

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өндірістік инженерия институты

Металлургиялық процестер жылу техникасы және арнайы материалдар
технологиясы кафедрасы

Темірғали Іңкәр Айбекқызы

Титан өндірісінің қалдықтарын шаймалау процесінде алынған хлоридтік
ерітінділерді темірден (III) тазарту процесін зерттеу

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

5B070900 – Metallургия мамандығы

Алматы 2020

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өндірістік инженерия институты

Металлургиялық процестер жылу техникасы және арнайы материалдар
технологиясы кафедрасы

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ:

МПЖЖАМТ кафедрасының меңгерушісі
қауымд. проф., Ph.D., тех. ғыл.канд,

Чепуштанова Т.А

« _____ » _____ 2020 ж

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Титан өндірісінің қалдықтарын шаймалау процесінде алынған
хлоридтік ерітінділерді темірден (III) тазарту процесін зерттеу»

5B070900 – Metallургия мамандығы

Орындаған: Темірғали І.А.

ҒЫЛЫМИ ЖЕТЕКШІ
ассистент профессор, Ph.D.

_____ Байгенженов Ө.С.
“ _____ ” _____ 2020 ж

Алматы 2020

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өндірістік инженерия институты

Металлургиялық процестер жылу техникасы және арнайы материалдар
технологиясы кафедрасы

5B070900 – Metallургия мамандығы

БЕКІТЕМІН:

МПЖжАМТ кафедрасының
меңгерушісі

қауымд. проф., Ph.D., техн.ғыл.
канд.

_____ Чепуштанова Т.А

« _____ » _____ 2020 ж

ТАПСЫРМА

Дипломдық жұмысты орындауға

Білім алушы Темірғали Іңкәр Айбекқызы

Тақырып: Титан өндірісінің қалдықтарын шаймалау процесінде алынған хлоридтік ерітінділерді темірден (III) тазарту процесін зерттеу.

Университет Ректорының 2020 жылғы "27" қаңтардағы №762-б бұйрығымен бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі: 2020 жылғы "30" мамыр

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері: Зерттеу объектісінің (өндіріс қалдықтарының және шаймалау процесінде алынған ерітінділердің) химиялық құрамы

Дипломдық жұмыста қарастырылатын мәселелер тізімі

а) ерітінділер құрамындағы темір иондарының мөлшерін анықтау, II валентті темірді тотықтыру мүмкіншілігін анықтау;

б) ерітіндіні құрамындағы темірден гидролиз және экстракция әдістерімен тазарту процестерін зерттеу;

в) өмір тіршілік қауіпсіздігі және еңбек қорғау сұрақтары

г) жұмыстың экономикалық тиімділігін есептеу

Сызба материалдар тізімі (міндетті сызбалар дәл көрсетілуі тиіс)

Сызба материалдарының слайдта көрсетілген

Ұсынылатын негізгі әдебиет 27 атаудан тұрады

Дипломдық жұмысты даярлау
КЕСТЕСІ

№ п/п	Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекшіге, кеңесшілерге өткізу мерзімі	Ескерту
1	Кіріспе	8.02.2020 ж.	
2	Аналитикалық бөлім (тақырып бойынша отандық және шет елдік әдебиеттерге шолу жасау)	22.02.2020 ж.	
3	Тәжірибелік бөлім (зертханалық зерттеу жұмыстарын жүргізу)	16.03.2020 ж.	
4	Экономикалық бөлім (қолданылатын металлургиялық процестер бойынша экономикалық есептеулер жүргізу)	5.04.2020 ж.	
5	Еңбекті қорғау (қолданылатын металлургиялық процестер қауіпсіздік шараларын қарастыру)	12.04.2020 ж.	
6	Қорытынды	19.04.2020 ж.	
7	Норма бақылау	26.04.2020 ж.	

Дипломдық жұмыс (жоба) бөлімдерінің кеңесшілері мен
норма бақылаушының аяқталған жұмысқа (жобаға) қойған
қолтаңбалары

Бөлімдер атауы	Кеңесшілер, аты, әкесінің аты, тегі (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Экономика бөлімі	Ассистент профессор, Ph.D. Ө.С. Байгенженов		
Еңбекті қорғау	Ассистент профессор, Ph.D. Ө.С. Байгенженов		
Норма бақылау	Сениор-лектор, т.ғ.к. С.С. Қоңыратбекова		

Ғылыми жетекші _____

Байгенженов Ө.С.

Тапсырманы орындауға алған білім алушы _____ Темірғали І.А.

Күні "28" қаңтар 2020 ж.

