

O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОБОЖЖЕННОГО МОЛИБДЕНОВОГО ПРОМПРОДУКТА: МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ И ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

¹Пирматов Э.А., ²Шодиев А.Н., ²Темиров К.А., ²Сафаров Г.Т.

¹Академик Евразийской академии наук, д.т.н., проф., Респ. Казахстан

²Каршинский инженерно-экономический институт

Аннотация. В данной статье представлены исследования по разработке технологии комплексной переработки обожженного молибденового промпродукта. Изучены химический и минералогический составы исследуемого материала, процессы содового выщелачивания, сорбции молибдена и рения, а также использование современных сканирующих электронных микроскопов для анализа. Разработана методика двухстадийного выщелачивания, при которой молибден селективно переходит в продуктивный раствор, а примеси остаются в нерастворимом осадке. Созданы лабораторные и полупромышленные установки для проведения экспериментов.

Ключевые слова: молибден, переработка, выщелачивание, сорбция, рений, электронная микроскопия, промышленные отходы.

Введение. В мире по усовершенствованию технологии извлечения редких металлов из концентратов ведется ряд исследовательских работ по следующим приоритетным направлениям, в том числе научно-производственном объединении (НПО) по производству редких металлов и твердых сплавов (ПРМ и ТС) (бывший УзКТЖМ) перерабатывается аммиачным выщелачиванием обожженный медно-молибденовый промпродукт с содержанием 25,0-30,0 % молибдена и до 5,0% меди. Фильтрацией выделенный железо-медный осадок из-за значительного содержания в нем молибдена (более 8,0%), подвергается к многократному повторному выщелачиванию. Так же в раствор попутно переходит окисленная часть меди в виде аммониево-молибдено-медных комплексов. Полученный раствор дополнительно очищается от меди, осаждением слабо растворимых сульфидов меди с применением агрессивных химических реагентов. Из очищенных растворов осаждают соли тетрамолибдат аммония (далее ТМА), из которого прокаливанием получают оксид молибдена.

Технология многостадийная, трудоемкая, разделением твердых и жидких фаз, технологические процессы сопровождаются с большими аммиачно-воздушными выбросами, относительно низкое суммарное извлечение молибдена из промпродукта, качество получаемого ТМА не обеспечивает выпуска товарной продукции с высокой добавленной стоимостью.

Объект исследования и их характеристики. Определены объектами исследования: обожженный молибденовый промпродукт, карбонатные растворы молибдата натрия, твердые отходы содового

выщелачивания, изучены и анализированы минерало-петрографические и химические составы исследуемых материалов, ионное состояние молибдена и других компонентов в водных растворах.

Известно, что обожженный молибденовый промпродукт или так называемый огарок образуется после окислительного обжига, так или иначе качество огарка, поступающие на содовое выщелачивание, сильно повлияет на перевод молибдена в раствор, следовательно, эффективное проведение процесса сорбции молибдена из раствора. Исходя из этого первоначально изучены химические, минералогические составы огарка, после чего исследован процесс содового выщелачивания и сорбции молибдена и рения из продуктивных растворов. Химические и минералогические анализы проб были выполнены в Центральной аналитической лаборатории АО «Алматыский ГМК» и химической лаборатории НПО «Редких металлов и твердых сплавов» АО «Алматыский ГМК».

Исследуемый первый объект находится в твердом состоянии, а второй объект – продуктивный раствор, поэтому для определения минералогического состава и размерных характеристик твердых частиц проведено на сканирующем электронном микроскопе. Жидкие растворы анализированы химическими способами определения элементов.

Для определения элементного состава и структуры исследуемых проб обожженного молибденового промпродукта и осадка после выщелачивания изучили на сканирующем электронном микроскопе JSM-IT200. Компактный растровый электронный

микроскоп JSM-IT200 позиционируется в качестве бюджетной настольной модели в линейке РЭМ с вольфрамовыми катодами. Этот прибор принадлежит к тому же семейству многофункциональных РЭМ InTouchScopes, что и настольная модель JCM-7000 (NeoScore четвертого поколения), и высокопроизводительный аналитический растровый электронный микроскоп JSM-IT500.

Система управления JSM-IT200, работающая на ПК с 64-битной версии Windows 10, проста и интуитивно понятна. Она позволяет управлять микроскопом четырьмя способами: при помощи клавиатуры и мыши; при помощи консоли оператора РЭМ; используя сенсорный 24-дюймовый монитор; дистанционно, с iPad по сети Wi-Fi. Последний способ хорош при работе с вредными для здоровья оператора образцами или для исследований в «чистых помещениях», где длительное нахождение персонала некомфортно и нежелательно [1]. Все функции управления микроскопом автоматизированы: вакуумирование, выведение катода в рабочий режим, фокусировка изображения, устранение астигматизма, корректировка яркости и контраста и т.п.



