5863-сон Фармони

ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланиши устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот иши республикада фан ва техникани ривожлантиришнинг VII «Кимёвий технология ва нанотехнология» устувор йўналишига мувофиқ амалга оширилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунё миқёсида техноген чиқиндиларни утилизацияси ва қайта ишлаш технологияларини ишлаб чиқиш, хусусан куйдириш печларининг чанг-газ тозалаш тизимларини мукамаллаштириш соҳасидаги илмий тадқиқотлар, куйидаги олимлар томонидан амалга оширилган: Беляев С.В., Старк С.Е., Чекмарев А.М., Трошкина И.Д., Зеликман А.Н., Killeffer D.H., Linz A., Evans E., Norton F.J., Chellinger A.K., Арчер Р.С., Меерсон Г.А., Шапиро К.Я. ва бошқалар шуғулланганлар.

Юртимиз олимлари Санакулов К.С., Шарипов Х.Т., Хасанов А.С. ва бошқалар томонидан ҳам катта миқёсдаги илмий тадқиқотлар олиб борилган.

Тадқиқотлар натижасида молибден гидрометаллургиясида қўлланилувчи ион алмашувчи смолалар турлари кўпайган. Уларни нитратли, содали эритмаларда қўллаб, молибденни ажратиб олиш жараёнлари ўрганилган; сорбцияланиш жараёни механизмлари ва табиати тубдан тадқиқ қилинган. Бир қатор корхоналарда молибденни нитратли ёки содали эритмалардан ион алмашувчи сорбция йўли билан ажратиб олиш технологияси йўлга қўйилган.

Айни пайтда молибден концентратларини куйдириш печларининг ҳўллаб чанг-газ тозалаш тизимлари эритмаларида сульфат кислотасининг миқдори юқорилиги сабабли, бундай эритмалардан молибденни самарали сорбцияловчи ион алмашувчи смолалар сони чекланганлиги; смолаларнинг сорбция кўрсаткичлари ҳам етарли даражада самарали эмаслиги; сульфат кислотаси миқдори юқори бўлган эритмаларда молибден ион шаклларининг хилма-хиллиги сабабли самарали ион алмашувчи смолани танлаш, самарали сорбция жараёни кўрсаткичларига эришиш учун технологияни такомиллаштириш ўз ечимини кутаётган долзарб муаммолардандир.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ислом Каримов номидаги Тошкент давлат техника университети «Фан ва тараққиёт» Давлат унитар корхонаси илмий-тадқиқот ишлари режаларига мувофиқ №ИОТ 2016-7-16 «Молибден яриммахсулоти куйиндиларидан молибденни самарали ажратиб олиш билан қайта ишлаш технологиясини ишлаб чиқиш ва ўзлаштириш», №А-ОТ-2019-4 «Нодир металл таркибли мис концентрати, парамолибдат аммоний ва AP-0 навли товар перренат аммонийни олиш ҳамда «Олмалик КМК» АЖ ИИЧБ чиқинди ва яриммахсулотларидаги қиммат компонентларни (W, Mo, Fe, Re, Au, Ag, Cu) техник-минералогик баҳоси ва уларни ажратиб олиш технологиясини ишлаб чиқиш» мавзусидаги инновацион лойиҳалари доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади «Олмалиқ КМК» АЖнинг камёб металллар ишлаб чиқаришида ҳосил бўладиган сульфат кислотали чиқинди эритмалардан молибденни ажратиб олишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

юқори миқдорда сульфат кислотали эритмаларда молибденнинг мавжуд шакллари ва эритмани кислоталигини пасайтириш пайтида молибденил сульфатни MoO_2SO_4 ҳосил бўлиш шартларини ўрганиш;

молибденнинг аниқланган $[\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_n]^{-(2n-2)}$ ва MoO_2^{2+} шакллари билан таъсирлашувчи ион алмашувчи смолаларда молибден сорбциясининг кинетикасини ўрганиш;

турли омиллар (эритмаларнинг кислоталилиги, десорбцияловчи эритма концентрацияси) таъсирини ҳамда сорбция-десорбция жараёнларининг оптимал режимларини тадқиқ қилиш;

сульфат кислотали чиқинди эритмалардан молибденни сорбцион усул билан ажратиб олиш технологияси ишлаб чиқиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида сульфат кислотали чиқинди эритмалар, ион алмашувчи смолалар (анионитлар ва катионитлар), аммиакнинг 25%-ли сувли эритмаси ва нитрат кислотаси олинган.

Тадқиқотнинг предмети сульфат кислотали чиқинди эритмалар ва ион алмашувчи смолаларнинг физик-кимёвий ва технологик хусусиятлари, танланган смолалар учун ион алмашиниш жараёнининг кинетикаси, десорбция жараёни ва десорбцияловчи реагентлар тури ва концентрациялари ташкил этган.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация ишини бажаришда ИҚ-спектроскопия, элемент ва рентген-фазавий таҳлил (РФА), индуктив-боғланган плазмали масс-спектроскопия (ICP-MS), атом-абсорбцион спектроскопия (ААС) ҳамда энерго-дисперсион анализаторли электрон микроскопиядан (SEM-EDX) фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги куйидагилардан иборат:

юқори концентрациядаги сульфат кислотали чиқинди эритмалар таркибида молибденнинг мавжуд бўлиш шакллари ва мазкур эритмаларда молибден асосан комплекс молибденил сульфат анионлар $[\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_n]^{-(2n-2)}$ ва MoO_2SO_4 таркибидаги молибденил-ион MoO_2^{2+} шаклида эканлиги аниқланган;

турли смолалар билан сорбциялаш жараёни натижасида кислотали эритмалардан хелат катионит S-957, рН-2 гача кислоталиги камайтирилган эритмалардан эса молибден А-100 Мо смоласи ёрдамида ажратиб олиниши аниқланган;

S-957 ва А-100 Мо смолаларидан молибденни десорбциялаш жараёни натижасида молибденил-ионни молибдат ионига рекомбинацияси ҳисобига S-957 смоласида десорбция секин ва кўп босқичли кечиши аниқланган;

чиқинди эритмалардан молибденнинг S-957 катионитида ва А-100 Мо анионитида сорбцияланиш жараёни смолаларнинг функционал гуруҳлари билан $[\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_n]^{-(2n-2)}$ комплекс анионлар ва MoO_2^{2+} молибденил-ионларнинг ўзаро таъсири механизми аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

«Олмалиқ КМК» АЖ Мис эритиш заводининг камёб металллар ишлаб чиқариш цехида ҳосил бўлган чиқинди эритмаларидан S-957 ва А-100 Мо смолаларида молибденни сорбция билан ажратиб олиш имконияти яратилган;

сульфат кислотали чиқинди эритмалардан молибденни ажратиб олиш технологик схемаси ишлаб чиқилган ва бунда техник-иқтисодий ҳисобларга кўра А-100 Мо смоласида молибденни 72% ни ажратиб олиш имконияти аниқланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги молибденни сульфат кислотали эритмаларда мавжуд шакллари, олинган моддаларни таркибини ва тузилмасини аниқлашда фойдаланилган замонавий физик-кимёвий (ИҚ-спектроскопия, рентгеноструктур, кимёвий, дифференциал-термик, электрон микроскопия) таҳлил қилиш усуллари билан асосланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти молибденни юқори концентрацияли сульфат кислота шароитида молибденил сульфат ионлар $[\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_n]^{-(2n-2)}$ ва MoO_2SO_4 таркибида молибденил-ион MoO_2^{2+} шаклида эритмаларда комплекс ҳосил қилиш қонуниятларини тадқиқ қилишда, кислотали эритмалардан (100-300 г/л H_2SO_4) хелат катионит S-957 ва кислоталиги рН – 2 гача камайтирилган эритмалардан қуйи асосли А-100 Мо анионитида сорбциялашнинг аниқланган оптимал шароитлари асосланганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти сульфат кислотали чиқинди эритмалардан А-100 Мо смоласида молибденни сорбцион усулда ажратиб олиш технологиясини жорий қилиниши натижасида молибденни самарали равишда ажратиб олишга, шу соҳадаги олий таълим муассасаларида бакалавр ва магистрларни тайёрлашга хизмат килади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. «Олмалиқ КМК» АЖнинг камёб металллар ишлаб чиқаришида ҳосил бўладиган сульфат кислотали чиқинди эритмалардан молибденни ажратиб олиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

молибденни сульфат кислотали чиқинди эритмалардан сорбция усули билан ажратиб олиш технологик схемаси «Олмалиқ КМК» АЖнинг Мис эритиш заводи камёб металллар ишлаб чиқариш цехида амалиётга жорий қилинган («Олмалиқ КМК» АЖнинг 2022 йил 6 апрелдаги АА-002628 – сон маълумотномаси). Натижада, молибденни чиқинди эритмалардаги миқдоридан 72% ни ажратиб олиш имконини берган;

тўйинган А-100 смоласидан 12%-ли аммиакнинг эритмаси ёрдамида Мо десорбция қилиш технологияси «Олмалиқ КМК» АЖнинг Мис эритиш заводи камёб металллар ишлаб чиқариш цехида амалиётга жорий қилинган («Олмалиқ КМК» АЖнинг 2022 йил 6 апрелдаги АА-002628 – сон маълумотномаси). Натижада 76,9% MoO_3 таркибли техник тетрамолибдат аммонийни олиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 6 та республика илмий-техник ва 2 та халқаро конференцияларида муҳокама қилинган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 15 та иш эълон қилинган. Шулардан 4 таси илмий мақола бўлиб, улар Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссияси томонидан тавсия қилинган илмий нашрларда 2 таси республика ва 2 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, олтита боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан ташкил топган. Диссертация ҳажми 116 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари тавсифланган, объекти ва предмети белгиланган, тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикасида фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, олинган натижаларнинг илмий янгилиги ва амалий аҳамияти баён қилинган, тадқиқот натижаларининг амалиётга жорий қилиш келтирилган, натижаларнинг апробацияси, чоп этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Молибден металлургиясидаги замонавий усуллар ва ривожланиш йўналишлари ҳозирги ҳолати бўйича илмий-техник ахборот таҳлили**» деб номланган биринчи бобида охириги йилларда молибден металлургиясининг умумий ҳолати, ривожланиш тенденциялари, самарали бўлган янги технологияларнинг ҳолати ва қўлланилиши бўйича замонавий адабиёт манбалари натижаларининг таҳлили келтирилган.

Диссертациянинг «**Тадқиқотнинг объекти ва усуллари**» деб номланган иккинчи бобида тадқиқот ўтказиш учун объектлар танлаш баён қилинган ва асосланган, тадқиқот учун танланган молибден таркибли сульфат кислотали чиқинди эритмалар, ион алмашувчи смолаларнинг турлари, уларнинг физик-кимёвий хоссалари, кимёвий таҳлил усуллари ва тажриба ўтказиш асбоблари баён қилинган. Сульфат кислотали эритмаларда молибденни мавжуд ион шакллари аниқланган. Эритма муҳитининг рН га кўра ион алмашувчи смолаларининг самарадорлиги аниқланган.

Диссертациянинг «**Молибденни сульфат кислотали эритмалардан ион алмашувчи смолаларда сорбция билан ажратиб олиш**» деб номланган учинчи бобида молибденни сульфат кислотали эритмалардан турли ион алмашувчи смолалар билан сорбциялаш жараёнидаги олиб борилган тажрибалар натижалари келтирилган. Турли хил смолалар (анионитлар ва катионитлар) хоссалари ўрганилди. Сульфат кислотаси микдори юқори бўлган эритмаларда молибденни смолалар орқали ажратиб олиш кинетикаси, сорбция кўрсаткичлари (статик ион алмашув сифими, динамик ион алмашув сифими) аниқланди. Ион алмашув сорбциясини қўллаш пайтида эритма муҳитининг рН кўрсаткичи ион алмашув жараёнига таъсир кўрсатувчи асосий омиллардан бири ҳисобланади. Тадқиқот учун олинган «Олмалиқ КМК» АЖ даги камёб металллар ишлаб

чиқариш цехида рений сорбциясидан кейинги чиқинди эритманинг кимёвий таркиби 1-жадвалда келтирилган.

1-жадвал

Сульфат кислотали чиқинди эритма таркиби

| pH | H ₂ SO ₄ , г/л | Re, г/л | Mo, г/л | Cu, г/л | Zn, г/л | Fe, г/л | As, г/л |
|----|--------------------------------------|---------|---------|----------|------------|---------|------------|
| 1 | 300-400 | <0,010 | 3-8 | 0,55-0,8 | 0,035-0,04 | 1-2,5 | 0,015-0,02 |

Бу эритмалар куйдириш печларининг хўллаб чанг-газ тозалаш тизимида ҳосил бўлиб, таркибида сульфат кислотаси миқдори юқорилиги билан характерланади. Молибден яриммахсулотини оксидловчи куйдириш пайтида ҳосил бўлган молибден яриммахсулоти куйиндиси (огарок) дисперс чанглари ҳисобига молибден 3-8 г/л миқдорида мавжуд бўлади. Сульфат кислотали чиқинди эритмани калий перманганатнинг 0,1 н эритмаси билан титрлаганда, мазкур эритмада молибденнинг 4 ва 5-валентли тикланган шакллари мавжуд эмаслиги аниқланди. Сульфат кислотали чиқинди эритмани электрохроматографик (2-жадвал) тадқиқ этиш натижасида сульфат кислотасининг ва сульфат-ионнинг миқдорида боғлиқ равишда молибденнинг анион ва катион шакллари, уларнинг миқдорий нисбатлари аниқланди.

Олинган натижалардан кўриниб турибдики, бошланғич сульфат кислотали чиқинди эритма сув билан H₂SO₄ бўйича 200 г/л ва 100 г/л гача суюлтирилганда, молибденнинг катион шаклидаги улуши ортган. Бошланғич сульфат кислотали чиқинди эритмани аммиак билан кислоталиги пасайтирилганда эса сульфат-ионнинг юқори миқдори эритмада сақланиб турмоқда. Бунинг натижасида, сув билан суюлтиришдагига нисбатан, молибденнинг катион шакли камроқ. Мавжуд назариялар асосида айтиш мумкинки, сульфат кислотали эритмаларда [MoO₂(SO₄)_n]⁻⁽²ⁿ⁻²⁾ туридаги анион комплекслар (молибденилсульфат комплекслар), ҳамда MoO₂SO₄ молибденилсульфатнинг нейтрал молекулалари таркибидаги катионлар MoO₂²⁺ мавжуд.