АНДАТПА

Дипломдық жұмыс тапсырмадан, кіріспеден, негізгі бөлімнен, қорытындыдан және пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыстың жалпы көлемі компьютермен терілген 30 бет, оның ішінде 1 сурет және 9 кесте бар. Пайдаланылған әдебиеттер тізімі 27 аталымнан тұрады.

Дипломдық жұмыстың мақсаты – Титан өндірісінің қалдықтарын шаймалау барысында алынған ерітіндіні темір иондарынан тазарту жолдарын зерттеу.

Зерттеулер барысында титан өндірісінің қалдықтарын шаймалау нәтижесінде алынған ерітіндіні темір иондарынан тазарту кезінде жүзеге асырылатын гидролиз және экстракция процестері қарастырылды. Аталған үрдісті барынша тиімді жүргізуге әсер ететін әртүрлі факторлар (процесс ұзақтығы, температура, реагенттер шығыны) зерттелді.

Нәтижелер ерітінді құрамындағы темір иондарынан тазарту процестерінің көрсеткіштері реагенттер шығынының артуымен жақсы нәтиже беретінін және процестің температураға, уақытқа тәуелді екенін көрсетті.

Алынған нәтижелерге негізделе отыра экономикалық есептеулер жасалып, қауіпсіздік және еңбек қорғау жөніндегі іс-шаралар қарастырылған.

АННОТАЦИЯ

Дипломная работа состоит из задания, введения, основной части, заключения и списка использованной литературы. Общий объем работы составляет 30 страниц, напечатанных компьютером, в него входят 1 рисунок и 9 таблиц. Список использованных литератур включает в себя 27 источников.

Цель дипломной работы – исследование путей очищения ионов железа из растворов, полученных в процессе выщелачивания отходов титанового производства.

В результате исследований рассматривались процессы гидролиза и экстракции, проводимые в ходе очищения ионов железа из растворов, полученных в процессе выщелачивания отходов титанового производства. Изучались различные факторы (длительность процесса, температура, расход реагентов) для более эффективного проведения данного процесса.

Результаты показали, что выполнение процессов по очистке ионов железа из раствора повышаются при увеличении расходов реагентов, и что процесс зависит от температуры и длительности.

Основываясь на полученных данных, были проведены экономические расчеты и рассмотрены мероприятия по защите и охране труда.

ANNOTATION

The thesis consists of assignment, introduction, main body, conclusion and list of used literature. The total amount of work is 30 pages, printed by a computer, it includes 1 figure and 9 tables. The list of used literature includes 27 sources.

The purpose of the thesis is to study the ways of purifying iron ions from solutions obtained in the process of leaching titanium production waste.

As a result of the research, hydrolysis and extraction processes were carried out during the purification of iron ions from solutions obtained in the process of leaching titanium production wastes. We studied various factors (process duration, temperature, reagent consumption) for a more efficient implementation of this process. Various factors studied (process duration, temperature, reagent consumption) for a more efficient implementation of this process.

The results showed that the performance of processes for the purification of iron ions from a solution increases with increasing reagent costs, and that the process depends on temperature and duration.

Based on the data obtained, economic calculations were carried out and measures to secure and protect labor were considered.

МАЗМҰНЫ

Кіріспе	9
1 Әдебиеттің аналитикалық шолуы	11
1.1 Титан өндірісінің қалдықтарын қайта өңдеу технологиялары	11
1.1.1 Хлоратордың қалдықтық балқымаларын өңдеу технологиялары	13
1.1.2 Ректификациялық колонна қалдықтарының құрамы және оларды өңдеу	17
1.2 Ерітінділерді тазарту әдістері	18
1.2.1 Тазартудың химиялық әдістері	18
1.2.2 Ерітінділерді тазартудың экстракциялық және сорбциялық әдістері	18
2 Тәжірибелік бөлім	20
2.1 Бастапқы шикізаттың сипаттамасы	20
2.2 Ерітінді құрамындағы темірді тотықтыру үрдісінің әдістемесі	20
2.2.1 Тотықтыру үрдісінің тиімді параметрлерін анықтау	21
2.3 Гидролиттік тазарту үрдісінің әдістемесі	21
2.3.1 Гидролиттік тазарту үрдісінің тиімді параметрлерін анықтау	22
2.4 Ерітіндіні экстракция арқылы тазарту үрдісінің әдістемесі	23
2.4.1 Экстракциялық тазарту үрдісінің тиімді параметрлерін анықтау	23
3 Экономикалық бөлім	25
4 Өмір тіршілік қауіпсіздігі және еңбек бөлімі	26
Қорытынды	27
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	28

КІРІСПЕ

Минералды шикізат қорларының сарқылуы немесе олардың жетіспеушілігі өндіріске қара және түсті металдардың дәстүрлі емес көздерінің енгізілуіне әкеліп соғады. Магнийқұрамды материалдарға қолданылатын металлургиялық және химиялық өнеркәсіптер үшін Қазақстандағы магнийдің перспективті шикізат көздерінің біріне «ӨТМК» АҚ титан-магний өндіріс орнының қалдықтары жатады.

