



DOI: 10.31643/2020/6445.16

УДК 669.292.2

МРНТИ 53.37.91, 31.15.33

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

Study of the possibility of molybdenum recovery from sulfate solutions on the anionite Lewatit MP62W5

***Khabyev A.T., Baigenzhenov O.S., Akbarov M.S., Sydykanov M.M**

Satbayev University, Almaty, Kazakhstan, e-mail: alibek1324@mail.ru*

Received: 05 May 2020 / Peer reviewed: 19 May 2020 / Accepted: 29 May 2020

Abstract. This article presents the results of a study of sorption extraction of molybdenum from sulfate solutions obtained by leaching black-shale ores of Big Karatau. For the extraction of molybdenum was used the method of ion exchange weakly basic anion exchange resin Lewatit MP62W5. The study determined the optimal conditions for the sorption and desorption processes of molybdenum, which included factors such as pH, the duration of the process and the concentration of the necessary reagents. To study the optimal parameters of sorption extraction of molybdenum, the same anion-exchange resin Lewatit MP62W5 was used at a concentration of 0.073 g/l of molybdenum in initial solutions. Application of this anionite for 48 hours during the sorption process and increasing the pH to 5.5 leads to sorption of more than 88 % of the molybdenum from the solution. A solution of ammonium sulfate was used for desorption of molybdenum from saturated resins. It was found that the optimal duration of the molybdenum desorption process is 4 hours at a concentration of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 150 g/l. The degree of desorption in this case was 93-94 %.

Keywords: black shale ore, molybdenum, solution, sorption, desorption.

Information about authors:

Khabyev Alibek Talgatbekovich—Doctor Ph.D., Assoc. Professor. Non-commercial joint-stock company "Satbayev University", the department "Metallurgical processes, heat engineering and technology of special materials", Almaty, the Republic of Kazakhstan. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9397-2367> . E-mail: a.khabyev@satbayev.university

Baigenzhenov Omirserik Sabyrzhanovich - Doctor Ph.D., Assist. Professor. Non-commercial joint-stock company "Satbayev University", the department "Metallurgical processes, heat engineering and technology of special materials", Almaty, the Republic of Kazakhstan. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5803-7680>. E-mail: o.baigenzhenov@satbayev.university

Akbarov Merey Sabitovich - Assistant. Non-commercial joint-stock company "Satbayev University", the department "Metallurgical processes, heat engineering and technology of special materials", Almaty, the Republic of Kazakhstan. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4272-8038>. E-mail: m.akbarov@satbayev.university

Sydykanov Muratbek Mukhtarbekovich – Engineer. Non-commercial joint-stock company "Satbayev University", the department "Metallurgical processes, heat engineering and technology of special materials", Almaty, the Republic of Kazakhstan. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9991-0543>. E-mail: mura_kaz@mail.ru

Исследование возможности извлечения молибдена из сульфатных растворов на анионите Леватит MP62W5

Хабиев А.Т., Байгенженов О.С., Акбаров М.С., Сыдыканов М.М.

Satbayev University, Алматы, Казахстан

Резюме. В данной статье приведены результаты исследования сорбционного извлечения молибдена из сульфатных растворов, полученных при выщелачивании черносланцевых руд Большого Каратау. Для извлечения молибдена был использован метод ионного обмена на слабоосновном анионите Леватит MP62W5. В ходе исследования были определены оптимальные условия проведения сорбционных и десорбционных процессов молибдена, которые включали такие факторы, как pH, продолжительность процесса и концентрация необходимых реагентов. Для изучения оптимальных параметров сорбционного извлечения молибдена была

применена та же самая анионообменная смола Леватит MP62W5 при концентрации молибдена в исходных растворах 0,073 г / л. Применение данного анионита в течении 48 часов в процессе сорбции и повышение pH до 5,5 приводит к сорбции более 88% молибдена из раствора. Для десорбции молибдена из насыщенных смол использовался раствор сульфата аммония. Установлено, что оптимальной продолжительностью процесса десорбции молибдена является 4 часа при концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 150 г/л. Степень десорбции при этом составляет 93-94 %.

Ключевые слова: черная сланцевая руда, молибден, раствор, сорбция, десорбция.