2-жадвал

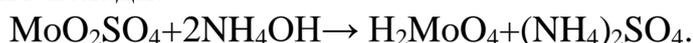
Электрохроматография натижаларига кўра чиқинди эритманинг кислоталилигига боғлиқ равишда молибденнинг анион ва катион шакллари нисбати

| Эритма номи | H ₂ SO ₄ миқдори, г/л | SO ₄ ²⁻ г/л (ҳисобланган) | Молибден улуши, % | |
|---|---|--|-------------------|------------------|
| | | | Катион шаклида | Анион шаклида |
| Сульфат кислотали чиқинди эритма | 410 | 402 | ~20 | ~80 |
| Сув билан 2 қарра аралаштирилган сульфат кислотали чиқинди эритма | 205 | 201 | ~40 | ~60 |
| Сув билан 4 қарра аралаштирилган сульфат кислотали чиқинди эритма | 102,5 | 100,5 | ~70 | ~30 |
| 220 мл/л миқдорда аммиак билан кислоталиги пасайтирилган сульфат кислотали чиқинди эритма | 200 | 328 | ~30 | ~70 |
| 380 мл/л миқдорда аммиак билан кислоталиги пасайтирилган сульфат кислотали чиқинди эритма | 100 | 291 | ~50 | ~50 |

Молибденнинг эритмадаги ҳолати куйидаги тенглама билан изоҳланади:



Сульфат кислотасининг концентрацияси камайганда, мазкур тенглама мувозанати чапга сурилиб, нейтрал молибденил-сульфат MoO_2SO_4 шаклидаги катион шакл улуши ортади. Сульфат кислотасини янада тўлароқ нейтраллаш натижасида аввал молибден кислотаси, сўнгра полимолибдатлар ҳосил бўлишига олиб келади:



Демак, молибденни юқори миқдордаги сульфат кислотали эритмалардан сорбция йўли билан ажратиб олиш учун молибденилсульфатлар $[\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_n]^{-(2n-2)}$ анионларига нисбатан селектив (танловчан) бўлган анионитларни танлаш мақсадга мувофиқдир. Молибденни катионитларда MoO_2^{2+} шаклида сорбциялаш пайтида эса водород ионларининг рақобат таъсирини, ҳамда мувозанатни чапга силтижитиш заруриятини инобатга олиш керак.

Сульфат кислотали чиқинди эритмалардан молибденни ажратиб олиш учун смолани танлаш мақсадида бир қатор смолалар синовдан ўтказилди. Статик шароитда ўтказилган тажриба натижалари 3-жадвалда келтирилган. Жадвалда келтирилган натижаларга кўра, молибденни дастлабки сульфат кислотали чиқинди эритмадан сорбция қилишда энг яхши натижага юқори асосли смола PFA-460 ҳамда хелат катионит S-957 да эришилган. Бунда хелат катионит учун сорбцияланаётган молибден шакли молибденил-ион шаклидан фарқли деб тахмин қилиш мумкин.

3-жадвал

$\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}$ шаклига ўтказилган смолаларда молибденни статик шароитда сорбцияси натижалари

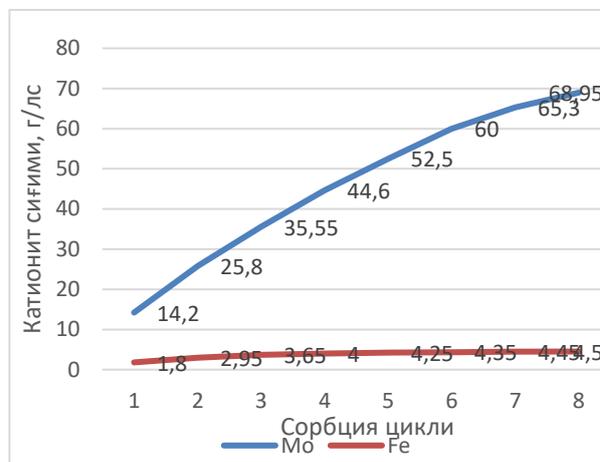
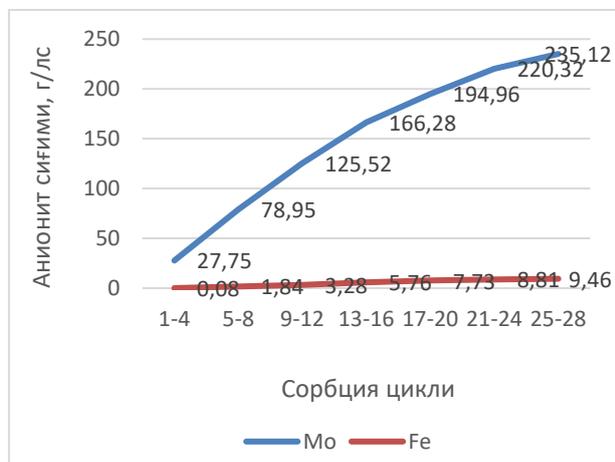
(тажриба шароитлари: сульфат кислотали чиқинди эритма таркибида $\text{Mo} - 6,3$ г/л; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 400$ г/л; вақт – 24 соат)

| $\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}$ шаклидаги смола маркаси | V_3/V_K нисбати | Mo нинг қолдиқ миқдори, г/л | Смола ион алмашинув сифими, г/л_c | Mo ни ажратиб олиш самарадорлиги, % |
|---|-------------------------------------|------------------------------------|--|--|
| A-170 | 10 | 3,2 | 31,0 | 49,2 |
| S-957 | 10 | 1,6 | 47,0 | 74,6 |
| PFA-460 | 10 | 1,6 | 47,0 | 74,6 |
| A-100(Mo) | 20, pH – 2 | 0,0137 | 62,73 | 99,57 |
| A-100(Mo) | 40, pH – 2 | 0,7 | 112,1 | 78,4 |
| A-100(Mo) | 80, pH – 2 | 1,22 | 162,4 | 62,46 |

*) pH – 2 да молибденнинг эритмадаги дастлабки миқдори 3,25 г/л.

Смолаларда молибден сорбцияси кўрсаткичларини аниқлаш. Молибден сорбцияси кўрсаткичларини аниқлаш учун эритма ва смола ҳажмлари $V_3:V_K = 10:1$ нисбатда, статик шароитда тажриба ишлари амалга оширилди. Суюлтирилган ва керакли pH кўрсаткичига келтирилган эритмалардан сорбция қилишда молибден миқдори бошланғич 10:1 нисбатни таъминловчи ҳажмдаги эритмалари ишлатилди. Катионитлардан эса хелат катионит S-957

Purolite синовлардан ўтказилди. Молибденни дастлабки сульфат кислотали чиқинди эритмалардан сорбциялаш билан бир қаторда, аммиак қўшиш билан муҳити рН – 2 га келтирилган эритмалардан молибден А-100 Мо да сорбцияси ҳам ўрганилди. Шароитлар А-100 Мо смоласи учун самарали бўлган полимолибдатлар ҳосил бўлиши оптимал рН диапазонида мувофиқ.



1-Расм. Кислоталиги рН – 2 гача аммиак билан келтирилган эритмадан А-100 Мо да ва дастлабки сульфат кислотали чиқинди эритмадан S-957 да молибденни сорбциялаш эгри чизиқлари.

Навбатдаги тадқиқот ишлари ва молибденни сульфат кислотали эритмадан сорбциялаш ва десорбциялаш режимларини ишлаб чиқиш борасида Purolitening S-957 ва А-100 Мо смолалари танланди.

1-расмда муҳити рН – 2 гача аммиак билан кислоталиги пасайтирилган сульфат кислотали эритмадан А-100 Мо да ва дастлабки сульфат кислотали чиқинди эритмадан молибденни S-957 да сорбциялаш эгри чизиқлари келтирилган. 1-расмдан кўриш мумкин-ки, ҳар иккала сорбентда молибденни темирдан ажратилишига эришилган.

3-жадвалдан кўриниб турибдики, полимолибдатлар ҳосил бўлиши учун қулай рН кўрсаткичда (рН – 2) А-100 Мо сорбентини қўлланилиши натижасида 162 гМо/лс га тенг ва ундан ортиқ сорбция ҳажмига эришилди. рН – 2 гача аммиак билан ишлов берилган эритмадан А-100 Мо смоласида молибденни сорбциялаш бўйича йириклаштирилган тадқиқот ишлари ва десорбция режимларини ишлаб чиққандан сўнг ярим-саноат миқёсида жорий этишга тавсия этилди. Техник ҳисоблар натижасига кўра, 1 м³ сульфат кислотали чиқинди эритмани кислоталигини пасайтириш учун 25%-ли аммиак сувли эритмаси 0,5-0,6 м³ ҳажмда зарур.

Сульфат кислотали чиқинди эритмани сув билан суюлтиришдаги молибден-ион МоО₂²⁺ улушини ҳисобга олган ҳолда, статик шароитда S-957 катионитида ҳам сорбция тажрибалари ўтказилди. 4- жадвалда келтирилган натижаларга кўра, сульфат кислотали чиқинди эритма 2 ва 4 карра сув билан суюлтирилганда S-957 катионитининг сорбция ҳажми ҳамда молибденни ажратиш олиш самарадорлиги юқори бўлган. Олинган натижалар кўра, сув билан суюлтириш ҳисобига сульфат кислотаси миқдори

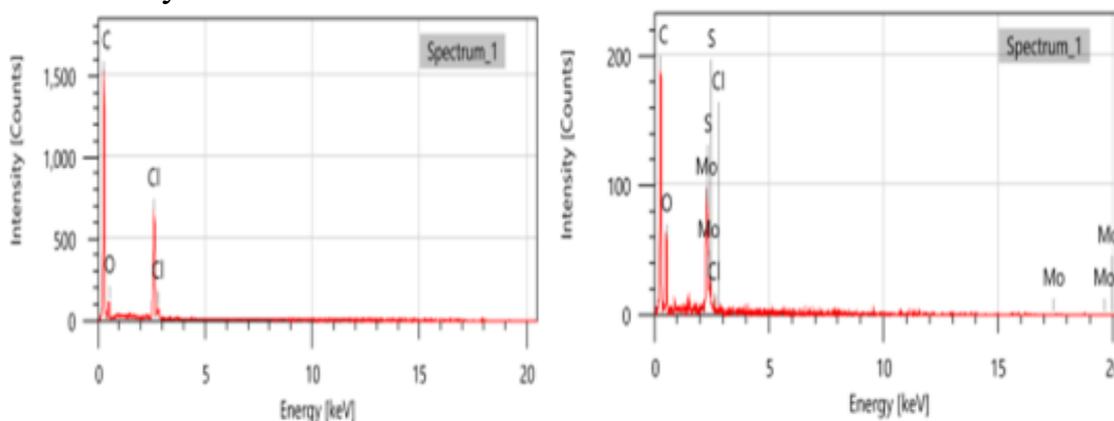
пасайтирилганда, молибденнинг S-957 га сорбцияланиш учун қулай шаклда бўлишини исботланди. Шундай қилиб, сульфат кислота концентрацияси 100 г/л гача сув билан суюлтириш ҳисобига келтирилганда, сульфат кислотали чиқинди эритмалардан молибденни S-957 катионитида сорбциялашнинг самарадорлигини ошириш имкониятлари аниқланди.

4-жадвал

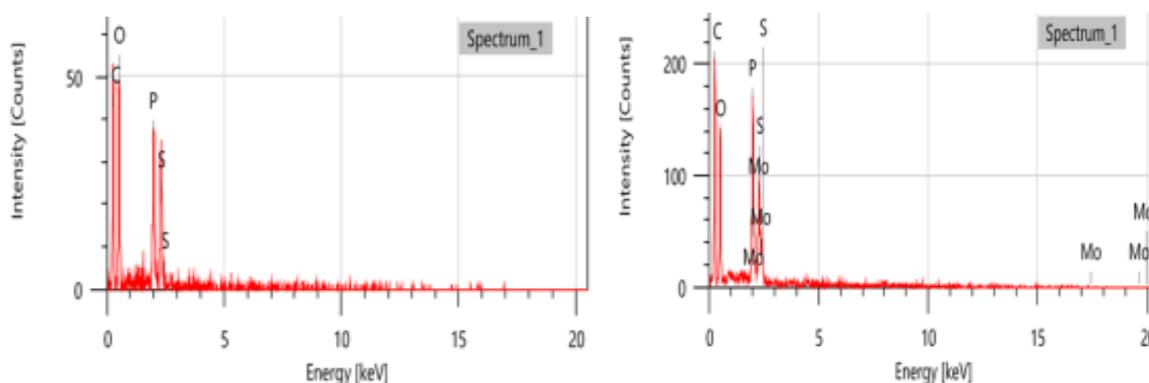
Молибденни статика шароитида суюлтирилган сульфат кислотали чиқинди эритма таркибидан S-957 смоласида сорбциялаш натижалари

| № п/п | Бошланғич эритмани суюлтириш нисбати (H ₂ O: эритма) | H ₂ SO ₄ концен трация си г/л | Vэ/Vс | Молибден миқдори, г/л | | S-957 смоласи нинг ҳажми, гМо/лс | Мо ажратиб олиш самарадорли ги, % |
|-------|---|---|-------|-----------------------|------|----------------------------------|-----------------------------------|
| | | | | Бош. | Қол. | | |
| 1 | - | 400 | 10 | 7,2 | 2,33 | 48,7 | 67,6 |
| 2 | 1:1 | 200 | 20 | 3,6 | 0,87 | 54,6 | 75,8 |
| 3 | 3:1 | 100 | 40 | 1,8 | 0,29 | 60,4 | 83,9 |
| 4 | 7:1 | 50 | 80 | 0,9 | 0,17 | 58,4 | 81,1 |

2 ва 3-расмларда А-100 Мо ва S-957 смолаларининг JEOL JSM-IT200 энергодисперсион бириктирмали сканловчи электрон микроскопда олинган сорбциягача ва сорбциядан сўнг бўлган спектрлари келтирилган бўлиб, бу спектрлардан иккала сорбент молибденни самарали сорбциялашини кўришимиз мумкин.



2-Расм. А-100 Мо нинг сорбциягача ва сорбциядан сўнгги SEM-EDX.



3-Расм. S-957 Purolite нинг сорбциягача ва сорбциядан сўнгги SEM-EDX.

5-жадвал

Аммиак билан мухити рН – 2 гача келтирилган сульфат кислотали чиқинди эритмадан молибденни А-100 Мо смоласида сорбциялашнинг эгри чизиғи

(V_c=25 мл, бошланғич эритма: рН – 2; Мо–1,88 г/л; Fe – 0,355 г/л)

| Цикл № | Солиш тир.юк. 1/соат | V _p /V _c | Молибден | | | | Темир | | |
|--------|----------------------|--------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------|---------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | | | Эритмадаги ўртача қолдиқ микдори, г/л | ΔE _{Mo} , г/л _c | ΣE _{Mo} , г/л _c | Самарадорлик, % | Эритмадаги ўртача қолдиқ микдори, г/л | ΔE _{Fe} , г/л _c | ΣE _{Fe} , г/л _c |
| 1-4 | 1.4 | 16 | 0,14 | 27,75 | 27,75 | 92,5 | 0,35 | 0,08 | 0,08 |
| 5-8 | 4 | 32 | 0,28 | 51,20 | 78,95 | 85,1 | 0,30 | 1,76 | 1,84 |
| 9-12 | 4 | 32 | 0,42 | 46,57 | 125,52 | 77,7 | 0,31 | 1,44 | 3,28 |
| 13-16 | 4 | 32 | 0,606 | 40,76 | 166,28 | 67,75 | 0,28 | 2,4 | 5,76 |
| 17-20 | 4 | 32 | 0,984 | 28,68 | 194,96 | 47,67 | 0,29 | 2,05 | 7,73 |
| 21-24 | 4 | 32 | 1,09 | 25,36 | 220,32 | 42,15 | 0,32 | 1,07 | 8,81 |
| 25-28 | 4 | 32 | 1,418 | 14,8 | 235,12 | 24,16 | 0,334 | 0,66 | 9,46 |
| Жами | | 208 | | | 235,12 | | | | 9,46 |

Натижалар таҳлилига (5, 6-жадваллар) кўра, тўйинган смолаларнинг ион алмашинув сиғимлари куйидагича: S-957 учун 68,95 гМо/л_c, А-100 Мо учун 235 гМо/л_c; шу билан бирга А-100 Мо нинг молибденни 0,4 г/л микдоридagi «сакраш» гача алмашинув сиғими 125 гМо/л_c ни ташкил этди.

