ИСЛОМ КАРИМОВ номидаги ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ «ФАН ВА ТАРАҚҚИЁТ» ДАВЛАТ УНИТАР КОРХОНАСИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.03/30.12.2019.К/Т.03.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

ИСЛОМ КАРИМОВ номидаги ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ «ФАН ВА ТАРАҚҚИЁТ» ДАВЛАТ УНИТАР КОРХОНАСИ

БОЗОРОВ АМИНЖОН НУРИЛЛОЕВИЧ

МОЛИБДЕН САНОАТ МАҲСУЛОТЛАРИ ВА ТЕХНОГЕН ЧИҚИНДИЛАРИНИ КОМПЛЕКС ҚАЙТА ИШЛАШНИНГ САМАРАЛИ ФИЗИК-КИМЁВИЙ УСУЛЛАРИНИ ҲАМДА МОЛИБДЕН, РЕНИЙ ВА БОШҚА ҚИММАТЛИ КОМПОНЕНТЛАРНИ АЖРАТИБ ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ

02.00.07 - Композицион, лок-бўёқ ва резина материаллари кимёси ва технологияси
05.02.01 - Машинасозликда материалшунослик. Қуймачилик. Металларга термик ва босим остида ишлов бериш. Қора, рангли ва ноёб металлар металлургияси. (техника фанлари)

ТЕХНИКА ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc) ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент – 2024

УДК 669.624.

Фан доктори (DSc) диссертацияси автореферати мундарижаси

Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)

Content of dissertation abstract of doctor of sciences (DSc)

Бозоров Аминжон Нуриллоевич
Молибден саноат маҳсулотлари ва техноген чиқиндиларини комплекс қайта ишлашнинг самарали физик-кимёвий усулларини ҳамда молибден, рений ва бошқа қимматли компонентларни ажратиб олиш технологиясини ишлаб чиқиш..... 3

Бозоров Аминжон Нуриллоевич
Разработка эффективных физико-химических способов комплексной переработки промпродукта молибдена и техногенных отходов, а также технологии извлечения молибдена, рения и других ценных компонентов ……..……. 27

Bozorov Aminjon Nurilloyevich
Development of effective physical and chemical methods for the complex processing of industrial molybdenum products and man-made waste, as well as technologies for the extraction of molybdenum, rhenium and other valuable components ……..……. 51

Эълон қилинган ишлар рўйхати
Список опубликованных работ
List of published works...…….....……..... 55

ИСЛОМ КАРИМОВ номидаги ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ «ФАН ВА ТАРАҚҚИЁТ» ДАВЛАТ УНИТАР КОРХОНАСИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.03/30.12.2019.К/Т.03.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

ИСЛОМ КАРИМОВ номидаги ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ «ФАН ВА ТАРАҚҚИЁТ» ДАВЛАТ УНИТАР КОРХОНАСИ

БОЗОРОВ АМИНЖОН НУРИЛЛОЕВИЧ

МОЛИБДЕН САНОАТ МАҲСУЛОТЛАРИ ВА ТЕХНОГЕН ЧИҚИНДИЛАРИНИ КОМПЛЕКС ҚАЙТА ИШЛАШНИНГ САМАРАЛИ ФИЗИК-КИМЁВИЙ УСУЛЛАРИНИ ҲАМДА МОЛИБДЕН, РЕНИЙ ВА БОШҚА ҚИММАТЛИ КОМПОНЕНТЛАРНИ АЖРАТИБ ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ

02.00.07 - Композицион, лок-бўёқ ва резина материаллари кимёси ва технологияси
05.02.01 - Машинасозликда материалшунослик. Қуймачилик. Металларга термик ва босим остида ишлов бериш. Қора, рангли ва ноёб металлар металлургияси. (техника фанлари)

ТЕХНИКА ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc) ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент – 2024

Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Олий таълим, фан ва инновациялар Вазирлиги ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2024.3.DSc/T809 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Ислом Каримов номидаги Тошкент давлат техника университети «Фан ва тараққиёт» Давлат унитар корхонасида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме) Илмий кенгашнинг веб-саҳифасида (www.gupft.uz) ва «Ziyonet» Ахборот таълим порталида (www.ziyonet.uz) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчилар: **Негматов Сойибжан Содиқович**
техника фанлари доктори, профессор,
ЎзР ФА академиги, ЎзР фан арбоби,

Абед Нодира Сойибжоновна
техника фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар: **Пирматов Эшмурат Азимович**
техника фанлари доктори, профессор

Хасанов Абдурашид Солиевич
техника фанлари доктори, профессор

Шарофутдинов Улугбек Зиятович
техника фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот: **Навоий давлат кончилик ва технологиялар университети**

Диссертация ҳимояси Ислом Каримов номидаги Тошкент давлат техника университети «Фан ва тараққиёт» ДУК ҳузуридаги DSc.03/30.12.2019.K/T.03.01 рақамли Илмий кенгашнинг **2024 йил «25» декабрь соат 14^{30}** даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент шаҳри, Мирзо Ғолиб кўчаси, 7а-уй. Тел.: (99871) 246-39-28; факс: (99871) 227-12-73; E-mail: fan_va_taraqqiyot@mail.ru «Фан ва тараққиёт» ДУК биноси, 2-қават, анжуманлар зали).

Диссертация билан «Фан ва тараққиёт» ДУКнинг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин. (№40-24-рақам билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100174, Тошкнет шаҳри, Мирзо Ғолиб кўчаси, 7а-уй. Тел.: (99871) 246-39-28; факс: (99871) 227-12-73).

Диссертация автореферати 2024 йил «13» декабрь куни тарқатилди.
(2024 йил «28» октябрдаги №40-24 рақамли реестр баённомаси).

А.В. Умаров
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш раиси ўринбосари, т.ф.д., профессор

М.Э. Икрамова
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш илмий котиби, т.ф.д., к.и.х.

А.М. Эминов
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси, т.ф.д., профессор.

КИРИШ (фан доктори (DSc) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бутун дунёда саноат чиқиндиларини қайта ишлаш учун энергия тежовчи ва экологик хавфсиз технологияларни яратиш имконини берадиган тадқиқотларга қизиқиш ортиб бормоқда, чунки табиий захиралар камаймоқда ва техноген ифлосланиш даражаси барча рухсат этилган стандартлардан ошиб кетиши, узоқ вақтдан бери давом этмоқда. Техноген чиқиндилар таркибида мураккаб таркибли бирикмалар бўлиб, рангли ва нодир металлар саноати учун аҳамиятли концентрацияларда ва баъзи ҳолларда рудалардаги миқдоридан ошиб кетади. Турли техноген чиқиндилардаги ноёб ва рангли металлар металлургия корхоналарига алоҳида қизиқиш уйғотади.

Жаҳонда молибденли саноат маҳсулоти ва техноген чиқиндиларни қайта ишлаш ҳамда молибденни олишнинг самарали технологиясини ишлаб чиқиш бўйича илмий изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада, жумладан, техноген чиқиндилар ва паст навли молибден саноати маҳсулоти (МСМ)ларни бойитиш усулларини такомиллаштириш, аммиак ёрдамида гидрометаллургия усули билан қайта ишлаш орқали аммоний тетрамолибдатни олиш усулларини ишлаб чиқиш, аммоний тетрамолибдат асосида молибденни 99 % тозаликда ажратиб олиш ҳамда молибден ва рений аммоний тузларини олиш технологияларини такомиллаштиришга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикамизда техноген чиқиндиларнинг атроф-муҳитга таъсирини камайтириш, уларни қайта ишлаш орқали юқори сифатли маҳсулотга айлантириш ва қимматли таркибий қисмларни ажратиб олиш технологияларини ишлаб чиқишга катта эътибор қаратилиб, жумладан, молибденнинг асосий хомашёси сифатида «Олмалиқ КМК» АЖ «Қалмоқир» конининг мис-молибден рудаларидан олинадиган паст навли молибден саноати маҳсулоти (МСМ)ни бойитиш усули ишлаб чиқилган. Янги Ўзбекистонни янада ривожлантириш бўйича тараққиёт стратегиясида «...миллий иқтисодиёт барқарорлигини таъминлаш ва ялпи ички маҳсулотда саноат улушини оширишга қаратилган саноат сиёсатини давом эттириб, саноат маҳсулотларини ишлаб чиқариш ҳажмини ошириш...»[1] бўйича муҳим вазифалар белгилаб берилган. Ушбу вазифалардан келиб чиққан ҳолда жумладан, республикамизнинг ишлаб чиқариш корхоналари жойлашган ҳудудларида экологик вазиятни яхшилаш усулларини такомиллаштириш, молибден саноат маҳсулоти ва техноген чиқиндиларни комплекс қайта ишлашнинг самарали усулини ишлаб чиқиш, ҳамда молибден, рений ва бошқа қимматли компонентларни ажратиб олиш технологиясини ишлаб чиқиш долзарб муаммо ҳисобланади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2019 йил 30 октябрдаги ПФ-5368-сон «2030 йилгача бўлган даврда Ўзбекистон Республикасининг атроф - муҳитни муҳофаза қилиш концепциясини тасдиқлаш тўғрисида» Фармони,

[1] Ўзбекистон Республикаси Президентининг “2022 - 2026 йилларга мўлжалланган Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегияси тўғрисида”ги 2022 йил 28 январдаги №ПФ-60-сонли Фармони

2019 йил 17 январдаги ПҚ-4124-сон «Кон-металлургия тармоғи корхоналари фаолиятини янада такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида» ги қарори ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишларига мувофиқ бажарилган.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи[2]. Руда ва техноген хомашёдан ноёб металлар ишлаб чиқаришга қаратилган илмий тадқиқотлар, жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий ўқув юртларида, жумладан: Пекин кон-металлургия институти (Хитой), Colorado school of mines (АҚШ), Пекин фан ва технология университети (Хитой), Техас Эл-Паco университети (АҚШ), KGHM Polska Miedz (Полша), Торонто университети (Канада), Ухан фан ва технология университети (Хитой), Аугсбург университети (Германия), Корея ноёб металлар институти (Жанубий Корея), “Олмалиқ кон-металлургия комбинати” АЖ, МИСиС миллий тадқиқот технологик университети (Россия) ва Навоий давлат кончилик ва технологиялар университетида (Ўзбекистон) олиб борлмоқда.

Молибден ажратиб олиш технологиясини такомиллаштириш бўйича дунёдаги етакчи илмий марказларда олиб борилган тадқиқотлар натижасида бир қатор илмий натижаларга эришилган, жумладан: металлургия саноатида ишлатиладиган молибден асосидаги ярим тайёр маҳсулотларни самарали таркибини олиш ва куйдирилган молибден бойитмаларни аммиак билан танлаб эритиш усуллари ишлаб чиқилган (Пекин кон-металлургия институти (Хитой), Миллий тадқиқотлар технологик университети (МИСиС, Россия), Аугсбург университети (Германия), Корея ноёб металлар институти (Жанубий Корея)); куйдирилган молибден бойитмаларини танлаб эритиш орқали олинган эритмадан молибден ва ренийни сорбция усули билан ажратиб олиш ва олинган молибден ва ренийни физик-механик ҳамда технологик хоссалари аниқланган (Торонто университети (АҚШ), МИСиС миллий тадқиқот технологик университети (Россия)); молибден бойитмаларини кейинги сода-сорбцион танлаб эритиш билан куйдириш усуллари ишлаб чиқилган (Пекин кон-металлургия институти, (Хитой), Colorado school of mines (АҚШ), Техас Эл-Паco университети (АҚШ)); молибден-висмут рудаларини қайта ишлаш технологиясининг схемаси яратилган ва коллектив молибден-висмут бойитмасини автоклавда танлаб эритиш усулининг афзалликлари асосланган (Фабрика Прейссак, Франция).

[2] Диссертация мавзуси бўйича ҳорижий илмий тадқиқотлар шарҳи: https://marketing.rbc.ru/landings/dragotsennye-metally/, https://ru.investing.com/equities/impala-platinum-holdings-ltd, https://www.mineral.ru/Analytics/worldevents, https://www.krastsvetmet.ru/ ва бошқа манбалар асосида ишлаб чиқилган.

Жаҳонда бойитмалардан ноёб металларни ажратиб олиш технологиясини такомиллаштириш мақсадида қуйидаги устувор йўналишларда бир қатор тадқиқот ишлари олиб борилмоқда, жумладан, мис-молибден оралиқ маҳсулотини ва улар асосидаги техноген чиқиндиларнинг технологик минералогиясини таркибий қисми бўлган қимматбаҳо компонентлар жойлашувининг минералогик ва комплекс таркибини аниқлаш; қолдиқ кек таркибида молибденнинг сезиларли миқдори қолиб кетганлиги туфайли фильтрлаш орқали ажратилган темир-мис чўкмасини кўп марта қайта танлаб эритиш; миснинг оксидланган қисми аммоний-молибден-мис комплекслари шаклида эритмага ўтишини тадқиқ қилиш; чиқинди эритмадан агрессив кимёвий моддалар ёрдамида ёмон эрийдиган мис сульфидларини чўктириш орқали мисдан қўшимча равишда тозалаш; аммоний тетрамолибдат тузларини тозаланган эритмаларда чўктириш; аммоний молибдат ва аммоний тетрамолибдат тузларини олиш технологиясини ишлаб чиқиш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Молибден концентратлари ва таркибида молибден бўлган чиқиндиларни қайта ишлаб нордон аммоний молибдатини ва бошқа ноёб металларни гидрометаллургия усулида олиш технологиясини ишлаб чиқиш ва яратиш соҳасида қуйидаги олимлар ўзларининг катта ҳиссаларини қўшганлар: 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. Ўзбекистонда ушбу соҳада илмий тадқиқотлар олиб борган олимлардан Шарипов Х.Т., Пирматов Э.А., Хасанов А.С., Санакулов К.С., Негматов С.С., Михридинов Р.М., Эрназаров М., Шарафутдинов У.З., Гуро В.П. ва бошқалар ўз ҳиссаларини қўшиб келмоқдалар.

Мавжуд ишлар таҳлилига кўра, паст навли молибденли куйинди ва молибден саноати чиқиндиларни минералогик таркиби, хусусиятлари ва қайта ишлаш усулини ишлаб чиқишда зарур бўлган мақбул технологик параметрларни танлаш эътиборга олинмаган. Композицион молибденли куйинди саноат-маҳсулотларини ва ундан ҳосил бўладиган кек ва эритмаларини қайта ишлашнинг самарали усулларини ишлаб чиқиш, шунингдек, қимматбаҳо компонентларни ажратиб олиш технологиясини яратиш ва юқори даражадаги тайёр маҳсулотлар – нордон аммоний молибдат ва аммоний перренат каби эҳтиёжи катта бўлган моддаларни олиш батафсил ёритилмаган. Мазкур диссертация иши ушбу муаммоларни ҳал қилишга бағишланган.

Тадқиқот мавзусининг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти И.Каримов номидаги Тошкент давлат техника университети «Фан ва тараккиёт» давлат унитар корхонаси илмий-тадқиқот ишлари режасига мувофиқ: №А-12-86 «Рақобарбардош ва экспорт йўналишига мос кимёвий тоза нордон молибден аммонийсини маҳаллий саноат маҳсули молибдендан олишнинг самарали технологиясини ишлаб чиқиш» амалий лойиҳаси (2015-2017 йй.), №ИОТ 2016-7-16 «Саноат маҳсулоти молибден куйиндисидан молибден ажратиб олишнинг самарали қайта ишлаш технологиясини ишлаб чиқиш ва

ўзлаштириш» инновацион лойиҳаси (2016-2017 йй.), №А-ОТ-2019-4 «Олмалиқ КМК ИИЧБ чиқиндиларидаги (W, Mo, Fe, Re, Au, Ag, Cu) қимматбаҳо ноёб металларини техник ва минералогик баҳолаш ва улардан аммоний молибдат, мис концентрати ва аммоний перренатларини ишлаб чиқариш технологиясини яратиш» амалий лойиҳаси (2019-2021 йй.) ва №А-2021-441 «Импорт ўрнини босувчи ва экспортга йўналтирилган металлар, композицион полимерлар ва керамик материаллар олиш учун хомашёлар хамда кимё, металлургия ва нефтгаз саноати чиқиндиларини қайта ишлашнинг юқори самарадор ва экологик зарарсиз технологиясини яратиш» амалий лойиҳаси (2021-2024 йй.) мавзуларидаги лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади молибден саноат маҳсулотлари ва техноген чиқиндиларини комплекс қайта ишлашнинг самарали физик-кимёвий усулларини ҳамда молибден, рений ва бошқа қимматли компонентларни ажратиб олиш технологиясини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

замонавий физик-кимёвий усуллар билан молибден саноат техноген чиқиндилари ва уларни қайта ишлашда металларнинг жойлашув шаклларини, молибден саноат маҳсулоти ва молибден шлам кекларининг минералогик ва кимёвий таркибини, уларга турли хил технологик омиллар (концентрация, ҳарорат, вақт) таъсирини ва содали ишқорлашни ўтказиш жараёнининг оптимал шароитини аниқлаш;

молибден ишлаб чиқаришнинг техноген чиқиндиларини қайта ишлаш учун мақбул шароитларни аниқлаш;

молибден ва ренийнинг кучсиз асосли «Пъюролайт» сорбентлари томонидан ютилиш кинетикасини ўрганиш ва металларнинг сорбцияси ҳамда десорбцияси учун оптимал шароитларни ўрганиш;

молибден ишлаб чиқариш техноген чиқиндиларни комплекс қайта ишлашнинг принципиал технологик схемасини ҳамда молибден, рений ва бошқа қимматли компонентларни ажратиб олиш технологиясини ишлаб чиқиш;

молибден ишлаб чиқариш саноати техноген чиқиндиларини қайта ишлашнинг модулли технологик линиясини ишлаб чиқиш, яратиш ва ўзлаштириш;

молибден ишлаб чиқариш чиқиндиларидан аммоний перренат, нордон аммоний молибдат ва мис-темир концентратини иккиламчи товар маҳсулоти сифатида олиш технологиясини ишлаб чиқиш;

саноат чиқиндиларидан аммоний тетромолибдат, нордон аммоний молибдат ҳамда аммоний перренат ишлаб чиқариш бўйича технологик регламент ва ташкилот стандарти ишлаб чиқиш ҳамда технологиянинг техник-иқтисодий самарадорлигини ҳисоблаш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида Олмалиқ кон-металлургия комбинатининг молибден саноат-маҳсулот куйиндиси ҳамда «Ўзбекистон технологик металлар комбинати» АЖ нинг молибден ишлаб чиқариш саноати техноген чиқиндилари олинган.

Тадқиқотнинг предмети кўпкомпонентли молибденли чиқиндилардан нордон-аммоний молибдат, аммоний перренат ва мис-темир консентрати олиш жараёнининг физик-кимёвий ва технологик параметрларини ўрнатиш ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация ишини бажаришда замонавий физик-кимёвий усуллар, жумладан, ИҚ-Фурье(ИҚ) спектроскопияси, элемент анализи, рентген фазали (ХРД), дифференциал термик таҳлиллар (ДТТ), индуктив боғланган плазма масс-спектрометрияси (ИБП-МС), атом ютилиш спектроскопияси (АЮС), энергия-дисперсион таҳлилли сканерловчи электрон-микроскоп (ЭДТ-СЭМ) ва бошқа қабул қилинган стандарт усуллар қўлланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

шлам кекларининг минералогик ва кимёвий таркиби аниқланиб, рангли ва ноёб металларнинг миқдори кўплиги, молибден ва мис оксид ва сульфид табиатига, рений эса ReO^-_4 анион шаклида эканлиги исботланган;

молибден саноат маҳсулоти куйиндиларини тўғридан-тўғри содали ишқорлаш жараёни ишлаб чиқилди ҳамда молибденни ажратиб олишда ишқорлаш механизми ва самарадорлигига турли хил омилларнинг таъсири (сода концентрацияси, Қ:С нисбати, гранулометрик таркиби ва ишқорлаб-эритиш вақти) аниқланган;

шлам кекларини 120 г/л содали концентрацияда ишқорлаб эритилганда, эритмадан молибденни ажратиб олиш 90,0% га етказилди ва молибденнинг қолдиқ кеклардаги улуши эса 0,5% гача камайиши аниқланган;

pH 3,0-3,5 бўлган кислотали содали эритмаларидан молибден ва ренийнинг сорбцияси натижасида, молибден ва рений полиионитларининг “Пюролайт” А-100Мо (молибден) ва “Пюролайт” А-170 (рений), ион алмашинувчи сорбентининг функционал гуруҳлари билан комплекс комплекс ҳосил қилиши, молибден ишлаб чиқаришнинг маҳсулдор ҳамда чиқинди эритмаларидан молибден ва ренийнинг сорбцияси ва десорбциясининг кинетик қонуниятлари аниқланган;

молибден ишлаб чиқаришнинг техноген чиқиндиларини комплекс қайта ишлашнинг принципиал технологик схемаси ҳамда молибден, рений ва бошқа қимматли компонентларни ажратиб олиш технологияси ишлаб чиқилган;

турли ион алмашинувчи сорбентларда ион алмашинув жараёнлари асосида аммоний молибдат ва аммоний перренат ишлаб чиқариш технологияси ишлаб чиқилди ҳамда иккиламчи маҳсулот сифатида мис-темир концентратларини олиш технологияси ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

молибден шлам кекларини содали ишқорлаб эритишнинг самарали технологияси ишлаб чиқилган бўлиб, юқори тозаликдаги аммоний тетрамолибдат (АТМ) ва нордон аммоний молибдат (НАМ) тузлари олинган;

молибденли техноген хомашёдан молибден ва ренийнинг юқори даражада олиш имконини берадиган молибден ишлаб чиқариш

чиқиндиларини комплекс қайта ишлашнинг оптимал технологияси ишлаб чиқилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги ИҚ- спектроскопияси, рентген структуравий, кимёвий, дифференциал-термик ва электрон микроскопли таҳлиллар, ўрнатилган технологик тартибларда маҳсулотларининг таркибини аниқлаш, якуний маҳсулотларнинг сифатини аниқлаш ва белгилаш, лаборатория ва кенгайтирилган лаборатория ҳажмидаги тажрибалардан олинган натижалар билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти, молибден куйиндисини содали ишқорлаб эритишнинг қонуниятларини сода концентрациясига, ишқорий эритиш вақтига, Қ:С нисбатига боғлиқлигини ҳамда кучсиз асосли «Пюролайт» анион алмашинувчиларнинг маҳсулдор содали ишқорий эритмадаги молибден ва ренийнинг сўрилишини ҳамда молибден ишлаб чиқариш чиқиндиларидан сорбциялаш орқали молибден ва ренийни ажратиб олишда, сўрилиши ва десорбциясининг кинетик тамойилларини назарий жиҳатдан асослаш билан изоҳланади.