Введение

Полиметаллические черносланцевые руды большого Каратау (Кызылординская область) имеют в своем составе значительное количество молибдена [1,2]. В настоящее время широко известны технологии извлечения молибдена из черных сланцевых руд с использованием комбинированных пиро- и гидрометаллургических процессов [3-7]. Основным недостатком вышеуказанной технологической схемы является безвозвратная потеря сопутствующих ценных компонентов. Для увеличения рентабельности и ассортимента выпускаемой продукции необходимо уделять большое внимание полному разделению компонентов и концентрированию каждого элемента.

Для извлечения молибдена применяются несколько методов, таких как ионный обмен [8], химическое осаждение [9] и экстракция растворителем [10]. Однако такие методы, как химическое осаждение [11] и экстракция растворителем, являются дорогостоящими и неэффективными для извлечения молибдена из растворов.

По сравнению с вышеперечисленными ионообменные процессы являются менее дорогостоящими, высоко селективными, высокоэффективными и простыми в эксплуатации [12]. Эти процессы подходят для извлечения молибдена с использованием эффективного раствора после выщелачивания руды. Одним из таких методов является сорбция, которая широко применяется, так как она проста в эксплуатации и проста в использовании специфических растворителей [13].

Для разработки эффективного сорбционного метода переработки продуктивных молибденсодержащих растворов важно выбрать наилучший анионит с высокими технологическими свойствами и исследовать влияние различных условий (pH, продолжительность процесса) на показатели сорбции металла.

Целью настоящего исследования является разработка технологии переработки растворов в направлении селективной сорбции молибдена.

Экспериментальная часть

В этих исследованиях маточные растворы были получены спеканием черных сланцевых руд с гидросульфатом аммония в соотношении 1:1 по массе, которые подвергались выщелачиванию серной кислотой с концентрацией 40 г/л. Установлено, что концентрация молибдена в полученных исходных растворах составляет 0,073 г/л. Для концентрирования молибдена использовалась анионообменная смола Леватит MP62W5 (таблица 1).

Таблица 1 - Технические характеристики применяемой ионообменной смолы

Название ионообменной смолы	Тип	Диаметр зерна, мм	Матрица
Леватит MP62W5	слабоосновной	0.4 – 1.25 (>90 %)	Сополимер на основе стирол-дивинилбензола

Для определения концентрации молибдена в исходных растворах, а также в растворах после их сорбции и десорбции растворы анализировали с помощью эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой модели 8300 DW. pH растворов контролировали с помощью ионометра И-150. Для встряхивания растворов использовался орбитальный шейкер. Испытания были повторены трижды для получения воспроизводимых результатов с точностью 0,5 %. Эксперименты проводились при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Для последующего извлечения молибдена из химически выщелоченных растворов был использован анионит Леватит MP62W5. Кроме того, была исследована зависимость степени насыщения анионита Леватит MP62W5 молибденом при различных значениях pH в диапазоне от 3 до 6,5. В связи с тем, что исходные растворы после сорбции урана имеют значение pH в диапазоне 1,8 - 2,0 для проведения дальнейших исследований его необходимо было нейтрализовать раствором аммиака. Для

изменения pH исходного раствора до значения 3-6,5 капельно при перемешивании добавляли раствор аммиака с концентрацией 55 %.

Для исследования процесса десорбции молибдена из анионитов был использован десорбирующий раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с концентрацией 30, 60, 90, 120, 150, 180 г/л. Эксперименты проводились в статическом режиме с продолжительностью 1, 2, 3, 4, 5, 6 часов. После этого ионообменную смолу отделяли от раствора, промывали, сушили и затем анализировали на содержание молибдена.

Результаты и обсуждения

В данном разделе рассматриваются результаты сорбционного извлечения молибдена из химически выщелоченных растворов.

Исследование процесса сорбции молибдена

По данным ряда исследований [14, 15, 17], в диапазоне pH 1,8-2,0 молибден преобладает в виде H_2MoO_4 и частично в виде ионов $[\text{HMoO}_3]^+$ и $[\text{HMoO}_4]^+$, находящихся в равновесии. Поскольку молибден существует в катионной форме и в виде H_2MoO_4 при pH ниже 4, то уран в растворе можно сорбировать вначале до сорбции молибдена с применением анионообменной смолы.

Влияние pH на сорбцию молибдена

Начальная концентрация молибдена в маточном растворе составила 0,073 г/дм³ для проведения сорбции молибдена при pH 3-7 (рисунок 1).