6-жадвал

Сульфат кислотали чиқинди эритмадан молибденни S-957 смоласида сорбциялашнинг натижаси

(V_c=25 мл, бошланғич эритма: H₂SO₄ – 310 г/л; Мо – 1,88 г/л; Fe – 0,355 г/л)

| Цикл № | Сол.юк. 1/соат | V _p /V _c | Молибден | | | | Темир | | |
|--------|----------------|--------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | | | Эритм. ўртача қолдиқ микдори, г/л | ΔE _{Mo} , г/л _c | ΣE _{Mo} , г/л _c | Самарадорлик, % | Эритм. ўртача қолдиқ микдори, г/л | ΔE _{Fe} , г/л _c | ΣE _{Fe} , г/л _c |
| 1 | 2 | 5 | 1,03 | 14,2 | 14,2 | 73,38 | 0,82 | 1,8 | 1,8 |
| 2 | 2 | 5 | 1,53 | 11,7 | 25,8 | 60,46 | 0,95 | 1,15 | 2,95 |
| 3 | 2 | 5 | 1,92 | 9,75 | 35,55 | 50,39 | 1,04 | 0,7 | 3,65 |
| 4 | 2 | 5 | 2,06 | 9,05 | 44,6 | 46,77 | 1,11 | 0,35 | 4,0 |
| 5 | 2 | 5 | 2,29 | 7,9 | 52,5 | 40,83 | 1,13 | 0,25 | 4,25 |
| 6 | 2 | 5 | 2,37 | 7,5 | 60,0 | 38,76 | 1,16 | 0,10 | 4,35 |
| 7 | 2 | 5 | 2,81 | 5,3 | 35,3 | 27,39 | 1,16 | 0,10 | 4,45 |
| 8 | 2 | 5 | 3,14 | 3,65 | 68,95 | 18,86 | 1,17 | 0,05 | 4,5 |
| Жами | | 40 | | | 68,95 | | | | 4,5 |

Смолалардан молибденни десорбциялаш жараёнларини ишлаб чиқиш. Танланган А-100 Мо ҳамда S-957 сорбентлари (ҳажмлар 50 мл дан) десорбция жараёнини ишлаб чиқиш учун динамик шароитда молибден билан тўйинтирилди. Молибденни А-100 Мо смоласида сорбциялаш учун бошланғич сульфат кислотали чиқинди эритма рН – 2 гача 25%-ли аммиакнинг сувли эритмаси билан кислоталиги пасайтирилди. S-957 да сорбция учун бошланғич сульфат кислотали эритма сульфат кислота микдори 150 г/л гача сув билан суюлтирилди. Сорбентларни динамик режимда тўйинтириш Δ=(2÷4)1/соат солиштирма юкланиш билан амалга оширилди.

А-100 Мо дан молибденни десорбциялаш аммиакнинг 100-120 г/л (1:1) концентрацияли эритмаси билан ўтказилди. Десорбция жараёни

кўрсаткичларини аниқлаш учун $V_d/V_c = 2:1$ нисбатда ва 2 соат давомийлик билан (солиштирма юклама $\Delta = 0,25$ 1/соат) тажрибалар ўтказилди. Десорбция натижалари 7 жадвалда келтирилган.

7-жадвал

А-100 Мо смоласидан молибденни десорбциялаш натижалари

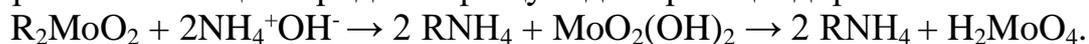
| Десорбат № | V_d/V_c | Десорбатда молибденнинг микдори, г/лс | ΔE_c , гМо/лс | Десорбция даражаси, % |
|------------|-----------|---------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1 | 2:1 | 63,2 | 126,4 | 53,11 |
| 2 | 2:1 | 32,5 | 65,0 | 27,31 |
| 3 | 2:1 | 10,2 | 20,4 | 8,57 |
| 4 | 2:1 | 3,2 | 6,4 | 2,69 |
| | | Жами: | 218,2 | 91,68 |

Олинган натижалардан кўра, жараён қониқарли даражада кечиб, бунда Мо нинг умумий десорбция даражаси – 91,7% ташкил этган ва 1-2 десорбатларга молибденнинг 80,4% ажралиб чиққан. Молибден микдорига кўра, 1-2 десорбатлар анъанавий усуллар билан улардан полимолибдатларни чўктириш учун яроқли эканлиги аниқланди. S-957 дан молибденни десорбция қилиш шароитлари ҳозирги пайтга келиб, ишлаб чиқилмаган. Десорбент танлаш пайтида, молибден смола фазасида молибденил-ион шаклида MoO_2^{2+} деб тахмин қилинган.

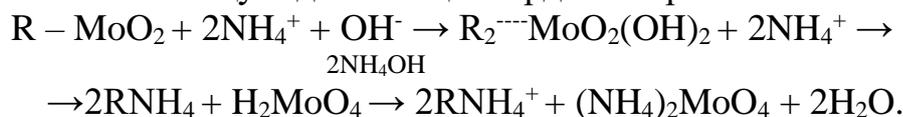
Десорбентлар сифатида аммиакнинг 120 г/л ли эритмаси, 100 г/л аммоний сульфат эритмаси қўшилган 120 г/л ли аммиак эритмаси, 30 г/л водород пероксид эритмаси, трилон Б эритмаси турли нисбатларда олиниб, тадқиқ қилинди. Дастлабки синовлар натижасида энг самарали десорбент сифатида аммиак эритмаси танланди.

Десорбциянинг ҳар бир циклини 2 соатдан 24 соатгача ошириш натижасида қуйидаги натижалар олинган: 1 десорбатга – 22,5% Мо, 2 десорбатга – 28% Мо, 3 десорбатга – 12,2% Мо ажралиб чиққан. Десорбциянинг умумий даражаси – 62,7% ни ташкил этган. S-957 дан молибден десорбцияси қуйидаги кимёвий реакциялар билан кечиши мумкин: $R_2 - MoO_2^{2+} + 4NH_4^+ \rightarrow (NH_4)_2MoO_4 + 2R - NH_4$.

Жараённинг босқичларидан бири қуйидаги реакциядир:



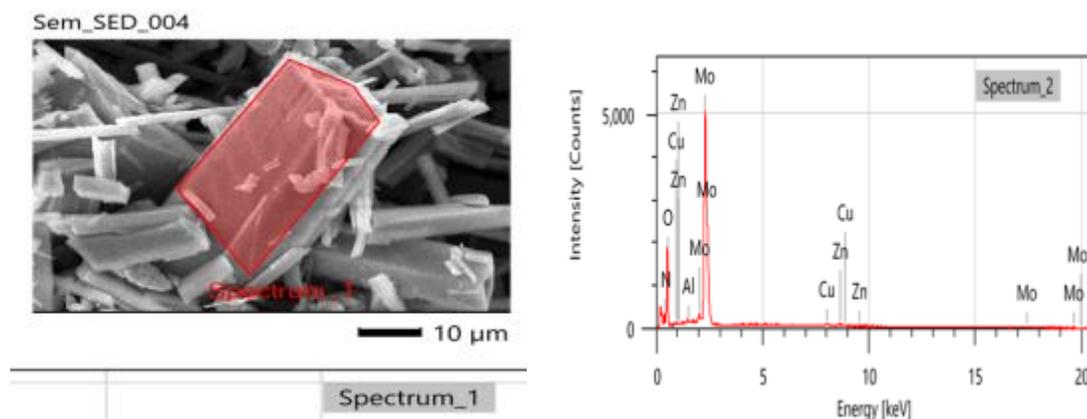
Десорбциянинг паст тезлиги бу жараённинг бир неча босқичда кечиши билан тушунтирилиб, энг секин кечувчи босқичлардан бири бу смола фазасида молибденил-ионнинг молибден кислотасига рекомбинацияси ва молибден кислотасининг смола фазасидан аммиак билан ювилишидир. Жараён схемаси тахминан қуйидаги босқичлардан иборат:



Бу схема билан шунингдек эритмадан смола билан сорбцияланаётган темир ионларининг зарарли таъсири ҳам тушунтирилиши мумкин. Молибден ишқорий реагент билан десорбцияланганда, темир смола фазасида молибден

билан қийин эрувчан чўкмалар ҳосил қилиб, молибденни десорбатга (элюат) ўтишига тўсқинлик қилади. Бу жараён тўлиқсиз десорбция каби намоён бўлади. Сульфат кислотали чиқинди эритмадан молибденни сорбциясининг кейинги цикларида темир молибдати чўкмаси эриб кетади, темир ионлари смоланинг фаол группалари билан сорбцияланади ва смолани молибден бўйича сиғимини камайиши маълум бўлди.

4-расмда А-100 Мо дан десорбциялаш натижасида олинган хомаки ТМА нинг микрофотограммаси ва ЭД-спектри келтирилган.



4-Расм. А-100 Мо дан десорбциялаш натижасида олинган хомаки ТМА нинг микрофотограммаси ва ЭД-спектри.

Қўшимча элементлардан тозалаш анъанавий усуллар билан амалга оширилган бўлиб, бунда а) хомаки ТМА ни чўктириш ва уни қайта эритиш билан қўшимчалардан тозалаш; б) эритмани қўшимчалардан дастлаб тозалашдан сўнг қайта кристаллизациялашдан фойдаланилди.

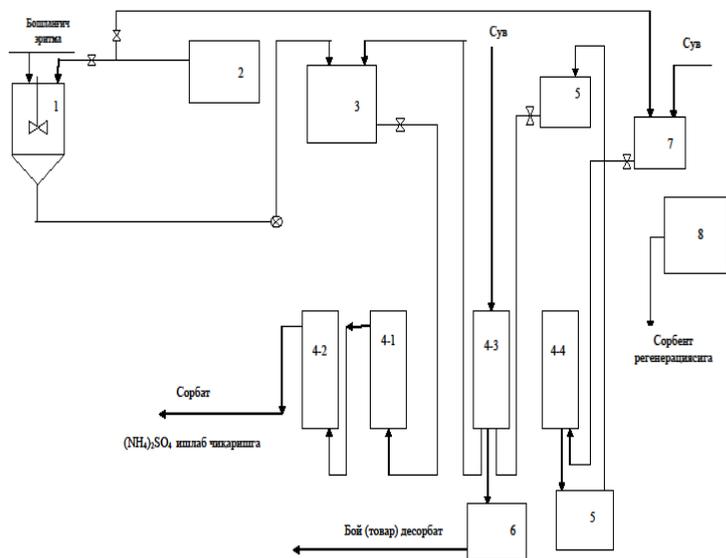
«Сульфат кислотали чиқинди эритмалардан молибденни сорбциялашни ишлаб чиқаришга қўллаш» деб номланган тўртинчи бобида сульфат кислотали чиқинди эритмадан молибденни сорбциялаш лаборатория шароитида синаб кўрилиб, десорбция шартлари ва эффективлиги кўриб чиқилган.

Молибденни ярим-саноат шароитида сорбциялаш учун технологик схема ишлаб чиқилди ва камёб металллар ишлаб чиқариш цехида жорий қилинди.

Ярим-саноат шароитида молибденнинг сорбциясини амалга ошириш учун мўлжалланган қурилмалар занжири схемаси 5-расмда келтирилган. Жараён динамик режимда 4 л/соат солиштирма юклама билан ўтказилди. Тўйинган анионитнинг сиғими 1 л смолага 220-220 гр молибденни, дастлабки 0,4 г/л миқдорида Мо «сақраши» гача смола сиғими 120 г/л ни ташкил этди. Бошланғич эритмада молибден миқдори 3 г/л ни ташкил этганда Мо «сақраши» қайд этилгунча 40 ҳажм эритма ўтди.

Синовлар ҳажми 200 л бўлган 4 та колонкада амалга оширилди. Бунда 2 та колонка сорбцияга (1-чи колонка – тўйиниш, 2-чи колонка – Мо «сақраши» ни олдини олиш учун) ишлади, қолган иккита колонка эса анионитни ювилиши, десорбцияси ва регенерациясида ишлади. Молибденни

десорбцияси 100÷120 г/л концентрацияли аммиак (1:1) эритмаси билан 0,5 л/л солиштирма юкламада ўтказилди. Бунда десорбция аммиак эритмасининг 8 ҳажми билан ўтказилиб, биринчи 4 ҳажм бой десорбат ҳисобланади. Ундаги молибден миқдори 40-45 г/л дам бўлмайди ва ундан молибден маълум технологиялар асосида тетрамолибдат (полимолибдат) шаклида ажратиб олиниши мумкин.



Қурилмалар рўйхати:

1. Аралаштиргичли реактор;
2. Чиқинди эритма учун бак;
3. Молибден сорбциясига тайёр эритма баки;
4. 1, 2, 3, 4 сорбцион колонкалар;
5. Десорбцияловчи эритма баки;
6. Бой элюат тўплаш баки;
7. Сорбциядан сўнг колонка ювиш учун бак.
8. Колонкадаги сорбент регенерациялаш учун эритма баки.

5-Расм. Молибден сорбцияси бўйича йириклаштирилган синовлар ўтказиш учун қурилмалар занжири схемаси.

Колонналарга 170 л дан смола юкланган қурилманинг ишлаб чиқариш қуввати 40 л/соатни ташкил этади. Бошланғич сульфат кислотали чиқинди эритма аралаштиргичли реакторга (1) қуйилади. Реакторга бак (2) дан техник аммиакнинг 25%-ли эритмаси қўшилади. Технологик жараён рН кўрсаткичига кўра бошқарилади. рН – 1÷2 га тенглашганда эритма насос билан тўпловчи бак (3) га берилади. Тўпловчи бак (3) дан эритма 40 л/соат тезлик билан кетма-кет уланган 2 та колонкага (4-1, 4-2) берилади.

4-1 колонка тўйингач (рН~2 бўлган 1,5÷2 м³ ҳажмдаги эритма миқдори), у десорбцияга чиқарилди. Сорбцияда 2-чи ва 3-чи колонка ишлаб, шу маромда барча 4 та колонка сорбция ва десорбция циклида ишлайди.