Тадқиқотнинг амалий аҳамияти, молибден шлам кекларини қайта ишлаш, ҳосил бўлган чиқиндиларни утилизация қилиш бўйича комплекс технологик схема таклиф қилиш ва юқори даражадаги тозаликда тижорат маҳсулотлари АТМ, НАМ ва аммоний перренат олиш учун «Ўзбекистон технологик металлар комбинати» АЖ да модулли технологик линияни ўрнатишга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Молибден саноат-махсулоти ва техноген чиқиндиларини қайта ишлашнинг самарали усулини ҳамда молибден ва рений аммоний тузларини олиш технологиясини ишлаб чиқиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

молибден саноат-маҳсулоти ва шлам-кекларини содали қайта ишлашнинг самарали технологияси «Ўзбекистон технологик металлар комбинати» АЖда амалиётга жорий этилган («Ўзбекистон технологик металлар комбинати» АЖнинг 2024 йил 2 октябрдаги 01/293-сон маълумотномаси). Натижада, аралаш таркибли молибден саноат-маҳсулоти хомашёсидан молибденни 97,8 % гача ажратиб олиш имконини берган;

молибден саноат махсулотини сода билан қиздириб ва тўғридан-тўғри содали эритмалар билан ишқорлаб эритишнинг иккита схемаси таклиф этилиб «Олмалиқ кон-металлургия комбинати» АЖда амалиётга жорий этилган («Олмалиқ кон-металлургия комбинати» АЖнинг 2024 йил 6 ноябрдаги 11-24/01-01500 - сон маълумотномаси). Натижада, қолдиқ кеклар таркибидаги молибденнинг миқдори 2,1% гача камайиши ҳамда олтин концентрацияси - 37,2%, кумуш -39,3% гача ошишига имкон берган;

молибден ишлаб чиқариш чиқинди эритмаларидан молибденни ажратиб олиш технологияси «Ўзбекистон технологик металлар комбинати» АЖда амалиётга жорий этилган («Ўзбекистон технологик металлар комбинати» АЖнинг 2024 йил 2 октябрдаги 01/293-сон маълумотномаси).

Натижада, ташландиқ эритмалар таркибидан 85,0-90,0% молибденни ажратиб олиш имконини берган;

молибден саноати ташландиқ эритмаларидан ренийни сорбцион ажратиб олиш технологияси «Олмалиқ кон-металлургия комбинати» АЖда амалиётга жорий этилган «Олмалиқ кон-металлургия комбинати» АЖнинг 2024 йил 6 ноябрдаги 11-24/01-01500 - сон маълумотномаси). Натижада, ГОСТ 31411-2009 га мос келувчи 69,4% ли АР-0 маркадаги аммоний перренат олиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Ушбу тадқиқот натижалари 7 та халқаро ва 11 та республика миқёсидаги илмий-амалий анжуманларда маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 28 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг диссертациялар асосий илмий натижаларини чоп этишга тавсия этилган илмий нашрларда 10 та мақола, жумладан 3 та халқаро ва 7 та республика журналларда мақолалар нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиш ва ҳажми. Диссертация иши таркиби кириш, олти боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат бўлиб, умумий ҳажми 186 саҳифани ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида олиб борилган тадқиқотнинг долзарблиги ва унга бўлган талаб, тадқиқот мақсади ва вазифалари асосланган, тадқиқот объекти ва предмети тавсифланган, тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига боғлиқлиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларининг амалиётга қўлланиш бўйича тавсиялар, нашр қилинган ишлар ва диссертация тузилиши келтирилган.

Диссертациянинг **«Молибден концентратлари ва кондицион бўлмаган молибденли чиқиндиларни қайта ишлашнинг замонавий ҳолати»** деб номланган **биринчи бобида** молибденли концентратларни қайта ишлаш муаммосининг ҳолати ва паст навли молибден концентратларини гидрометаллургия усули билан қайта ишлаш технологияси бўйича адабиёт манбаларининг таҳлили берилган.

Гидрометаллургия усулларининг ичидан учта гуруҳни ажратиб кўрсатиш мумкин: молибденитнинг сувли ёки ишқорий муҳитда парчаланиши; молибденитни азот кислотаси билан юқори ҳарорат ва босимда парчаланиши; молибденитнинг азот кислотаси билан атмосфера босими ва 100ºС гача бўлган ҳароратда парчаланиши. Буларнинг барчаси кондицион молибденит концентратларига нисбатан етарли даражада ўрганилган. Паст навли концентратларни қайта ишлаш эса жуда кам ўрганилган.

Ҳозирги вақтда саноатда молибденитли концентратни қайта ишлашнинг энг кенг тарқалган гидрометаллургик усули бу азот кислотаси билан парчалашдир. Мазкур технология 60 йилдан ортиқ вақт давомида «Ўзбекистон технологик металлар комбинати» АЖ да (олдинги «НМ ва ҚҚ» ишлаб чиқариш бўйича ИИЧБ) да муваффақиятли ишлаб келмоқда, мазкур жараённинг кинетикаси ва термодинамикаси яхши ўрганилган. Сўнгги йилларда «Ўзбекистон технологик металлар комбинати» АЖ да молибден олиш учун «Олмалиқ КМК»АЖ дан МСМ ўрнига молибденли куйиндисини етказиб бермоқда. Таркибида паст навли молибден бўлган ишлаб чиқариш чиқиндилари ва концентратларни ҳамда молибдендан олинадиган маҳсулотларни қайта ишлашнинг мумкин бўлган барча усуллари кўриб чиқилди.

Нашр этилган тадқиқот натижаларини танқидий таҳлил қилиш натижасида ишнинг вазифалари ва мақсадлари шакллантирилиб, уларга қуйидагиларни айтиш мумкин:

азот кислотасида қайта ишлаш усулига муқобил бўлган, молибден куйиндисини содали ишқорлаб эритиш усулини ишлаб чиқиш ва юқори даражада тайёр маҳсулотларни олиш учун барча қимматли компонентларни ажратиб олиш натижасида ҳосил бўлган суюқ ва қаттиқ чиқиндиларни ишлаб чиқаришга жалб қилиш.

Диссертациянинг **«Мис-молибден рудаларидан молибден ишлаб чиқаришдаги чиқиндиларнинг таркиби ва ҳосил бўлиши ҳамда уларни ўрганиш усуллари»** деб номланган **иккинчи бобида**, дастлабки материалларнинг таснифлари келтирилган бўлиб, мазкур тадқиқот ишида қўлланилган замонавий юқори ахборотли физик-кимёвий тадқиқот усуллари, шунингдек, азот кислотаси билан ва сода ишқорлаб эритиш, куйинди, эритма ва кекларнинг минералогик, гранулометрик ва кимёвий таркибини тадқиқ этиш натижалари ҳақида маълумот берилган.

Олинган маҳсулотларнинг таркибини, ўзига хослигини аниқлаш ва тузилиши ҳамда тозалигини ўрганиш учун замонавий юқори ахборотли физик-кимёвий усуллардан фойдаланилган.

Маҳсулотларнинг кимёвий таркибини таҳлил қилиш мос равишда ES-20000R (Oxford Inst., Буюк Британия) энергия дисперсион спектрометридан фойдаланган ҳолда ИПБ-спектроскопияси, эмиссион ва рентген-флюоресцентли таҳлиллари орқали амалга оширилган.

Маҳсулотларнинг фазавий таркиби рентген-дифрактометрик усули билан аниқланди. Дифрактограммалар Cu найча билан жиҳозланган Panalytic Empyrean дифрактометрида олинган ($K\alpha_1$= 1,5406 Å, $K\alpha_2$=1,5443 Å). Маълумотлар “The High Score Plus Suite” дастурий таъминотининг 4,5 версияси ёрдамида қайта ишланган.

Риетвелд усули ёрдамида миқдорий таҳлил “Profex-Open source XRD and Reitveld Refinement” дастурий таъминоти ёрдамида амалга оширилган.

KBr таблеткаларида ИҚ-спектрларининг ютилиш ИҚ-Фурье-спектрометри System-2000 (Perkin-Elmer, США) да қайд этилган.

Раман-спектрларини ўрганиш “Renishaw” (Буюк Британия) томонидан ишлаб чиқарилган In Via Raman спектрометри ёрдамида ўтказилган.

Ўлчашлар хона ҳароратида ўтказилган. Қўзғалиш манбаи сифатида нурланиш тўлқин узунлиги 532 нм ва номинал энергияси 100 мВт бўлган Cobolt CW 532 nm DPSS лазеридан фойдаланилган.

МСМ асосан пирит, халькопирит ва молибденитнинг сульфидли минералларидан иборат (1-жадвал).

1-жадвал

МСМ нинг минералогиктаркиби

Номланиши	Таркиби, %	Номланиши	Таркиби, %
Пирит	12,8	Галенит	0,20
Халькопирит	4,62	Хира руда	0,11
Молибденит	51,2	Сфалерит	0,14

МСМ куйдирганда сульфидларнинг оксидланиши содир бўлади:

$MoS_2+7/2O_2=MoO_3+2SO_2$; ΔG^0_T = -1123670-340,2TlgT+351,3T, Ж/моль

кейинчалик MoO_3 нинг молибден сульфидлари билан ўзаро таъсирлашади:

$MoS_2+6MoO_3=7MoO_2+2SO_2$; ΔG^0_T =185580+204,3TlgT-915,5T, Ж/моль.

шунингдек, ишқорий металлар молибдатлари ва темир ҳосил бўлади.

2-жадвал

Молибден саноат махсулот куйиндисининг кимёвий таҳлил натижалари (локал нуқталар йиғиндисидан ўртача қийматлар)

Номланиши	Элементлар, %							
	Mo	Cu	SiO_2	P	WO_3	As	MoS_2	Re
Молибден саноат махсулот куйиндиси	36,5	1,79	9,32	0,011	аниқлан-маган	0,012	0,65	0,0092

Бунда Mo, Cu, SiO_2 ва жуда муҳим бўлган рений миқдори ошади.

Диссертациянинг **«Молибден, рений ва бошқа қимматбаҳо компонентларни молибден саноат маҳсулотларидан ва молибден ишлаб чиқариш техноген чиқиндиларидан олишнинг физик-кимёвий жараёнини ўрганиш»** деб номланган учинчи бобида молибден хомашёларини содали ишқорлаб эритишнинг лаборатория тадқиқот натижалари келтирилган.

Молибденни сорбциялаш жараёни бўйича тадқиқотлар ўтказиш учун ҳар бирининг сиғими 3 кг бўлган иккита сорбция устун-идиши тайёрланди.

Молибдат ионининг селектив сорбцияси учун умумий формуласи $R-NO_3$ бўлган А-100 Мо типидаги ион алмашинувчи сорбент қўлланилди. Натрий молибдат ионининг сорбцияси реакция алмашинуви қуйидагича:

$$2R-NO_3+Na_2MoO_4 \text{ ---}\rightarrow 2R-MoO_4+2NaNO_3 \quad (1)$$

Тўйинган сорбент техник сув билан ювилиб, аммиакли суви билан қуйидаги реакцияга мувофиқ молибден децорбция қилинди:

$$R-MoO_4+NH_4OH \text{ ---}\rightarrow R-OH+(NH_4)MoO_4+OH^- \quad (2)$$

Ион алмашинувчи сорбентлар яна сув билан ювилиб, нитрат кислотаси билан нитрат ҳолатига ўтказилди (регенирация):

$$R-OH+HNO_3 \text{ --}\rightarrow R-NO_3+H_2O \quad (3)$$

Устун-идишлардан чиқадиган эритма, аммоний молибдатдаги Мо миқдори 80-90 г/л бўлган бой эритмасидир.

Сорбциядан олдин сорбентни тайёрлаш учун қуйидаги операциялар бажарилди:

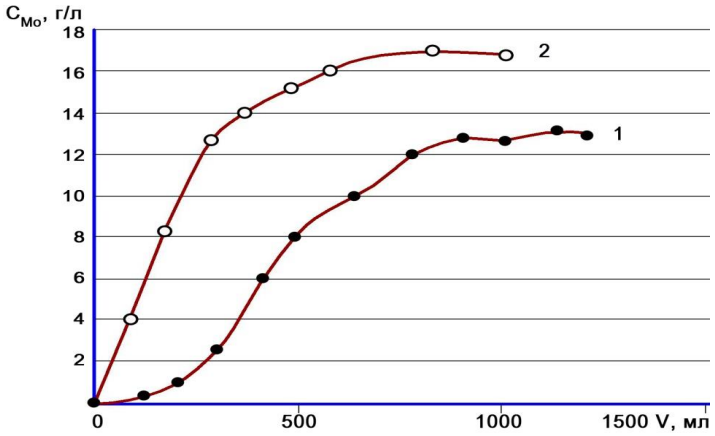
техник сув билан ювиш;

7-10% аммиакли сув эритмаси билан ювиш;

5-7% ли нитрат кислота билан 10-12 соат давомида ишлов бериш;

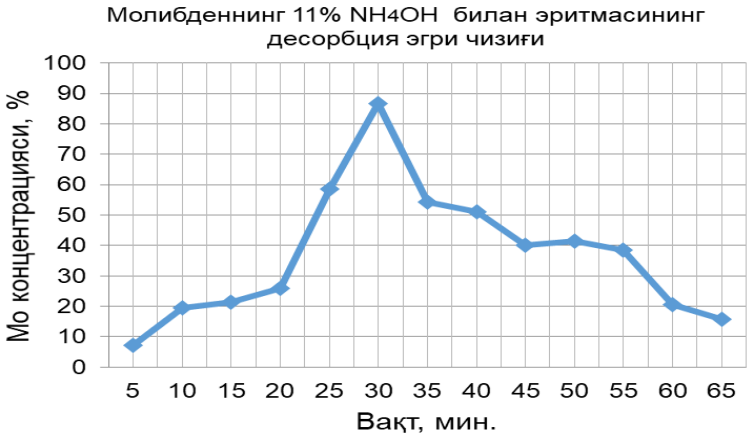
техник сув билан ювиш.

Эритмалар ўтиши пастдан юқорига қараб созланадиган қисқичлар ёрдамида устун-идишларга юборилди. Эритмаларни ўтишнинг оптимал тезлиги экспериментал равишда ўрнатилди ва 7 л/соатни ташкил этди. Бундай тезликда молибденнинг сорбентга яхши сўрилишига эришилади. Сорбция учун тақдим этилган эритмалар 40 г/л Мо ни ўз ичига олган, устун-идишлардан чиққанда, Мо миқдори 0,085 г/л ни ташкил этди. 1-расмда ишчи эритманинг турли солиштирма юкламаларида (СЮ) А-100Мо чиқиш эгри чизиқлари кўрсатилган.



1-расм. “Пюролайт” А-100 Мо ионити бўйича Мо сорбциясининг чиқиш эгри чизиқлари. СЮ=3(1) ва 6/соат(2) ва C_0=10÷17 г/л да

Эритманинг маълум ҳажмини сорбция қилгандан сўнг, сорбентлар 11-12% аммиак эритмаси (NH_4OH) билан десорбция қилинди. Десорбция эгри чизиғи 2-расмда кўрсатилган.



2-расм. Молибденли эритманинг десорбция эгри чизиғи

60-65 г/л содали натрий молибдатнинг ҳосил бўлган эритмалари нитрат кислота қўшилиши билан кислотали эритмага ўтказилади, сорбцияга юборилган эритмаларнинг pH қиймати 2-2,5 бўлиши керак.

Нитрат кислотаси 46 дан 56% гача берилади. Нитрат кислота истеъмоли: 46% нитрат кислота концентрациясида бир литр маҳсулдор молибден ўз ичига олган эритма учун 61,2 мл нитрат кислота, 56% нитрат кислота концентрациясида эса молибденли эритмада 53 мл нитрат кислота сарфланади.

Сорбентлар десорбцияси натижасида ҳосил бўлган молибденли эритмалар, эритмадаги Мо миқдори 80-90 г/л бўлгунча буғланиш учун идишга юборилади. Буғлантириш, буғлатгич билан жиҳозланган идишда эритма зичлиги 1,11-1,19 кг/дм^3 га етгунча амалга оширилади.

Эритма зичлиги 1,11-1,19 кг/дм^3 (260-270 г/л) га етганидан кейин буғланган эритма вақти-вақти билан бўшатилади. Буғланиш вакуум остида амалга оширилади. Реактордан, буғланишдан чиқиб кетадиган буғлар ва газлар вакуум насос билан сўрилади.

АТМ $(NH_4)_2O{\cdot}4MoO_3{\cdot}2H_2O$ кристалланиши бошланишидан олдин реактор таркиби нитрат кислота билан пуркагич орқали pH 2,0-2,2 гача кислоталанди, бу эритма концентрациясининг бир хил бўлгунгача амалга оширилади. Шундан сўнг, эритма кристализаторда совутилган сув қуйиш орқали доимий аралаштириш билан 60°С га совутилди. Керакли pH ни олгандан сўнг, кристалланиш жараёни тугагунга қадар эритмани 5 дақиқа давомида аралаштиришни давом эттирилди. Агар бирон сабабга кўра аралаштириш тўхтатилса, реактордаги кристалланиш аммиакли сувда эритилиши керак. Кристаллар фильтрлаш учун тайёр бўлгач, насос ёқилади ва фильтрлаш учун суспензияни юборилади. Олинган аммоний тетрамолибдат таҳлили Мо таркибини аниқлаш учун лабораторияга берилади.

Шундай қилиб, МСМни майдалаш ва уларни сода билан қиздириш ва қиздирмасдан қайта ишлаш бўйича олиб борилган тадқиқотлар майда заррали МСМни тўғридан-тўғри ишқорлаш йўли билан қайта ишлаш орқали молибденнинг тайёр маҳсулотга самарали экстракцияси туфайли 120 г/л концентрацияли сода эритмаси самарали оптимал вариантини аниқлаш имконини берди. Чиқинди кеклардаги молибден атиги 3% ёки ундан кам бўлиши кўрилди.

Молибдатни очилишнинг энг кенг тарқалган усули бу: концентратни кислоталар билан парчалаш усулидир. Молибденитни иссиқ азот кислотаси билан кўп марта ишлов бериш минералнинг оксидланишига ва реакцияга мувофиқ молибден кислотасининг ҳосил бўлишига олиб келади:

$$MoS_2 + 6HNO_3 = H_2MoO_4 + 2H_2SO_4 + 6NO \qquad (4)$$

Молибден куйиндисини парчалашнинг яна бир кенг тарқалган усули бу аммиак эритмаси билан ишқорлаб эритишдир, бунда молибден уч оксиди эрийди ва реакция натижасида аммоний молибдат ҳосил бўлади:

$$MoO_3 + 2NH_4OH = (NH_4)_2MoO_4 + H_2O \qquad (5)$$

Кўриниб турганидек (4-реакция), азот оксиди ажралиб чиқади, емирувчи бўлганлиги туфайли иш шароитлари ва атроф муҳитга салбий таъсир қилади.

Шу муносабат билан биз реакцияга мувофиқ калцийланган сода таъсир эттириб ОКМК молибден саноат маҳсулоти куйиндисидан нордон-молибден аммонийси олиш технологиясини ишлаб чиқдик:

$$MoO_3 + Na_2CO_3 = Na_2MoO_4 + CO_2 \quad (6)$$

Мазкур технология молибден тайёр маҳсулотни юқори даражада ажратиб олишни таъминлайди (молибденнинг чиқинди кекларида атиги 2,6% қолади).

Шу билан бирга, технология экологик тоза, ишчилар саломатлиги ва атроф-муҳит учун хавфсиздир ва таркибида зарарли саноат чиқиндилари йўқ.