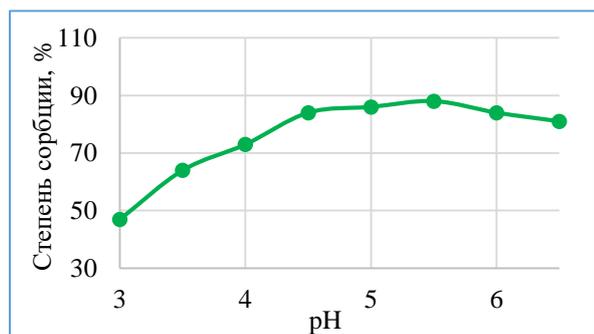


Рисунок 1 - Влияние pH на степень сорбции молибдена на анионите Леватит MP62W5

Применение макропористого анионита Леватит MP62W5 и повышение pH до 5,5 привело к получению более 88 % на анионите Леватит MP62W5. При pH ниже 3,0 степень извлечения молибдена не превышает 47 %. Представленный график можно объяснить тем, что увеличение pH продуктивного раствора приводит к образованию анионных комплексов молибдена $[\text{MoO}_4]^{2-}$, а снижение pH раствора

ниже 2,0 приводит к образованию катионных комплексов молибдена $[\text{MoO}_2]^{2+}$. Таким образом, исходя из приведенных выше данных, можно сделать вывод, что для сорбционного извлечения молибдена оптимальные значения pH находятся в диапазоне 4,5 – 6,5.

Влияние продолжительности процесса на сорбцию молибдена

Для определения оптимальной продолжительности процесса сорбции молибдена была проведена серия экспериментов. Как видно из представленных данных (рисунок 2), зависимость степени сорбции молибдена на анионите Леватит MP62W5 имеет аналогичную тренд.

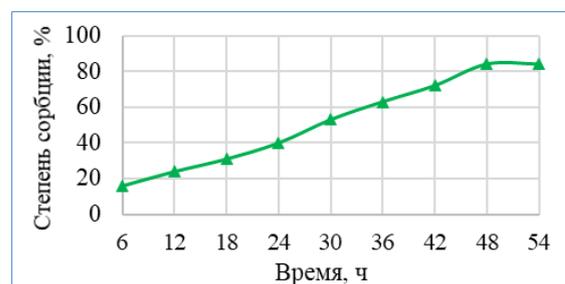


Рисунок 2 - Зависимость степени сорбции молибдена от продолжительности процесса на анионите Леватит MP62W5

Таким образом, максимальная степень десорбции анионитов через 48 часов составляет 84% для Леватита MP62W5 при pH 5,5. Дальнейшее увеличение продолжительности процесса сорбции не дает значительного эффекта. Полученные иониты в выше указанных условиях были направлены на изучение процесса десорбции молибдена.

Изучение процесса десорбции молибдена

Для десорбции молибдена из руды на действующих металлургических заводах чаще всего используют 5-10% - ные растворы аммиака. Далее ионит будет регенерирован 10% - ным раствором соляной кислоты. Общее извлечение молибдена по этой технологии составляет 92-95%. По данным авторов [16], молибден эффективно элюируется из анионитов растворами сульфата аммония. Степень десорбции при этом составляет 93-94%. На основании этого утверждения были проведены десорбционные исследования с использованием сульфата аммония.

Исследование зависимости десорбции молибдена от времени

Для определения влияния продолжительности процесса десорбции на степень десорбции молибдена были проведены эксперименты продолжительностью от 1 до 6

часов. Как показывают результаты исследования, степень десорбции возрастает с увеличением продолжительности процесса и достигает своего максимума при продолжительности процесса 4 часа (рисунок 3).

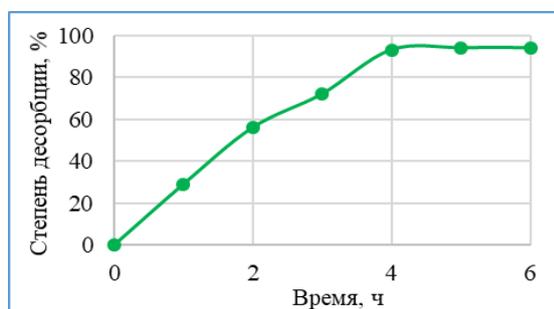


Рисунок 3 - Зависимость степени десорбции молибдена от продолжительности процесса

Степень десорбции в этом процессе составляет 94 %. Дальнейшее увеличение продолжительности не влияет на степень десорбции молибдена.

Исследование зависимости десорбции молибдена от концентрации элюента

Исходя из данных рисунка 4, увеличение концентрации сульфата аммония в элюирующих растворах привело к увеличению степени элюирования молибдена.