4-3 колонкадаги тўйинган анионит сув билан ювилади ва десорбцияга уланади. Дастлаб десорбцияга 50 л дан бўлган 4 ҳажм айланма (оборот) десорбат 5 бакдан берилади. Колонкадан чиққан бой (товар) десорбат 6 бакка тўпланади. Сўнгра колонкага 50 л дан 4 ҳажм янги аммиакдан тайёрланган десорбент берилади. Колонкадан чиққан десорбат 5 бакка тўпланади ва кейинги десорбция жараёнлари учун сарфланади. Десорбция якунлагач, 4-1 колонка сув билан ювилиб, бунда ювиш сувларининг 1-чи ва 2-чи қисмлари алоҳида тўпланиб (7), аммиакнинг 100-120 г/л ли эритмасини тайёрлаш учун ишлатилади. Регенерация 100 г/л концентрацияли сульфат кислота ёки сульфат кислотали чиқинди эритма (8 бак) билан амалга оширилади. Сульфат кислотали чиқинди эритмалардан А-100 Мо анионитида молибденни сорбциялаш баланси 8- жадвалда келтирилган.

8-жадвал

Сульфат кислотали чиқинди эритмалардан А-100 Мо анионитида молибденни сорбциялаш баланси (V-1м³)

| № | Жараёнлар | Ҳажм, м ³ | Хом ашё ва материаллар ҳақида маълумот | Жараён параметрлари | Чиқувчи параметрлар |
|---|--|----------------------|--|---|---|
| Бошланғич сульфат кислотали чиқинди эритмани кислоталигини пасайтириш цикли параметрлари | | | | | |
| 1 | Бошланғич сульфат кислотали чиқинди эритмани кислоталигини камайтириш. | 1 | Рений сорбциясидан сўнгги сульфат кислотали чиқинди эритма: С _{Мо} – 8,8 г/л; С _{Re} – 10 мг/л; С _{Fe} – 2,5 г/л; С _{Cu} – 850 мг/л; С _{H2SO4} – 350 г/л; рН – 1; Аммиакнинг 25%ли техник эритмаси. | t=25 ⁰ С; рН-2; | Кислоталиги камайтирилган эритма:С _{Мо} – 7,3 г/л; С _{Re} – 5 мг/л; С _{Fe} – 1,4 г/л; С _{Cu} – 530 мг/л; С _{H2SO4} – 210 г/л; рН – 2. |
| А-100 Мо анионитида молибден сорбцияси цикли параметрлари | | | | | |
| 2 | А-100 Мо анионитда сорбция. | 1,5 | А-100 Мо анионит V=170 л; Кислоталиги камайтирилган эритма: С _{Мо} – 7,3 г/л; С _{Re} – 5 мг/л; С _{Fe} – 1,4 г/л; С _{Cu} – 530 мг/л; С _{H2SO4} – 210 г/л. | t= 25 ⁰ С; рН – 2; Солиштира юклама – 1 колонка ҳажми. | Молибден сорбциясидан кейинги эритма: С _{Мо} – 1,14 г/л; С _{Re} – 1 мг/л; С _{Fe} – 1,3 г/л; С _{Cu} – 530 мг/л; ε – 72%;γ – 6,24 кг Мо. |
| Молибденни А-100 Мо анионитидан десорбциялаш цикли параметрлари | | | | | |
| 3 | Молибденни А-100Мо анионитидан десорбциялаш. | 0,4 | Тўйинган А-100 Мо анионити, V-170 л; Десорбцияловчи эритма: аммиакнинг 10%- ли эритмаси; десорбцияловчи эритма миқдори-200 л. | t= 25 ⁰ С, рН – 10, солиштира юклама – колонканинг 0,5 ҳажми. | Бой элюат: V-200 л С _{Мо} – 90 г/л; рН – 10; ε – 95%;γ – 5,9 кг Мо. Айланма элюат V-200 л. |
| Хомаки тетрамолибдат аммонийни (ТМА) чўктириш цикли параметрлари | | | | | |
| 4 | Бой элюатни буғлатиш ва нейтраллаш; хомаки ТМАни чўктириш. | 0,2 | Бой элюат: С _{мо} - 90 г/л; V-200 л; Конц. HNO ₃ 56%-ная, ХЧ ёки ОСЧ | t= 100 ⁰ С, рН-1 | Хомаки ТМА: m=9,2 кг; ε – 90%. Чиқинди эритма: V – 6 л; рН – 1; С _{Мо} – 170 мг/л; (ε-10%). |

Ҳосил бўлган маҳсулотнинг тавсифи

Ҳосил бўлган маҳсулотларнинг таркиби, индивидуаллигини ўрганиш, структура ва тозаллигини таҳлиллаш учун замонавий физик-кимёвий усуллардан фойдаланилди.

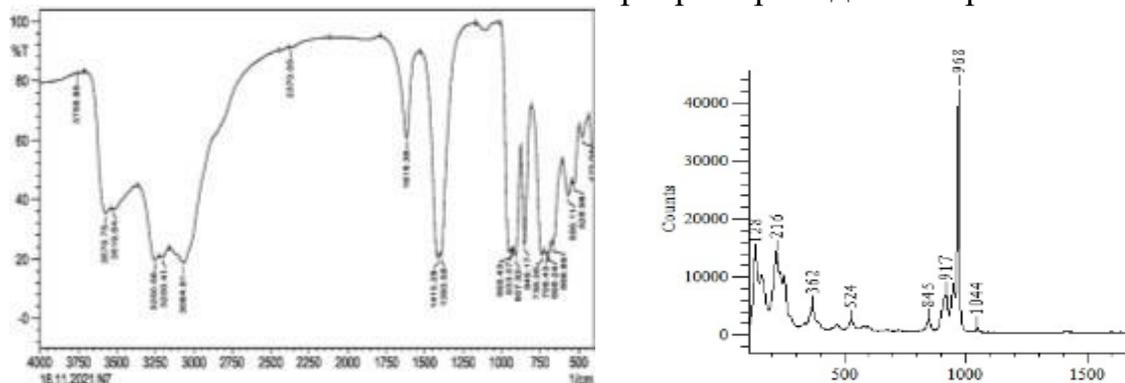
Кенгайтирилган лаборатория синовлари натижасида олинган хомаки ТМА кўк тусли оқ рангдаги кукун кўринишга эга. Унинг кимёвий таркиби қуйидаги 9-жадвалда келтирилган.

Ярим- саноат синовлари натижасида ҳосил бўлган хомаки ТМА қайта эритиш усули билан қўшимчалардан тозаланиб, ундан олинган парамолибдат аммоний (ПМА), ҳамда ГОСТ 2677-78 бўйича ПМА қуйидаги таркибга эга бўлган (9-жадвал).

Қайта эритиш йўли билан тозаланган ПМА кимёвий таркиби, % %
 (*хомаки ТМА,**ГОСТ 2677-78)

| MoO ₃ | Fe | As | Ni | Si | Al | Mg | Mn |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| 76,9* | 0,018 | 0,002 | 0.001 | 0,15 | 0,008 | 0,006 | 0,001 |
| 77,5 | 0,0012 | 0,0012 | 0,0005 | 0,0013 | 0,0013 | 0,002 | 0,001 |
| 78** | 0,007 | 0,003 | 0,002 | 0,01 | 0,002 | 0,0015 | 0,003 |

Тозаланган ТМАни ИК- ва Раман спектрлари 7-расмда келтирилган.



7-Расм. Сульфат кислотали эритмалардан ажратиб олинган хомаки ТМАнинг ИҚ- ва Раман-спектрлари.

ТМА ни ИҚ-ва КР спектрларда кузатилган тебраниш частоталар адабиётда келтирилган частоталар билан бир хил.

Молибденни сульфат кислотали чиқинди эритмалардан ажратиб олишнинг техник-иқтисодий асослари «Молибденни сульфат кислотали чиқинди эритмалардан сорбциялашнинг техник-иқтисодий кўрсаткичлари» номли бешинчи бобда келтирилган.

Танланган технологик схема бўйича реагентлар сарфи: 1. Техник аммиак 25%-ли 1,5 т/т; 2. Нитрат кислотаси 3,5 т/т; 3. А-100 Мо анионити 0,04 т/т. Камёб металллар ишлаб чиқариш цехи доирасида сульфат кислотали чиқинди эритмалардан молибденни сорбциялаш орқали ажратиб олиш технологияси молибденни яриммаҳсулотдан тайёр молибден яриммаҳсулоти куйиндисигача ажратиб олиш самарадорлигини 0,9% га (чиқинди эритмалар билан йўқотилаётган молибден ҳисобига) ошириш имконини берди. Камёб металллар ишлаб чиқариш цехида молибденни ишлаб чиқариш таннархи ва техник-иқтисодий кўрсаткичлар ҳисоби молибден яриммаҳсулотини куйдириш жараёнидан бошлаб ҳисобланади. «Олмалик КМК» АЖда молибден яриммаҳсулотини қайта ишлаш йиллик ҳажми 1900 тоннани ташкил этиб, унда ўртача 32%, яъни 636 тонна молибден мавжуд. Амалдаги технология бўйича молибденнинг йўқотишлари 4,5% гача етади, таклиф этилаётган технологияни жорий этиш натижасида бу кўрсаткич 2,5-3% ни ташкил этди. Шунда қўшимча ажратиб олинган молибден миқдори:

$$Q_{Mo} = 636(4,5-3)/100 = 9,55 \text{ т.}$$

Сорбция (28%) ва десорбция (5%) пайтидаги йўқотишларни ҳисобга олган ҳолда, товар десорбатлардаги молибден миқдори:

$$9,55 \cdot 72 \cdot 95 : 100 = 6,53 \text{ т.}$$

Хомаки ТМА ни чўктириш пайтидаги 10%, парамолибдат аммонийни олиш ва қиздириш ва компакт заготовка олиш пайтида 0,5% йўқотишларни ҳисобга олган ҳолда:

$Q_{\text{Mo}} = 6,53 \cdot 90 \cdot 99,5 : 100 = 5,85$ т молибден компакт заготовка ҳолида ишлаб чиқарилади. Жаҳон бозорида 1 кг компакт заготовка нархи 27\$ га тенг. «Олмалиқ КМК» АЖ шароитида молибден яриммахсулотини қайта ишлаш йиллик нормалари доирасида молибденни чиқинди эритмалардан кўшимча ажратиб олиш ҳисобига 1,58 млрд. сўм миқдоридаги иқтисодий самарадорлик кутилмоқда. Камёб металллар ишлаб чиқариш цехидаги асосий технологик жараёнларнинг экологик таҳлили **«Камёб металллар ишлаб чиқариш цехидаги асосий техник ечимларнинг экологик таҳлили»** номли олтинчи бобда асослаб берилган.

ХУЛОСА

1. Сульфат кислотасининг 300-400 г/л бўлган миқдорида чиқинди эритмада молибденнинг мавжуд ион шакллари эритмада молибденил сульфат комплекс ионлари $[\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_n]^{-(2n-2)}$, ва MoO_2SO_4 таркибидаги молибденил-ион MoO_2^{2+} шаклида мавжуд бўлиши электрохроматографик усул билан аниқланди.
2. Турли маркадаги смолаларда сорбциянинг кўрсаткичларини кислотали эритмаларда (100-300 г/л H_2SO_4) аниқлашда хелат катионит S-957 ва қуйи асосли анионит А-100 Мо тавсия этилди ва максимал молибден бўйича смола сиғими S-957 учун 68,95 г/л, А-100 Мо учун эса 235 г/л ни ташкил этиши аниқланди.
3. S-957 хелат катионитда ва қуйи асосли А-100 Мо анионитида ушбу смолаларнинг функционал гуруҳлари ва MoO_2^{2+} ва $[\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_n]^{-(2n-2)}$ ионлари ўртасидаги комплекс ҳосил бўлиши натижасидаги молибденни сорбцияланиш механизми аниқланди.
4. Смолалардан молибденни десорбциялаш учун аммиакнинг 100-120 г/л ли эритмасидан фойдаланиш таклиф этилди. S-957 катионитидан десорбциянинг секин кечиши молибденил-ионнинг молибдат ионга рекомбинацияси натижасида десорбциянинг кўп босқичлилиги сабаб бўлгани қайд этилди.
5. А-100 Мо анионитини қўллаш учун сульфат кислотали чиқинди эритма рН – 2 гача аммиак билан кислоталиги пасайтирилиши сорбция жараёнининг самарали кечиши учун оптимал шароит аниқланди.
6. S-957 смоласида сорбция ва десорбция қилишнинг фарқли томони уни эритмаги молибденни селектив сорбциялаш хусусияти бўлиб, бу ҳолат уни молибден сорбциялаш учун рений сорбциясидан олдин қўллаш имконини беради.
7. Камёб металллар ишлаб чиқариш цехида сульфат кислотали чиқинди эритмалар билан йўқотилаётган йилига ўртача 7 тонна молибденни ажратиб олиш натижасида «Олмалиқ КМК» АЖ нинг иқтисодий самарадорлигини ошириши аниқланди.

**РАЗОВЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.02/30.12.2019.КТ35.01 ПО
ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ИНСТИТУТА ОБЩЕЙ И
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ АКАДЕМИИ НАУК РЕСПУБЛИКИ
УЗБЕКИСТАН**

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ФАН ВА ТАРАККИЁТ»
ТАШКЕНТСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА имени ИСЛАМА КАРИМОВА И
АО «АЛМАЛЫКСКИЙ ГМК»**

БЕКБУТАЕВА НАРГИЗА НУРГАЛИЕВНА

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МОЛИБДЕНА ИЗ
СБРОСНЫХ РАСТВОРОВ ПРОИЗВОДСТВА РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ
АО «АЛМАЛЫКСКИЙ ГМК»**

02.00.19 – Химическая технология редких, благородных и радиоактивных элементов

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)
ПО ТЕХНИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Ташкент – 2022

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована под номером B2022.1.PhD/T.2379 в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан.

Диссертация выполнена в Государственном унитарном предприятии «Фан ва тараккиёт» Ташкентского государственного технического университета имени Ислама Каримова и на АО «Алмалыкский ГМК».

Автореферат диссертации размещен на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) на веб-странице Научного совета по адресу www.gurft.uz и Информационно-образовательном портале «Ziyounet» по адресу www.ziyounet.uz.

| | |
|-------------------------------|--|
| Научный руководитель: | Шарипов Хасан Турабович доктор химических наук, профессор |
| Официальные оппоненты: | Шарафутдинов Улугбек Зантович доктор технических наук, доцент |
| | Толибов Бекзод Иброхим угли доктор технических наук, доцент |
| Ведущая организация: | Алмалыкский филиал Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» |

Защита состоится «16» мая 2022 г. в 15⁰⁰ часов на заседании разового Научного совета DSc.02/30.12.2019.K/T.35.01 при Институте общей и неорганической химии по адресу: 100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека 77а. Тел.: (99871)262-56-60; email: ionxanruz@mail.ru

Диссертация зарегистрирована в библиотеке Института общей и неорганической химии за №10, с которой можно ознакомиться в ИРЦ (при Институте общей и неорганической химии по адресу: 100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека 77а. Тел.: (99871) 262-56-60).

Автореферат диссертации разослан «30» апреля 2022 года.
(реестр протокола рассылки №10 от «10» апрель 2022 года)



Б.С. Закиров

Председатель разового научного совета
по присуждению учёных степеней, д.х.н., проф.

Д.С. Салиханова

Ученый секретарь разового научного совета
по присуждению учёных степеней, д.т.н., проф.

