

O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал

Композиционные материалы

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ ОГАРКА ПРОМПРОДУКТА МОЛИБДЕНА И ОТХОДОВ МОЛИБДЕНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

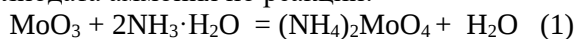
А.Н. Бозоров

Государственное унитарное предприятие «Фан ва тараккиёт», Ташкент

В настоящее время огарок промпродукта молибдена (ОПМ) в АО «Алмалыкский ГМК» с относительно низким содержанием молибдена перерабатывается гидрометаллургическим способом до получения тетрамолибдата аммония. Из них получают компактные молибденовые заготовки (штабики), предназначенные для легирования сталей. Данный материал содержит много вредных примесей, которые делают невозможным использование его для получения продукции более высокого качества, в частности, молибдена марки «Мч» и аммония молибденовоокислого (АМК).

В данной работе приведены результаты поисковых технологических исследований переработки низкосортных молибденовых промпродуктов и его остаток содовым способом с получением тетрамолибдата аммония (ТМА) и аммония молибденовоокислого (АМК).

В АО «Узбекский комбинат технологических металлов» обожженный молибденитовый промпродукт выщелачивают раствором аммиака, при котором трехоксид молибдена растворяется с образованием молибдата аммония по реакции:



Обоженный промпродукт выщелачивают аммиачной водой в стальных реакторах с механическими мешалками, применяя трех- или четырехстадийную обработку. Однако данный способ переработки окисленного молибденового промпродукта не обеспечивает достаточно полное извлечение молибдена из огарка: в отвальных кеках содержание молибдена колеблется от 5 до 8% [1].

Вследствие этого прямое извлечение молибдена из обожженных промпродуктов растворами аммиака невысокое, а при режиме обжига, выходящем за пределы оптимального (для аммиачного процесса) температурного интервала 70-80 °С, резко падает.

Поэтому разработка альтернативного способа переработки молибденового промпродукта с получением аммония молибденовоокислого высокой чистоты является актуальной задачей. В связи с этим цель данного исследования состоит в создании экологически безвредной и безопасной технологии переработки промпродукта молибдена. Анализ литературных источников и результаты предварительно проведенных нами

исследований показали, что наиболее рациональным вариантом переработки промпродукта молибдена является спекание с содой с последующим выщелачиванием и переработкой молибденосодержащих растворов [2-9].

В работе предложена и исследована эффективная экологически безвредная технология переработки ППМ медеплавильного производства с получением тетрамолибдата аммония и аммония молибденовоокислого, используемого для получения металлического молибдена.

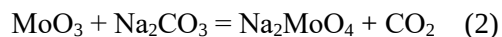
Предложена технологическая схема переработки ППМ с содой, которая включает по первому варианту спекание при температуре 450-500°С в течение часа и двустадийное выщелачивание, фильтрование, сорбцию Мо на смоле А-100 и десорбцию из смолы 12% аммиачным раствором. После очистки растворов от примесей проводят упарование раствора (плотность 1,11–1,19 кг/дм³) [10].

Технология получения аммония молибденовоокислого из промпродукта молибдена АО «Алмалыкский ГМК» с использованием кальцинированной соды.

Лабораторные исследования по определению оптимального варианта технологии переработки промпродукта молибдена содовым выщелачиванием проводили по двум направлениям:

1. Метод спекания промпродукта с содой;
2. Метод прямого выщелачивания промпродукта раствором соды.

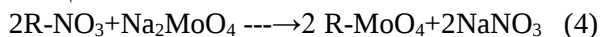
Эксперимент проводили следующим образом: пробу промпродукта смешивали с содой в соотношении 2:1. Спекание в течение 1 часа проводили в муфельной печи при температуре 450-500°С. Полученный спек выщелачивали горячей водой в две стадии при Т:Ж=1:4. Процесс происходит по следующей реакции:



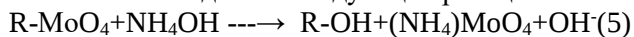
Раствор отфильтровывали и упаривали. Упаренный продуктивный раствор подвергали нейтрализации добавлением азотной кислоты до рН=1,5-2,5 при температуре 50-65°С. Получение аммония молибденовоокислого (АМК) высокой чистоты из продуктивных растворов осуществляется сорбционным методом.

Для проведения сорбции молибдена подготовлены две сорбционные колонки для обеспечения непрерывности процесса.