Диссертациянинг тўртинчи боби **«Молибден саноат маҳсулотларидан юқори тозаликдаги аммоний тетромолибдат ва нордон-аммоний молибдат олиш технологиясини ишлаб чиқиш ва тажриба-саноат синовлари»** деб номланади. Юқорида келтирилган натижаларни (3-боб) таҳлил қилиш ва изланишлар шуни кўрсатадики, молибден саноат маҳсулоти куйиндисини қайта ишлашнинг турли усуллар орасида ўзининг иқтисодий тежамкорлиги, имконияти, экологик хавфсизлигива шу билан бирга тайёр маҳсулотга айланишини юқори даражада таъминлаш нуқтаи назаридан, молибден саноат маҳсулоти куйиндисини қайта ишлашнинг энг мақбул технологик варианти, бу содали ишқорлаб эритиш ҳисобланади.

Молибденли куйиндини қайта ишлашнинг икки усулда амалга оширилди: 1. Молибден куйиндисини содали қиздириш ва 2. Сода эритмаси билан тўғридан-тўғри ишқорлаб эритиш.

Куйиндини сода билан қиздириш муфелли печда 450-500°С ҳароратда амалга оширилди, қиздириш вақти 1 соат, 50 г. намунадаги молибденни миқдори 2-жадвалда кўрсатилган. Бунда намунага ҳар хил нисбатда сода қўшиб аралаштирилди ва қиздирилди. Содали ишқорлаб эритиш механик аралаштиргичда 60-70°С ҳароратгача қиздириб амалга оширилди. Қ:С (қуюқ-суюқ фазалар) нисбати 1:3 ва 1:4 ни ташкил этди. Ишқорлаб эритиш икки босқичда, кейинчалик кекларни ювиш билан амалга оширилди.

3-жадвал

Молибденли куйиндиларни қайта ишлаш бўйича лаборатория тадқиқот натижалари

Тажриба №	Намуна оғирлиги, г	Na_2CO_3 сарфи, г	Молибден таркиби			
			Суюқ фазада, г/л			Қуюқ фазада, %
			I босқич	II босқич	Маҳсулдор эритма	
1	50	50	67,7	29,2	4,88	2,2
2*қиздириб	**50**	**40**	**73,2**	**14,6**	**2,92**	**2,9**
3	50	30	54,9	13,4	1,5	3,9
4	50	25	67,1	14,6	5,2	9,7
5	50	20	57,9	17	2,1	12,0
6 тўғридан-тўғри ишқорлаб эритиш	**50**	**120 г/л**	**64,05**	**23,79**	**14,64**	**1,6**

3-жадвалдан кўриниб турибдики, сода билан қиздирилган куйиндидан молибденни ишқорлаб ажратиб олишда энг яхши натижа 2 - тажрибада олинган. Молибденни қаттиқ фаза (кек) да икки марта ювиб бўлгандан сўнг, худди шу технологик шароитларда 120 г/л концентрацияли содали эритма билан куйиндини тўғридан-тўғри эритиш амалга оширилганда 6 - тажрибада, қаттиқ фазадаги молибденнинг энг кам миқдори 1,6% ни ташкил қилади.

Аммоний тетрамолибдат (АТМ) олиш учун маҳсулдор эритманиазот кислотаси билан pH=1,8-2,2 даражагача кислоталанди. Икки марта фильтрлангандан сўнг, эритма молибден сорбцияланиши учун А-100Мо анионити билан тўлдирилган колонналарга узатилди.

Колоннадаги анионит молибден билан тўйинтирилганидан сўнг, молибденни аммиак эритмаси билан десорбция қилинди, кейинчалик нордон-аммониймолибдат (НАМ) ни кристалланиши, кимёвий таркибига кўра, кимёвий тоза (х/ч) марканингтехник шарт талабларига жавоб беради.

Аралашмалардан тозалаш а) молибден тузининг хом чўкиндисини чўктириш, сўнгра уни қайта эритиб аралашмалардан тозалаш; б) эритмани аралашмалардан олдиндан тозалаш, сўнгра молибден тузининг соф чўкмасини чўктириш йўли билан амалга оширилди.

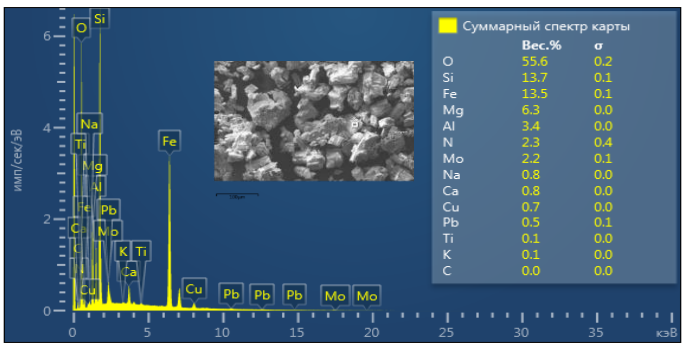
Шундай қилиб, олиб борилган экспериментал ишлар шуни кўрсатдики, молибден саноат маҳсулоти куйиндисини қайта ишлаш жараёни тўғридан-тўғри содали ишқорлаб эритиш ва содали қиздириш орқали амалга оширилиши мумкин. Иккинчисига учта асосий операция киради: сода билан куйиндини қиздириш; ишқорлаб эритиш; содали эритмалардан молибденни ажратиш. Тайёр маҳсулотда молибденни ажратиб олиниши 89-90% ни ташкил этди.

Лаборатория шароитида олинган нордон-молибден аммонийсининг намуналари кенгайтирилган кимёвий-спектрал ва рентген спектрал таҳлил усуллари билан таҳлил қилинди, натижалар 4-жадвалда келтирилган. Қолдиқ кеклардаги Мо миқдори 2,2% ни ташкил этиши кимёвий таҳлил усули билан аниқланди (3-расм).

4-жадвал

Нордон-молибден аммонийсининг кимёвий таркиби

Аралашманинг масса улуши, %	MoO_3	Fe	Ni	Mn	Si	A1	Ca	Mg	As	P	S	Zn	K	Na	W	C	Cu
Олинган НМА	78	0,006	0,005	0,003	0,007	0,004	0,005	0,005	0,003	0,002	0,025	0,006	0,04	0,008	0,01	0,01	0,05
ГОСТ 2677-78	78	0,007	0,002	0,003	0,01	0,002	0,004	0,0015	0,003	0,002	0,04	0,01	0,08	0,08	-	-	-



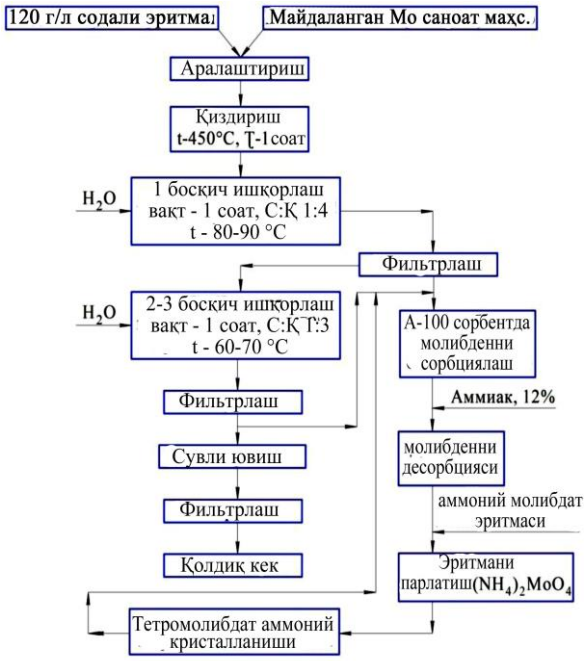
3-расм. Кекнинг 7 локал нуқта ЭД-спектри

Молибден саноат маҳсулоти куйиндисини содали ишқорлаб қайта ишлаштехнологиясининг оптимал вариантинианиқлаш учун тадқиқот ишлари икки йўналишда олиб борилди:

1. Куйиндини сода билан бирга қиздириш усули орқали;
2. Куйиндини тўғридан-тўғри сода эритмаси ишқорлаш усули орқали.

Молибден саноат маҳсулоти куйиндисидан молибденни ажратиб олиш самарадорлигини оширишда «Олмалиқ КМК» АЖ дан келаётган куйиндини қуруқ ҳолда шарли тегирмонларда майдалаш орқали эришилади.

Композицион молибден саноат маҳсулоти куйиндисидан молибденни ажратиб олишнингоптимал вариантини аниқлаш бўйича тадқиқотлар 4-расмда кўрсатилган сода билан бирга қиздирилган молибден куйиндисини қайта ишлаш технологик схемаси бўйича амалга оширилди.



4-расм. Сода билан бирга қиздирилган молибден куйиндисини қайта ишлаш технологик схемаси

Молибден саноат маҳсулоти куйиндисини 500°С ҳароратда 1 соат давомида қиздириб ва қиздирмасдан қайта ишлаш технологияси синовдан ўтказилди.

Содали қиздиришусули билан молибден куйинди маҳсулотларини қайта ишлаш технологиясини кенгайтирилган тажриба - синов тадқиқотлари қуйидаги кетма-кетликда амалга оширилди.

Дастлабки МСМ ни шарли тегирмонда майдалангандан кейинги гранулометрик таркиби (5-жадвал), турли нисбатларда сода билан яхшилаб аралаштирилди ва муфел печларида 500°С ҳароратда 1 соат давомида қиздирилди. Кейин қиздирилган маҳсулотни сув ёрдамида ишқорланди.

5-жадвал

Молибден саноат маҳсулоти куйиндисинининг гранулометрик таркиби

№	Ўлчами, мм	Оғирлиги, г	Оғирлиги, %	Таркиби			Тақсимланиши, %		
				Мо, %	Au, г/т	Ag, г/т	Мо	Au	Ag
1	4х20	100,0	10,0	44,4	37,6	65,6	10,02	11,46	11,12
2	-2,5	55,0	5,5	42,5	31,2	54,2	5,28	5,23	5,05
3	-2,0	49,0	4,9	46	32,7	56,0	5,09	4,52	4,65
4	-1,5	58,0	5,8	42,6	30,3	60,2	5,58	5,36	5,92
5	-1,2	48,0	4,8	46	27,5	58,2	4,98	4,02	4,73
6	-1,0	690,0	69	44,3	37,3	58,3	69,00	69,90	68,18
7	Жами	1000,0	100,0	44,3	32,8	59	100	100	100

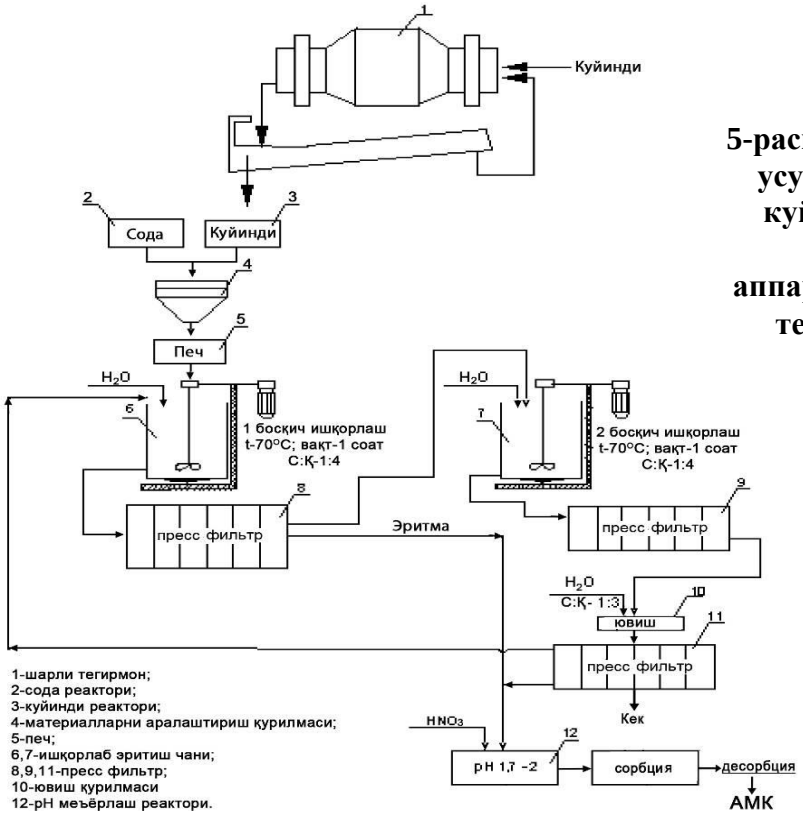
Куйиндининг сода билан оптимал нисбати 1: 0,8 (4 кг: 3,2 кг). Тадқиқот натижалари асосида ишлаб чиқариш шароитида кенгайтирилган тажриба - синов ишлари олиб борилди. Куйиндини сода билан қиздириш жараёни

қаттиқ фазада содир бўлади ва бир компонентнинг иккинчисининг кристалл панжарасига кириб боришидан иборат. Қиздириш тезлиги маълум бир ҳароратда ортиб борадиган кристаллараро диффузия тезлиги билан аниқланади.

Қиздирилганидан сўнг, 6,5 кг ҳажмли маҳсулот идишга солиниб, Қ:С=1:4 (26,5 л) нисбатида 1 соат давомида 70-75°С гача ҳароратда, эритма аралаштириб турилди. Фильтрлангандан сўнг эритманинг ҳажми ўлчанди ва фильтрлангандан кейинги қолдиқ кек Қ:С=1:4 нисбатида 1 соат давомида 2 босқичда қайта ишқорлаб эритилди. Фильтрлангандан кейин кекларни сув билан ювилиб, фильтрат ва кекни молибден ва нодир металларнинг миқдорини аниқлаш учун таҳлилга юборилди.

Куйиндини ишқорлаш, концентрацияси 120 г/л бўлган сода эритмаси билан қиздириб аралаштириш 1 л ҳажмли зангламайдиган пўлат идишда амалга оширилди. Ишқорлаш ҳарорати 60-70°С, давомийлиги 1 соат. Икки босқичда ишқорлангандан кейин қаттиқ фазада (чиқинди кек) молибден миқдори 1,6% ни ташкил этди, рухсат этилган шароитда 3% дан ошмади.

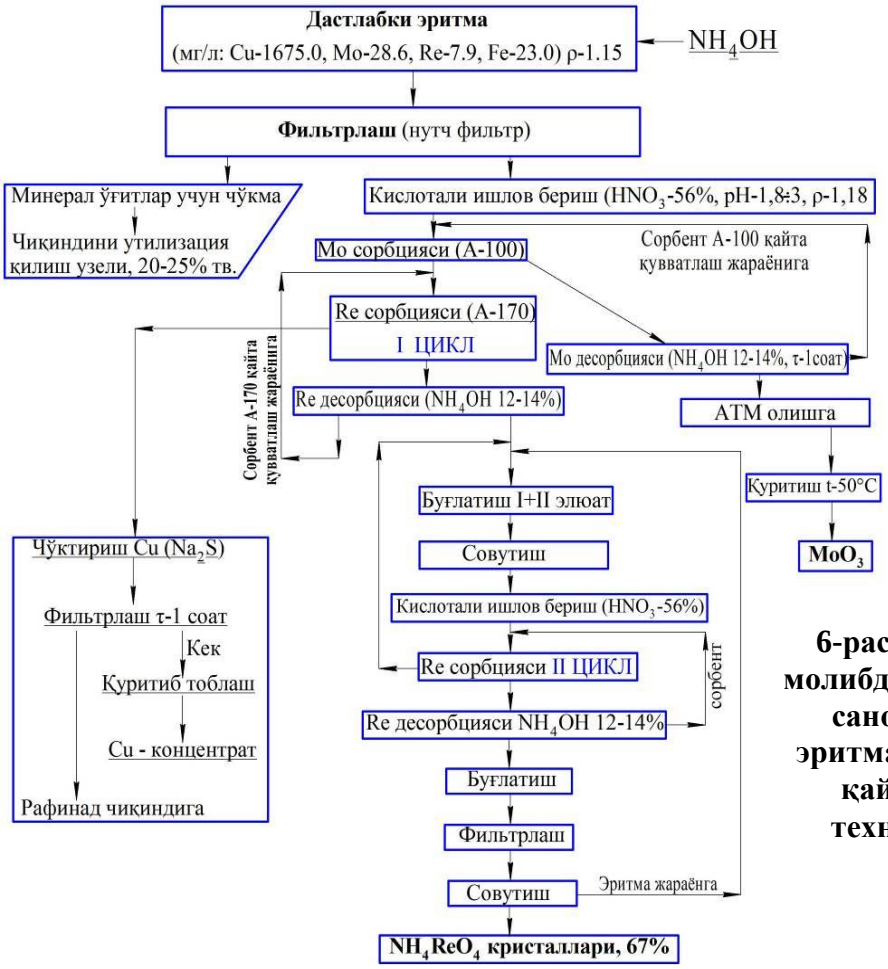
Кенгайтирилган синов - тажриба тадқиқотларини ўтказиш учун ишлаб чиқилган технологик схема асосида 5-расмда кўрсатилган аппаратлар занжирининг схемаси тузилди.



5-расм. Содали ишқорлаш усули билан молибден куйинди хомашёсини қайта ишлашда аппаратлар занжирининг технологик схемаси

Шундай қилиб, майдаланган дастлабки молибден саноат маҳсулоти куйиндисини сода билан бирга қиздириб қайта ишлаш бўйича ўтказилган тадқиқотлар ва концентрацияси 120 г/л бўлган содали эритма билан тўғридан - тўғри ишқорлаш орқали молибденни самарали ажратиб олишнинг мақбул вариантини аниқлашга имкон берди ҳамда чиқинди кекларда атиги 3% ёки ундан камбўлган миқдорда молибден қолишини кўрсатди.

Диссертациянинг **««ЎзТМК» АЖ шлам майдони кек ва чиқинди эритмаларидан молибден, рений ва бошқа қимматли компонентлар олишнинг самарали технологиясини ишлаб чиқиш»** деб номланган бешинчи бобида таркибида молибден бўлган техноген хомашёларни қайта ишлаб қўшимча маҳсулот сифатида ишлатиладиган аммоний тетромолибдат, мис концентрати ва аммоний перренати олиштехнологиясини ишлаб чиқиш бўйича тадқиқот натижалари тақдим этилган. Тавсия этилган технологик схема 6-расмда келтирилган.



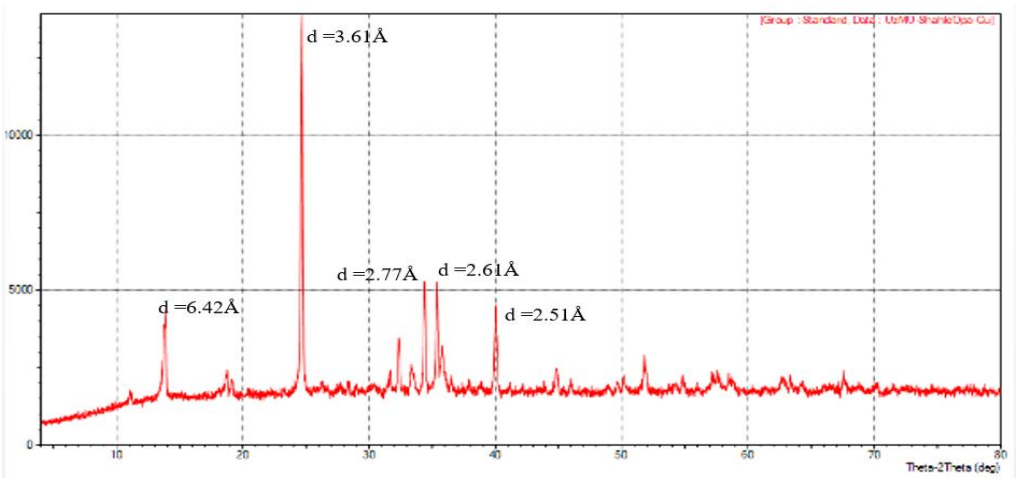
6-расм. «ЎзТМК» АЖ молибден ишлаб чиқариш саноати ташландиқ эритмаларини комплекс қайта ишлашнинг технологик схемаси

Синовлар натижасида 2,1 м^3 чиқинди эритмаси қайта ишланиб, қуйидаги оралиқ маҳсулотлар: мисли - 264 г, молибденли - 164 г, ренийли 8 г концентратлар олинди. Бундан ташқари, 60 г темир концентрати мавжуд.

Олинган маҳсулотларнинг таркибини, ўзига хослигини аниқлаш, тузилишини ҳамда тозалигини ўрганиш учун замонавий юқори ахборотли физик-кимёвий усуллардан фойдаланилди.

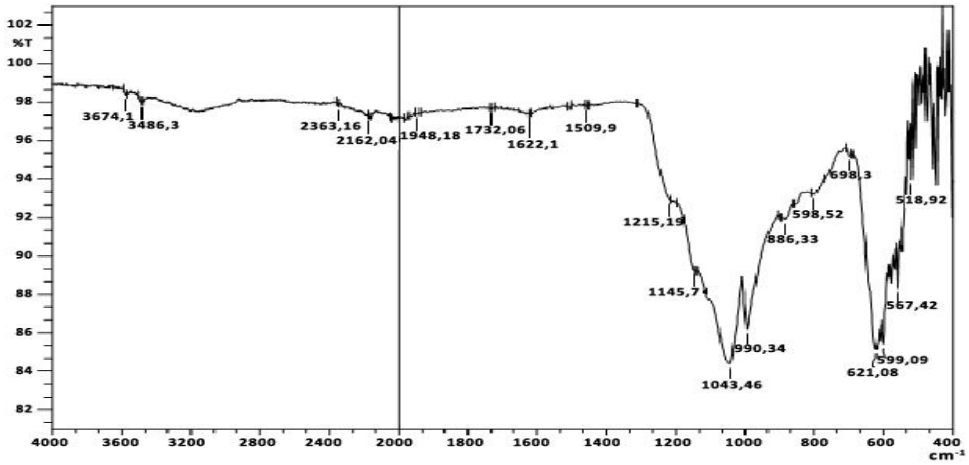
7-расмда мис концентратининг <2Theta>=2°Сдан 70°Сгача бўлган оралиғидаги дифрактограммаси кўрсатилган.