В.П. Гуро

Председатель научного семинара при
разовом научном совете по присуждению
учёных степеней, д.х.н., проф.

ВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшний день развитие экономики ведущих стран мира зависит от объемов производства редких и редкоземельных металлов, что востребовано в развитии высокотехнологичных отраслей, таких как электроника, электротехника, машиностроение, оборудование для солнечной энергетики. В связи с этим важным является отделение редких и драгоценных металлов от техногенных отходов, образующихся при производстве редких металлов на горно-металлургических предприятиях.

В настоящее время в мире ведутся научные исследования, способствующие трансформации металлургической промышленности, созданию технологий извлечения редких и редкоземельных металлов из энергоэффективного производства металлов и переработки техногенных отходов, совершенствованию существующих технологий. Вместе с тем, техногенные отходы содержат цветные и редкие металлы в концентрациях, превышающих их содержание в рудах.

В Республике в производстве редких и редкоземельных металлов проводятся исследования по разработке методов разделения благородных, редких и цветных металлов, селективной технологии разделения полезных компонентов в отработанных растворах, переработки техногенных отходов с первичным сырьем и достигаются определенные результаты. В Республике Узбекистан поставлены важные задачи по охране окружающей среды: «...экономическое стимулирование разработки и внедрения в производство безотходных и малоотходных технологий, а также технологий переработки отходов горнодобывающей промышленности и перерабатывающие предприятия...»¹. В связи с этим актуальна разработка эффективной технологии извлечения молибдена из сбросных сернокислых растворов, образующихся при производстве редких металлов.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указах Президента Республики Узбекистан от УП-60 от 28 января 2022 года «О стратегии развития Нового Узбекистана на 2022 — 2026 годы», УП-5159 от 24 июня 2021 года «О дополнительных мерах по развитию горно-металлургической промышленности и связанных с ним других направлений», в Постановлении Президента Республики Узбекистан ПП-4731 от 26 мая 2020 года «О дополнительных мерах по расширению производства цветных и драгоценных металлов на базе месторождений АО «Алмалыкский ГМК» а также в других нормативно- и других нормативных актах, касающихся данной деятельности.

Соответствие исследования основным приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий республики VII «Химическая технология и нанотехнология».

¹ Указ Президента Республики Узбекистан от 30 октября 2019 года УП-5863 «Об утверждении Концепции охраны окружающей среды Республики Узбекистан до 2030 года».

Степень изученности проблемы. Разработкой и созданием технологии переработки и утилизации техногенных отходов, в частности пылегазоочистки обжиговых печей значительный вклад внесли следующие ученые: Беляев С.В., Старк С.Е., Чекмарев А.М., Трошкина И.Д., Зеликман А.Н., Killeffer D.H., Linz A., Evans E., Norton F.J., Chellinger A.K., Арчер P.C., Меерсон Г.А., Шапиро К.Я. и многие другие.

Учеными нашей страны Санакуловым К.С., Шариповым Х.Т., Хасановым А.С. и другими также проведены широкомасштабные научные исследования по данной теме.

В результате исследований расширились типы ионообменных смол, используемых в гидрометаллургии молибдена. Изучены процессы извлечения молибдена из азотнокислых, содовых растворов; хорошо изучены механизмы и природа сорбционного процесса.

В настоящее время из-за высокого содержания серной кислоты в растворах систем мокрой пылегазоочистки обжиговых печей концентратов молибдена количество ионообменных смол, эффективно сорбирующих молибден из таких растворов, ограничено; сорбционные характеристики смол также недостаточно эффективны; в связи с разнообразием форм ионов молибдена в растворах с высоким содержанием серной кислоты выбор эффективной ионообменной смолы, совершенствование технологии для достижения эффективных показателей сорбционного процесса является одной из актуальных проблем, требующих своего решения.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами, где выполняется диссертация. Диссертационное исследование выполнено в соответствии плана научно-исследовательских работ ГУП «Фан ва тараккиёт» в рамках проектов: Инновационный проект ИОТ 2016-7-16 «Разработка и освоение технологии переработки эффективного извлечения молибдена из огарков промпродукта молибдена» (2016-2017 гг.), прикладного проекта А-ОТ-2019-4 «Технико-минералогическая оценка ценных компонентов (W, Mo, Fe, Re, Au, Ag, Cu) в отходах и полупродуктов НПО АО «Алмалыкский ГМК» и разработка технологии их переработки»; инновационный проект ИОТ 2016-7-16 «Разработка и освоение технологии переработки эффективного извлечения молибдена из огарков извлечения и получения товарной продукции перренатаммония AP-O, аммония молибденовокислого и медного концентрата, содержащего благородные металлы» (2019-2021 гг.).

Целью исследования является разработка технологии извлечения молибдена из сернокислых сбросных растворов производства редких металлов АО «Алмалыкский ГМК».

Задачи исследований:

изучение форм нахождения молибдена в растворах с высоким содержанием серной кислоты и условий образования при нейтрализации сульфата молибденила MoO_2SO_4 ;

изучение кинетики сорбции молибдена на ионообменных смолах избирательных к выявленным формам молибдена $[\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_n]^{-(2n-2)}$ и MoO_2^{2+} ;

исследование влияния различных факторов (кислотности продуктивных растворов, концентрации десорбирующего раствора) и установление оптимальных условий сорбции и десорбции металлов;

разработка технологии сорбционного извлечения молибдена из серноокислых сбросных растворов.

Объектами исследования являются серноокислые сбросные растворы, ионообменные смолы (аниониты и катиониты), 25%-ный водный аммиак и азотная кислота.

Предметом исследования является исследование физико-химических и технологических особенностей серноокислых сбросных растворов и ионообменных смол, исследование кинетики ионного обмена у выбранных смол, изучение процесса десорбции, типов и концентрации десорбирующих реагентов.

Методы исследования. В работе использованы стандартизированные методики исследования сорбционных характеристик ионообменных смол, современные высокоинформативные физико-химические методы, в том числе, ИК-Фурье (ИК) спектроскопия, элементный, рентгенофазовый (РФА), дифференциально-термический (ДТА) анализы, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС), сканирующая электронная микроскопия с энерго-дисперсионным анализатором (SEM-EDX).

Научная новизна исследования заключается в следующем:

установлены формы нахождения молибдена в серноокислом сбросном растворе на фоне высокой концентрации серной кислоты. Установлено, что основными формами соединений молибдена в этих растворах являются комплексные молибденил сульфатные анионы $[\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_n]^{-(2n-2)}$ и молибденил-ион MoO_2^{2+} в составе MoO_2SO_4 ;

изучены показатели сорбции молибдена различными смолами и в качестве сорбента молибдена из кислых растворов рекомендован хелатный катионит S-957. Из растворов, со сниженной кислотностью до $\text{pH} \sim 2$ низкоосновная смола А-100 Мо;

исследована десорбция молибдена с катионита S-957 и низкоосновной смолы А-100 Мо и установлено, что десорбция молибдена со смолы S-957 протекает медленно ввиду многостадийности процесса десорбции, обусловленной рекомбинацией молибденил-иона в молибдат;

установлен механизм сорбции молибдена из серноокислых сбросных растворов катионитом S-957 и низкоосновной смолой А-100 Мо, заключающийся в комплексообразовании ионов $[\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_n]^{-(2n-2)}$ и молибденил-иона MoO_2^{2+} с функциональными группами смол.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

доказана возможность использования смол S-957 и А-100 Мо для извлечения молибдена из сбросных серноокислых растворов ЦПРМ АО «Алмалыкский ГМК»;

разработана и внедрена технологическая схема извлечения молибдена из серноокислых сбросных растворов, обеспечивающая извлечение молибдена

низкоосновным анионитом А-100 Мо со степенью извлечения молибдена 72%.

Достоверность полученных результатов обоснована совокупностью использованных современных высокоинформативных физико-химических методов исследований: ИК-спектроскопия, рентгеноструктурного, химического, дифференциально-термического анализа и электронной микроскопии для установления форм нахождения молибдена в сернокислых растворах и продуктов, полученных в процессе исследований.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследований заключается в установлении закономерностей комплексообразования молибдена в сернокислых растворах с образованием молибденил сульфатных ионов $[\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_n]^{-(2n-2)}$ и молибденил-иона MoO_2^{2+} составе MoO_2SO_4 в условиях высокой кислотности, обосновании оптимальных условий сорбции молибдена из кислых растворов (100-300 г/л по H_2SO_4) хелатным катионитом S-957 и из растворов со сниженной кислотностью до $\text{pH} \sim 2$, низкоосновным анионитом А-100 Мо.

Практическая значимость результатов исследования заключается во внедрении схемы сорбционной технологии по эффективному извлечению молибдена из сернокислых растворов на смоле А-100 Мо, а также служит в подготовке бакалавров и магистров высших учебных заведений в данной отрасли.

Внедрение результатов исследования. На основе научных результатов по разработке технологии извлечения молибдена из сбросных сернокислых растворов производства редких металлов АО «Алмалыкский ГМК»:

технологическая схема извлечения молибдена сорбцией из сбросных сернокислых растворов внедрена в цехе производства редких металлов медеплавильного завода (МПЗ) АО «Алмалыкский ГМК» (справка АО «Алмалыкский ГМК» АА-002628 от 6 апреля 2022 года). В результате было достигнуто извлечение 72% молибдена из сернокислых сбросных растворов;

при десорбции молибдена из насыщенной смолы был применен 12%-ный раствор аммиака (справка АО «Алмалыкский ГМК» АА-002628 от 6 апреля 2022 года). В результате переработки десорбатов был получен технический тетрамолибдат аммония с содержанием MoO_3 76,9%.

Апробация результатов исследования. Результаты исследований доложены на 6 республиканских и 2 международных конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано всего 15 научных работ. Из них 4 научные статьи, в том числе 2 статьи в республиканских и 2 статьи в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан, для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Структура и объем диссертации. Структура диссертации состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы, приложений. Объем диссертации составляет 116 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и востребованность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, выявлены объект и предмет исследования, определено соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, изложена научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены перечень внедрения результатов исследования, результаты апробации работы, сведения по опубликованным работам и структура диссертации.

В первой главе диссертации «**Анализ научно-технической информации о современных способах и направления развития в металлургии молибдена**» приведены результаты анализа современных литературных источников о состоянии металлургии молибдена, тенденциях развития, новых технологиях и их применений.

Во второй главе диссертации «**Объекты и методы исследований**» изложен и обоснован выбор объектов исследований, описаны методы исследования физико-химических свойств сернокислых сбросных растворов, типы ионообменных смол и их физико-химические свойства, способы химического анализа и экспериментальные установки. Были установлены формы нахождения молибдена в растворах с высоким содержанием серной кислоты. Выявлена связь между обменной ёмкостью ионообменных смол и показателем pH раствора.

В третьей главе «**Извлечение молибдена из сернокислых маточных растворов ионообменными смолами**» изложены результаты исследований по сорбционному извлечению молибдена из сернокислых сбросных растворов различными марками ионообменных смол. Были изучены свойства различных ионообменных смол (катиониты и аниониты). Были определены показатели сорбции (статическая обменная ёмкость, динамическая обменная ёмкость), кинетика ионного обмена при сорбции молибдена из растворов с высоким содержанием серной кислоты.

Показатель pH раствора является одним из главных факторов, влияющих на процесс ионного обмена при сорбции. Объектом исследований являются сернокислые сбросные растворы цеха по производству редких металлов, состав которых представлен в таблице 1.

Таблица 1

Состав сернокислого сбросного раствора

| pH | H ₂ SO ₄ , г/л | Re, г/л | Mo, г/л | Cu, г/л | Zn, г/л | Fe, г/л | As, г/л |
|----|--------------------------------------|---------|---------|----------|------------|---------|------------|
| 1 | 300-400 | <0,010 | 3-8 | 0,55-0,8 | 0,035-0,04 | 1-2,5 | 0,015-0,02 |

Данные растворы образуются в системе мокрого пыле-газоулавливания обжиговых печей и характеризуется высоким содержанием серной кислоты. В результате пылевыноса дисперсного огарка промпродукта молибденового в растворе содержится молибден в пределах 3-8 г/л. При окислительном титровании сернокислого маточника 0,1 н раствором перманганата калия, было установлено, что в растворе отсутствуют соединения 4-х и 5-

валентного молибдена, т.е. весь молибден присутствует в 6-валентном состоянии. Для определения соотношения катионных и анионных форм проведена электрохроматография исходного раствора, а также разбавленных растворов и нейтрализованных растворов. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2

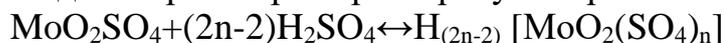
Соотношение анионных и катионных форм молибдена в сернокислом сбросном растворе в зависимости от кислотности раствора по данным электрохроматографии

| Наименование раствора | Содер. кислоты, г/л. | SO ₄ ²⁻ г/л. (расчетное) | Доля молибдена, % | |
|---|----------------------|--|-------------------|----------------|
| | | | Катионная форма | анионная форма |
| Исходный сернокислый раствор | 410 | 402 | -20 | -80 |
| Сернокислый раствор, разбавленный водой в 2 раза | 205 | 201 | -40 | -60 |
| Сернокислый раствор, разбавленный водой в 4 раза | 102,5 | 100,5 | -70 | -30 |
| Сернокислый раствор, со сниженной кислотностью аммиаком добавл. 220 мл/л. | 200 | 328 | -30 | -70 |
| Сернокислый раствор, со сниженной кислотностью аммиаком добавл. 380 мл/л. | 100 | 291 | -50 | -50 |

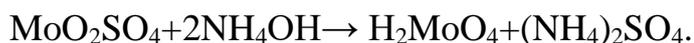
Полученные результаты показывают, что при разбавлении исходного сернокислого сбросного раствора водой до 200 г/л и 100 г/л по H₂SO₄ увеличивается доля катионной формы молибдена. При снижении кислотности исходного сернокислого раствора аммиаком, в растворе сохраняется высокое содержание сульфат-иона. Вследствие этого доля катионной формы молибдена несколько меньше, чем при разбавлении сернокислого раствора водой. С учетом существующих представлений можно полагать, что в сернокислом растворе присутствуют анионные комплексы типа

[MoO₂(SO₄)_n]⁻⁽²ⁿ⁻²⁾, т.е. молибденилсульфатные комплексы, и катионы MoO₂²⁺ в составе нейтральных молекул молибденилсульфата MoO₂SO₄.

Состояние молибдена в растворе характеризуется равновесием:



При уменьшении концентрации серной кислоты равновесие реакции смещается влево, увеличивается доля катионной формы в виде нейтрального молибденил-сульфата MoO₂SO₄. Более глубокая нейтрализация серной кислоты приводит к образованию молибденовой кислоты и далее, полимолибдатов:



Таким образом, для сорбции молибдена из исходного сернокислого раствора целесообразно использовать аниониты, селективные к форме анионов молибденилсульфатов [MoO₂(SO₄)_n]⁻⁽²ⁿ⁻²⁾. При сорбции молибдена на катионите в виде MoO₂²⁺ следует иметь ввиду конкурирующую сорбцию ионов водорода, а также необходимость смещения равновесия влево.