Рис.1. Сканирующий электронный микроскоп JEOL IT200

Элементный анализ в просвечивающем электронном микроскопе может производиться с помощью энергодисперсионной спектроскопии ЭДС (EDS), либо с помощью спектроскопии характеристических потерь энергии электронов СХПЭЭ (EELS).

ЭДС анализ может быть выполнен как с помощью сканирующего электронного микроскопа, так и помощью просвечивающего электронного микроскопа. В ЭДС анализе, осуществляющегося с помощью СЭМ, пучок электронов высокой энергии падает на объем образца [2]. Такое взаимодействие может легко ухудшить пространственное разрешение ЭДС анализа при высоких ускоряющих напряжениях электронного пучка. ЭДС на основе ПЭМ по своей сути обладает лучшим пространственным

разрешением для ЭДС анализа, потому что объем взаимодействия ограничен толщиной образца, исследуемого в ПЭМ, как показано на рисунке 2.

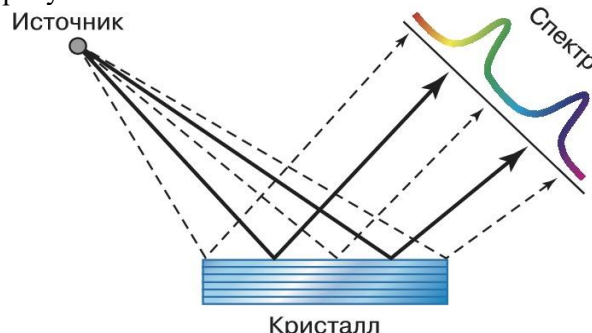


Рис.2. Сравнение объема взаимодействия в тонком образце для ПЭМ и в объемном образце в СЭМ.

Характеристическое рентгеновское излучение, генерируемое одним элементом, легко поглощается другим элементом, присутствующим в том же объеме вещества. Эталонный образец с известным составом необходим для полноценного количественного анализа. Использование современных детекторов позволяет фиксировать и количественно анализировать элементы до бора (рис.2.).

Электронная микроскопия. Сканирующий электронный микроскоп (SEM-EDX) марки Zeiss EVO MA 10/AztecEnergyAdvanced X-Act, производства Zeiss SMT LTD/OxfordInstruments (Великобритания). Принцип работы микроскопа основан на взаимодействии электронного пучка с поверхностью объекта. Электронный луч непрерывно сканирует тот участок поверхности объекта, изображение которого формируется микроскопом. При этом каждая точка поверхности объекта, в границах поля зрения микроскопов, отображается соответствующей точкой на формируемом изображении. При взаимодействии электронного луча с поверхностью объекта одновременно возникает сразу несколько ответных сигналов [3]. В зависимости от того, какой детектор сигнала в данный момент включен, микроскопы формируют то или иное конкретное изображение. Микроскоп измеряет длину проекции геометрических расстояний на горизонтальную плоскость, т.е. расстояние между соответствующими точками на плоской и горизонтально ориентированной поверхности объекта. Микроскоп укомплектован тремя детекторами, позволяющими получать электронно-микроскопические изображения: два детектора вторичных электронов, которые отличаются друг от друга геометрическим расположением внутри рабочего объема колонны микроскопа, а также детектор

отраженных электронов. Микроскоп оснащен двумя вспомогательными телекамерами инфракрасного диапазона, которые позволяют в реальном времени и с увеличением около 1,5 раз контролировать перемещение и повороты объекта гониометрическим держателем препаратов. Прибор оснащен энерго-дисперсионным спектрометром (ЭДС) для микроанализа химических элементов.

Методика исследования. Обоженный некондиционный промпродукт химического состава (в %): Mo-33,98, Cu-2,48, SiO₂-21.05, Fe-8,73, WO₃-необ. P-0,012, As-0,015, Re-0,011, MoS₂- 0,63, Au-29,4 г/т, Ag-69,3г/т, степень окисления-97,2%, крупность 91,0 % не более 6 мм.с содержанием 30,0÷36,0% молибдена и до 6,0 % меди подвергается к двух стадийному противоточному содовому выщелачиванию при концентрации соды 120,0-130,0 г/л, в температуре 80,0÷85,0 °С, продолжительностью 2,0-2,5 часа каждой стадии. При этом ожидается селективный переход молибдена в продуктивный щелочной раствор, а основные примеси медь, железо, алюминий и благородные металлы остаются в твердом нерастворимом осадке (кеке), осадок отделяется фильтрацией. Твердый осадок является вторичным сырьем для извлечения меди, цветных и благородных металлов [4].