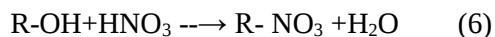
Для избирательной сорбции молибдата-иона использовали ионообменную смолу типа А-100 Мо с общей формулой R-NO₃. Сорбция иона молибдата натрия соответствует реакции замещения:



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



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



Выходящий из колонн раствор представляет собой раствор молибдата аммония с содержанием Мо 80-90 г/л.

Подготовку смолы к сорбции осуществляли по ГОСТ-у 10896-78.

Подачу растворов в колонки осуществляли снизу-вверх. 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 Мо, при выходе из колонки составило 0,085 г/л.

После сорбции определенного объёма раствора провели десорбцию смолы с 11-12 % аммиачным раствором (NH₄OH).

Растворы молибдата натрия с содержанием соды 60-65 г/л подкисляют азотной кислотой до pH 2-2,5 и направляют на сорбцию.

Расход азотной кислоты: концентрацией 46 % на один литр продуктивного молибденсодержащего раствора составляет 61,2 мл, а при концентрации 56 % азотной кислоты - 53 мл.

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/дм³.

Откачку упаренного раствора осуществляли периодически по достижении плотности раствора 1,11–1,19 кг/дм³ (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 (NH₄)₂O·4MoO₃·2H₂O 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, подавая в рубашку кристаллизатора охлажденную воду. После получения требуемого pH продолжается перемешивание раствора в течении 5 минут до окончания операции кристаллизации.

Образовавшие кристаллы ТМА отфильтровали на нутч-филт্রে, маточный раствор с содержанием молибдена 2-3 г/л и pH раствора 2,0-2,5 направляют на сорбцию.

Отфильтрованные кристаллы ТМА после сушки являются готовой продукцией для получения оксидов и металлических порошков молибдена. Общее извлечение молибдена составило 89-90%.

Как показали экспериментальные исследования, данная технология обеспечивает высокое извлечение молибдена в готовую продукцию (в отвальных кеках молибдена остается всего 2,6%), в то же время у существующей аммиачной и кислотной технологии этот показатель составляет 6-7%.

По второму варианту проводят прямое выщелачивание водным раствором соды разных концентраций ППМ при температуре 70-80 °С.

Содовое выщелачивание проводили в емкостях, снабженных механической мешалкой с подогревом. Температура раствора достигала 60-70°С, концентрация содового раствора 120 г/л. Отношение Т:Ж поддерживали в соотношениях 1:3 и 1:4. Выщелачивание проводили в две стадии с последующей промывкой кека. После фильтрования определяли содержание молибдена в жидких и твердых фазах. После двукратного выщелачивания в твердой фазе остается от 1,6% до 2,2% молибдена.

Ниже приведены результаты исследования состава тетрамолибдата аммония, полученные по предложенной технологии современными аналитическими приборами.

Содержание Мо в отвальных кеках было определено методом химического анализа и составило -2,6 %.

Для установления химического состава были получены энергодисперсионные спектры кека молибденового производства. Спектры получены из 5 локальных точек образцов и усреднены. Ниже на рис. 1 приведены ЭД спектры этих образцов.

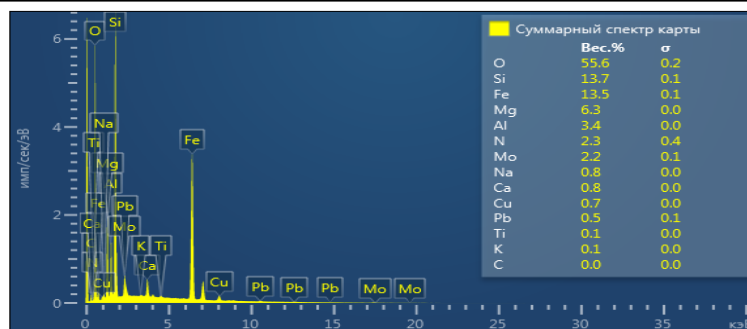


Рис. 1. Суммарный ЭД спектр кека

Получение молибдена марки Мч возможно только при условии минимального содержания в молибдена вредных примесей.

Предлагаемая технология является экологически безвредной и безопасной для здоровья работающих и окружающей среды, отсутствуют вредные производственные выбросы.

Закключение. Проведены лабораторные исследования по гидрометаллургической переработке молибденового промпродукта. Для выщелачивания молибденового промпродукта рекомендована как реагент каустическая сода. Выщелачивание провели двумя способами: а) спеканием с содой и б) прямым выщелачиванием.

Определены оптимальные условия выщелачивания молибденового промпродукта. При соотношении молибденового

промпродукта и соды равном 1:1 из одного спека в твердой фазе остается 2,2 % молибдена.