В целях выбора сорбента молибдена из сернокислого сбросного раствора были испытаны несколько марок сорбентов. Результаты испытаний в статических условиях приведены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты сорбции Мо из сернокислого раствора в статических условиях на сорбенты, переведенные в H^+/SO_4^{2-} форму:

Мо – 6,3 г/л; H_2SO_4 - 400 г/л; $V_p/V_c=10$

| № п/п | Марка сорбента в H^+/SO_4^{2-} форме | Соотношение V_p/V_c | Остаточное содержание Мо, г/л | Обменная ёмкость смолы, г/л _c | Извлечение Мо, % |
|-------|--|-----------------------|-------------------------------|--|------------------|
| 1 | A-170 | 10 | 3,2 | 31,0 | 49,2 |
| 2 | S-957 | 10 | 1,6 | 47,0 | 74,6 |
| 3 | PFA-460 | 10 | 1,6 | 47,0 | 74,6 |
| 4* | A-100 Мо | 20 pH – 2 | 0,0137 | 62,73 | 99,57 |
| 5* | A-100 Мо | 40 pH – 2 | 0,7 | 112,1 | 78,4 |
| 6* | A-100 Мо | 80 pH – 2 | 1,22 | 162,4 | 62,46 |

*) при pH – 2 исходное содержание молибдена в растворах 3,25 г/л.

Из данных таблицы 3 видно, что наиболее оптимальными показателями сорбции молибдена обладают высокоосновная смола PFA-460 и хелатный катионит S-957. Предполагается, что форма молибдена сорбируемого хелатным катионитом, отличается от формы молибденил-иона. Другие виды высокоосновных и бифункциональных смол по своим показателям находятся между S-957 и PFA-460.

Определение показателей сорбции молибдена на смолах. Определение показателей сорбции молибдена проводили в статических условиях при отношении объемов раствора и смолы $V_p:V_c=10:1$. Для сорбции из разбавленных растворов и растворов, с откорректированным показателем pH, использовали объемы растворов, соответствующих по количеству молибдена исходному соотношению 10:1. Из катионитов проверен хелатный катионит S-957 Purolite.

Наряду с сорбцией молибдена из исходного раствора проверены показатели сорбции молибдена на сорбент A-100 Мо из раствора, со сниженной кислотностью до pH – 2 с добавлением аммиака. Условия соответствуют сорбции молибдена в оптимальном диапазоне pH образования полимолибдатов на одном из наиболее эффективных в данном диапазоне сорбентов A-100 Мо.

Для дальнейших испытаний и отработки режимов сорбции и десорбции молибдена из сернокислых растворов выбраны смолы A-100 Мо и S-957 Purolite.

На рис.1 приведена кривая сорбции молибдена на сорбент A-100 Мо из сбросного сернокислого раствора, со сниженной кислотностью до pH – 2. Как видно из рис. 1 в обоих смолах достигается разделение молибдена от железа.

Результаты, приведенные в таблице 3 показывают, что применение смолы A-100 Мо в диапазоне pH образования полимолибдатов (pH – 2) позволяет получить ёмкость смолы до 162 г/л_c Мо и более. Вариант извлечения молибдена из сернокислого раствора с применением снижения кислотности его до pH~2 и сорбции молибдена из данного раствора на смоле

A-100 Мо был рекомендован для промышленной реализации после проведения укрупненных испытаний и отработки процесса десорбции молибдена. По техническим расчетам расход 25%-го раствора аммиака на нейтрализацию составил 0,6-1 м³/м³ сернокислого раствора. Получаемый в результате раствор сульфата аммония после извлечения молибдена может быть утилизирован в качестве азотного удобрения.

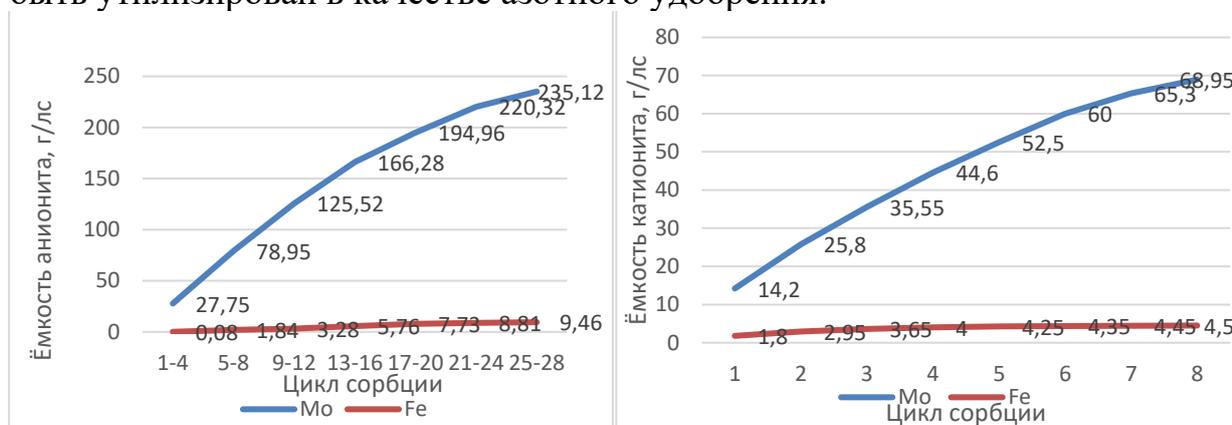


Рис.1. Кривая сорбции молибдена на сорбент А-100 Мо из сбросного сернокислого раствора, со сниженной кислотностью до рН – 2 и S-957 из исходного сернокислого раствора

Вместе с тем практический интерес представляет задача извлечения молибдена из сернокислого маточника без дополнительного расходования аммиака. В связи с этим и с учетом доли молибденил-иона MoO_2^{2+} при разбавлении сернокислого маточника водой, проведены опыты по сорбции молибдена в статических условиях на катионит S-957 из разбавленных сернокислых растворов. Результаты, приведенные в таблице 4 показывают, что и извлечение молибдена из сернокислого раствора повышаются при разбавлении раствора водой в 2 и 4 раза повышается ёмкость смолы S-957 и извлечение молибдена из сернокислого раствора.

Полученные результаты подтверждают, что снижение концентрации серной кислоты за счет разбавления раствора способствует переводу молибдена в форму более благоприятную для сорбции на S-957.

Таким образом, выявлена возможность повышения эффективности сорбционного извлечения молибдена из сернокислого сбросного раствора на катионите S-957 вследствие разбавления раствора водой до концентрации серной кислоты 100 г/л.

Таблица 4

Результаты сорбции молибдена на сорбент S-957 в статических условиях в зависимости от разбавления сернокислого раствора

| № П/П | Разбавление исх. раствора (H ₂ O:p-p) | Концентрация H ₂ SO ₄ , г/л | Vp/Vc | Содержание Мо, г/л | | Ёмкость сорбента S-957, г Мо/лс | Извлечение Мо, % |
|-------|--|---|-------|--------------------|---------|---------------------------------|------------------|
| | | | | исх. | остаточ | | |
| 1 | - | 400 | 10 | 7,2 | 2,33 | 48,7 | 67,6 |
| 2 | 1:1 | 200 | 20 | 3,6 | 0,87 | 54,6 | 75,8 |
| 3 | 3:1 | 100 | 40 | 1,8 | 0,29 | 60,4 | 83,9 |
| 4 | 7:1 | 50 | 80 | 0,9 | 0,17 | 58,4 | 81,1 |

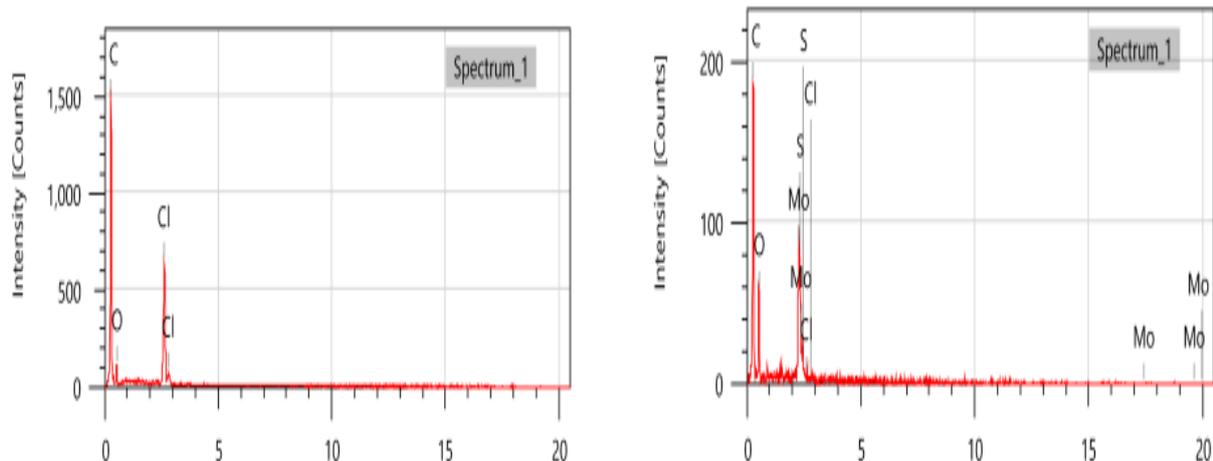


Рис.2 SEM-EDX сорбента А-100Мо до и после сорбции молибдена.

На рис. 2, 3 представлены спектры, полученные на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-IT200 с энергодисперсионной приставкой со смол А-100 Мо и S-957 Purolite до сорбции и после сорбции, из которых видно оба сорбента эффективно сорбирует молибден.

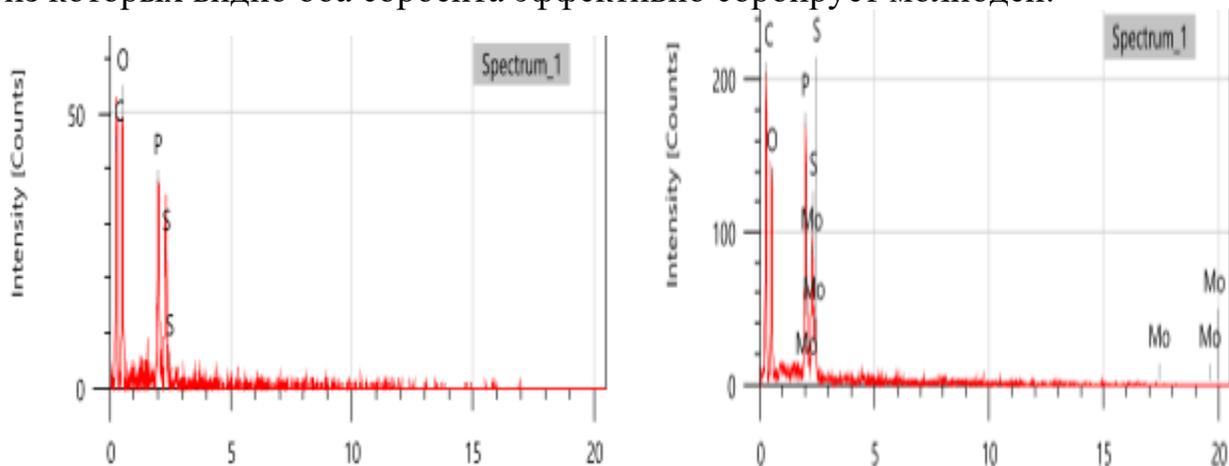


Рис. 3 SEM-EDX сорбента S-957 Purolite -до и после сорбции молибдена

По результатам анализа выходных данных (таб. 5 и 6) обменные ёмкости насыщенных смол составили: для катионита S-957 68,95 гМо/лс; для анионита А-100 Мо-235 гМо/лс; в том числе, до «проскока» молибдена 0,4 г/л сорбционная ёмкость А-100 Мо составила 125 г Мо/лс. Для катионита S-957 высокий «проскок» молибдена наблюдается при данной удельной нагрузке практически с начала сорбции.

Отработка процесса десорбции молибдена из смол(табл.7,8) Для подготовки выбранных смол А-100 Мо и S-957 к отработке процесса десорбции были проведены насыщения смол (объемы по 50 мл.) молибденом в динамическом режиме сорбции из подготовленных сернокислых растворов.

Для сорбции молибдена на А-100 Мо исходный сернокислый раствор обрабатывали 25%-м раствором аммиака до рН – 2, для сорбции на S-957 исходный сернокислый раствор разбавляли водой до концентрации серной кислоты 150 г/л. Насыщение сорбентов в динамическом режиме проводили при удельной нагрузке $\Delta=(2\div 4)1/\text{час}$.

Таблица 5

Результаты сорбции молибдена на смоле А-100 Мо из кислого раствора с рН – 2

(V_c = 25 мл, исх. раствор с рН – 2; Мо – 1,88 г/л; Fe – 0,355 г/л)

| Цикл № | Уд.нагрузка 1/соат | V _p /V _c | Молибден | | | | Железо | | |
|--------|--------------------|--------------------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | | Среднее ост.сод.в р-ре, г/л | ΔE _{Мо} , г/лс | ΣE _{Мо} , г/лс | Извлечение, % | Сред.ост.сод в р-ре, г/л | ΔE _{Fe} , г/лс | ΣE _{Fe} , г/лс |
| 1-4 | 1,4 | 16 | 0,14 | 27,75 | 27,75 | 92,5 | 0,35 | 0,08 | 0,08 |
| 5-8 | 4 | 32 | 0,28 | 51,20 | 78,95 | 85,1 | 0,30 | 1,76 | 1,84 |
| 9-12 | 4 | 32 | 0,42 | 46,57 | 125,52 | 77,7 | 0,31 | 1,44 | 3,28 |
| 13-16 | 4 | 32 | 0,606 | 40,76 | 166,28 | 67,75 | 0,28 | 2,4 | 5,76 |
| 17-20 | 4 | 32 | 0,984 | 28,68 | 194,96 | 47,67 | 0,29 | 2,05 | 7,73 |
| 21-24 | 4 | 32 | 1,09 | 25,36 | 220,32 | 42,15 | 0,32 | 1,07 | 8,81 |
| 25-28 | 4 | 32 | 1,418 | 14,8 | 235,12 | 24,16 | 0,334 | 0,66 | 9,46 |
| Итого | | 208 | | | 235,12 | | | | 9,46 |

Таблица 6.