Эксперименты по сорбционному извлечению молибдена и рения из растворов выщелачивания обоженного молибденового промпродукта проведены на укрупненно лабораторных сорбционных колоннах на ионообменных смолах Puoralite A-100 (Mo) и Puoralite A-170 (Re) в статическом и динамическом режимах. При выполнении опытов приняты технологические параметры: объем исходного раствора, концентрация молибдена и рения на проскоке (сбросе),

объемная емкость смолы, концентрация молибдена и рения в десорбатах.

Обоснованы проводимые исследования по глубокой очистке аммиачных молибдатных растворов от ионов натрия и других натриевых солей, регенерацию соды из карбонатных растворов, получению полуфабрикатов, содержащих медь, железо и благородные металлы, по утилизации сбросных промышленных стоков. Определена последовательность выполнения каждого проводимого эксперимента. Созданы лабораторные и полупромышленные установки для проведения опытов и испытаний.

Выводы. - Определены объектами исследования: обоженный молибденовый промпродукт, карбонатные растворы молибдата натрия, твердые отходы содового выщелачивания;

- Для определения элементного состава и структуры исследуемых проб использован компактный растровый электронный микроскопы JSM-IT200, JSM-IT500 и сканирующий электронный микроскоп (SEM-EDX);

- Разработана методика двухстадийного содового выщелачивания огарка. При этом ожидается селективный переход молибдена в продуктивный раствор, а примеси медь, железо, алюминий и благородные металлы остаются в твердом нерастворимом осадке (кеке). Из кека попутно извлекается железо, медь и благородные металлы;

- Установлено, что из растворов выщелачивания извлекается молибден и рений сорбционным способом на ионообменных смолах Puoralite A-100 (Mo) и Puoralite A-170, из маточных растворов сорбции утилизируется натриевая селитра в виде готовой продукции;

- Созданы лабораторные и полупромышленные установки для проведения опытов и испытаний.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леонов С. Б., Домрачева В. А., Вершинина В. П., Дударев В. И. Влияние кислотности среды на адсорбцию металлов углеродными сорбентами// Цветные металлы, 1997, №1. с. 33-34.
2. Jiangn Xinyu, Shi Shy-yun, Tang Kewen. Изучение разделения вольфрама и молибдена из неочищенного раствора вольфрамата натрия. Xiyou jinshu yu yingzhi hejin=Rare Metals and Cem. 2002. 30, № 3, с. 11-13,25 Кит.; рез. англ.
3. Патент 2048560 Россия, МКИ6 С 22В 34/34 от 20.11.95. Способ извлечения молибдена из вольфрамсодержащих растворов. Блохин А. А., Асадов
4. Воропанова Л. А., Гетоева Е. Ю. Сорбция молибдена (VI) на анионите АМ-26 в широком диапазоне рН растворов. // В сб.: Труды аспирантов СКГТУ,- Владикавказ, 1999. - С 56-57.
5. Хасанов А.С., Шодиев А.Н., Саидахмедов А.А., Туробов Ш.Н. Изучение возможности извлечения молибдена и рения из техногенных отходов // Горный вестник Узбекистана г. Навои. 2019г. -№3 С. 51-53.
6. Шодиев А.Н., Саидахмедов А.А., Туробов Ш.Н., Хакимов К.Ж., Эшонкулов У.Х. Исследование технологии извлечения редких и благородных металлов из сбросных растворов шламового поля. // UNIVERSUM: ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ - Москва, 2020. - №5. С. 37-40.

Saidmaxamadov N.M., Tadjiev N.X., To'xtaboyev I.T., G'aybullayev M.N., To'rayev A.N., Nurdinov Z.B. Induksion pech va elektr yoy pechlarida po'lat suyuqlantirib olishda energiya balansi	74
Kucharov A.A., Yusupov F.M., Yusupov S.Q. Research into the green technology of producing energy based on waste from coal, oil and gas industries	76
Akhmedov A.H., Karimov M.U., Djalilov A.T. Study of physicochemical and mechanical properties of synthesized olein-palmitin plasticized rubber compounds	79
Жумаева Г.Т., Тошев А.Ю., Қодиров Т.Ж. Эластик полимер-адгезивларни олиш ва уларнинг физик-механик ва кимёвий хоссалари тадқиқоти	81