Барча кўринишидан, маҳсулотни қиздириш пайтида, мисни натрий сульфиди билан чўктирилгандан сўнг, 800°С дан юқори ҳароратларда синтетик долерофинит ҳосил бўлиш жараёни содир бўлди. Сульфат гуруҳининг, яъни айнан ички кристаллараро гуруҳ борлиги ИҚ - спектроскопияси билан тасдиқланди (8-расм).



7-расм. Мис концентрати дифрактограммаси

Бундан ташқари, долерофанит-мис-кислородли координацион полиэдрлар $[OCu]_6$ структурасидаги октаэдрсимон симметриянинг мавжудлиги 400-460 $см^1$ оралиғидаги спектрда янги чизиқлар пайдо бўлишига олиб келади.



8-расм. Мис концентратининг ИҚ-спектри

Мис концентратининг кимёвий таркиби 6-жадвалда келтирилган.

6-жадвал

Мис концентратининг кимёвий таркиби(асосий компонентлар кўрсатилган)

Номи	Mg*	K*	Ca*	Fe*	Cu	Zn	Mo	Ag	W*	Re	Au *	Pb
Мис	1875	1199	79176	36699	15,2%	1905	3740	52,4г/т	1683	0,711	4,89 г/т	3100

Олтин ва кумуш каби қимматбаҳо металлар асосан мис концентратида жамланган бўлиб, уларнинг миқдори Au-4,89 ва Ag-52,4 г/т ни ташкил қилади.

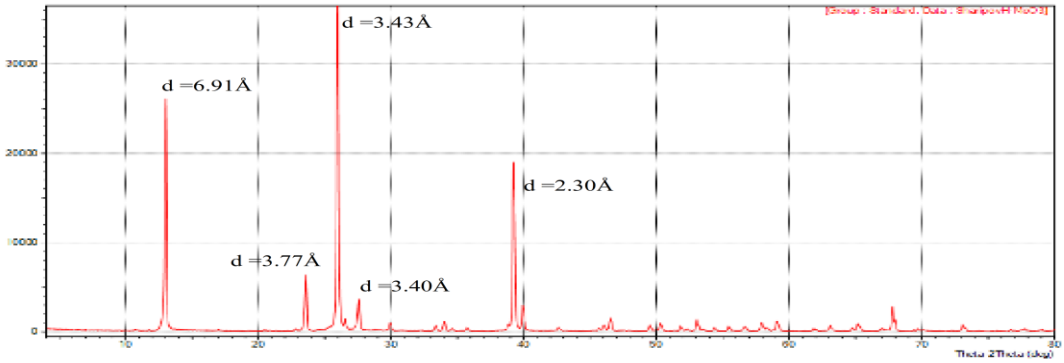
7-жадвал

Молибден концентратининг кимёвий таркиби

Номи	Mg*	K*	Ca*	Fe*	Cu	Zn	Mo	Ag	W*	Re	Au *	Pb
Молибден	1715	1659	2837	994	3860	315	52,1%	0,852	32007	0,615	0,251	656

7-жадвалдан кўриниб турибдики, концентрат таркибида 52% молибден мавжуд.

Олинган молибден концентратнинг дифрактограммасида d=6.80Å; d=3.43Å; d=2.30Å, нисбий интенсивлиги I/Io = 57; 100; 74% бўлган ва паст интенсивликдаги рентген нурларианиқ акс эттирилган (7-жадвал). Тозаланган нордон аммоний молибдат қиздирилгач дифрактограммада паст интенсивликдаги акслар деярли фон даражасида келтирилган (9-расм).



9-расм. MoO_3 нинг дифрактограммаси

Дифрактограммани таҳлил қилиш шуни кўрсатадики, MoO_3 структураси h-модификациясига тўғри келади.

8-жадвалда тоза бўлмаган аммоний перренатнинг миқдори кўрсатилган. Асосий қўшимчаларбу - молибден, темирва калийдир.

8-жадвал

Тоза бўлмаган аммоний перренатнингэлементар таркиби

Номи	Mg*	K*	Ca*	Fe*	Cu	Zn	Mo	Ag	W*	Re	Au *	Pb
Рений	121	790	372	996	79,6	15,8	1997	2,05	20,0	86,3%	0,030	98,6

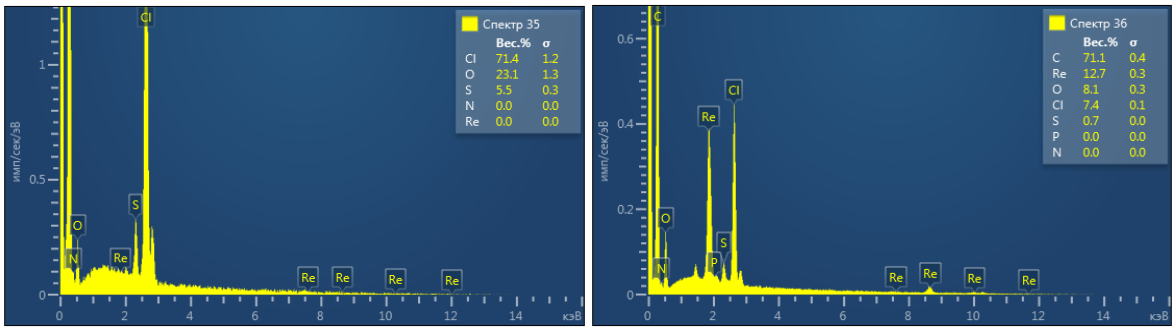
Аммоний перренатининг якуний маҳсулотини олиш учун ренийнинг унумли эритмаси кучсиз асосли анионит А-170 дасорбция жараёни амалга оширилди (9-жадвал).

9-расмда ренийнинг сорбциясидан олдинги ва ундан кейинги А-170 анионитнинг ЭД-спектрлари кўрсатилган бўлиб, уларда сорбцияланган ренийнинг энг юқори нуқталари яққол кўринган.

9-жадвал

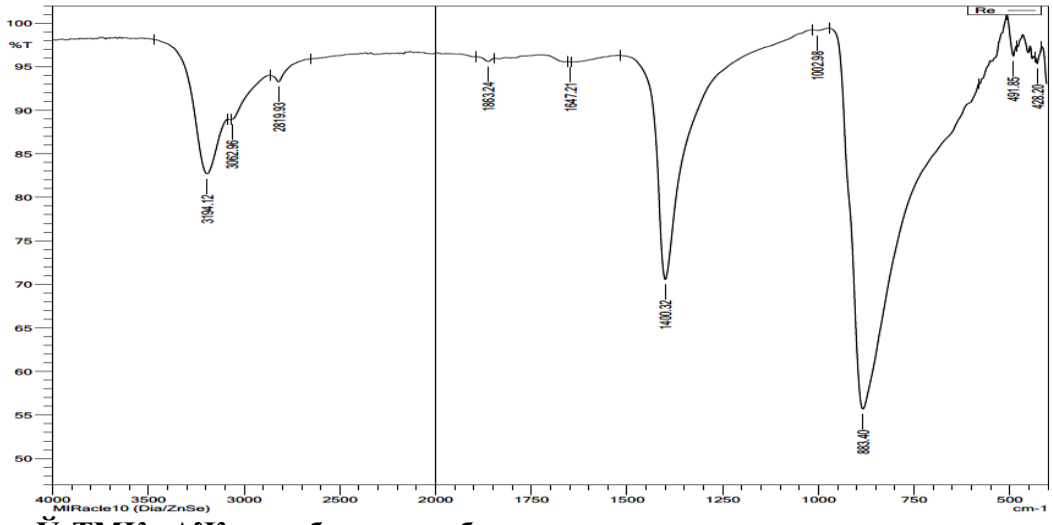
А-170 аниотида рений сорбциясининг 2-цикли параметрлари

Операция номи	Ҳажми, V м^3, кг	Хомашё ва материалларнинг дастлабки маълумотлари	Жараённинг технологик параметрлари	Сўнги параметрлари
Мо сорбциясидан кейинги эритма, мг/л T_{Mo}=0,0021 T_{Cu} =247135, T_{Fe}=3412, T_{Re}=1183, ρ =1,3-1,4	V=70л	Пастасосли анионит А-170 = 52кг	t=50^{o}C, pH=1,8-3 эритманинг оқиш тезлиги 9 л/соат	Рений сорбциясидан кейинги эритма T_{Mo}=247124, T_{Fe}= 3408 T_{Re}=0,0001, ρ =1,3-1,4
Иккинчи қайта тозалаш (эритиш, совутиш, қайта кристалланиш, филтрлаш)				
Иккиламчи тозалашдан сўнг аммоний перренат m_{Re}=49,6гр.	V=1 л	Аммиакли сув	t=50-60^{o}C	Товар маҳсулот продукт аммоний перренат 51,5 гр T_{Re}= 69,3%

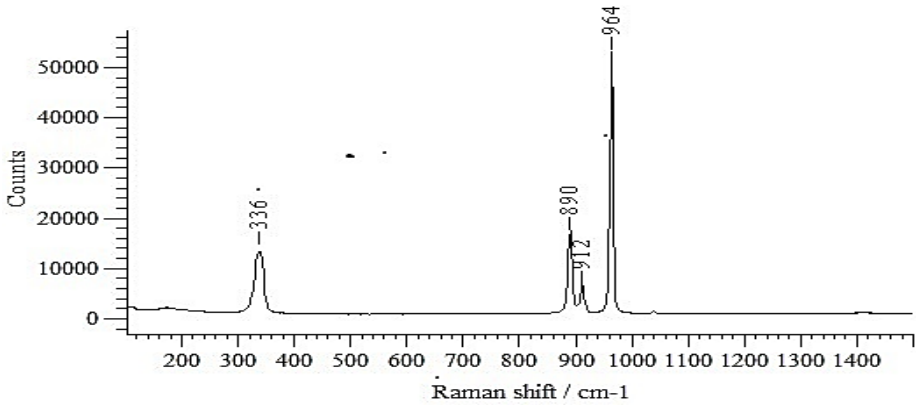


а) б)

10-расм. А-170 анионитининг энергия-дисперсияли спектрлари, а-сорбциядан олдин ва б-ренийнинг сорбциясидан кейин



11-расм. «ЎзТМК» АЖ молибден ишлаб чиқариш чиқиндиларидан олинган аммоний перренатнинг ИҚ спектри



12-расм. «ЎзТМК» АЖ молибден ишлаб чиқаришнинг чиқинди эритмаларидан олинган аммоний перренат намунасининг Раман спектри

Олинган NH_4ReO_4 нинг кимёвий элементар таҳлили турли усуллар ёрдамида амалга оширилди. ОКМК марказий лабораториясида ренийни кимёвий аниқлаш натижаларига кўра аммоний перренат 69,2% (перренатдаги назарий ҳисобланган Re миқдори 69,1).

Тажрибанинг тозалиги учун олинган аммоний перренат NH_4ReO_4 товар маҳсулотларини таҳлил қилувчи НКМК марказий лабораториясида ҳам таҳлил қилинди (10-жадвал).

10-жадвал

Аммоний перренатдаги нормадан ташқари аралашмаларни аниқлаш диапазони

№ т/р	Кўрсатгич номи	ГОСТ 31411-2009 бўйича норма (қуруқ маҳсулот бўйича)	Результаты анализа (қуруқ маҳсулот бўйича)
1	Ренийнинг масса улуши (Re), %	АР-0, 69,1 дан кам эмас	69,4
2	фосфорнинг масса улуши (P), %	$1*10^{-3}$ дан кам эмас	$1,0*10^{-3}$
3	углероднинг масса улуши (S), %	$2*10^{-3}$ дан кам эмас	$1,8*10^{-4}$
4	темирнинг масса улуши (Fe), %	$5*10^{-4}$ дан кам эмас	$2,0*10^{-4}$
5	кремнийнинг масса улуши (Si), %	$1*10^{-3}$ дан кам эмас	$1,0*10^{-4}$
6	калийнинг масса улуши (K), %	$5*10^{-3}$ дан кам эмас	$2,2*10^{-4}$
7	натрийнинг масса улуши (Na), %	$1*10^{-3}$ дан кам эмас	$5,0*10^{-4}$

Таҳлилнинг қиёсий натижалари ва ГОСТ 31411-2009 (11-жадвал) талабларига мувофиқлиги 11-жадвалда келтирилган.

Таблица 11

NH_4ReO_4 нинг қиёсий таҳлил натижалари ва сифат кўрсаткичлари

аммоний перренат маркаси	МУК коди	Кимёвий таркиби						
		рений, % дан кам бўлмаган қуруқ маҳсулот бўйича	Аралашмалар, дан кўп бўлмаган					
			темир	калий	фосфор	натрий	углерод	кремний
АР-00	1766220001	69,3	0,0005	0,001	0,001	0,0005	0,002	0,001
АР-0	1766220002	69,1	0,0005	0,005	0,001	0,001	0,002	0,001
АР-1	1766220003	69,0	0,001	0,01	0,001	0,002	0,005	0,002
АР-0, НКМК		69,3	0,0004	0,0004	0,003	0,0004	<0,002	0,0002
АР-0 ушбу ишдаги		69,4	0,0002	0,00022	0,003	0,0005	0,00018	0,0001

Аммоний перренат таркибидаги калий ва фосфор миқдорига алоҳида эътибор берилади. Калий ва бошқа бир қатор кўрсаткичларни йўқотиш учун адабиётларда электродиализдан фойдаланилган. Бизнинг ҳолатимизда, иккинчи марта тозалангандан сўнг аммоний перренати ГОСТ 31411-2009 талабларига мос келади.

Диссертациянинг **«Молибден саноат маҳсулоти ва молибден ишлаб чиқариш чиқинди шлакларини қайта ишлаш ҳамда молибден, рений ва бошқа қимматли компонентларни олиш учун ишлаб чиқилган технологиянинг амалий ва иқтисодий жиҳатлари»** деб номланган олтинчи бобида ишлаб чиқилган молибден саноат маҳсулот-куйиндиси, «ЎзТМК» АЖ шлам майдони шлам кеклари ва ташландиқ эритмаларидан молибден, рений ва бошқа қимматли компонентларни ажратиб олиш технологиясининг техник-иқтисодий самарадорлиги кўрсатилган.

Нордон аммоний молибдат ишлаб чиқариш технологиясининг техник ва иқтисодий самарадорлиги.

Молибден саноат маҳсулоти куйиндисини қайта ишлаш орқали молибденни самарали равишда ажратиб олишнинг технологияси, молибденни тайёр маҳсулотга (нордон аммоний молибдат) ажратиб олишини 5 фоизга оширишга имкон берди. «ЎзТМК» АЖ да молибден куйиндисини йиллик қайта ишлаш 800 тоннани ташкил этади. Таркибида ўртача 32% молибден мавжуд, яъни ундаги молибден миқдори 256 тоннани ташкил қилади. Амалдаги технологияга кўра, куйиндини қайта ишлашдан

нордонаммоний молибдат ишлаб чиқаришгача, молибденнинг йўқотилиши 8% ни, ишлаб чиқилган технологияга кўра эса 2,6-3% га тенг. Шундай қилиб, НАМдаги молибден миқдори қуйидагича бўлади:

Q_{Mo} = 256 (8-3)/100 = 12800 кг

Зичланган молибден маҳсулотини олиш учун НАМ қиздирилганда 0,5% йўқотишга олиб келади ва қуйидагиларга тенг бўлади:

Q_{Mo} = 12800•0,5: 100 = 64 кг, шунда

Q_{Mo} = 12800 - 64 = 12736 кг қўшимча зичланган молибден маҳсулотига эга бўламиз.

Жаҳон бозорида зичланган молибден маҳсулотининг 1 кг учун 24 АҚШ долларида баҳоланади. Бинобарин, ишлаб чиқилган технологиядан фойдаланиш натижасида, технологик асбоб-ускуналар ва хизмат кўрсатувчи ходимларни қисқартиришни ҳисобга олмаган ҳолда, молибден маҳсулоти кўпайтириш ҳисобига олинган фойда:

Q_{Mo}=12736·24=318400 $ ёки 318400·8100 = 2 295 446 552 сўм.

Молибден куйиндисини йиллик қайта ишлашда қолдиқ кеклардаги молибденнинг миқдорини 7% дан 3 гача камайтириш ҳисобига ва «ЎзТМК» АЖ шароитида ишлаб чиқилган технологияни қўллаш натижасида кутилаётган иқтисодий самарадорлик 2,295 млрд. сўмни ташкил этади.

Молибден саноат чиқиндилари, молибденли кекларни қайта ишлашнинг иқтисодий самарадорлигини тавсия этилган технологик схема бўйича ҳисоблаш шуни кўрсатадики, хомашёни комплекс ишлатишнинг самарали технологияси тавсия этилди. Кекларни йиллик қайта ишлаш ҳажми 1000 тоннани ташкил этганда, нордон аммоний молибдат, аммоний перренат - тайёр маҳсулотларни сотишдан олинган йиллик фойда 5,962 млрд. сўмни ташкил этади.

Шлам майдонининг молибден ишлаб чиқариш ташландиқ эрималарини қайта ишлашнинг иқтисодий самарадорлигини ҳисоблаш.

Мазкур тадқиқот натижалари асосида “ЎзТМК” АЖда ишлаб чиқариш шароитида чиқинди эритмаларини қайта ишлаш технологияси ўзлаштирилиб, ундан келажакда экспортга мўлжалланган молибден маҳсулотлари ишлаб чиқарилади.

Айни пайтда кенгайтирилган лаборатория ускуналарида ўтказилган синовлар асосида ойига 180 м^3 эритма ишлаб чиқариш қувватига эга тажриба линиясини ўрнатиш учун ускуналар танлашга тайёргарлик кўрилмоқда.

Савдо маҳсулоти ишлаб чиқариш бўйича кутилаётган натижалар:

Re =0,057 х 180 х 78% = 9,828 кг (120 кг) 1 кг 3734 $ - 120 кг 448080 $

Mo=0,025 х 180 х 85% = 46,25 кг (552 кг) 1 кг 25 $ - 552 кг 13248 $

Cu =2,81 х 180 х 85% =130,33кг (15 т) 1 кг 6,2 $ - 15 т 93000 $

Fe =0,092 х 180 х 90% = 1310 кг (1,5 т) 1 кг 3 $ - 1,5 т 4500 $

∑=558828 АҚШ доллари = 7,125 5,962 млрд. сўм.

Ишлаб чиқариш қувватини яна ошириш мумкин.

Ишлаб чиқилган технологияни қўллаш натижасида кутилаётган умумий иқтисодий самарадорлик 15,382 миллиард сўмни ташкил этади.

ХУЛОСАЛАР

1. Молибден саноат маҳсулотларини ва молибден ишлаб чиқариш саноати чиқиндиларини физик-кимёвий усулларда комплекс қайта ишлашнинг илмий асосланган ёндашуви ишлаб чиқилди, улардан молибден, рений ва бошқа қимматли компонентларни ажратиб олиш имконини берди.

2. Аниқланишича, молибден саноат маҳсулотларини сода билан ишқорлашда қиздиришдан кўра қиздирмасдан бажариш самаралироқ бўлиб, кеклардаги молибден миқдорини 2,1% гача камайтиришга, олтин концентрациясини - 37,2% ва кумушни -39,3% гача кўпайтиришга эришилди.

3. Молибден билан бир қаторда бошқа металлар ва аралашмаларни ўз ичига олган техноген чиқиндиларни қайта ишлашнинг самарали усули ишлаб чиқилиб, молибденни 98,6 фоизгача ажратиб олишга эришилди.

4. Молибден ва ренийнинг энг самарали кам асосли А-100Мо ва А-170 Re анион алмашувларда содир бўлиши аниқланди, мос равишда ренийнинг аммоний тузини икки марта қайта тозалашдан сўнг, ГОСТ 31411-2009 га мос келадиган АР-0 малакали аммоний перренат олинди.

5. Молибден ишлаб чиқаришнинг техноген чиқиндиларининг шаклланишига таъсир қилувчи асосий технологик шароитлар аниқланди, хом ашёни қайта ишлаш усулига қараб техноген чиқиндиларни миқдорий ва сифат жиҳатидан баҳолаш, индивидуал технологик жараёнларнинг моддий ва элементар балансларини ҳисоблаш, операциялар бажариш ва қайта ишлаш технологиясининг технологик харитаси тавсия этилди.

6. Норматив-техник ҳужжатлар ишлаб чиқилди: аммоний тетрамолибдат, аммоний молибдат ва аммоний перренат ишлаб чиқариш бўйича технологик регламент ва ишлаб чиқариш стандартлари (техник шартлар).

7. Ҳосил бўлган чиқиндиларни қайта ишлашнинг комплекс технологик схемаси таклиф этилиб, “ЎзКТМ” АЖда юқори тозаликдаги ТМА, АМК ва АР-0 товар маҳсулотларини ишлаб чиқариш учун модулли қайта ишлаш линияси ўрнатилди.