Согласно предложенной технологии переработки молибденового промпродукта для получения аммония молибденовокислого высокой чистоты, молибденовый промпродукт переработали по существующей технологии до получения тетрамолибдата аммония (ТМА), затем раствор ТМА подкисляли до pH = 1,5-2,5 азотной кислотой. После фильтрации осветленный маточный раствор подавали на сорбцию молибдена в колонну с анионитом А100 Мо. Десорбцию молибдена осуществляли 12% раствором аммиака. Десорбент направляли на получение ТМА, из которого после растворения в аммиаке и кристаллизации был получен аммоний молибденовокислый (АМК), отвечающий по химическому составу требованиям ГОСТ 2677-78 на АМК.

Литература

1. Зеликман А.Н. Металлургия тугоплавких редких металлов. М.: Металлургия, 1986. - 440 с.
2. Вольдман Г.М., Зуев В.Н., Румянцев В.К., Кулакова В.В., Сумина Р.И. Исследование закономерностей сорбции молибдена анионитом ВП-1П. - Цветные металлы, 1989, N7, с.100-102.
3. Шегай А.А., Шарипов Х.Т., Шегай М.А. Технология молибдена и материалов на его основе. Т., Издательство «Fan va texnologiya», 2010, -205 с.
4. Шарипов, Х. Т., Михридинов, Р., Бозоров, А. Н., & Эрназаров, М. Получение аммония молибденовокислого из молибденового промпродукта. Международная научно-практическая конференция. «Рений, вольфрам, молибден-2016. Научные исследования, технологические разработки, промышленное применение». 24-25 марта 2016 г. г. Москва, 149-152.
5. Bozorov, A. N., Negmatov, S. S., Erniyozov, N. B., Subanova, Z. A., & Sultonova, I. Q. (2023). Investigation of the sorption method of processing molybdenum-containing raw materials to extract rare metals. In *E3S Web of Conferences* (Vol. 401, p. 03045). EDP Sciences.
6. Bozorov, A., Ernazarov, M. T., Negmatov, S., Sharipov, H., & Kholmurodova, D. (2022). Development of an Environmentally Friendly Technology for Producing Ammonium Molybdenum Acid from Copper-Molybdenum Industrial Product. *Journal of Optoelectronics Laser*, 41(6), 734-741.
7. Bozorov, A., Abed, N., Kamalov, T., & Negmatov, J. (2023). Research of Technology of Processing Man-Made Waste of Molybdenum Production. In *E3S Web of Conferences* (Vol. 449, p. 06010). EDP Sciences.
8. Sharipov, H., Khoshimkhanova, M., Kamolov, T., Bozorov, A., & Kiyamova, D. (2022). Technogenic Waste from Enterprises of the Thermoelectric Power Stations and Metallurgical Industries, Analysis and Development of Technology for their Processing. *Journal of Optoelectronics Laser*, 41(6), 742-749.
9. Sharipov Kh.T. Bozorov A.N., Mikhridinov R.M., Negmatov S.S. The influence of different processing parameters on the properties of molybdenum powder. *International journal of advanced research in science, engineering and technology*. 2020/7. p. 14087-14089.
10. Бозоров, А. Н., & Сафаров, А. Р. У. (2021). Гидрометаллургическая переработка молибденсодержащего сырья и отходов молибденового производства. *Труды Кольского научного центра РАН*, 12(2 (5)), 26-29.

Зойиров А.У, Маматалиев А.А., Намазов Ш.С. Неслѣживающаяся аммиачная селитра на основе плава нитрата аммония и глауберской соли Тумрюкского месторождения	203
Тўрахўжаева Ш.Н., Тожибоев Х.К., Тураходжаев Н.Д., Абдувалиев А.М., Абдурахмонов Х.З., Носирхўжаев И.А., Тўрахўжаева А.Н. Алюминий қотишмаларининг таркибига литийни қўшишда куйиш микдори камайтириш учун унинг юзасига химоя қатламини ҳосил қилиш технологияси.....	206
Талипов Н.Х., Матякубова К.Ш., Курамбаев Ш.Р. Получение и исследование физико-механических свойств композиционных гипсовых материалов для производства отделочных и реставрационных работ..	207
Жунсалиева Г.А., Тогаев А.У., Каттаев Н.Т., Акбаров Х.И., Мамадалимов А.Т. Исследование электропроводимости <i>IN SITU</i> композита «целлюлоза – полииофен»	209
Талипов Н.Х., Абдуллаев М.А. Влияние микрокремнезема на реологические свойства цементно-микрокремземистой композиции для получения материалов ячеистой структуры.....	212
У.Д. Шерқулов. Ўрилган композицион мато ва маҳсулотлар олишда хом ашё тури ва рангидан самарали фойдаланишга ёндашув.....	215