Гидрометаллургиялық өндірістегі техникалық прогресс ерітінділерді қоспалардан тазарту әдістерінің жетілдірілуімен тығыз байланысты. Ерітінділердің тазалығы жалпы өндіріс технологиясы мен экономикасы үшін өте маңызды.

Технологиялық іске асыру барысында таза ерітінділерді қолданған жағдайда гидрометаллургиялық жабдықтың өнімділігі артады, пульпаларды тұндыру және сүзу үрдістері жақсарады, нәтижесінде ақырғы өнімдер өндірісінің өзіндік құны төмендейді.

Титан қалдықтарын шаймалаудың негізгі мақсаты – ерітіндінің зиянды қоспалармен ластануын барынша болдырмай отыра, магний мен басқа да пайдалы компоненттерді ерітіндіге көбірек бөліп алу. Жалпы шаймалау деп – бір немесе бірнеше құрамдас бөліктерді бос тау жыныстарынан бөліп алу үшін таңдамалы түрде еріту үрдісін айтады. Алайда, магний гидрометаллургиясында «шаймалау» түсінігінде: магний оксиді мен басқа да компоненттерді күкірт қышқылында еріту, шөгілдіру, пульпаны қоюландыру және сүзу, магний хлориді ерітіндісін қоспалардан гидролиттік тазарту, сондай-ақ келесі үрдіс үшін қажетті таза ерітіндіні алуды қамтамасыз ететін өндірістік операциялардың жиынтығы айтылады [1].

Жоғарысапалы магнийқұрамды өнімдерді алу үшін және шикізатты күкірт қышқылды сілтілеу технологиясында қолданудың комплекстілігін арттыру мақсатында өнімді ерітінділер темірден тазартылуы қажет. Осы мақсатпен құрамында магний мен бірқатар қоспалар бар ерітінділер тазарту сатысына жіберіледі. Магнийқұрамды кен материалдары қышқылмен шаймаланған кезде, ерітіндіге басқа да компоненттер өтіп кетеді. Ерітінділерде болатын қоспаларды тазарту әдістеріне қарай шартты түрде келесі топтарға бөлуге болады;

1 - темір, алюминий, хром, кремнезем.

2 - кобальт, никель.

3 - хлор, фтор.

4 - марганец, натрий, калий.

Қоспалардың топтарға дәл осылай бөлінуі оларда бірнеше қоспадан арылу үшін бір тазарту әдісін қолдануға мүмкіндік беретін кейбір ұқсас қасиеттердің болуымен түсіндіріледі. Мысалы, ерітінділердің 1-ші топтағы – темір, алюминий, хром қоспаларынан тазартылуына оның рН-ын белгілі бір мәнге дейін бейтараптандыру арқылы қол жеткізуге болады. Кобальт, никель ерітіндіден магний ұнтағымен цементациялау арқылы жойылады. Хлор мен фтордан тазарту үшін оларды ерімейтін химиялық қосылыстарға дейін

байланыстыратын арнайы реагенттер қолданады. Магний сульфаты ерітіндісін 4-топтағы элементтерден тазартуға белгілі тазарту әдістерімен қол жеткізу мүмкін емес, сондықтан олардың сульфатты ерітіндідегі концентрациясын төмендету үшін үрдістен ерітінділердің белгілі бір көлемін шығарып отыру арқылы, айналымдағы ерітінділердің балансын жаңартып отыру қажет.

Қоспалардың мөлшері мен қасиеттеріне қарай тазартудың гидролиттік, химиялық, магний ұнтағымен цементациялау әдістерін қолданады.

Ерітіндіні қоспалардан тазарту гидрометаллургиядағы өте маңызды операция екенін атап өткен жөн. Сондықтан, кейінгі үрдістердің қалыпты өтуі мен экономикалық шығындардың үнемді болуына – таза өнімді ерітінділердің болуы кезінде ғана қол жеткізуге болады. Кейбір қоспалардың мардымсыз мөлшері де бар болған жағдайда негізгі операциялардың нәтижелері күрт нашарлауы мүмкін.