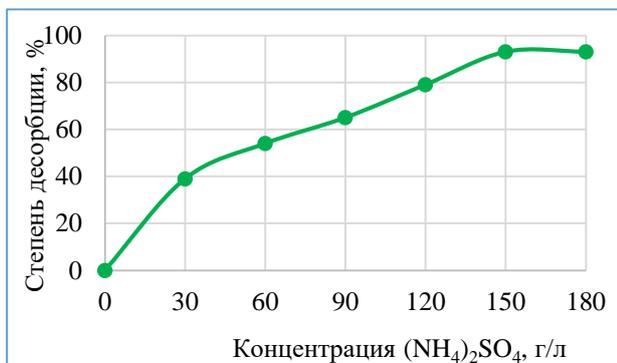


Рисунок 4 - Зависимость степени десорбции молибдена от концентрации (NH₄)₂SO₄

При этом при концентрации элюента – сульфата аммония 150 г/л достигается максимальная степень десорбции, которая составляет 93 % для анионита Леватит MP62W5.

Выводы

Установлена и экспериментально доказана возможность сорбционного извлечения молибдена синтетическим анионитом Леватит MP62W5. Для сорбции молибдена применяли растворы, полученные после выщелачивания черносланцевых руд Большого Каратау, содержащие 0,073 г/л молибдена. Были изучены влияние pH раствора и продолжительность процесса на степень извлечения молибдена. Как показывают результаты экспериментов, оптимальная продолжительность данного процесса составляет 48 часов, а значение pH - 4,5.

Также был изучен процесс десорбции молибдена. По результатам проведенного анализа наилучшие результаты по степени десорбции молибдена были получены на слабоосновной ионообменной смоле Леватит MP62W5 и составили 93 % для сульфата аммония. Оптимальная концентрация сульфата аммония в этом процессе составляла 150 г/л, а оптимальная продолжительность процесса - 4 часа.

Благодарность

Данная работа финансировалась за счет гранта Министерства образования и науки Республики Казахстан (Грант 2018/AP05134773).

Ссылка на данную статью: Хабиев А.Т., Байгенженов О.С., Акбаров М.С., Сыдыканов М.М. Исследование возможности извлечения молибдена из сульфатных растворов на анионите Леватит MP62W5 // Комплексное использование минерального сырья (Complex Use of Mineral Resources). – 2020. – №2 (313). – С. 46-51. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.16>

Cite this article as: Khabyeyev A.T., Baigenzhenov O.S., Akbarov M.S., Sydykanov M.M., Issledovaniye vozmozhnosti izvlecheniya molibdena iz sul'fatnykh rastvorov na anionite Levatit MP62W5 [Study of the possibility of molybdenum recovery from sulfate solutions on the anionite Lewatit MP62W5] // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. / Complex Use of Mineral Resources / *Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* - 2020. - №2 (313). - p.46-51. (In Rus.). <https://doi.org/10.31643/2020/6445.16>

Lewatit MP62W5 аниониті көмегімен сульфатты ерітінділерден молибденді алу мүмкіндігін зерттеу

Хабиев А.Т., Байгенженов О.С., Акбаров М.С., Сыдыканов М.М.

Сәтбаев Университеті, Алматы, Қазақстан

Түйіндеме. Бұл мақалада Үлкен Қаратау қара сланец кендерін шаймалау кезінде алынған сульфатты ерітінділерден молибденнің сорбциялық бөлінуін зерттеу нәтижелері келтірілген. Молибденді алу үшін әлсіз негізді анионитпен сорбциялау әдісі қолданылды. Зерттеу барысында молибденнің сорбциялық және десорбциялық процестерін жүргізудің оңтайлы шарттары (рН, процестің ұзақтығы және қажетті реагенттердің концентрациялары) сияқты факторлар әсері анықталды. Аталған анионитпен сорбциялау процесін рН 5,5 кезінде 48 сағат жүргізгенде ерітінді құрамындағы 88 % молибденнің сорбцияланатыны анықталды. Анионит құрамынан молибденді десорбциялау үшін аммоний сульфатының ерітіндісі қолданылды. Десорбциясы процесінің тиімді көрсеткіштері процесс ұзақтығы 4 сағат және $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ерітіндісінің концентрациясы 150 г/л кезінде алынды.

Түйін сөздер: қара сланец кені, молибден, ерітінді, сорбция, десорбция.