3. Разработка и технология получения композиционных материалов

Курбанкулова М.Б., Пулатова Д.Г., Ахунджанов К.А. Разработка новых ячеистых газобетонов с улучшенными характеристиками	85
Пирматов Э.А., Шодиев А.Н., Темиров К.А., Сафаров Г.Т. Разработка технологии комплексной переработки обожженного молибденового промпродукта: методика исследований и проведения экспериментов	89
Рахимов Х.Ю., Ганиева Х.Б., Абдурахмонова С.П. Разработка эффективных композиционных гидрофобизирующих эмульгирующих материалов на основе местного сырья и отходов производств для получения нефтеэмульсионных буровых растворов	92
Эргашев Н.Э., Абед Н.С., Муродов И.И., Абдукаххаров А.А., Негматов Ж.Н., Бозорбоев Ш.А. Разработка эффективных составов композиционных полиэтиленовых материалов триботехнического назначения для применения в рабочих органах хлопковых машин и механизмов	94
Тургунов А.А., Негматов С.С., Абед Н.С., Негматова К.С., Икрамова М.Э., Солиев Р.Х. Разработка эффективных эпоксисилоксановых композиционных материалов, конструкций и покрытий на их основе	97

4. Прикладные, экономические и экологические аспекты применения композиционных материалов

Yoqubov M.M., Jumayeva X.Yu., Yoqubov O.M., Maksudxo'jayeva M.S. Murakkab mis-porfirlangan rudalar va mis sanoatining shlaklarini flotatsion boyitish xususiyatlari	100
Шакарова Д.Ш., Бегимкулова Ч.К., Собитов М.А., Перри К.С. Золь-гель синтез фиброин/кремнеземного наногибридного адсорбента и его характеристика	104
Рузматова А.Ш., Матчанов Ш.К., Сабинова Ф.Р. Исследование сырьевых материалов для получения алюмосиликатных вяжущих	107
Bobojonov Kh.Sh., Usmanova Kh.U., Smanova Z.A. Study of protolytic properties of organic reagents used in the determination of aluminum and gallium ions in the luminescent method	111
Касымова М.Н., Негматова К.С., Лапасова Ф.А., Ганиева Д.Ф., Бабажанова М.А. Теоретические и практические аспекты крещения белковых волокон и тканей на их основе композициями на основе солей поливалентных металлов и органо-неорганических ингредиентов	114
Туробов Ш.Н., Боймуродов Н.А., Хужакулов А.М. Исследование и анализ перспективных методов извлечения вольфрама из руд в технологии переработки	118
Юсупов У.С., Хасанов У.А., Қурбонов Б.Т., Эргашев М.А. Сульфидли маъдан ва мисли тошқолларни бирга қайта ишлаш технологияси	121

5. Методы исследования, приборов и оборудования композиционных материалов

Nazirov Sh.S., Turayev X.X., Turabov N.T. 7-brom-2-nitrozo-1-oksinaftalin-3,6-disulfokislotasining analitik tavsiflari va uning mis(II) ioni bilan hosil qilgan kompleks birikmasining spektroskopik tahlili	127
Murtazayev A.M., Haydarov I.Q., Yodgorov N.N. Kompozitsion birikmali burg'ilash qorishmalarining quduqlarni burg'ilash jarayoniga ta'sirini baholash	130
Turayeva M.J., Raximov S.B., Smanova Z.A. Kadmiy (II) ionini kadion irea yordamida sorbsion-spektrofotometrik aniqlash	133
Yoqubov M.M., Sunnatov J.B., Yoqubov O.M., Maksudxo'jayeva M.S., Suzeva S.N. Oltin o'z ichiga olgan mineral va texnogen xom ashyoni qayta ishlashning pirometallurgik usuli	136
Tursunova D.R., Mamatkulova S.O. TiO ₂ asosidagi fotokatalitik materiallarning xossalarini spektrofotometrik usulda aniqlash	139
Erbo'tayev D.Sh., Bekpo'latov H.O., Sultanov S.O., Abdullayeva G.H. Bazi noorganik moddalarni x-nurli difraktometri (XRD) yordamida fizik-kimyoviy xossalarini tadqiq qilish	142
Рахимов Х.Ю., Аюпова И.Х., Юсупходжаева Э.Н. Синтез и получение эмульгаторов на основе продуктов дистилляции хлопкового масла соапстока и аминспиртов	146
Ихтиярова Г.А., Исомитдинова Д.С. Синтез хитозана из подмор пчёл <i>apis mellifera</i> криогенным способом и получение на его основе металлокомплекса хитозан-серебро	148
Ismailova R.M., Rajabova E.B., Ismailov R.I. Polimer kompozitsiyalari bilan ishlov berilgan tabiiy charmning elektron mikrofotolarini tadqiqi	151