Жұмыста магний хлориді ерітінділерін қоспалардан тазарту технологиясының негіздемелері мен әдістемелерінің нәтижелері келтірілген.

Жұмыстың өзектілігі. Қазақстандық өнеркәсіптің магний мен оның қосылыстарына деген қажеттілігі импортталатын шикізатпен қамтамасыз етіледі. Отандық шикізаттардан импорттық өнімдердің орнын алмастыратын өнімдерді алу технологиясын әзірлеу – өзекті ғылыми мәселе болып табылады.

Дипломдық жұмыстың мақсаты – титан өндірісінде түзілген хлоридтік қалдықтарды шаймалау үрдісінде алынатын ерітінділерді темір иондарынан тазарту технологиясын зерттеу.

Зерттеу объектісі: титан өндірісінде түзілген хлоридтік қалдықтарды шаймалаудан кейін алынған ерітінділер.

Жұмыстың жалпы міндеттері – зерттеу бағытын негіздеу, ерітіндіні темір иондарынан тазарту процестерінің тиімді параметрлерін анықтау, орындалған зерттеулерді экономикалық бағалау, еңбекті қорғау және техника қауіпсіздігі бойынша шараларды дайындау.

1 Әдебиеттің аналитикалық шолуы

1.1 Титан өндірісінің қалдықтарын қайта өңдеу технологиялары

Титан губкасының магнийтермиялық өндірісі көп мөлшерде қалдықтардың түзілуімен қатар жүргізіледі, алынатын өнімнің 1 тоннасына шамамен үш тонна хлоридті қатты қалдықтар, оның ішінде титан хлораторларының өңделген балқымалары 1,3-1,5 т құрайды. Көптонналы қалдықтар улы болып табылады және зарарсыздандыруды талап етеді. Бұл қалдықтар магний және калий хлоридтерінің шикізат көзі ретінде жасанды карналлит алу үрдісіне тартылуы мүмкін.

Эйдензон жұмыстарында [2] титан диоксиді мен карналлит алу үшін титан-магнийлік өндірістің барлық қалдықтарын кешенді өңдеуге мүмкіндік беретін технологиялар сипатталған. Хлоридтердің регенерациялау сұлбасы нұсқаларының бірі «магнезиалды» әдістер болып табылады, оларды жүзеге асыру кезінде титан-магнийлі өндірістің еріген хлоридты қалдықтары магний оксидімен өңделеді және содан кейін тазартылған ерітінділерден кристаллизациялау арқылы карналлит алынады. Мұндай сұлбалардың кемшілігі ретінде гидрогель пайда болу салдарынан фазаларды бөлу кезінде пульпаның сүзу жылдамдығының өте төмен болуын қарастырса болады.

Титан өндірісі қалдықтарын пайдалану есебінен елеулі дәрежеде калий тапшылығы жабылуы мүмкін. Магнийтермиялық технологиямен титан алу барысында көп мөлшерде хлорқұрамды қалдықтар түзіледі. Бұл – титан хлораторларының қайта өңделген балқымасы, карналлит хлораторларының шламы және тағы басқалар. Қайта өңдеудің тиімді технологиялары болмауы салдарынан қалдықтар көміледі немесе залалсыздандырудан кейін шламжинағыштарға лақтырылады. Тек ӨТМК-да хлордың қалдықтармен жиынтық шығындары орташа есеппен 1 тонна титан губкасына 0,7-0,8 тоннаны құраса, 1 тонна титан губкасына 0,4 тонна өңделген электролитті құрайды. Хлорид қалдықтарының шығымы 1 тонна титан губкасына 2 тоннадан асады. Хлордың қалдықтармен және хлорлы магнийдің өңделген электролитпен жоғалымы сырттан келіп түсетін сусыздандырылған карналлитпен және хлормен толтырылады.

Басқа жағынан қарағанда, титан-магнийлі комбинаттарда магнийді карналлиттің немесе балқытылған хлорлы магнийдің электролизімен және титанды төртхлорлы титаннан магнийтермиялық тотықсыздандыру арқылы өндірген кезде құрамында металдардың тұздары мен оксидтері бар қатты қалдықтарды көп мөлшерде алады [3-7].

Бұл қалдықтардың ішінен оңтайлы жағдайда тек калийлі тыңайтқыш ретінде магний электролизерлерінің өңделген электролиті және магний алуға мүмкіндік беретін екіншілікті шикізат көзі ретінде қолданылатын хлорлы магний пайдаланылады. Қалған қалдықтар бос және байланыс түріндегі пайдалы элементтердің қайтарымсыз жоғалуымен үйінділерге шығарылады.