Литература

- [1] Coveney R.M, Watney W.L., Maples C.G., Contrasting depositional models for Pennsylvanian black shale discerned from molybdenum abundances // *Geology*. –1991.–19. P.147–150.
- [2] Санакулов К. С., Шарафутдинов У. З., Извлечение ванадия и урана из тугоплавких черных сланцевых руд // *Цветные металлы*. –2019. –10. С. 46-49.
- [3] Anjum F., Shahid M., Akcil A., Biohydrometallurgy techniques of low grade ores: A review on black shale // *Hydrometallurgy*. –2012. –117–118. P. 1-12.
- [4] Li Min-Ting, Pressure acid leaching of black shale for extraction of vanadium // *Transactions of nonferrous metals society of China*. –2010. –20. P. 112 – 117.
- [5] Volodin V. N., Tuleushev Y. Zh., Kenzhaliyev B. K., Trebukhov S. A. (2020). Thermal degradation of hard alloys of the niobiumcadmium system at low pressure. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 1(312), 41–47. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.05>
- [6] Kenzhaliyev B. K., Surkova T. YU., Yessimova D. M. Concentration of rare-earth elements by sorption from sulphate solutions // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. (Complex Use of Mineral Resources)* – 2019. –№3. – P. 5-9. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.22>
- [7] Кенжалиев Б.К., Суркова Т.Ю., Юлусов С.Б., Пирматов Э.А., Дуленин А.П. Получение концентрата редкоземельных элементов из отходов и промпродуктов урановой промышленности // *Комплексное использование минерального сырья*. – 2017. – №1. – С.70 –77. www.kims-imio.kz
- [8] Danko B., Dyczyński S., Samczyński Z., Gajda D., Herdzik-Koniecko I., Ion exchange investigation for recovery of uranium from acidic pregnant leach solutions // *Nukleonika*. –2017. –62-3. P. 213–221.
- [9] Mellah A., Chegrouche S., Barkat M., The precipitation of ammonium uranyl carbonate (AUC): Thermodynamic and kinetic investigations // *Hydrometallurgy*. –2007. –85. P. 163–171.
- [10] Tyrpekl V., Beliš M., Wangle T., Vleugels J., Verwerft M., Alterations of thorium oxalate morphology by changing elementary precipitation conditions // *Journal of Nuclear Materials*. – 2017. P. 255–263.
- [11] Zagorodnyaya A., Abisheva Z., Sharipova A., Sadykanova S., Akcil A., Regularities of rhenium and uranium sorption from mixed solutions with weakly basic anion exchange resin // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. –2015. –36. P. 391-398.
- [12] Kütahyalı C., Eral M., Selective adsorption of uranium from aqueous solutions using activated carbon prepared from charcoal by chemical activation // *Separation and Purification Technology*. –2004. –40. P. 109–114.
- [13] Tkac P., Paulenova A., Speciation of molybdenum (VI) in aqueous and organic phases of Selected Extraction Systems // *Separation Science and Technology*. –2008. – 9-10. P. 37–41.
- [14] Orrego P., Hernandez J., Reyes A., Uranium and molybdenum recovery from copper leaching solutions using ion exchange // *Hydrometallurgy*. –2019. –184. P. 116–122.
- [15] Доржиев А. Г., Мурзина М. И., Ионообменная добыча урана и молибдена из руд Приаргунского производства горно-химической корпорации // *Аспирант*. – 2012 – 1. С. 7-13.
- [16] Kütahyalı C., Eral M., Selective adsorption of uranium from aqueous solutions using activated carbon prepared from charcoal by chemical activation // *Separation and Purification Technology*. –2004. –40. P. 109–114.
- [17] Kenzhaliyev, B. K., Kul'deev, E. I., Lukanov, V. A., Bondarenko, I. V., Motovilov, I. Y., & Temirova, S. S. (2019). Production of Very Fine, Spherical, Particles of Ferriferous Pigments from the Diatomaceous Raw Material of Kazakhstan. *Glass and Ceramics*, 76(5-6), 194–198. <https://doi.org/10.1007/s10717-019-00163-w>