8. Аниқланишича, кўп компонентли композицион молибденли чиқиндиларни қайта ишлашдан аммоний молибдат, аммоний перренат ва мис концентрати олиш учун ишлаб чиқилган самарали технология корхонанинг иқтисодий ҳолатини яхшилаш ва шу билан бирга минтақада экологик вазиятни яхшилаш имконини беради.

НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.03/30.12.2019.K/T.03.01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИТАРНОГО ПРЕДПРИЯТИЯ «ФАН ВА ТАРАККИЁТ» ТАШКЕНТСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА имени ИСЛАМА КАРИМОВА

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ «ФАН ВА ТАРАККИЁТ» ТАШКЕНТСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА имени ИСЛАМА КАРИМОВА

БОЗОРОВ АМИНЖОН НУРИЛЛОЕВИЧ

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СПОСОБОВ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПРОМПРОДУКТА МОЛИБДЕНА И ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ, А ТАКЖЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МОЛИБДЕНА, РЕНИЯ И ДРУГИХ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ

02.00.07– Химия и технология композиционных, лакокрасочных и резиновых материалов
05.02.01 – Материаловедение в машиностроении. Литейное производство. Термическая обработка и обработка металлов давлением. Металлургия черных, цветных и редких металлов. (технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК (DSc)

Ташкент – 2024

Тема докторской диссертации (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерство высшего образования, науки и инновации Республики Узбекистан под номером B2024.3.DSc/T809.

Диссертация выполнена в государственном унитарном предприятии «Фан ва тараккиёт» Ташкентского государственного технического университета имени Ислама Каримова.

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

Научные консультанты:	**Негматов Сайибжан Садикович** доктор технических наук, профессор, академик АН РУз, Заслуженный деятель науки РУз, **Абед Нодира Сайибжоновна** доктор технических наук, профессор
Официальные оппоненты:	**Пирматов Эшмурат Азимович** доктор технических наук, профессор **Хасанов Абдирашид Салиевич** доктор технических наук, профессор **Шарофутдинов Улугбек Зиятович** доктор технических наук, профессор
Ведущая организация:	**Навоийский государственный горно-технологический университет**

Защита диссертации состоится **«25» декабря 2024 года в 14^{30}** часов на заседании научного совета DSc.03/30.12.2019.K/T.03.01 при ГУП «Фан ва тараккиёт» Ташкентского государственного технического университета имени Ислама Каримова (Адрес: 100174, г. Ташкент, ул. Мирзо Голиба 7а. тел.: (99871) 246-39-28; факс: (99871) 227-12-73; e-mail: fan_va_taraqqiyot@mail.ru, в здании ГУП «Фан ва тараккиёт», 2 этаж, зал конференций).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре ГУП «Фан ва тараккиёт» (Зарегистрированный номером №40-24). (Адрес: 100174, г. Ташкент, ул. Мирзо Голиба, 7а. Тел. (99871) 246-39-28, факс: (+99871) 227-12-73).

Автореферат диссертации разослан «13» декабря 2024 года
(протокол реестра № 40-24 от 28 октября 2024 г.).

А.В. Умаров
Заместитель председателя научного совета по присуждению ученых степеней, д.т.н., профессор

М.Э. Икрамова
Ученый секретарь научного совета по присуждению ученых степеней, д.т.н., с.н.с.

А.М. Эминов
Председатель научного семинара при научном совете по присуждению ученых степеней, д.т.н., профессор.

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора наук (DSc))

Актуальность и востребованность темы диссертации. Во всем мире повышенный интерес представляют исследования, позволяющие создавать энергосберегающие и экологически целесообразные технологии утилизации и переработки промышленных отходов, так как природные запасы истощаются, а уровень техногенного загрязнения давно превысил все допустимые нормы. Техногенные отходы, являясь по составу сложными композиционными образованиями, содержат цветные и редкие металлы в концентрациях, представляющих промышленный интерес, а в некоторых случаях, превышающих их содержание в рудах. Из разнообразных техногенных отходов особый интерес представляют отходы предприятий металлургии цветных и редких металлов.

В мире ведутся научные исследования по переработке техногенных отходов молибденового производства, а также разработке эффективных технологий производства молибдена. Ведутся работы по совершенствованию методов обогащения техногенных отходов и низкосортной продукции молибденовой промышленности (ППМ), разработке методов получения тетрамолибдата аммония гидрометаллургической переработкой аммиака, очистка молибдена 99 % на основе аммония тетрамолибдата, и особое внимание уделяется совершенствованию технологий производства солей аммония рения и молибдена.

В республике большое внимание уделяется развитию технологий по снижению воздействия техногенных отходов на окружающую среду, их превращению в высококачественную продукцию за счет переработки и извлечения ценных компонентов. Так, разработан способ обогащения низкосортных продуктов молибденовой промышленности из медно-молибденовых руд месторождения «Калмыкир» АО «Алмалыкский ГМК» в качестве основного сырья молибдена. В стратегии дальнейшего развития Нового Узбекистана сформулированы важные задачи, в частности, «…поднятию промышленности на качественно новый уровень, глубокой переработке местного сырья, ускорению производства готовой продукции, освоению новых видов продукции и технологии...»[1]. Исходя из этих целей, в том числе для совершенствования методов улучшения экологической обстановки в регионах страны, разработка эффективных методов комплексной переработки техногенных отходов молибденового производства, а также разработка технологии извлечения молибдена, рения и других ценных компонентов является актуальной проблемой.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусматренных в Указах Президента Республики Узбекистан от 30 октября 2019 года №УП-5863 «Об утверждении концепции охраны окружающей среды Республики Узбекистан до 2030 года», в Постановлении Президента Республики Узбекистан от 17 января 2019 года

[1] Указ Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года №УП-60 «О Стратегии развития нового Узбекистана на 2022 - 2026 годы».

№ПП-4124 «О мерах по дальнейшему совершенствованию деятельности предприятий горно-металлургической отрасли», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в этой сфере.

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».

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации[2] Научные исследования, направленные на производство редких металлов из рудного и техногенного сырья, ведутся в ведущих научных центрах и высших образовательных учреждениях мира, в том числе в: Пекинском горно-металлургическом институте (Китай), Colorado school of mines (США), Пекинском университете науки и технологий (Китай), Техасском университете эль-Паco (США), KGHM Polska Miedz (Польша), Университете Торонто (Канада), Университете науки и технологий Ухана (Китай), Университете Аугсбург (Германия), Корейском институте редких металлов (Южная Корея), АО “Алмалыкский горно-металлургический комдинат”, Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» (Россия) и Навоийском государственном горно-технологическом университете (Узбекистан).

В результате исследований, проведенных в ведущих научных центрах мира по совершенствованию технологии извлечения молибдена, достигнут ряд научных результатов, в том числе: разработаны методы получения эффективного состава промпродуктов на основе молибдена, используемых в металлургической промышленности, и селективного растворения обожженных молибденовых концентратов аммиаком (Пекинский горно-металлургический институт (Китай), Национальный исследовательский технологический университет (МИСиС, Россия), Аугсбургский университет (Германия), Корейский институт редких металлов (Южная Корея); выделение молибдена и рения сорбционным методом из раствора, полученного выщелачиванием обожженных молибденовых концентратов, и установлены физико-механические и технологические свойства полученных молибдена и рения (Университет Торонто (США), Национальный исследовательский технологический университет МИСиС (Россия)); разработаны способы обжига молибденовых концентратов с последующим содо-сорбционным выщелачиванием (Пекинский горно-металлургический институт, (Китай), Colorado school of mines (США), Техасский университет Эль-Паco (США)); создана схема технологии переработки молибдено-висмутовых руд и обоснованы преимущества метода автоклавного выщелачивания коллективного молибдено-висмутового концентрата (Фабрика Прейссак, Франция).

[2] Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации разработан: https://marketing.rbc.ru/landings/dragotsennye-metally/, https://ru.investing.com/equities/impala-platinum-holdings-ltd, https://www.mineral.ru/Analytics/worldevents, https://www.krastsvetmet.ru/ и других источников.

В целях совершенствования технологии извлечения редких металлов из концентратов в мире проводится ряд исследовательских работ по следующим приоритетным направлениям, в том числе по определению минералогического и комплексного состава размещения ценных компонентов, являющихся составной частью технологической минералогии медно-молибденового промежуточного продукта и техногенных отходов на их основе; многократное переплавление железо-медного осадка, выделенного фильтрованием из-за значительного количества молибдена в остаточном кеке; исследование перехода окисленной части меди в раствор в виде комплексов аммоний-молибден-медь; дополнительная очистка от меди путем осаждения плохорастворимых сульфидов меди из отработанного раствора с помощью агрессивных химических веществ; осаждение солей тетрамолибдата аммония в очищенных растворах; разработка технологии получения солей молибдата аммония и тетрамолибдата аммония.

Степень изученности проблемы. В области разработки и создания технологии переработки молибденовых концентратов и молибденсодержащих отходов с целью получения аммония молибденокислого гидрометаллургическим способом внесли определенный вклад следующие ученые: 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. и многие другие. В Узбекистане научным исследованием в данной области занимались Шарипов Х.Т., Пирматов Э.А., Хасанов А.С., Санакулов К.С., Негматов С.С., Михридинов Р.М., Эрназаров М., Шарафутдинов У.З., Гуро В.П. и другие.

Согласно анализу имеющихся работ, характеристики минералогического состава, необходимые при разработке способа переработки низкосортного молибденового огарка и промышленных отходов молибдена и выборе технологии, не учитывались. Разработка эффективных способов переработки композиционных молибденсодержащих огарков промпродукта молибдена и образующихся при этом сбросных кеков и растворов, а также создание технологии извлечения ценных компонентов и получения продукции более высокой степени готовности - аммония молибденовокислого, перрената аммония ещё далеки от своего завершения. Решению этих проблем и посвящена настоящая диссертационная работа.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в соответствии плана научно-исследовательских работ государственного унитарного предприятии «Фан ва тараккиёт» Ташкентского государственного технического университета имени И. Каримова в рамках проектов: прикладной научный проект №А-12-86 «Разработка эффективной технологии получения конкурентоспособного и экспортоориентированного, химически чистого аммония молибденовокислого из местного молибденового промпродукта» (2015-2017 гг.), 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 АГМК и разработка технологии их извлечения и получения товарной продукции перрената аммония АР-0, аммония молибденовокислого и медного концентрата, содержащего благородные металлы» (2019-2021 гг.) и прикладного проекта №А-2021-441 «Разработка высокоэффективной и экологически безвредной технологии переработки сырьевых ресурсов и отходов химической, металлургической и нефтегазовой промышленностей для получения импортозамещающих и экспортоориентированных металлических, композиционных полимерных и керамических материалов» (2021-2024 гг.).

Целью исследования является разработка эффективных физико-химических способов комплексной переработки промпродукта молибдена и техногенных отходов, а также технологии извлечения молибдена, рения и других ценных компонентов.

Задачи исследования:

изучение минералогического и химического состава техногенных отходов молибденового производства и их переработки, установление форм нахождения металлов современными физико-химическими методами и установление влияния различных технологических параметров (концентрации, температуры, времени) на проведение процесса содового выщелачивания промпродукта молибдена и шламового кека молибдена;

установление оптимальных условий переработки техногенных отходов молибденового производства;

изучение кинетики сорбции молибдена, рения из продуктивных и сбросных растворов низкоосновными сорбентами «Пьюролайт» и установление оптимальных условий сорбции и десорбции металлов;

разработка принципиальной технологической схемы комплексной переработки техногенных отходов молибденового производства и технологии извлечения молибдена, рения и других ценных компонентов;

разработка, создание и освоение модульной технологической линии для переработки техногенных отходов молибденового производства;

разработка технологии получения аммония молибденовокислого, перрената аммония и медно-железистого концентрата из отходов молибденового производства как вторичная товарная продукция;

разработка технологического регламента и стандарта предприятия на производство тетромолибдата аммония, аммония молибденовокислого и перрената аммония из отходов производства и расчет технико-экономической эффективности технологии.

Объектами исследования являются молибденовый промпродукт АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» и техногенные отходы молибденового производства АО «Узбекский комбинат технологических металлов».

Предметом исследования является установление физико-химических и технологических параметров процесса получения аммония

молибденовокислого, перрената аммония и медно-железистого концентрата из многокомпонентных молибденсодержащих отходов.

Методы исследования. В диссертационной работе применены современные 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) и другие общепринятые стандартные методы.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

выявлен минералогический и химический состав шламового кека со значительным содержанием цветных и редких металлов, в которых молибден и медь находятся в оксидной и сульфидной форме, а рений в виде аниона ReO^{-}_{4} в составе кальциево-железистых соединений;

разработан процесс прямого содового выщелачивания молибденового промпродукта огарка и выявлена влияние различных факторов (концентрации соды, соотношения Т:Ж, гранулометрический состава и время выщелачивания) на эффективность извлечения молибдена;

обоснован механизм выщелачивания молибдена в шламовом кеке содовым раствором с концентрацией 120,0 г/л, в котором извлечения молибдена достигается в растворе до 90,0%, а остаточное содержание молибдена сбросных кеках снижается до 0,5%;

выявлена сорбция молибдена и рения из подкисленных содовых растворов при pH 3,0-3,5, в результате комплексообразования полиионов молибдена и рения с функциональными группами ионообменного сорбента «Пьюролайт» А-100Мо (молибден) и «Пьюролайт» А-170 (рений) и определены кинетические закономерности сорбции и десорбции молибдена и рения из продуктивных и сбросных растворов молибденового производства;

разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки техногенных отходов молибденового производства и технология извлечения молибдена, рения и других ценных компонентов;

разработана технология получения аммония молибденовокислого и перрената аммония на основе ионообменных процессов на различных ионообменных смолах, а также рекомендована технология получения медно-железистых концентратов в качестве вторичной продукции.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработана эффективная технология содового выщелачивания молибденового шламового кека и получены соли тетрамолибдата аммония (ТМА) и аммония молибденовокислого (АМК) высокой чистоты;

разработана оптимальная технология комплексной переработки отходов молибденового производства, позволяющая получать высокий уровень молибдена и рения из молибденового техногенного сырья.

Достоверность полученных результатов обоснована совокупностью использованных следующих физико-химических методов исследований: ИК-спектроскопией, рентгеноструктурным, химическим и дифференциально-

термическим анализами и электронной микроскопией для установления состава продуктов технологических переделов, идентификацией и определением качества конечных продуктов, обоснованием значительным объемом лабораторных и укрупненно-лабораторных экспериментов.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследований заключается в установлении закономерности содового выщелачивания молибденового кека в зависимости от концентрации соды, времени выщелачивания и соотношения Т:Ж, а также в установлении кинетических закономерностей сорбции и десорбции молибдена и рения на слабоосновных анионитах «Пьюролайт» из продуктивных растворов содового выщелачивания шламовых кеков и сбросных растворов шламового поля;

практическая значимость результатов исследования заключается в разработке комплексной технологической схемы по переработке молибденовых шламовых кеков, утилизации образующихся отходов и установке модульной технологической линии на АО «Узбекский технологический металлургический комбинат» для получения коммерческих продуктов АТМ, НАМ и перрената аммония высокой чистоты.

Внедрение результатов исследования. На основании полученных результатов разработан эффективный способа переработки молибденсодержащего промпродукта и техногенных отходов с получением высококачественых аммониевых солей молибдена и рения:

эффективная технология содового переработка промпродукта молибдена и шламового кека внедрена на АО «Узбекский комбинат технологических металлов» (справка АО «УзКТМ» №01/293 от 02 октября 2024 года). В результате, появилась возможность извлекать молибден из смешенного состава сырья промпродукта молибдена до 97,8%;

предложенное две технологические схемы выщелачивания промпродукта молибдена: спекание с содой и прямое содовое выщелачивание внедрена на АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» (справка АО «АГМК» №11-24/01-01500 от 06 ноября 2024 года). В результате, появилась возможность снизить содержания молибдена в возвратных кеках до 2,1% и концентрирование золота - 37,2 %, серебра - 39,3 %;

технология извлечения молибдена из сбросных растворов молибденового производства внедрена на АО «Узбекский комбинат технологических металлов» (справка АО «УзКТМ» №01/293 от 02 октября 2024 года). В результате, появилась возможность извлекать 85-90,0% молибдена из сбросных растворов молибденового производства;

технология сорбционного извлечения рения из сбросных растворов молибденового производства внедрена на АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» (справка АО «АГМК» №11-24/01-01500 от 06 ноября 2024 года). В результате, появилась возможность получать перренат аммония марки АР-0 с содержанием 69,4%, соответствующий ГОСТ 31411-2009.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования были доложены и обсуждены на 7 международных и 11 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликованы 28 научные работы. Из них 10 научных статьи, в том числе 7 в республиканских и 3 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 186 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и востребованность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, указаны объект и предмет исследования, определено соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий в Республике Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты исследований, раскрыты научно-теоретическая и практическая значимость полученных результатов, приведены результаты внедрений результатов исследования, результаты апробации работы, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации **«Современное состояние переработки молибденовых концентратов и некондиционных молибденсодержащих отходов»** приведен анализ литературных источников о состоянии проблемы переработки молибденовых концентратов и технологии переработки низкосортных молибденовых концентратов гидрометаллургическим способом.

Среди гидрометаллургических способов можно выделить три группы: разложение молибденита в водной или щелочной средах; разложение молибденита азотной кислотой при повышенных температурах и давлении; разложение молибденита азотной кислотой при атмосферном давлении и температурах до 100ºС. Все они достаточно полно изучены применительно к кондиционным молибденитовым концентратам. Переработке низкосортных концентратов посвящено незначительное количество работ.

В настоящее время самым распространённым в промышленности гидрометаллургическим способом переработки кондиционного молибденитового концентрата является его разложение азотной кислотой. Технология уже более 60 лет успешно функционирует на Узбекском комбинате технологических металлов (бывший научно-производственном объединении (НПО) по производству редких металлов и твердых сплавов (ПРМ и ТС)) хорошо изучена кинетика и термодинамика этого процесса. В последние годы на АО «Узбекский комбинат технологических металлов» для получения молибдена вместо ППМ АО «Алмалыкский ГМК» поставляет

обожженный огарок молибдена. В обзоре рассмотрены все возможные способы переработки концентратов и низкосортных молибденсодержащих отходов производства и изделий из молибдена.

В результате критического анализа опубликованных результатов исследований сформулированы задачи и цели работы, которые сводятся к следующему:

разработать альтернативный азотнокислотной переработке способ содового выщелачивания молибденового промпродукта и вовлечение в производство, образующиеся при этом жидкие и твердые отходы с извлечением всех ценных компонентов с получением продукции высокой степени готовности.

Во второй главе диссертации **«Исследование состава и образования отходов в производстве молибдена из медно-молибденовых руд и методы их изучения»** приведена характеристика исходного материала даны сведения по применяемым современным высокоинформативным физико-химическим методам исследований, применяемым в данной работе, а также результаты исследований минералогического, гранулометрического и химического составов промпродукта молибдена, растворов и кеков азотнокислотного и содового выщелачивания.

Для установления состава, индивидуальности полученных продуктов, а также исследования структуры и чистоты были использованы современные высокоинформативные физико-химические методы.

Анализ химического состава продуктов проводились методами ИСП-спектроскопии, эмиссионного и рентгено-флюорисцентного анализов на приборах энергодисперсионный спектрометр ES-20000R (Oxford Inst, Великобритания), соответственно.

Фазовый состав продуктов определялось ренгено-дифрактометрическим методом. Диффрактограммы были получены на дифрактометре Panalytical Empyrean, оснащенным с Cu трубкой ($K\alpha_1$= 1.5406 Å, $K\alpha_2$=1.5443 Å. Данные были обработаны на программном обеспечении “The High Score Plus Suite”, Версия 4.5.

Количественный анализ методом Риетвелда производился с помощью программного обеспечения “Profex-Open source XRD and Reitveld Refinement.

ИК-спектры поглощения регистрировали на ИК-Фурье спектрометре System-2000 (Perkin-Elmer, США) в таблетках KBr.

Исследования Раман-спектров проводились на In Via Raman Spectrometer, производства компании «Renishaw» (Великобритания).

Измерения велись при комнатной температуре. В качестве источника возбуждения использовался Cobolt CW 532 nm DPSS лазер с длиной волны излучения 532 нм и номинальной энергией 100 мВт.

ППМ состоит, в основном, из сульфидных минералов пирита, халькопирита и молибденита (табл.1).

При обжиге ППМ происходит окисление сульфидов:

$MoS_2+7/2O_2=MoO_3+2SO_2$; $\Delta G^0_T = -1123670-340,2TlgT +351,3T$, Дж/моль с последующим взаимодействием MoO_3 с сульфидами молибдена:

$MoS_2+6MoO_3=7MoO_2+2SO_2$; ΔG°_T =185580+204,3TlgT – 915,5T, Дж/моль. а также образование молибдатов щелочных металлов и железа.