Результаты сорбции молибдена на катионите S-957 из исходного сернокислого раствора

(V_c = 25 мл, исх. раствор: H₂SO₄ – 310 г/л; Мо - 3,87 г/л; Fe – 1,18 г/л)

| Цикл № | Уд.нагр узка 1/соат | V _p /V _c | Молибден | | | | Железо | | |
|--------|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------|------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | | Сред. ост. содерж. в р-ре, г/л | ΔE _{Мо} , г/лс | ΣE _{Мо} , г/лс | Извлечение, % | Сред.ост. содерж.в р-ре, г/л | ΔE _{Fe} , г/лс | ΣE _{Fe} , г/лс |
| 1 | 2 | 5 | 1,03 | 14,2 | 14,2 | 73,38 | 0,82 | 1,8 | 1,8 |
| 2 | 2 | 5 | 1,53 | 11,7 | 25,8 | 60,46 | 0,95 | 1,15 | 2,95 |
| 3 | 2 | 5 | 1,92 | 9,75 | 35,55 | 50,39 | 1,04 | 0,7 | 3,65 |
| 4 | 2 | 5 | 2,06 | 9,05 | 44,6 | 46,77 | 1,11 | 0,35 | 4,0 |
| 5 | 2 | 5 | 2,29 | 7,9 | 52,5 | 40,83 | 1,13 | 0,25 | 4,25 |
| 6 | 2 | 5 | 2,37 | 7,5 | 60,0 | 38,76 | 1,16 | 0,10 | 4,35 |
| 7 | 2 | 5 | 2,81 | 5,3 | 35,3 | 27,39 | 1,16 | 0,10 | 4,45 |
| 8 | 2 | 5 | 3,14 | 3,65 | 68,95 | 18,86 | 1,17 | 0,05 | 4,5 |
| Итого | | 40 | | | 68,95 | | | | 4,5 |

Анионит А-100 Мо является одним из основных промышленных сорбентов для сорбции молибдена.

Десорбцию проводили раствором аммиака 100-120 г/л (1:1). Для определения показателей десорбции с полученного насыщенного анионита проведена десорбция при отношении V_д/V_c = 2:1 и продолжительности цикла 2 часа (удельная нагрузка Д-0,25 1/час). Результаты десорбции приведены в таблице 7.

Таблица 7.

Результаты десорбции молибдена с анионита А-100 Мо

| Десорбат № | V _д /V _c | Содержание молибдена в десорбате, г/лс | ΔE _c , гМо/лс | Степень десорбции, % |
|------------|--------------------------------|--|--------------------------|----------------------|
| 1 | 2:1 | 63,2 | 126,4 | 53,11 |
| 2 | 2:1 | 32,5 | 65,0 | 27,31 |
| 3 | 2:1 | 10,2 | 20,4 | 8,57 |
| 4 | 2:1 | 3,2 | 6,4 | 2,69 |
| | | Итого: | 218,2 | 91,68 |

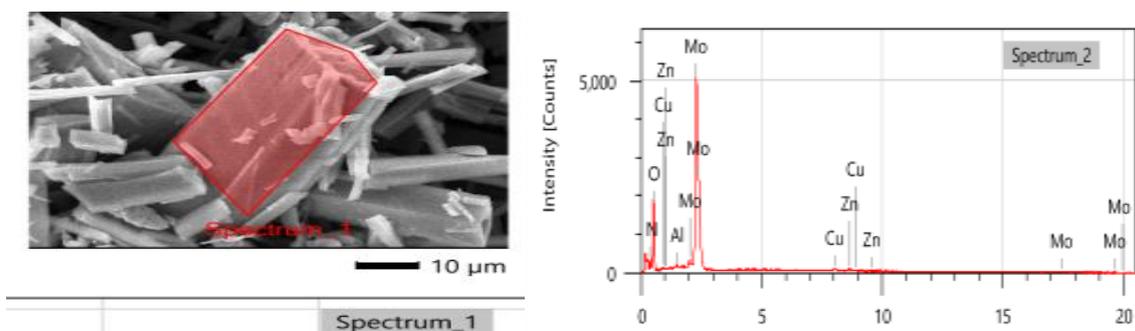


Рис.4. Микрофотограмма и ЭД- спектр полученного продукта «черновой» ТМА после десорбции Мо из смолы А-100 Мо.

Продолжительность контакта каждой порции десорбента со смолой должна составлять не менее 4 часов.

В сравнении с S-957 для А-100 Мо условия и показатели десорбции молибдена в проверенном режиме являются более предпочтительными.

Очистку от примесей проводили классическими методами: а) осаждением «чернового» ТМА и с последующей её очисткой от примесей перерастворением; б) предварительная очистка раствора от примесей с последующей перекристаллизацией.

В четвертой главе «**Промышленная реализация сорбционного извлечения молибдена из сбросных сернокислых растворов**» рассмотрены особенности извлечения молибдена из сернокислого сбросного раствора ионообменной сорбцией, условия и эффективность десорбции и характеристики полученных продуктов.

Из исследованных сорбционных способов извлечения молибдена из кислых растворов следует отдать предпочтение сорбции молибдена на слабоосновном анионите А-100 Мо.

Схема цепи аппаратов для укрупненных испытаний технологии приведена на рис.5.

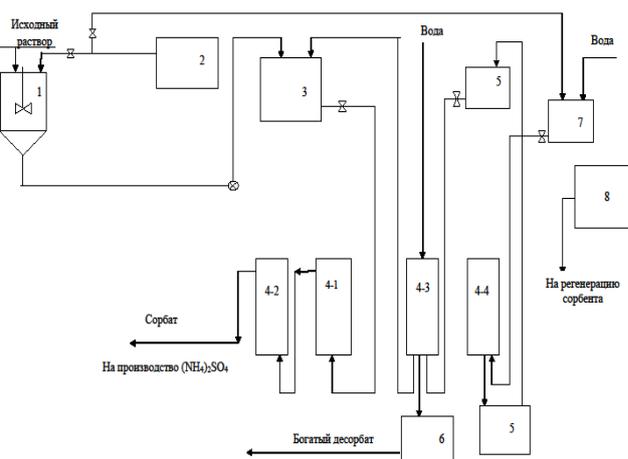


Рис.5. Схема цепи аппаратов укрупненных испытаний по сорбции Мо

Перечень оборудования:

- 1.Реактор с мешалкой;
- 2.Бак-сборник с сернокислым раствором;
- 3.Напорный бак с раствором на сорбцию Мо;
4. 1,2,3,4 сорбционные колонки;
- 5.Бак-сборник десорбирующего раствора;
- 6.Бак-сборник богатого десорбата;
- 7.Бак-сборник для промывки колонки после десорбции;
- 8.Бак-сборник раствора для регенерации смолы.

Процесс проводился в динамическом режиме с удельной нагрузкой на уровне 4 л/час. Емкость насыщенного анионита составила 220-250 г Мо на 1

л смолы, ёмкость до «проскока» молибдена 0,4 г/л составила 120 г/л. При исходном содержании молибдена в сернокислом растворе 3 г/л до «проскока» Мо было пропущено около 40 объемов раствора.

Испытания проводились на 4-х колонках объемов по 200 л. В том числе, 2 колонки работали на сорбции (1-я на насыщение, 2-я на улавливание проскока). На двух других колонках проводилась промывка анионита, десорбция молибдена и регенерация. Десорбция молибдена проводилась 8 объемами раствора аммиака с концентрацией NH_3 100÷120 г/л (1:1). При десорбции, проводимой с удельной нагрузкой 0,5 л/час, 4 первых объема являлись товарным десорбатом, остальные - оборотный десорбат.

Из товарного десорбата с содержанием молибдена не менее 40-45 г/л молибден осаждается в виде тетрамолибдата (полимолибдата) аммония по традиционной технологии.

При загрузке смолы в колоннах по 170 л производительность установки - 40 л/час. Исходный сернокислый раствор загружается в реактор (1), оборудованный мешалкой. В реактор из сборника (2) дозируется при перемешивании 25%-й раствор технического аммиака для нейтрализации серной кислоты в растворе. Контроль технологической операции осуществляется по рН раствора. После достижения рН в пределах 1÷2 раствор перекачивается насосом в напорный сборник (3). Из сборника (3) раствор поступает с заданной скоростью 40 л/час на сорбцию в 2 колонки, соединенные последовательно (4-1, 4-2).

После насыщения колонки 4-1 (~ 150-200 объемов раствора, т.е. 1,5÷2 м³ при содержании молибдена в исходном растворе с рН~2) ее выводят на десорбцию. На сорбции работают 2-я и 3-я колонка и далее все 4 колонны последовательно работают в циклах сорбции и десорбции.

Насыщенный сорбент в колонке 4-3 промывается водой и далее дробными порциями в сорбент загружается раствор аммиака 100-120 г/л. Первоначально загружаются 2 порции по 50 л оборотного десорбата из сборника 5. На выходе колонны собирают порции товарного десорбата в сборник 6. Далее в колонну загружаются последовательно 2 порции по 50 л свежего раствора аммиака.

Получаемый на выходе колонн оборотный десорбат загружается в сборник 5 и используется для десорбции молибдена из следующих колонок с насыщенным сорбентом. После проведения десорбции молибдена сорбент в колонке №1 промывается водой, причем 1-2 порции промывки собирают в сборник приготовления раствора аммиака 100-120 г/л (7).

Регенерация проводится порциями раствора серной кислоты или сернокислого сбросного раствора, разбавленного до концентрации 100 г/л, дозируемого в слой сорбента из сборника (8). В таблице 8 приведен баланс движения молибдена по технологическим операциям при сорбционном способе извлечения. Для расчета баланса был взят сернокислый сбросной раствор объемом 1 м³.

Таблица 8.

Баланс сорбции молибдена из сернокислого сбросного раствора на слабоосновном анионите А-100 Мо

| № | Операции | Количество, м ³ | Исходные данные сырья и материалов | Параметры процесса | Выходные параметры |
|---|--|----------------------------|---|---|--|
| Параметры цикла снижения кислотности исходного сернокислого раствора | | | | | |
| 1 | Снижение кислотности исходного сернокислого сбросного раствора | 1 | Сернокислый раствор: C _{Мо} – 8,8 г/л; C _{Re} – 10 мг/л; C _{Fe} – 2,5 г/л; C _{Cu} – 850 мг/л; C _{H2SO4} – 350 г/л; pH – 1; Аммиак технический водный 25%-ный | t=25 ⁰ C; pH-2; | Полученный раствор: C _{Мо} – 7,3 г/л; C _{Re} – 5 мг/л; C _{Fe} – 1,4 г/л; C _{Cu} – 530 мг/л; C _{H2SO4} – 210 г/л; pH – 2. |
| Параметры цикла сорбции молибдена на анионите А-100Мо | | | | | |
| 2 | Сорбция на слабоосновном анионите А-100Мо | 1,5 | Слабоосновной анионит А-100 Мо V=170 л; Раствор: C _{Мо} – 7,3 г/л; C _{Re} – 5 мг/л; C _{Fe} – 1,4 г/л; C _{Cu} – 530 мг/л; C _{H2SO4} – 210 г/л. | t= 25 ⁰ C; pH-2; удельная нагрузка – 1 колоночный объем. | Раствор после сорбции молибдена: C _{Мо} – 2,24 г/л; C _{Re} – 1 мг/л; C _{Fe} – 1,3 г/л; C _{Cu} – 530 мг/л; ε – 72%; γ – 6,24 кг Мо. |
| Параметры цикла десорбции молибдена на анионите А-100 Мо | | | | | |
| 3 | Десорбция молибдена с анионита А-100 Мо | 0,05 | Насыщенный анионит А-100 Мо, V-170 л; Десорбирующий раствор: 10%-водный раствор аммиака; количество десорбирующего раствора-200 л | t= 25 ⁰ C, pH – 10, удельная нагрузка – 0,5 колоночных объема. | Богатый десорбат: C _{Мо} – 120 г/л; pH – 10; ε – 95%; γ – 5,9 кг Мо. |
| Параметры цикла осаждения "чернового" тетрамолибдата аммония (ТМА) | | | | | |
| 4 | Упаривание нейтрализация и осаждение "чернового" ТМА | 0,05 | Богатый десорбат: C _{Мо} - 120 г/л; V-50 л; Конц. HNO ₃ 56%-ная, ХЧ или ОСЧ | t= 100 ⁰ C, pH-1 | "Черновой" ТМА: m=9,2 кг; ε – 90%. Маточный раствор: V – 6 л; pH – 1; C _{Мо} – 170 мг/л; (ε-10%). |

Характеристика полученного продукта

Для установления состава, индивидуальности полученных продуктов и исследования структуры и чистоты были использованы современные высокоинформативные физико-химические методы. В результате расширенных лабораторных исследований был получен «черновой» ТМА, который был переочищен от примесей дробной перекристаллизацией с получением ПМА. Составы «чернового» ТМА, очищенной соли ПМА и ПМА по ГОСТ 2677-78 представлены в таблице 9.

Таблица 9

Химический состав очищенного ТМА, % (* «черновой ТМА, **ГОСТ 2677-78)

| MoO ₃ | Fe | As | Ni | Si | Al | Mg | Mn |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| 76,9* | 0,018 | 0,002 | 0,001 | 0,15 | 0,008 | 0,006 | 0,001 |
| 77,5 | 0,0012 | 0,0012 | 0,0005 | 0,0013 | 0,0013 | 0,002 | 0,001 |
| 78** | 0,007 | 0,003 | 0,002 | 0,01 | 0,002 | 0,0015 | 0,003 |

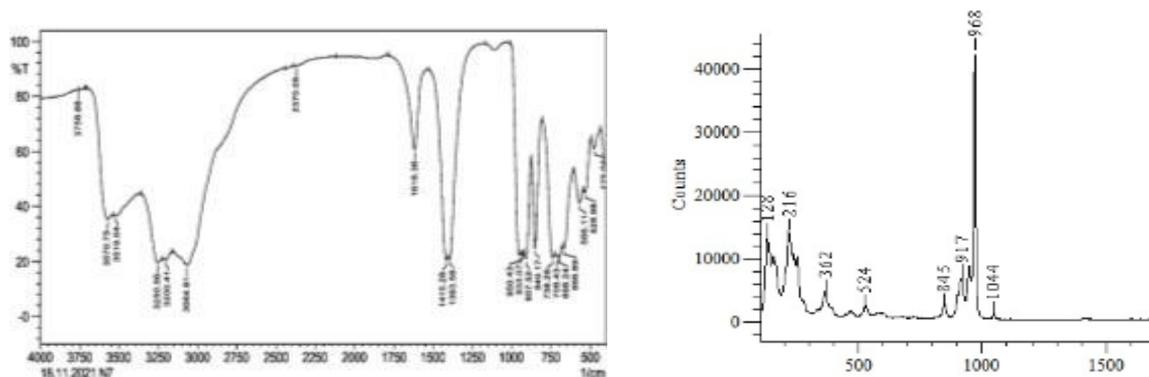


Рис.7. ИК-и Раман-спектры полученного ТМА из сернокислых растворов ЦПРМ.

ИК-и Раман спектры ТМА после переоочистки представлены на рис. 7

Значение частоты колебаний, наблюдаемых в ИК-и КР спектрах полученного ТМА соответствует имеющимся в литературе данными.

Технико-экономическое обоснование сорбции молибдена из сернокислых сбросных растворов с получением тетрамолибдата аммония приведены в пятой главе **«Технико-экономические показатели сорбции молибдена из сбросных сернокислых растворов»**.

По результатам опытно-промышленных испытаний технологии, изложенной в главе 4, был выполнен укрупненный технико-экономический расчет. Расход реагентов по выбранной технологической схеме: 1. Технический аммиак 25%ный - 1,5 т/т; 2. Азотная кислота - 3,5 т/т; 3. Смола А-100 Мо - 0,04 т/т.