References

- [1] Coveney R.M., Watney W.L., Maples C.G., Contrasting depositional models for Pennsylvanian black shale discerned from molybdenum abundances // *Geology*. –1991. –19.P.147–150. (In Eng.).
- [2] Sanakulov K.S., Sharafutdinov U.Z., Izvlecheniye vanadiya i urana iz tugoplavkikh chernykh slantsevykh rud [Extraction of vanadium and uranium from refractory black shale ores] // *Tsvetnye Metally*. – 2019. –10. P. 46-49. (In Rus.).
- [3] F. Anjum, M. Shahid, A. Akcil, Biohydrometallurgy techniques of low grade ores: A review on black shale // *Hydrometallurgy*. –2012. –117–118. P. 1-12. (In Eng.).
- [4] Li Min-Ting, Pressure acid leaching of black shale for extraction of vanadium // *Transactions of nonferrous metals society of China*. – 2010. –20. P. 112 – 117. (In Eng.).
- [5] Volodin V. N., Tuleushev Y. Zh., Kenzhaliyev B. K., Trebukhov S. A. (2020). Thermal degradation of hard alloys of the niobiumcadmium system at low pressure. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'a / Complex Use of Mineral Resources / Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 1(312), 41–47. (In Eng.). <https://doi.org/10.31643/2020/6445.05>
- [6] Kenzhaliyev B. K., Surkova T. YU., Yessimova D. M. Concentration of rare-earth elements by sorption from sulphate solutions // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. (Complex Use of Mineral Resources)* – 2019. –№3. – P. 5-9. (In Eng.). <https://doi.org/10.31643/2019/6445.22>
- [7] Kenzhaliev B. K., Surkova T. Yu., Yulusov S. B., Pirmatov E. A., Dulenin A. P. Polucheniye kontsentrata redkozemel'nykh elementov iz otkhodov i promproduktov uranovoy promyshlennosti [Obtaining a concentrate of rare earth elements from waste and industrial products of the uranium industry] // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. (Complex Use of Mineral Resources)*. – 2017. – .№1. – C.70 –77. (In Rus.). www.kims-imio.kz
- [8] Danko B., Dybczyński S., Samczyński Z., Gajda D., Herdzik-Koniecko I., Ion exchange investigation for recovery of uranium from acidic pregnant leach solutions // *Nukleonika*. –2017. –62-3. P. 213–221. (In Eng.).
- [9] Mellah A., Chegrouche S., Barkat M., The precipitation of ammonium uranyl carbonate (AUC): Thermodynamic and kinetic investigations // *Hydrometallurgy*. –2007. –85. P. 163–171. (In Eng.).
- [10] Tyrpekl V., Beliš M., Wangle T., Vleugels J., Verwerft M., Alterations of thorium oxalate morphology by changing elementary precipitation conditions // *Journal of Nuclear Materials*. – 2017. P. 255–263. (In Eng.).
- [11] Zagorodnyaya A., Abisheva Z., Sharipova A., Sadykanova S., Akcil A., Regularities of rhenium and uranium sorption from mixed solutions with weakly basic anion exchange resin // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, –2015. –36. P. 391-398. (In Eng.).
- [12] Kütahyalı A., Eral M., Selective adsorption of uranium from aqueous solutions using activated carbon prepared from charcoal by chemical activation // *Separation and Purification Technology*. –2004. –40. P. 109–114. (In Eng.).
- [13] Tkac P., Paulenova A., Speciation of molybdenum (VI) in aqueous and organic phases of Selected Extraction Systems // *Separation Science and Technology*. –2008. – 9-10. P. 37–41. (In Eng.).
- [14] Orrego P., Hernandez J., Reyes A., Uranium and molybdenum recovery from copper leaching solutions using ion exchange // *Hydrometallurgy*. –2019. –184. P. 116–122. (In Eng.).
- [15] Dorzhiev A.G., Murzina M.I., Ionoobmennaya dobycha urana i molibdena iz rud Priargunskogo proizvodstva gorno-khimicheskoy korporatsii [Ion exchange extraction of uranium and molybdenum out of Priargunskoe production mining chemical corporation's ores] // *Aspirant*. –2012. – 1. P. 7-13. (In Rus.).
- [16] Kütahyalı C., Eral M., Selective adsorption of uranium from aqueous solutions using activated carbon prepared from charcoal by chemical activation // *Separation and Purification Technology*. –2004. –40. P. 109–114. (In Eng.).
- [17] Kenzhaliev, B. K., Kul'deev, E. I., Luganov, V. A., Bondarenko, I. V., Motovilov, I. Y., & Temirova, S. S. (2019). Production of Very Fine, Spherical, Particles of Ferriferous Pigments from the Diatomaceous Raw Material of Kazakhstan. *Glass and Ceramics*, 76(5-6), 194–198. (In Eng.). <https://doi.org/10.1007/s10717-019-00163-w>