Таблица 1

Минералогический состав ППМ

Наименование	Содержание, %	Наименование	Содержание, %
Пирит	12,8	Галенит	0,20
Халькопирит	4,62	Блеклая руда	0,11
Молибденит	51,2	Сфалерит	0,14

Таблица 2

Результаты химического анализа огарка промпродукта молибдена (средние значения по сумме значений в локальных точках)

Наименование	Элементы, %							
	Mo	Cu	SiO_2	P	WO_3	As	MoS_2	Re
Огарка промпродукта молибдена	36,5	1,79	9,32	0,011	н/об	0,012	0,65	0,0092

При этом повышается содержание Mo, Cu, SiO_2 и, что очень важно рения.

В третьей главе диссертации **«Исследование физико-химическоко процесса извлечения молибдена, рения и других ценных компонентов из промпродукта молибдена и техногенных отходов молибденового производства»** представлены результаты лабораторных исследований по процессу сорбции молибдена по технологии содового выщелачивания.

Для проведения исследований процесса сорбции молибдена подготовлены две сорбционные колонки вместимостью смолы по 3 кг каждая.

Для избирательной сорбции молибдат-иона использовали ионообменную смолу типа А-100 Mo с общей формулой $R\text{-}NO_3$. Сорбция иона молибдата натрия соответствует реакции замещения:

$$2R\text{-}NO_3+Na_2MoO_4 \text{---}\rightarrow 2\ R\text{-}MoO_4+2\ NaNO_3 \quad (1)$$

Насыщенную смолу промывали технической водой и десорбировали молибден аммиачной водой по следующей реакций:

$$R\text{-}MoO_4+NH_4OH \text{---}\rightarrow R\text{-}OH+(NH_4)MoO_4+OH^- \quad (2)$$

Ионообменную смолу вновь промывали водой и переводили в нитратную форму азотной кислотой:

$$R\text{-}OH+HNO_3 \text{--}\rightarrow R\text{-}\ NO_3 +H_2O \quad (3)$$

Выходящий из колонн растворы представляет собой крепкий раствор молибдат аммония с содержанием Mo 80-90 г/л.

Выполнены следующие подготовительные операции смолы до сорбции:

промывка технической водой;

промывка 7-10 % раствором аммиачной водой;

обработка 5-7 % азотной кислотой в течении 10-12 часов;

промывка технической водой.

Подачу растворов в колонки осуществляли снизу-вверх регулируемыми зажимами. Оптимальная скорость прохождения растворов установлена экспериментально и составила 7 л/час. При данной скорости достигается хорошая сорбция молибдена на смолу. Подаваемые растворы на сорбцию содержали 40 г/л Mo, при выходе из колонки содержание Mo достигалось сбросного содержания 0,085 г/л. На рисунке 1 показаны выходные кривые А-100Mo при различных удельных нагрузках (УН) рабочего раствора.

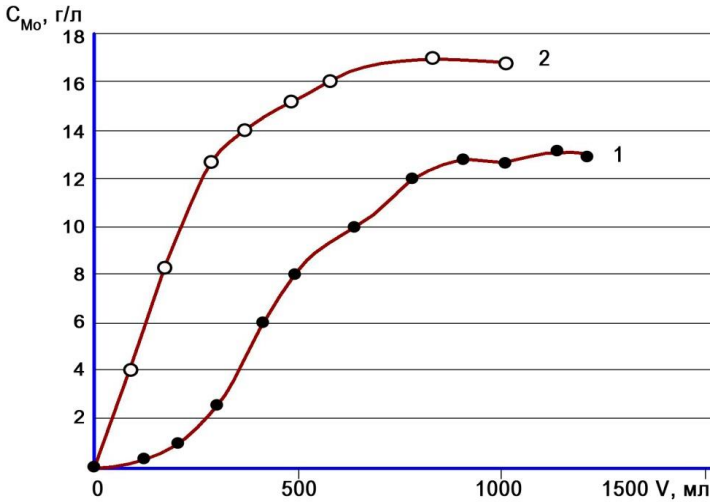


Рис. 1. Выходные кривые сорбции Mo ионитом “Purolite” А-100 Mo при УН=3(1) и 6/ч (2)иC_0=10÷17г/л

После сорбции определенного объёма раствора провели десорбцию смолы с 11-12% аммиачным раствором (NH_4OH). Кривая десорбции приведена на рисунке 2.

Рис. 2. Кривая десорбции молибденсодержащего раствора

Полученные растворы молибдата натрия с содержанием соды 60-65 г/л переводят в кислый раствор добавлением азотной кислоты, pH растворов, направляемых на сорбцию, должен составлять 2-2,5.

Азотная кислота поставляется от 46 до 56%. Расход азотной кислоты: при концентрации 46% азотной кислоты на один литр продуктивного молибденсодержащего раствора расходуется 61,2 мл азотной кислоты, а при концентрации 56% азотной кислоты на один литр продуктивного молибденсодержащего раствора расходуется 53 мл азотной кислоты.

Молибденсодержащие растворы, образовавшиеся в результате десорбции смолы, направляются в ёмкость для упаривания до содержания в

растворе Мо 80-90 г/л. Упаривание проводили в ёмкости, снабженной паровой рубашкой до достижения плотности раствора 1,11–1,19 кг/дм^3.

Откачку упаренного раствора осуществляли периодически по достижении плотности раствора 1,11–1,19 кг/дм^3 (260–270 г/л). Упаривание ведется под вакуумом. Отходящие из реактора пары и газы от упаривания отсасываются одним из вакуум-насосов.

Перед началом кристаллизации ТМА $(NH_4)_2O{\cdot}4MoO_3{\cdot}2H_2O$ содержимое реактора подкисляли азотной кислотой до pH 2,0-2,2 через разбрызгиватель, предотвращающий неоднородное повышение концентрации раствора. После этого раствор при постоянном перемешивании охлаждали до 60°С, подавая в рубашку кристаллизатора охлажденную воду. После получения требуемого pH продолжают перемешивание раствора в течения 5 минут до окончания операции кристаллизации. В случае прекращения перемешивания по каким-либо причинам находящийся в реакторе кристаллизат необходимо растворить в аммиачной воде. После того как кристаллы готовы к фильтрации включается насос, который перекачивает суспензию на фильтрацию. Полученный тетрамолибдат аммония передается для определения содержания Мо на анализ в лабораторию.

Таким образом, проведенные исследования по измельчению исходного ОПМ и их переработка с применением спекания с содой и без применения спекания позволили определить оптимальной вариант эффективного извлечения молибдена путем переработки мелкозернистого ОПМ прямым выщелачиванием раствором соды с концентрацией 120 г/л за счет эффективного извлечения молибдена в готовую продукцию. Молибдена в сбросных кеках остается всего 3% и менее.

Наиболее распространенным методом вскрытия молибдата является: разложение концентрата кислотами. Многократная обработка молибденита горячей азотной кислотой приводит к окислению минерала и образованию молибденовой кислоты по реакции:

$$MoS_2 + 6HNO_3 = H_2MoO_4 + 2H_2SO_4 + 6NO \quad (4)$$

Другим наиболее распространенным способом разложения молибденового огарка является выщелачивание раствором аммиака, при котором трехоксид молибдена растворяется с образованием молибдата аммония по реакции:

$$MoO_3 + 2NH_4OH = (NH_4)_2MoO_4 + H_2O \quad (5)$$

Как видно (реакции 4) происходит выделение окиси азота, что отрицательно влияет на условия труда и окружающую среду в связи с их агрессивностью. В связи с этим нами разработана технология получения аммония молибденовокислого из огарков промпродукта молибдена АГМК с использованием кальцинированной соды по реакции:

$$MoO_3 + Na_2CO_3 = Na_2MoO_4 + CO_2 \quad (6)$$

Данная технология обеспечивает высокое извлечение молибдена в готовую продукцию (в отвальных кеках молибдена остается всего 2,6-2,6%).

В тоже время технология является экологически безопасным для здоровья работающих, окружающей среды и отсутствуют вредные производственные выбросы.

Четвертая глава диссертации называется **«Разработка технологии получения тетромолибдата аммония и аммония молибденовокислого высокой чистоты из молибденовых промпродуктов и опытно-промышленное испытание»**. Как показали проведенные ранее (глава 3) исследования и анализ полученных результатов по переработке огарков промпродукта молибдена различными способами свидетельствует, что самым оптимальным технологическим вариантом переработки огарков промпродукта молибдена с точки зрения экономичности, доступности, экологический безопасности, малозатратности и в тоже время обеспечивающей высокой степени излечения молибдена из огарка промпродукта молибдена в готовую продукцию является переработка огарка промпродукта молибдена содовым выщелачиванием.

Переработку молибденсодержащего огарка промпродукта осуществляли двумя способами: 1. Спеканием Мо с содой и 2. Прямым выщелачиванием раствором соды. Переработка огарка с содой осуществляли в муфельной печи при температуре 450-500°С, время спекания составляло 1 час и как отмечено в таблице 3, навеска 50 г. При этом к навеске добавляли соду в различных соотношениях, перемешивали и проводили спекание. Содового выщелачивание проводили на механической мешалке с подогревом при температуре раствора 60-70°С. Соотношение Т:Ж составляло 1:3 и 1:4. Выщелачивание проводили в две стадии с последующей промывкой кека.

Таблица 3

Результаты лабораторных исследований по переработке молибденсодержащих огарков промпродукта

№ опыта	Вес проб, г	Расход Na_2CO_3 г	Содержание молибдена			
			в жидкой фазе, г/л			в твердой фазе, %
			I ст.	II ст.	Прод. р-р	
1	50	50	67,7	29,2	4,88	2,2
2*спек	**50**	**40**	**73,2**	**14,6**	**2,92**	**2,9**
3	50	30	54,9	13,4	1,5	3,9
4	50	25	67,1	14,6	5,2	9,7
5	50	20	57,9	17	2,1	12,0
6 пр.выщ.	**50**	**120 г/л**	**64,05**	**23,79**	**14,64**	**1,6**

Как видно из таблицы 3 при выщелачивание наилучший результат извлечения молибдена из спеченного с содой Мо получен по опыту №2. По опыту №6, где проводили непосредственное прямое выщелачивание огарка с раствором соды концентрацией 120 г/л в тех же технологических условиях, после двух кратного выщелачивания в твердой фазе (кеке) молибдена остается 1,6%.

Продуктивный раствор для получения тетромолибдата аммония (ТМА) подкисляли до pH=1,8-2,2 азотной кислотой. После двойной фильтрации

осветленный раствор подавали на сорбцию молибдена в колонны заполненные анионитом А-100Мо.

После насыщения анионита в колонне молибденом производили десорбцию молибдена раствором аммиака с последующей кристаллизацией аммония молибденовокислого по химическому составу соответствует требованиям технических условий (АМК), марки х/ч.

Очистку от примесей проводили: а) осаждением чернового осадка молибденовой соли с последующей её очисткой от примесей перерастворением; б) предварительная очистка раствора от примесей с последующим осаждением чистого осадка молибденовой соли.

Таким образом, проведенные опытно-экспериментальные работы показали, что процесс переработки огарка промпродукта молибдена можно осуществлять прямых содовым выщелачиванием и путем спекания содой. Последней включают в себе три основные операции: совместное спекания огарка с содой; выщелачивание спека; выделение молибдена из содовых растворов. Извлечение молибдена в готовый продукт составил 89-90%.

Полученный в лабораторных условиях образцы аммония молибденовокислого проанализированы методами объемного химического, спектрального и рентгеноспектрального анализов, результаты которых приведены в таблице 4. Содержание Мо в отвальных кеках было определено методом химического анализа и составил -2,2 % (рис. 3).

Таблица 4

Химический состав аммония молибденовокислого - АМК

Массовая доля примеси, %	MoO_3	Fe	Ni	Mn	Si	A1	Ca	Mg	As	P	S	Zn	K	Na	W	C	Cu
Полученный АМК	78	0,006	0,005	0,003	0,007	0,004	0,005	0,005	0,003	0,002	0,025	0,006	0,04	0,008	0,01	0,01	0,05
ГОСТ 2677-78	78	0,007	0,002	0,003	0,01	0,002	0,004	0,0015	0,003	0,002	0,04	0,01	0,08	0,08	-	-	-

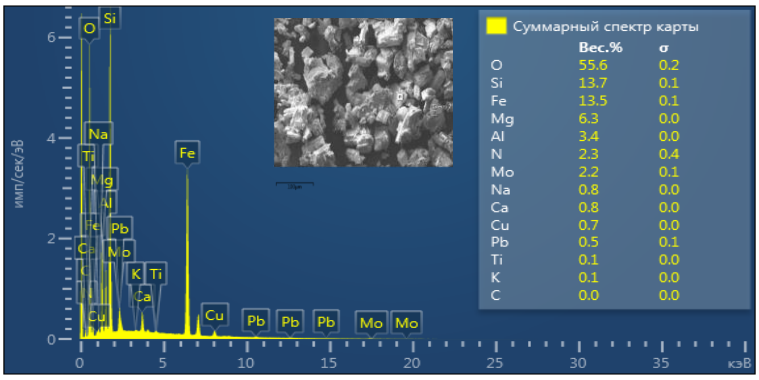


Рис. 3. ЭД спектр кека локальной точки 7

Для установления оптимального варианта технологии переработки ОПМ содовым выщелачиванием исследовательскую работу проводили по двум направлениям:

1. Метод спекание огарка с содой;
2. Метод прямого выщелачивания огарка раствором соды.

Повышению эффективности извлечения молибдена из огарков промпродукта молибдена АО «Алмалыкский ГМК» способствует измельчению поступающего огарка на шаровых мельницах-мельницах сухого размола.

Исследование по определению оптимального варианта эффективного извлечения из композиционного молибденсодержащего огарка промпродукта молибдена проводили по технологической схеме переработки молибденовых спеченных огарков с содой, показанной на рисунке 4.

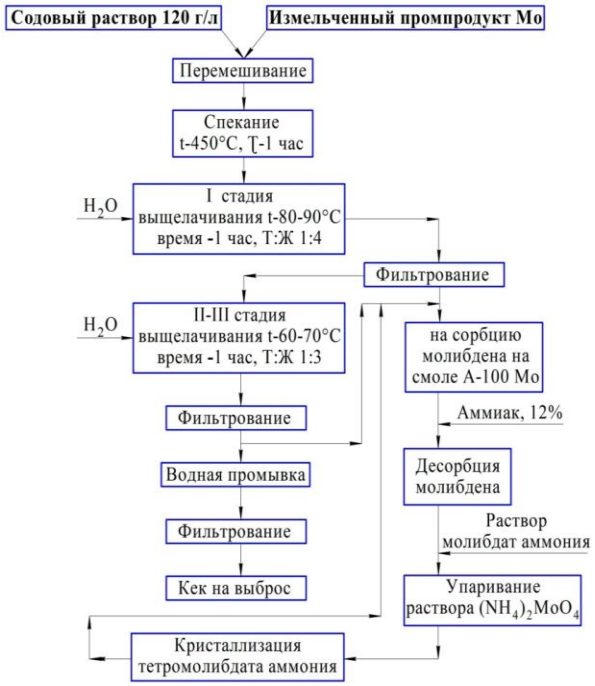


Рис. 4. Технологическая схема переработки молибденовых промпродуктов с содой

Было апробировано технология переработки ППМ спеченного при температуре 500°С в течение 1 часа и без спекания.

Укрупненные опытно-лабораторные исследование технологии переработки огарков промпродукта молибдена методом спекания с содой осуществляли в следующей последовательности:

Исходный ППМ после измельчения на шаровой мельнице, следующего гранулометрического состава (таблице 5), тщательно перемешивали с содой в различных соотношениях и подвергали спеканию в муфельных печах при температуре 500°С в течение 1 часа. Затем спек подвергали выщелачиванию водой.

Таблица 5

Гранулометрический состав огарков промпродукте молибдена

№	Размер, мм	Вес, г	Вес, %	Содержание			Распределение, %		
				Mo, %	Au, г/т	Ag, г/т	Mo	Au	Ag
1	4x20	100,0	10,0	44,4	37,6	65,6	10,02	11,46	11,12
2	-2,5	55,0	5,5	42,5	31,2	54,2	5,28	5,23	5,05
3	-2,0	49,0	4,9	46	32,7	56,0	5,09	4,52	4,65
4	-1,5	58,0	5,8	42,6	30,3	60,2	5,58	5,36	5,92
5	-1,2	48,0	4,8	46	27,5	58,2	4,98	4,02	4,73
6	-1,0	690,0	69	44,3	37,3	58,3	69,00	69,90	68,18
7	Сумма	1000,0	100,0	44,3	32,8	59	100	100	100

Оптимальным соотношением огарка с содой- 1:0,8 (4 кг: 3,2 кг). На основании результатов исследований проводили укрупненные опытно-лабораторные работы в условиях производства. Процесс спекание огарка с содой протекает в твердой фазе и заключается в проникновении одногокомпонента в кристаллическую решетку другого. Скорость спекания определяется скоростью межкристаллической диффузии, которая возрастает при определенных температурах.

После спекания спек в количестве 6,5 кг помещали в емкость и довели соотношении Т:Ж=1:4 (26,5 л) перемешивалипри температуре раствора до 70-75°С в течение 1 часа. После фильтрации измеряли объем раствора и оставшиеся кек после фильтрации подвергали 2 стадии выщелачивания в течение 1 часа при соотношении Т:Ж=1:4. Кеки после фильтрации промывали водой, а фильтрат и кек направляли на анализ для определения содержания молибдена и благородных металлов.

Выщелачивание огарка проводили раствором соды концентрации 120 г/л в нержавеющей посуде объемом 1 л в мешалке с подогревом. Температура выщелачивания 60-70°С, продолжительность 1 час. После двукратного выщелачивания в твердой фазе (сбросной кек) содержание молибдена составил 1,6%, при допустимом условии не превышающий 3%.

На основании предложенной технологической схемы для проведения укрупненных экспериментальных исследований собрана схема цепи аппаратов, представленной на рисунке 5.

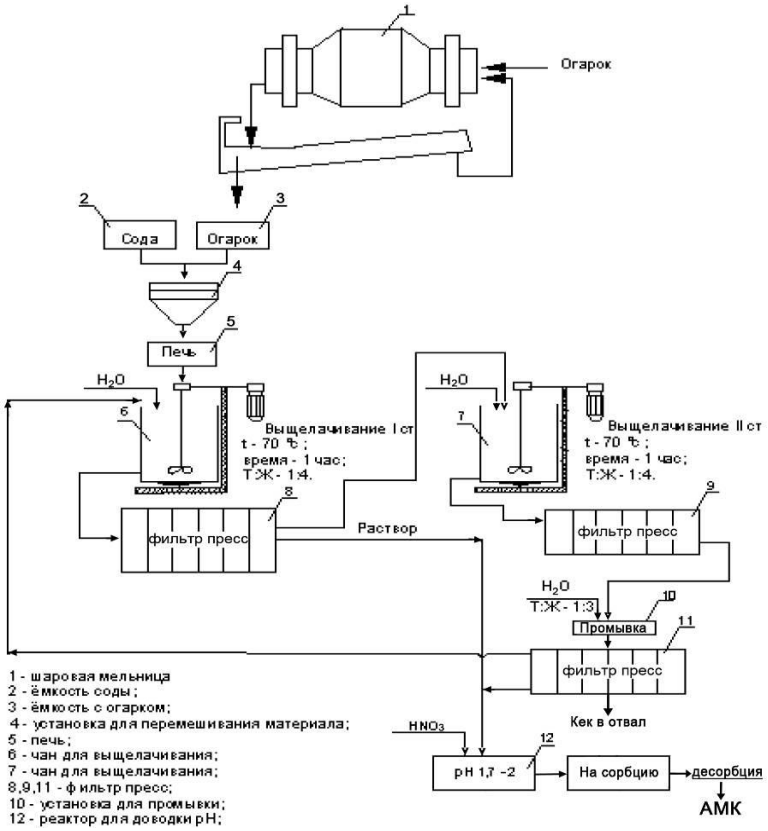


Рис. 5. Технологическая схема цепи аппаратов для проведения укрупненных исследований по переработке огарков промпродукта молибдена содовым выщелачиванием

Таким образом, проведение исследования по измельчению исходного ОПМ и их переработка с применением спекания с содой и без применения спекания позволили определить оптимальной вариант эффективного извлечение молибдена путем переработки мелкозернистый ОПМ прямим выщелачиванием раствором соды с концентрацией 120 г/л за счет эффективного извлечения молибдена в готовую продукцию молибдена в сбросных кеков остается всего 3% и менее.

В пятой главе диссертации **«Разработка эффективной технологии получения молибдена, рения и других ценных компонентов из кеков и сбросных растворов шламового поля АО «УзКТМ»»** приведены результаты

исследований по разработке технологии получения тетромолибдата аммония, медного концентрата и перрената аммония в качестве дополнительных продуктов переработки техногенного сырья молибденовой промышленности, содержащего молибден. Предлагаемая технологическая схема представлена на рисунке 6.