Разработанная технология сорбции молибдена из сбросных сернокислых растворов позволила повысить сквозное извлечение молибдена в готовую продукцию на 0,9% из промпродукта молибденового (за счет доизвлечения молибдена, теряемого с сернокислыми сбросными растворами) в рамках цеха производства редких металлов.

Годовая переработка промпродукта молибденового в цехе производства редких металлов медеплавильного завода АО «Алмалыкский ГМК» составляет 1990 тонн, в котором содержится в среднем 32% молибдена т.е. количество молибдена в нем составляет 636 тонн. По существующей технологии потери молибдена от переработки промпродукта молибденового до огарка промпродукта молибденового составляет до 4,5%, а по предлагаемой технологии потери составят 2,5-3%. Таким образом количество доизвлеченного молибдена составит:

$$Q_{\text{Mo}} = 636(4,5-3)/100 = 9,55 \text{ т.}$$

С учетом потерь при сорбции (28%) и десорбции (5%) количество молибдена в товарных десорбатах составит: $9,55 \cdot 72 \cdot 95 : 100 = 6,53 \text{ т.}$

Принимая потери от осаждения «чернового» ТМА-10% получение и прокатки АМК до получения компактной молибденовой заготовки равной 0,5 % получим:

$$Q_{\text{Mo}} = 6,53 \cdot 90 \cdot 99,5 : 100 = 5,85 \text{ т компактной заготовки.}$$

Компактная молибденовая заготовка на мировом рынке стоит 27\$ за 1кг.

При годовой норме переработки огарка промпродукта молибденового с доизвлечением молибдена его из маточных растворов в условиях АО «Алмалыкский ГМК» от применения разработанной технологии ожидаемый экономический эффект составляет 1,58 млрд. сум.

Анализ экологического состояния цеха производства редких металлов представлен в шестой главе «**Экологический анализ основных технологических решений ЦПРМ**».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выполнен анализ форм нахождения молибдена в сернокислом сбросном растворе ЦПРМ на фоне концентрации серной кислоты 300-400 г/л. Методом электрохроматографии установлено, что основными формами соединений молибдена в этих растворах являются комплексные молибденил сульфатные ионы $[\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_n]^{-(2n-2)}$ и молибденил-ион MoO_2^{2+} в составе MoO_2SO_4 . Показано, что при разбавлении кислого раствора водой или при снижении кислотности до 200 г/л и 100 г/л по H_2SO_4 увеличивается доля молибдена в виде $[\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_n]^{-(2n-2)}$.

2. На основании изучения показателей сорбции молибдена различными смолами рекомендованы из кислых растворов (100-300 г/л по H_2SO_4) хелатный катионит S-957 и из растворов, со сниженной кислотностью до pH ~ 2, низкоосновной анионит А-100 Мо. Максимальная достигнутая ёмкость смол по молибдену составила, соответственно, 68,95 г/л и 235 г/л.

3. Установлен механизм сорбции молибдена из сернокислых растворов катионитом S-957 и низкоосновным анионитом А-100 Мо, заключающийся в комплексообразовании ионов $[\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_n]^{-(2n-2)}$ и молибденил-иона MoO_2^{2+} с функциональными группами смол.

4. Для десорбции молибдена с указанных смол предложен раствор аммиака 100-120 г/л. Отмечено, что десорбция молибдена с катионита S-957 протекает медленно, ввиду многостадийности процесса десорбции, обусловленной рекомбинацией молибденил-иона в молибдат.

5. Проведены укрупненные испытания процесса сорбционного извлечения молибдена с использованием **анионита А-100 Мо**. Использование А-100 Мо предполагает снижение кислотности сернокислого раствора до pH~2 и является достаточным условием эффективного протекания процесса сорбции молибдена и десорбции.

6. Особенностью сорбции и десорбции с катионита S-957 является селективность извлечения молибдена, не затрагивая рений, что позволяет использовать его для сорбции молибдена из растворов, поступающих на сорбцию рения.

7. Осуществлен монтаж участка на ЦПРМ на переработку ежегодно сбрасываемого 7 тонн молибдена с сернокислыми растворами. Организация участка по сорбционному доизвлечению молибдена из сернокислых растворов, позволяет дополнительно получать молибденовую продукцию на сумму около 1,5 млрд. сум ежегодно.

**ON-TIME SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING OF SCIENTIFIC
DEGREES DSc.02/30.12.2019.KT35.01 AT INSTITUTE OF GENERAL AND
INORGANIC CHEMISTRY**

**STATE UNITARY ENTERPRISE «FAN VA TARAKKIYOT»
TASHKENT STATE TECHNICAL UNIVERSITY
NAMED AFTER ISLAM KARIMOV AND
JSC «ALMALYK MMC»**

BEKBUTAeva NARGIZA NURGALIEVNA

**DEVELOPMENT OF A TECHNOLOGY FOR EXTRACTION OF
MOLYBDENUM FROM WASTE SOLUTIONS OF PRODUCTION OF
RARE METALS JSC «ALMALYK MMC»**

02.00.19 - Chemical technology of rare, noble and radioactive elements

**DISSERTATION ABSTRACT FOR THE
DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)
TECHNICAL SCIENCES**

Tashkent – 2022

The dissertation subject of Doctor of Philosophy (PhD) is registered at Supreme Attestation Commission of the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan in number B2022.1.PhD/T2379.

Dissertation was carried out at the State Unitary Enterprise «Fan va tarakkiyot» of Tashkent State Technical University named after Islam Karimov and JSC «Almalyk MMC».

The abstract of the dissertation is posted in three languages (uzbek, russian, english (resume)) on the scientific council website www.gupft.uz and on the website of «Ziyonet» Information and Educational portal www.ziyonet.uz.

Research supervisor:

Sharipov Khasan Turabovich
doctor of chemical sciences, professor

Official opponents:

Sharafutdinov Ulugbek Zaitovich
doctor of technical sciences, assistant professor

Tolibov Bekhzod Ibromkhim oqli
doctor of technical sciences, assistant professor

Leading organization:

**Almalyk branch National Research
Technological University of «MISiS»**

The defense will take place on «16 » may 2022 at 15⁰⁰ o'clock at the meeting of on-time single scientific council DSc.02/30.12.2019.K/T.35.01 under Institute of General and Inorganic chemistry. Address: 77a, Mirzo Ulugbek Street, Mirzo Ulugbek District, 100170, Tashkent, tel.: (99871) 262-56-60, e-mail: ionxanruz@mail.ru.

The dissertation can be reviewed at the Information Resource Center of the Institute of General and Inorganic Chemistry, (is registered under №10) Address: 77a, Mirzo Ulugbek Street, Mirzo Ulugbek District, 100170, Tashkent, tel.: (99871) 262-56-60.

Abstract of dissertation was mailed on «30» april 2022 year
(mailing report №10 on «30» april 2022 year).



B.S.Zakirov

Chairman of the on-time scientific Council awarding scientific degrees doctor of chemical sciences, professor

D.S.Salikhanova

Scientific secretary of the on-time scientific Council awarding scientific degrees, doctor of technical sciences, professor

V.P. Guro

Deputy chairman of the on-time seminar under the scientific Council awarding scientific degrees, doctor of technical sciences, professor.

INTRODUCTION(abstract of PhD thesis)

The aim of the study is to develop a technology for the extraction of molybdenum from waste solutions of the production of rare metals of JSC "Almalyk MMC".

The objects of research work is sulfuric waste solutions, ion-exchange resins (anion exchangers and cation exchangers), 25% aqueous ammonia and nitric acid.

Scientific novelty of the research:

- forms of molybdenum presence in sulfuric acid waste solution against the background of high concentration of sulfuric acid were established. It has been established that the main forms of molybdenum compounds in these solutions are the complex molybdenyl sulfate anions $[\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_n]^{1-(2n-2)}$ and the molybdenyl ion MoO_2^{2+} in MoO_2SO_4 ;

- the indicators of molybdenum sorption by various resins were studied, and chelate cation exchanger S-957 was recommended as a molybdenum sorbent from acidic solutions. From solutions with reduced acidity to pH ~ 2 low-basic resin A-100 Mo;

- the desorption of molybdenum from the S-957 cation exchanger and the low-basic A-100 Mo resin was studied and it was found that the desorption of molybdenum from the S-957 resin proceeds slowly due to the multi-stage desorption process due to the recombination of the molybdenyl ion into molybdate;

- the mechanism of sorption of molybdenum from sulfuric acid waste solutions by S-957 cation exchanger and A-100 Mo low-basic resin, which consists in the complex formation of $[\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_n]^{-(2n-2)}$ ions and molybdenyl ion MoO_2^{2+} with functional groups of resins, has been established.

Implementation of research results. On the basis of scientific results on the development of technology for the extraction of molybdenum from waste sulfuric acid solutions of the production of rare metals JSC «Almalyk MMC»:

the technological scheme for the extraction of molybdenum by sorption from waste sulfuric acid solutions was introduced in the workshop for the production of rare metals of the copper smelting plant of «Almalyk MMC» JSC (certificate of JSC «Almalyk MMC» AA-002628 dated April 6, 2022). As a result, extraction of 72% of molybdenum from sulfuric waste solutions was achieved;

when desorption of molybdenum from a saturated resin, a 12% ammonia solution was used (certificate of JSC «Almalyk MMC» AA-002628 dated April 6, 2022). As a result of the processing of desorbates, technical ammonium tetramolybdate was obtained with a MoO_3 content of 76,9%.

The structure and volume of the thesis. The dissertation consists of an introduction, five chapters, conclusions, lists of used literature and applications. The volume of the thesis is 116 pages of computer text.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; I part)

1. Шарипов Х.Т., Бекбутаева Н.Н., Лукомская Г.А., Ташалиев Ф.У., Нуритдинова Р.Х., Данияров И.Д. Исследование условий десорбции молибдена со слабоосновного анионита и осаждение тетрамолибдата аммония // Композиционные материалы. Ташкент, 2021, №4. С.188-190. (02.00.00. №4).

2. Бекбутаева Н.Н., Шарипов Х.Т., Лукомская Г.А., Ташалиев Ф.У., Сапаров А.Р. Извлечение молибдена из сернокислых маточных растворов после сорбции рения // Universum: технические науки: электрон. научный журнал, 2021, №12(93), С.5-11. (02.00.00. №2).

3. Bekbutaeva N.N., Sharipov Kh.T., Sainazarov A.M., Reymov A.M. Reserves for production of additional volumes of rare metals in the conditions of JSC «Almalyk MMC». Science and Education in Karakalpakstan. 2021, №4, P.72-77. (02.00.00. №16).

4. Bekbutaeva N.N., Sharipov Kh.T., G.A. Lukomskaya, F.U Tashsliev, A.R. Safarov. Ionic State of Molybdenum in Sulfuric Uterine Solutions of Rhenium Sorption and its Extraction. International journal of Multidisciplinary research and analysis. 2022, Vol.05. Iss.01. P.67-72. SJIF 2022 6,261.

II бўлим (II часть; II part)

5. Бекбутаева Н.Н., Туресебеков А.Х., Р.Х. Шарипов. Анализ сырьевой базы и технологии извлечения рения // Кимёнинг долзарб муаммолари». Тезисы докладов республиканской научно-практической конф., Самарканд, 2009, Том II, С. 6-7.

6. Шарипов Х.Т., Бекбутаева Н.Н. Изучение сорбционного извлечения рения из модельных растворов, имитирующих технологические растворы ОАО «Алмалыкский ГМК» // «Умидли кимёгар-2010». Тезисы докладов научно-технической конференции магистрантов. Ташкент, 2010, Том I, С.21-22.

7. Абдукадиров А.А., Хасполодов В.Ш., Шарипов Х.Т., Погорелый А.М., Бекбутаева Н.Н. Извлечение молибдена ионообменными смолами из сернокислых маточных растворов после сорбции рения // Материалы республиканской научно-технической конференции. Навои, 2011, С. 239.

8. Абдукадиров А.А., Хасполодов В.Ш., Шарипов Х.Т., Погорелый А.М., Бекбутаева Н.Н. Извлечение молибдена из сернокислых маточных растворов после сорбции рения // Сборник трудов Республиканской научно-технической конференции “Актуальные проблемы инновационных технологий химической, нефтегазовой и пищевой промышленности”. Ташкент, 2011, С.216-217.

9. Хасполодов В.Ш., Шарипов Х.Т., Погорелый А.М., Эргашев Ж.Ж., Бекбутаева Н.Н. Извлечение рения из серноокислых растворов систем мокрого пылегазоулавливания при обжиге молибденитовых концентратов АГМК // XIV Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии–2012». Тезисы докладов. Тула, Ясная поляна – Куликово поле, 2012, С. 277.

10. Худойкулов Р.Б., Шарипов Х.Т., Ашуров Б.Х., Бекбутаева Н.Н. Сорбция Мо из маточника после извлечения рения из серноокислых растворов на анионите АМ2Б // Межвузовский сборник «Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук». Ташкент, 2013, С.89-90.

11. Бекбутаева Н.Н., Шарипов Х.Т., Лукомская Г.А., Бекбутаев А.Н., Ташалиев Ф.У. Извлечение молибдена из серноокислых маточных растворов после сорбции рения // Материалы Международной научно – технической конференции «Композиционные материалы на основе техногенных отходов и местного сырья: состав, свойства и применение» Ташкент, 2021, С.84-86.

12. Бекбутаева Н.Н., Шарипов Х.Т., Лукомская Г.А., Ташалиев Ф.У., Нуритдинова Р.Х. Отработка режимов десорбции молибдена из ионообменных смол // Материалы республиканской конференции «Инновационные технологии в химической и строительной отраслях промышленности и решение актуальных экологических проблем» Ташкент, 2021, С.20-22.

13. Бекбутаева Н.Н. Извлечение молибдена из серноокислых маточных растворов ионообменными смолами А-100 Мо и S-957 Purolite// Материалы республиканской конференции «Актуальные проблемы в химии и химической технологии». 2021, С. 348-349.

14. Бекбутаева Н.Н., Шарипов Х.Т., Рузиев У.Н., Бекбутаев А.Н., Акбаров М.А. Состояние металлургии молибдена и предпосылки развития редкометалльной отрасли в АО «Алмалыкский ГМК» // Материалы республиканской конференции «Актуальные проблемы в химии и химической технологии». 2021, С.398-400.

15. Шарипов Х.Т., Бекбутаева Н.Н., Сафаров А.Р. Институт общей и неорганической химии в решении задач переработки отходов АО «Алмалыкский ГМК» // Материалы 1-го Узбекско-японского международного симпозиума по зеленой химии и устойчивому развитию. Ташкент, 2021, С.149.

Автореферат «Ўзбекистон кимё журнали» таҳририятида таҳрирдан ўтказилиб,
ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнлар ўзаро мувофиқлаштирилди.

Босмахона лицензияси:



9338

Бичими: 84x60 ¹/₁₆. «Times New Roman» гарнитураси.

Рақамли босма усулда босилди.

Шартли босма табоғи: 2,5. Адади 100 дона. Буюртма № 38/22.

Гувоҳнома № 851684.

«Тирографф» МЧЖ босмахонасида чоп этилган.

Босмахона манзили: 100011, Тошкент ш., Беруний кўчаси, 83-уй.