7. Вести из лаборатории

S.R. Otajonov, N.T. Kattayev, H.I. Akbarov, A.T. Mamadalimov, Sh.M. Norbekov. Polivinilimidazol asosidagi elektr o'tkazuvchan polimerning sintezi va volt-ampere tavsifi	218
М.И. Искандарова, Д.Д. Мухитдинов, Г.П. Чернишева, Д.У. Ахмедова. Исследование сульфатостойкости цементов с высококремнеземистыми активными минеральными добавками	223
С.И. Номозова, Н.И. Файзуллаев, Д.Р. Хамидов. Пропанни каталитик ароматлаш учун танланган катализаторларнинг физик-химий ва каталитик характеристикалари	226
Н.С. Абед. Фрикционные композиционные материалы для тормозов автотракторной техники	228
А.Н. Бозоров. Разработка способа переработки огарка промпродукта молибдена и отходов молибденового производства	230
Астанакулов К.Д., Калауов С.А., Джабаров Ж.Х., Улашов Ж.З., Тошмирзаев М.А. Восстановления изношенных деталей для измельчения отходов веток деревьев методом газопламенного напыления.....	233
N.S. Abed. Acoustic environmentally friendly composites to reduce noise in production facilities and transportation	234
О.Ж. Мелиқулов, Д.Қ. Холмуродова. Хомашё намлигининг брикет мустаҳкамлигига таъсирини ўрганиш.....	238
N.S. Abed. Sound absorption of rice husk as promising biomass filler of noise reducing composites	240
М.У. Рахмонов, А.С. Менглиев, Н.Г. Валеева. Разработка новых, импортозамещающих смазочно-охлаждающих жидкостей с использованием местного сырья	242
Д.Х. Ҳамдамов, Ч.Х. Ҳамдамова, Т.О. Камолов. Ангрен ва Янги-Ангрен ИЭС кул чиқиндиларидан металлларни ажратиш олиш кинетикаси	244
М. Исламова. Методика и алгоритмы конструирования одежды в контексте цифровых технологий	247
U.S. Raxmatullayeva, K.B. Mirziyodova, N.M. Mirfayazova, D.Yu. Elmuradova. Kostyumni loyihalashda shaklni hosil qilish qonuniyatlari.....	250
Д.М. Таваккалова, М.М. Собиров, Б.Э. Султонов, А.А. Нишонов. Фосфат хомашёсини кислотали бойитиш чиқиндисидан суюқ азот-кальцийли ўғитлар олиш	255
Т.С. Халимжанов. Исследования влияния технологических факторов на триботехнических свойства модифицированных композиционных материалов	259
Д.М. Таваккалова, М.М. Собиров, Б.Э. Султонов, Р.К. Мамадалиев. Мураккаб фосфор-калийли ўғитларнинг физик-механик ва товар хоссалари	261
U.S. Raxmatullayeva, S.A. Raximqulova, M.E. Hasanova, K.B. Mirziyodova, S.J. Oxunova. Surxondaryo milliy matolarining fizik-mexanik xususiyatlarini tadqiq qilish.....	265
G. Dadaxanova, M. Kaxarova, M. Soliyev, X. Baxronov. Piroliz moyining turlari, ularning tarkibini aniqlash va moddalarni ajratish usullari.....	270
С.С. Негматов, Б.М.Тожибоев, Т.У. Улмасов, Н.С. Абед. Исследование влияния внутренних напряжений на долговечность полимерных и лакокрасочных материалов и возможности их понижения различными технологическими приемами с целью повышения срока службы получаемого покрытия	274
Ф.Х. Жўраев, Р.М. Мирзахмедов, З.А. Сманова. Кобальт (II) ионини сорбцион-фотометрик аниқлаш усулини ишлаб чиқариш.....	277
М. Kaxarova, M. Soliyev, X. Baxronov. Naftilkarbon kislotalar sintezi reaksiyasi mexanizmini kvant-kimyoviy usulda tadqiq etish.....	279
Т.Ж. Қодиров, С.А. Маматкаримов, Ш.Ш. Шойимов. Выявление клеящую способность адгезивов на основе модифицированного мездрового клея	282
Ф.Х. Жўраев, Р.М. Мирзахмедов, З.А. Сманова. Никель (II) ионини сорбцион-фотометрик аниқлаш усулини ишлаб чиқиш	286