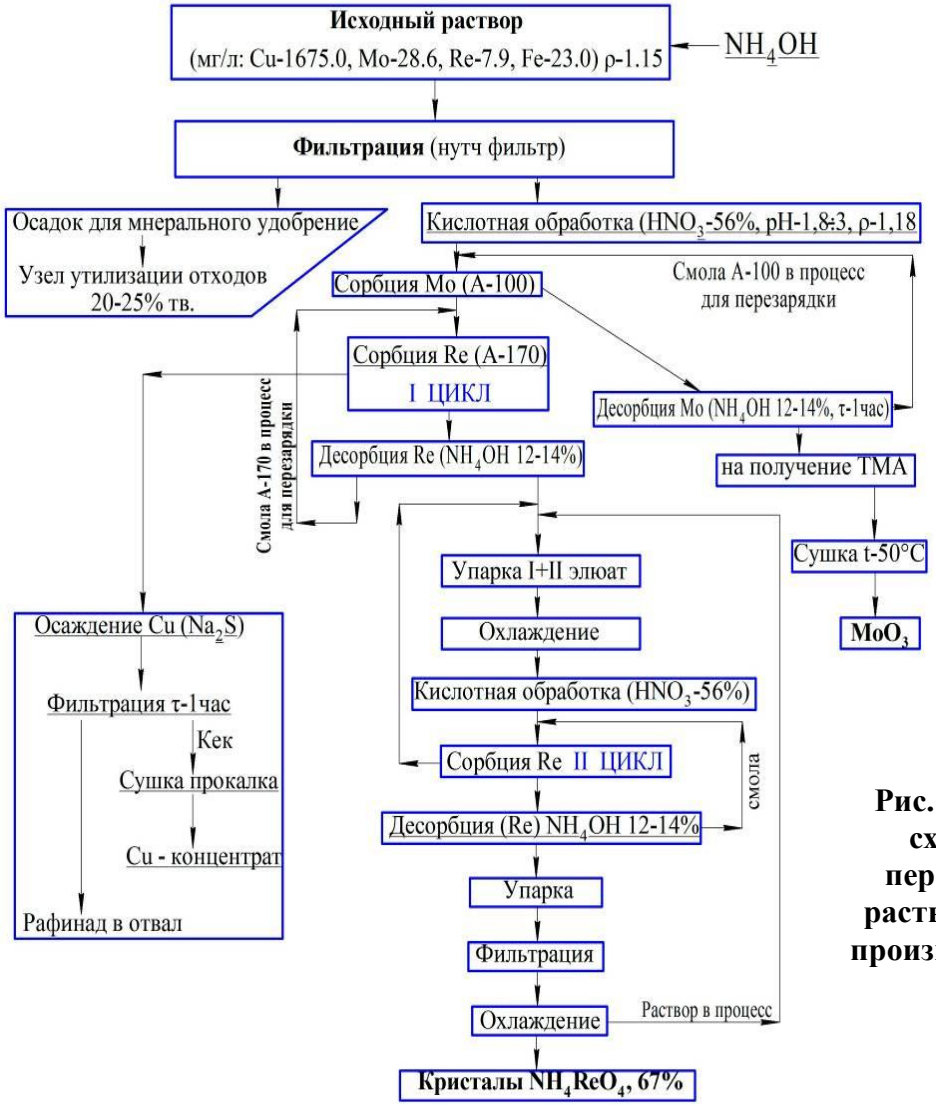


Рис. 6. Технологическая схема комплексной переработки сбросных растворов молибденового производства АО «УзКТМ»

В результате опробывания переработано 2,1 м^3 сбросного раствора и получены промпродукты: медный -264 гр, молибденовый – 164 гр, рениевый 8-гр концентраты. Кроме того, железный концентрат 60 гр.

Для установления состава, индивидуальности полученных продуктов и исследования структуры и чистоты были использованы современные высокоинформативные физико-химические методы.

На рисунке 7 приведена дифрактограмма концентрата меди в интервале <2Theta>= 2ºС до 70ºС.

По всей видимости при прокаливании продукта, после осаждении меди сульфидом натрия, при температуре выше 800ºС идет процесс образования синтетического долерофинита. Наличие сульфатной группы, именно внутрикристаллической подтверждается методами ИК-спектроскопии (рис. 8).

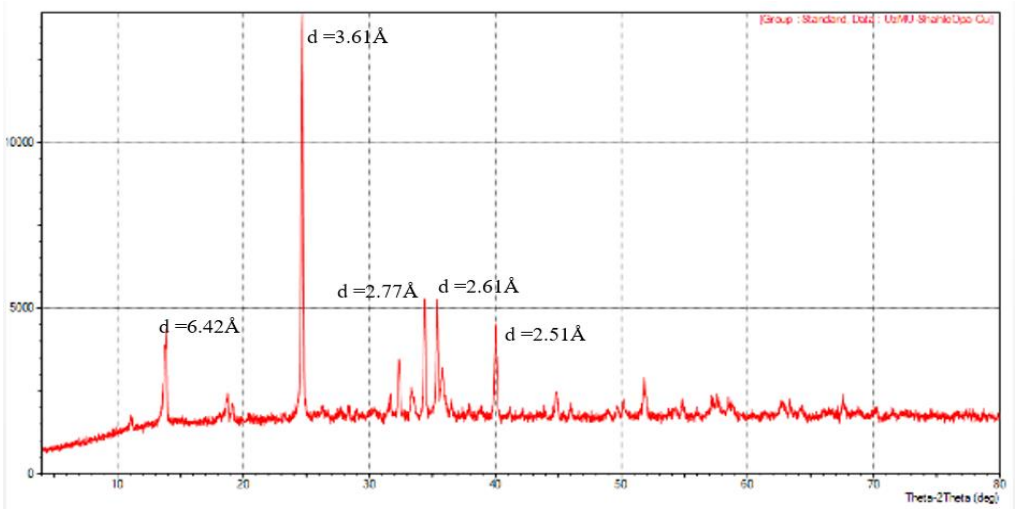


Рис. 7. Дифрактограмма медного концентрата

Кроме того, наличие в структуре долерофанитамедь-кислородных координационных полиэдров $[OCu]_6$ октаэдрической симметрии приводит к появлению в спектре новых линий в области 400-460 см^1.

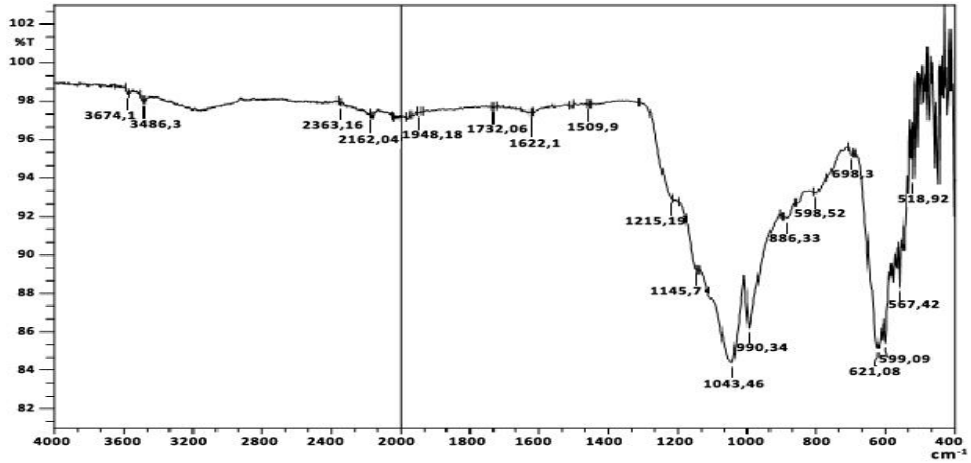


Рис. 8. ИК-спектр медного концентрата

Химический состав концентрата меди представлен в таблице 6.

Таблица 6

Химический состав концентрата меди (приведены основные компоненты)

Наимено-вание	Mg*	K*	Ca*	Fe*	Cu	Zn	Mo	Ag	W*	Re	Au *	Pb
Медь	1875	1199	79176	36699	15,2%	1905	3740	52,4г/т	1683	0,711	4,89 г/т	3100

Драгоценные металлы золото и серебро концентрируется в основном в медном концентрате, содержание которых составляет 4,89 и 52,4 г/т.

Таблица 7

Характеристика концентрата молибдена

Наименование	Mg*	K*	Ca*	Fe*	Cu	Zn	Mo	Ag	W*	Re	Au *	Pb
Молибден	1715	1659	2837	994	3860	315	52,1%	0,852	32007	0,615	0,251	656

Как видно из таблицы 7 концентрат содержит 52 % молибдена.

На дифрактограмме, полученного концентрата (рис.8) отчетливо наблюдаются рентгеновские отражения с d=6.80Å; d=3.43Å; d=2.30Å, относительная интенсивность которых I/Io=57; 100; 74% и ряд низко-интенсивных отражений (таблице 7). На дифрактограмме после прокалки очищенного аммония молибденовокислого низкоинтенсивные отражения почти на уровне фона (рис. 9).

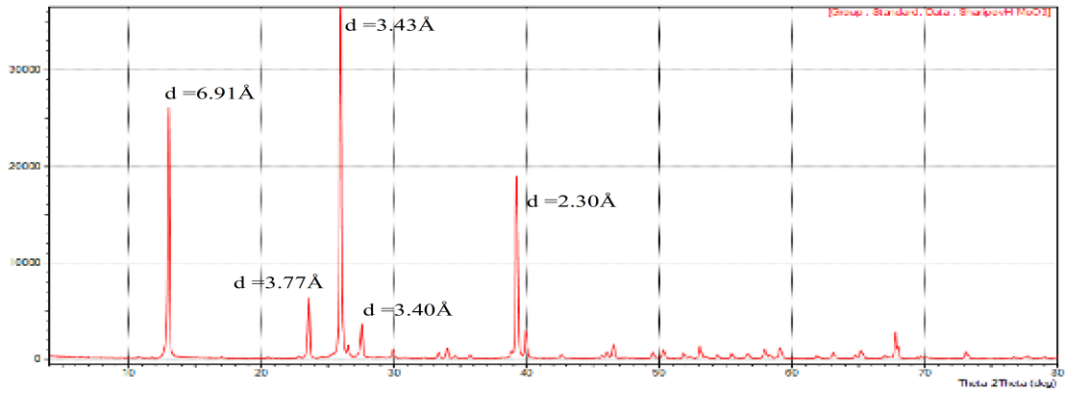


Рис. 9. Дифрактограмма MoO_3 после прокалки очищенного аммония молибденовокислого

Анализ дифрактограммы показывает, что структура MoO_3 соответствует h-модификации.

В таблице 8 приведены состав чернового перрената аммония. Основной примесью является молибден, железо, калий.

Таблица 8

Элементный состав чернового перрената аммония

Наименование	Mg*	K*	Ca*	Fe*	Cu	Zn	Mo	Ag	W*	Re	Au *	Pb
Рений	121	790	372	996	79,6	15,8	1997	2,05	20,0	86,3%	0,030	98,6

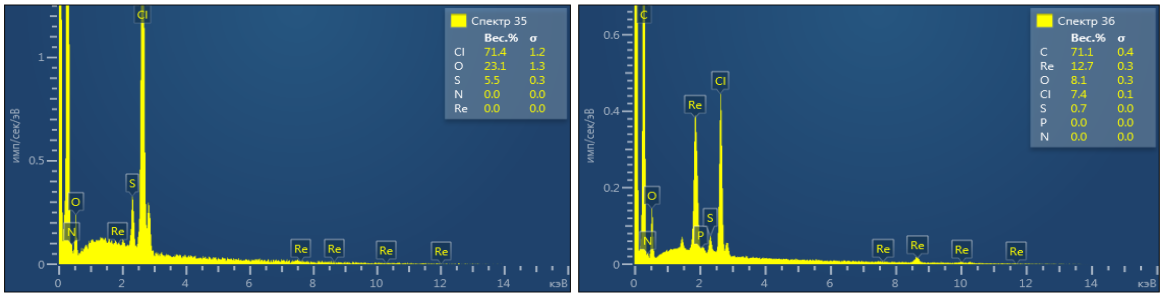
Для получения конечного продукта перрената аммония осуществляли сорбцию продуктивного раствора рения на слабоосновном анионите А-170 (табл. 10).

На рис. 9, представлены ЭД-спектры анионита А-170 до сорбции и после сорбции рения, из которого отчетливо видно пики сорбированного рения.

Таблица 9

Параметры 2-го цикла сорбции рения на анионите А-170

Наименование операции	объем, V м^3, кг	Исходные данные, сырья и материалов	Технологичес-кие параметры процесса	Выходные параметры
Раствор после сорбции Mo мг/л C_{Mo}=0,0021 C_{Cu}=247135, C_{Fe}=3412, C_{Re}=1183, ρ =1,3-1,4	V=70 л	Низкоосновной анионит А-170 = 52 кг	t=50°C Ph=1,8-3 скорость пропускания раствора 9 л/час	Раствор п/сорбции рения C_{Mo}=247124 C_{Fe}= 3408, C_{Re}=0,0001, ρ =1,3-1,4
Вторая переочистка (растворение, охлаждение, перекристаллизация, фильтрация)				
Перренат аммония после вторичной переочистки m_{Re} = 49,6 гр	V=1 л	Аммиачная вода	t=50-60 °C	Товарный продукт Перренат аммония 51,5 гр C_{Re}= 69,4%



а) б)

Рис. 10. Энергодисперсионные спектры анионита А-170 до сорбции (а) и после сорбции рения (б)

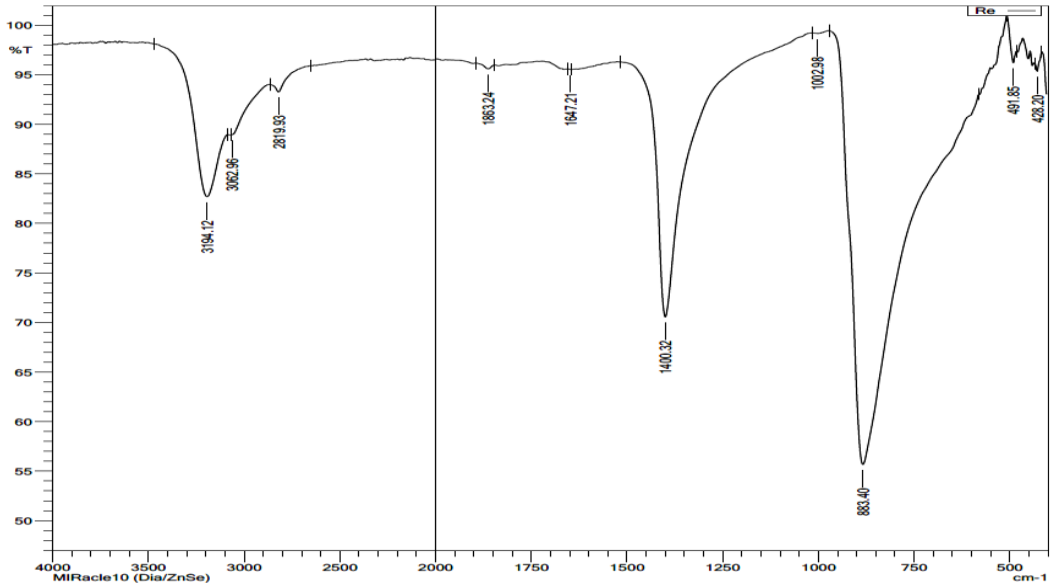


Рис. 11. ИК-спектр перрената аммония, полученного из сбросных растворов молибденового производства АО «УзКТМ»

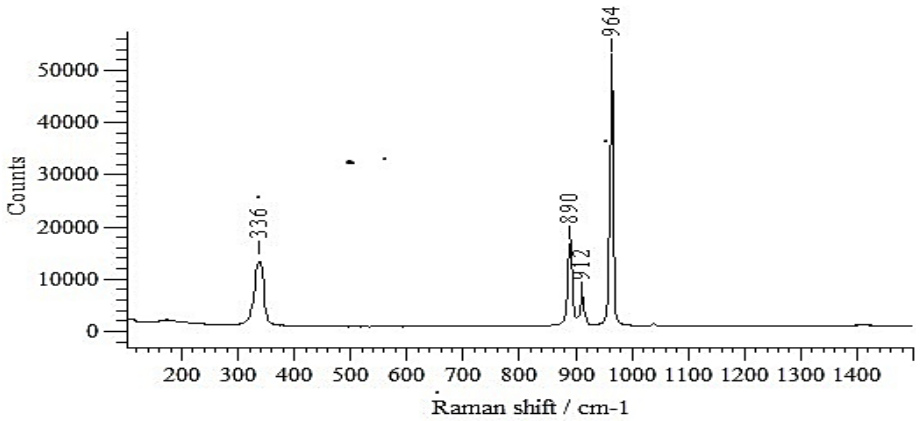


Рис. 12. Раман-спектр образца перрената аммония, полученного из сбросных растворов молибденового производства АО «УзКТМ»

Выполнен химический элементный анализ полученного NH_4ReO_4 различными методами. По результатам химического определения рения в Центральной лаборатории АГМК в перренате аммония составляет 69,2% (теоретическое расчетное содержание Re в перренате составляет – 69,1).

С целью чистоты эксперимента полученный перренат аммония был проанализирован в Центральной лаборатории НГМК, которая проводит анализ товарной продукции NH_4ReO_4 (табл. 10).

Таблица 10.

Диапазон определения ненормируемых примесей в перренате аммония

№ п/п	Наименование показателей	Нормы по ГОСТ 31411-2009 (в пересчете на сухой продукт)	Результаты анализа (в пересчете на сухой продукт)
1	Массовая доля рения (Re), %	АР-0 не менее 69,1	69,4
2	Массовая доля фосфора (P), %	не более $1*10^{-3}$	$1,0*10^{-3}$
3	Массовая доля серы (S), %	не более $2*10^{-3}$	$1,8*10^{-4}$
4	Массовая доля железа (Fe), %	не более $5*10^{-4}$	$2,0*10^{-4}$
5	Массовая доля кремния(Si), %	не более $1*10^{-3}$	$1,0*10^{-4}$
6	Массовая доля калия (K), %	не более $5*10^{-3}$	$2,2*10^{-4}$
7	Массовая доля натрия (Na), %	не более $1*10^{-3}$	$5,0*10^{-4}$

Сравнительные результаты анализа и соответствие требованиям ГОСТ 31411-2009 (табл. 11) (Перренат аммония. Технические условия) приведены в табл. 11.

Таблица 11

Сравнительные результаты анализа и характеристика качества NH_4ReO_4

Марка перрената аммония	Код ОКП	Химический состав						
		рения, не менее в пересчете на сухой продукт	Примеси, не более					
			железа	калия	фосфора	натрия	серы	кремния
АР-00	1766220001	69,3	0,0005	0,001	0,001	0,0005	0,002	0,001
АР-0	1766220002	69,1	0,0005	0,005	0,001	0,001	0,002	0,001
АР-1	1766220003	69,0	0,001	0,01	0,001	0,002	0,005	0,002
АР-0, НГМК		69,3	0,0004	0,0004	0,003	0,0004	<0,002	0,0002
АР-0 Данная работа		69,4	0,0002	0,00022	0,003	0,0005	0,00018	0,0001

Особое внимание уделяется содержанию в перренате калия и фосфора. В литературе для очистки от калия и ряда других показателей применяется электродиализ. В нашем случае перренат аммония после второй очистки соответствует требованиям ГОСТ 31411-2009.

В шестой главе диссертации **«Практические и экономические аспекты разработанной технологии переработки огарка промпродукта молибдена и отходов молибденового производства и извлечения молибдена, рения и других ценных компонентов»** приведены технико-экономической эффективности разработанной технологии извлечения молибдена, рения и других ценных компонентов из огарков промпродукта молибдена, шламового кека и сбросных растворов шламового поля АО «УзКТМ».

Технико-экономическая эффективность разработанной технологии получения аммония молибденовокислого.

Разработанная технология переработки эффективного извлечения молибдена из промпродукта молибдена позволила повысить извлечение молибдена в готовую продукцию (аммония молибденовокислого) на 5%. Годовая переработка промпродукта молибдена на АО «УзКТМ» составляет 800 тонн, в котором содержится в среднем 32% молибдена, т.е. количество молибдена в нем составляет 256 тонн. По существующей технологии потери

молибдена от переработки промпродукта молибдена до получения аммония молибденовокислого составляет до 8%, а по разработанной технологии потери составляют 2,6-3 %. Таким образом, количество молибдена в АМК составит:

Q_{Mo}=256(8-3)/100=12800 кг

Принимая потери от прокалки АМК до получения компактной молибденовой заготовки равной 0.5 %, получим:

Q_{Mo}=12800·0,5:100=64 кг, тогда

Q_{Mo}=12800-64=12736 кг компактной заготовки.

Компактная молибденовая заготовка на мировом рынке стоит 24$ за 1 кг. Следовательно, прибыль, в результате использования разработанной технологии, только за счет повышения извлечения молибдена в годную продукцию, без учета сокращения технологического оборудования и обслуживающего персонала, составит:

Q_{Mo}=12736·24=318400 $ или 318400·8100 = 2 295 446 552 сум.

При годовым норме переработки огарка промпродукта молибдена в обмен на снижение количества молибдена в остаточных кеках с 7% до 3% и в условиях АО «УзКТМ» от применения разработанной технологии ожидаемый экономический эффективность составляет 2,295 млрд. сум.

Расчет экономической эффективности переработки кеков молибденсодержащего шламового поля по предлагаемой технологической схемы показывает, что при комплексном использовании сырья, предлагаемая технологическая схема очень эффективна. Годовая прибыль при годовом объеме переработки 1000 т. кеков от реализации готовой продукции - аммония молибденовокислого, перрената аммония составит 5,962 млрд. сум.

Расчёт экономической эффективности переработки сбросных растворов молибденового производства шламового поля

По итогам данного исследования будет освоена технология переработки сбросных растворов в производственных условиях на АО «УзКТМ», из которых в дальнейшем будут изготовлены экспортоориентированные молибденовые изделия.

В настоящее время на основании проведенных испытаний на расширенной лабораторной установке идет подготовка подбора оборудования для монтажа опытно-промышленной установки производительностью 180 $м^3$ раствора/в месяц.

Ожидаемые результаты по объему выпуска товарной продукции:

Re =0,057 х 180 х 78% = 9,828 кг (120 кг) 1 кг 3734 $ - 120 кг 448080 $

Mo=0,025 х 180 х 85% = 46,25 кг (552 кг) 1 кг 25 $ - 552 кг 13248 $

Cu =2,81 х 180 х 85% =130,33кг (15 т) 1 кг 6,2 $ - 15 т 93000 $

Fe =0,092 х 180 х 90% = 1310 кг (1,5 т) 1 кг 3 $ - 1,5 т 4500 $

∑=558828 долларов США = 7,125 млрд. сум.

Производительность может быть увеличена.

Ожидается, что в результате применения разработанной технологии общая экономическая эффективность составит 15,382 млрд. сумов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан научно-обоснованный подход комплексной физико-химической переработки промпродукта молибдена и техногенных отходов молибденового производства, позволяющий извлечение из них молибден, рений и другие ценные компоненты.

2. Установлена, что промпродукта молибдена с содой более эффективно чем спекания, в котором достигнуто снижение содержания молибдена в кеках до 2,1% и концентрирование золота - 37,2 %, серебра -39,3 %.

3. Разработан эффективной способ переработки техногенных отходов молибденсоденового производства, содержащий наряду с молибденом значительное количество других металлов и примесных техногенных образований, при этом достигнуто извлечение молибдена до 98,6%.

4. Установлена, что сорбция молибдена и рения наиболее эффективно протекает на низкоосновных анионитах А-100Мо и А-170 Re соответственно, и после двойной переочистки «чернового» аммонийной соли рения получен перренат аммония квалификации АР-0, соответствующий ГОСТ 31411-2009.

5. Определены основные технологические условии влияющие на образование техногенных отходов молибденового производства, сделаны количественная и качественная оценка техногенных отходов в зависимости от способа переработки исходного сырья, составлены расчеты материальных и элементных балансов отдельно взятых технологических операций и рекомендована технологическая карта технологии переработки.

6. Разработаны нормативно-технические документации: технологический регламент и стандарт производства (технические условия) на производство тетрамолибдата аммония, аммония молибденовокислого и перрената аммония.

7. Предложена комплексная технологическая схема переработки образующихся отходов и осуществлен монтаж модульной технологической линии на АО «УзКТМ» с получением товарной продукции ТМА, АМК и АР-0 высокой степени чистоты.

8. Установлено, что разработанная эффективная технология переработки многокомпонентных композиционных молибденсодержащих отходов с получением аммония молибденовокислого, перрената аммония и концентрата меди из них, которые позволяют повысить экономическое состояние предприятия и одновременно улучшить экологическое положение в регионе.

**TASHKENT STATE TECHNICAL UNIVERSITY
NAMED AFTER ISLAM KARIMOV
SCIENTIFIC COUNCIL AWARDING SCIENTIFIC DEGREES
DSc.03/30.12.2019.K/T.03.01 AT STATE UNITARY ENTERPRISE
«FAN VA TARAKKIYOT»**

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

BOZOROV AMINJON NURILLOYEVICH

DEVELOPMENT OF EFFECTIVE PHYSICOCHEMICAL METHODS OF COMPLEX PROCESSING OF INDUSTRIAL PRODUCT MOLYBDENUM AND TECHNOGENIC WASTE, AS WELL AS TECHNOLOGIES FOR EXTRACTING MOLYBDENUM, RHENIUM AND OTHER VALUABLE COMPONENTS

**02.00.07 – Chemistry and technology of composite, paint and varnish andrubber materials
05.02.01 – Materials science in mechanical engineering. Foundry production. Heat treatment and handling of metals pressure. Metallurgyof ferrous, non-ferrous and rare metals (technical sciences)**

**DISSERTATION ABSTRACT
OF DOCTOR OF TECHNICAL SCIENCES (DSc)**

Tashkent – 2024

The theme of dissertation of Doctor of Science (DSc) was registered at the Supreme Attestation Commission at the Ministry of Higher Education, Science and Innovations of the Republic of Uzbekistan under the number B2024.3. DSc/T809.

The dissertation has been prepared at the Tashkent State Technical University named after Islam Karimov at State Unitary Enterprise «Fan va tarakkiyot».

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

Scientific consultants:	**Negmatov Saibjan Sadikovich** doctor of technical sciences, professor, academician of the AS RUz, Honored Scientist of the RUz
	Abed Nodira Saibjonovna doctor of technical sciences, professor
Official opponents:	**Pirmatov Eshmurat Azimovich** doctor of technical sciences, professor
	Khasanov Abdurashid Solievich doctor of technical sciences, professor
	Sharofutdinov Ulugbek Ziyatovich doctor of technical sciences, professor
Leading organization	**Navoi State Mining and Technological University**

Thesis defense will take place on «25» December 2024 at 14^{30} the meeting of Scientific council DSc.03/30.12.2019.K/T.03.01at Tashkent State technical university named after Islam Karimov at State unitary enterprise «Fan va tarakkiyot» (Address: 100174, Tashkent city, Almazar district, Mirzo Golib street, 7a. Tel/fax: (99871) 246-39-28/(99871) 227-12-73, e-mail: fan_va_taraqqiyot@mail.ru.

The dissertation can be reviewed at the Information Resource Centere of the State unitary enterprise «Fan va tarakkiyot» (is registered under №40-24). Address. 100174, Tashkent city, Almazar district, Mirzo Golib street, 7a. Tel./fax: (99871) 246-39-28/(99871) 227-12-73

Abstractof dissertation sent out on «13» December 2024 y.
(mailing report №40-24 on «28» October 2024 y.).

A.B. Umarov
Deputy Chairman of the Scientific Council for awarding scientific degrees, doctor of technical sciences, professor

M.E. Ikramova
Scientific secretary of the scientific council awarding scientific degrees, doctor of technical sciences, s.s.r.

A.M. Eminov
Chairman of the academic seminar under the scientific council awarding scientific degrees, doctor of technical sciences, professor.

INTRODUCTION (abstract of DSc thesis)

The aim of research is to develop effective physical and chemical methods for the complex processing of industrial molybdenum products and man-made waste, as well as technologies for the extraction of molybdenum, rhenium and other valuable components.

The objects of the research work molybdenum industrial product of JSC Almalyk Mining and Metallurgical Plant and man-made waste from molybdenum production of JSC Uzbek Technological Metals Plant.

Scientific novelty of the research work is as follows:

the mineralogical and chemical composition of the sludge cake with a significant content of non-ferrous and rare metals, in which molybdenum and copper are in oxide and sulfide forms, and rhenium in the form of the ReO^-_4 anion in calcium-iron compounds, was determined;

a process for direct soda leaching of molybdenum sludge cake and the influence of various factors (soda concentration, solid:liquid ratio, particle size distribution and leaching time) on the efficiency of molybdenum extraction were developed and the mechanism of molybdenum leaching was studied; it was found that when leaching sludge cake with a soda solution with a concentration of 120.0 g / l, 85.0-90.0% of molybdenum is extracted into the solution, and the residual molybdenum content in the waste cakes is reduced to 0.5%;

the sorption of molybdenum and rhenium from acidified soda solutions at pH 3.0-3.5 is scientifically substantiated; it occurs as a result of complexation of molybdenum and rhenium polyions with functional groups of the ion-exchange sorbent "Pyurolight" A-100Mo (molybdenum) and "Pyurolight" A-170 (rhenium), the kinetic patterns of sorption and desorption of molybdenum and rhenium from productive and waste solutions of molybdenum production are studied;

a basic process flow chart for the complex processing of technogenic waste from molybdenum production and a technology for extracting molybdenum, rhenium and other valuable components are developed.

a technology for producing ammonium molybdate and ammonium perrhenate based on ion-exchange processes on various ion-exchange resins is developed, a technology for producing copper-iron concentrates as a secondary by-product is proposed.

Implementation of the research results. Based on the obtained results, an effective method for processing molybdenum-containing middlings and technogenic waste was developed to obtain high-quality ammonium salts of molybdenum and rhenium:

an effective technology for soda processing of middlings of molybdenum and sludge cake was implemented at JSC "Uzbek Plant of Technological Metals" (reference of JSC "UzKTM" No. 01/293 dated October 02, 2024). As a result of extracting molybdenum from the mixed composition of the raw material of the middlings of molybdenum, it allowed up to 97.8% of molybdenum;

the proposed two schemes for leaching middlings of molybdenum sintering with soda and direct soda leaching were implemented at JSC “Almalyk Mining and

Metallurgical Combine" (reference of JSC "Almalyk Mining and Metallurgical Combine" No. 11-24/01-01500 dated November 06, 2024). As a result, the influence of various factors on the efficiency of molybdenum extraction was established and it was shown that when leaching the cinder with soda, the molybdenum content in the return cakes was reduced to 2.1% and the concentration of gold was 37.2%, silver - 39.3%;

the technology for extracting molybdenum and rhenium from waste solutions of molybdenum production was implemented at JSC "Uzbek Plant of Technological Metals" (certificate of JSC "UzKTM" No. 01/293 dated October 02, 2024). The application of the developed technology made it possible to extract 85-90.0% of molybdenum from waste solutions of molybdenum production;

the technology of sorption extraction of rhenium from waste solutions of molybdenum production was implemented at JSC "Almalyk Mining and Metallurgical Combine" (reference of JSC "Almalyk Mining and Metallurgical Combine" No. 11-24/01-01500 dated November 06, 2024). As a result, after double re-purification of the "rough" rhenium concentrate, ammonium perrhenate grade AR-0 with a content of 69.4% was obtained, corresponding to GOST 31411-2009.

The structure and volume of the thesis. The structure of the dissertation consists of an introduction, six chapters, a conclusion, a list of references, and appendices. The volume of the dissertation is 186 pages.

ЭЪЛОНҚИЛИНГАНИШЛАРРЎЙХАТИ
СПИСОКОПУБЛИКОВАННЫХРАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть, part I)

1. С.С. Негматов, Н.Б. Эрниезов, А.Н. Бозоров, К.С. Негматова, М.Э. Икрамова, Н.С. Абед, З.А. Субанова, Д.Н. Раупова, Ж.Н. Негматов. Современное состояние ионообменных сорбентов для извлечение благородных металлов из растворы. «Композиционные материалы», Ташкент, 2023, №1, -С.205-213 (02.00.00 №4).
2. С.С. Негматов, А.Н. Бозоров, Н.С. Абед, Н.Б. Эрниезов, З.А. Субанова, М.А. Асадова, Ш.Н. Жалилов, Б.Б. Каюмов, А.Р. Сафаров. Техногенные отходы металлургической отраслей и разработка технологии их переработки. «Композиционные материалы», Ташкент, 2023, №4, -С.141-146 (02.00.00 №4).
3. С.С. Негматов, Ш.И. Тловолдиев, А.М. Тешабоев, А.Н. Бозоров, К.И. Юнусалиева. Исследования вещественного состава композиционного молибденсодержащего отхода. «Композиционные материалы», Ташкент, 2022, №4, -С.222-223 (02.00.00 №4).
4. С.С. Негматов, Ш.И. Тловолдиев, А.М. Тешабоев, А.Н. Бозоров, К.И. Юнусалиева. Переработки огарков промпродукта молибдена и экологически чистой технологии «Композиционные материалы», Ташкент, 2022, №4, -С.224-225 (02.00.00 №4).
5. С.С. Негматов, Н.Б. Эрниезов, К.С. Негматова, М.Э. Икрамова, А.Н. Бозоров, Д.Н. Раупова. Извлечение драгоценных металлов (золота и серебра) в процессе цианирование и сорбции «Композиционные материалы», Ташкент, 2024, №2, -С.3-5 (02.00.00 №4).
6. С.С. Негматов, Н.Б. Эрниезов, Н.С. Абед, К.С. Негматова, М.Э. Икрамова, А.Н. Бозоров, Д.Н. Раупова. Влияние увеличения сорбционной способности ионообменных сорбентов для извлечения благородных металлов. «Композиционные материалы», Ташкент, 2024, №3, -С.153-154. (02.00.00 №4).
7. А.Н. Бозоров. Разработка способа переработки огарка промпродукта молибдена и отходов молибденового производства. «Композиционные материалы», Ташкент, 2024, №3, -С. 230-232. (02.00.00 №4).
8. А.Н. Бозоров, С.С. Негматов, Н.С. Абед, М. Эрназаров, Б.Б. Каюмов, М.А. Асадова, З.А. Субанова. Разработка эффективного способа переработки промпродукта молибдена и техногенных отходов молибденового производства. Universum: технические науки: 2024.9(126). URL: https://7universum.com/ru/tech/archive/item/18226 (02.00.00; №1)
9. Ш.Т. Тайралиев, А.Н. Бозоров. Разработка технологии переработки руды и лежалых шламов месторождения Каульды. Universum: технические науки: электрон. научн. журн. 2024. 3(120). URL: https://7universum.com/ru/tech/archive/item/16939 (02.00.00; №1)

10. А.Н. Бозоров, Б.Б. Каюмов, Асадова М.А. Модифицирование твёрдого сплава ВК-6 и ВК-8 с целью повышения износостойкости путём легирования его рением. Universum: технические науки, Россия г. Москва, Выпуск: 10(115), октябрь, 2023 г. https://7universum.com/ru/tech/archive/item/16131 (02.00.00; №1)

II бўлим (II часть, part II)

11. A. Bozorov, M. Ernazarov, S.Negmatov, H. Sharipov, D. Kholmurodova. Development of an Environmentally Friendly Technology for Producing Ammonium Molybdenum Acid from Copper- Molybdenum Industrial Product. Journal Of Optoelectronics Laser ISSN:1005-0086. Volume 41 Issue 6, 2022. DOI: 10050086.2022.06.88. http://www.gdzjg.org/index.php/JOL/article/view/608. pp.734-741 (скопус)

12. Aminjon Bozorov, Nodira Abed, Tursunbo Kamalov, and Jakhongir Negmatov. Research of Technology of Processing Man-Made Waste of Molybdenum Production. E3S Web of Conferences 449, 06010 (2023). PDSED 2023. https://doi.org/10.1051/e3sconf/202344906010 (скопус)

13. A.N. Bozorov, S.S. Negmatov, N.B. Erniyozov, Z.A. Subanova. Investigation of the sorption method of processing molybdenum-containing raw materials to extract rare metals. E3S Web of Conferences 401, 03045 (2023) V International Scientific Conference “Construction Mechanics, Hydraulics and Water Resources Engineering” CONMECHYDRO-2023 https://doi.org/10.1051/e3sconf/202340103045 (скопус)

14. Х.Т. Шарипов, А.Н. Бозоров, А.Р. Сафаров, Б.М. Тожибоев. Исследование возможности переработки техногенных отходов молибденового производства АО «Алмалыкский ГМК». Республиканской научно-практической конференции «Инновационные технологии переработки минерального и техногенного сырья химической, металлургической, нефтехимической отраслей и производства строительных материалов». Институт общей и неорганической химии АН РУз. Ташкент 12-14 май 2022 года. -С.177-180

15. A.R. Safarov, H.T. Sharipov, A.N. Bozorov, «Olmaliq KMK” AJ ning molibden kuyindi xomashyosini sodali ishqorlash asosida ammoniy tetromolibdat va nordon molibden ammoniysi olishning texnologik sxemasini ishlab chiqish. “Комплекс бирикмалар кимёси ва аналитик кимё фанларининг долзарб муаммолари”. республика илмий-амалий конференцияси. 2022 йил 19-21 май. Термиз ш. 191-192 б.

16. A.R. Safarov, H.T. Sharipov, A.N. Bozorov. Исследование выщелачиваемости молибденсодержащих кеков. “Комплекс бирикмалар кимёси ва аналитик кимё фанларининг долзарб муаммолари” республика илмий-амалий конференцияси. 2022 йил 19-21 май. Термиз ш. 230-231 б.

17. С.С. Негматов, Х.Т. Шарипов, М. Эрназаров, А.Н. Бозоров, А.Б. Исломбоев, Ш.И. Тловолдиев. Актуальность разработки технологии

переработки отходов и полупродуктов АО «АГМК». Республиканская научно-техническая конференция. «Новые композиционные материалы: получение и применение в различных отраслях промышленности». 15-16 сентября 2022 года. г.Ташкент. -С.66-67

18. С.С. Негматов, Х.Т. Шарипов, М. Эрназаров, А.Н. Бозоров, А.Б. Исломбоев, Ш.И. Тловолдиев, А.Р.Сафаров. Разработка технологии получения продукций из отходов и полупродуктов АО «АГМК». Республиканская научно-техническая конференция. «Новые композиционные материалы: получение и применение в различных отраслях промышленности». 15-16 сентября 2022 года. г.Ташкент. -С.68-69

19. Х.Т. Шарипов, М. Эрназаров, А.Н. Бозоров, Ш.Н. Жалилов, М.А. Асадова. Технология переработки отходов АО «Алмалыкский ГМК». “Нодир ва ноёб металлар кимёси ва технологияси: бугунги ҳолати, муаммолари ва истиқболлари” республика илмий-амалий конференцияси. Материаллари тўплами. 2-қисм. 2023 йил 28-29 апрель Термиз ш. -Б.43

20. С.С. Негматов, А.Н. Бозоров, Н.Б. Эрниезов, Ж.Н. Негматов, З.А. Субанова, Д.Г. Гофуржонов, Б.Б. Каюмов, М.А. Асадова. Сорбционного способа технология переработки техногенного сырья для извлечения редких металлов. Республиканской научно-технической конференции. «Прогрессивные технологии получения композиционных материалов на основе местного и вторичного сырья». Материалы конференции. 14-15 сентября 2023 г. г. Ташкент. -С.50-52

21. С.С. Негматов, Н.Б. Эрниёзов, А.Н. Бозоров. Исследование возможности переработки техногенных отходов молибденового производства АО «Алмалыкский ГМК». Кончилик ва металлургия фанининг долзарб масалалари мавзусидаги республика илмий-амалий анжумани. Тезислар тўплами. 2023 йил 23 сентябр Олмалик ш. –Б.86-87

22. С.С. Негматов, А.Н. Бозоров, Н.Б. Эрниезов, З.А. Субанова. Разработка технология получения товарной продукции из отходов и полупродуктов АО «АГМК». Актуальные проблемы и инновационные технологии в области естественных наук. Международная научно-практическая конференция. 4-5 апреля 2024 г. Ташкент. С. 153-155

23. С.С. Негматов, А.Н. Бозоров, Н.Б. Эрниезов, З.А. Субанова. Получения ферромолибдена из огарков молибденового промпродукта и железной окалины. Актуальные проблемы и инновационные технологии в области естественных наук. Международная научно-практическая конференция. 4-5 апреля 2024 г. Ташкент. С. 155-156

24. S.S. Negmatov, A.N. Bozorov, N.B. Erniyozov, M. Ernazarov, Z.A. Subanova. Sorption method of processing molybdenum-containing. Международная научная и научно-техническая конференция «Ресурсо- и энергосберегающие инновационные технологии в литейном производстве». ТГТУ. Ташкент 2024 г. С. 83-85

25. С.С. Негматов, А.Н. Бозоров, Н.С. Абед, Н.Б. Эрниёзов, З.А. Субанова. Исследование выщелачиваемости молибденсодержащих кеков. Республиканская научно-техническая конференция «Перспективы развития

композиционных материалов». Материалы конференции. Ташкент 19-20 сентября 2024 г. С.144-145.

26. А.Н. Бозоров, С.С. Негматов, Н.С. Абед, Н.Б. Эрниезов, З.А. Субанова. Молибденли хомашёларини гидрометаллургик қайта ишлаш. Республиканская научно-техническая конференция «Перспективы развития композиционных материалов». Материалы конференции. Ташкент 19-20 сентября 2024 г. С.150-151.

27. С.С. Негматов, А.Н. Бозоров, Н.С. Абед. Разработка экологически безвредной технологии получения аммония молибденовокислого из огарков промпродукта молибдена. Республиканская научно-техническая конференция «Перспективы развития композиционных материалов». Материалы конференции. Ташкент 19-20 сентября 2024 г. С.141-142.

28. S.S. Negmatov, N.S. Abed, A.N. Bozorov, Z.A. Subanova, N.B. Erniyozov. Method of processing molybdenum-containing. Машинасозликда материалшунослик, пайвандлаш ишлаб чиқариш, материаллар олиш ва ишлов беришнинг инновацион технологияларининг долзарб муаммолари – халкаро илмий-амалий анжумани. Тошкент. ТДТУ. 16 окт. 2024. 93-95 бетлар

Автореферат «Композицион материаллар» журналидан 21.10.2024 йилда таҳрирдан ўтказилди.

Босмахона лицензияси:

9338

Бичими: 84x60 $^{1}/_{16}$. «Times New Roman» гарнитураси.
Рақамли босма усулда босилди.
Шартли босма табоғи: 3,75. Адади 100 дона. Буюртма № 54/24.

Гувоҳнома № 851684.
«Tipograff» МЧЖ босмахонасида чоп этилган.
Босмахона манзили: 100011, Тошкент ш., Беруний кўчаси, 83-уй.