Сонымен қатар, олар жақсы еритіндіктен, бұл қалдықтарды залалсыздандыру қажеттілігі туындайды [8].

Төменде карналлит алумен жүретін титан-магнийлі өндірістің қалдықтарын қолдануға негізделген бірнеше ұсыныстар берілген.

Титан-магний өндірісінің қатты қалдықтарын қайта өңдеудің келесідей әдісі белгілі. Қатты қалдықтарды суда ерітеді және темір, алюминий, марганец, кремнийлердің гидроксидтерін шөгіндіру мақсатында каустикалық магнезитпен өңдейді. Бөлу үрдісінен кейін, гидроксидтердің шөгінділерін үйіндіге жібереді, ал фильтрат кальций гипохлоритімен немесе хлорлы әкпен өңделеді. Пайда болған шөгіндіні ажыратып алады, фильтратты өңделген электролитпен араластырып, жасанды карналлитті кристаллизациялайды.

Бұл әдістің кемшілігі магний мен кальцийден басқа барлық бағалы компоненттердің қайтарымсыз жоғалуы болып табылады.

Титан өндірісі қалдықтарынан металдарды алудың титан хлораторларының балқымаларын суға ағызып, циркуляция жолымен концентрлеп, содан кейін әк сүтімен өңдейтін әдісі белгілі. Бұл әдістің кемшілігіне құрамында натрий, калий, кальций, магний хлоридтері болатын қатты ластанған сарқынды сулардың пайда болуы жатады. Одан әрі қатты ластанған сарқынды сулардың қайта өңделуі қиындықтар тудырады. Қалдықтарды осылай қайта өңдеу кезінде хром, темір, марганец, скандий және т.б. сияқты бағалы компоненттер кәдеге жаратылмай қалады, тек олардың металл гидроксидтері мен қиын еритін оксидтерінің түзілуімен болатын ішінара залалсыздандырылуы жүреді. Сонымен қатар, 200-250 г/дм³ дейін болатын тұздар қамтитын жоғары концентрацияланған хлорид ерітінділері түзіледі, олар басқа ағындармен араласқаннан кейін су бассейндеріне лақтырылады.

Осылайша, титан-магнийлі өндіріс қалдықтарын қайта өңдеу мәселесіне әлем бойынша көптеген зерттеулер мен тың әзірлемелер арналғанын көруге болады. Титан-магний өндірісінің қалдықтарының қолданылуы синтетикалық карналлит алу кезінде тәжірибелік қызығушылық тудырады [9].

Титан өндірісінің хлоридті қалдықтарын өнеркәсіптік қайта өңдеудің неғұрлым игерілген әдісі – бағалы металдарды ерітіндіге аудара отырып, оларды ары қарай бөліп алуға негізделген гидрометаллургиялық әдіс болып табылады. Титан-магнийлік өндірістік қалдықтарды қайта өңдеу үшін әртүрлі институттар мен кәсіпорындармен көптеген технологиялық сұлбалар әзірленуде. Бұл схемалардың анықтаушы кемшіліктерінің бірі – олар пульпа фильтрациясының қажетті технологиялық жылдамдығын қамтамасыз етпейді. Сүзудің төмен жылдамдығы титан хлораторының пайдаланылған балқымасын шаймалау кезінде (ТХПБ) темір сияқты поливалентті металдардың ТХПБ құрамында 15-тен 25 %-ға дейінгі мөлшерде болатын гидроксидтері қалыптасуы мен құрамында магний бар қоспалардың еруіне кедергі келтіретін және пульпаның сүзілу ұзақтығын ұлғайтатын гидрогелдер пайда болуымен түсіндіріледі.

Шаң камераларының хлоридтерін өңдеумен қатар жүргізілген үйінді балқымасының регенерациясын магний оксидін, доломитті немесе магнийлік

электролиздық ванналар шламын қосу арқылы жүргізіп отырды. Темір, кремний, титан оксидтерін көмірлі қабат бойымен сүзгілеу немесе шөгілдіру арқылы жойып, тазартылған балқыманы хлорлау жүйесіне қайтарып отырды. Үрдіс энергияның көп шығындалуымен және жабдықталудың аса қиындығымен байланысады [10]. Дәл осындай нәтижелерге үйінді балқыманың титан, кремний, алюминий оксидтерінің хлорланбаған графитті матасы арқылы сүзгілеумен өтетін регенерацияның оңай тәсілімен қол жеткізуге болады.

1.1.1 Хлоратордың қалдық балқымаларын өңдеу технологиялары

Хлоратор балқымаларын регенерациялаудың жеңіл әрі тиімді әдістерін іздестіру өндірістің маңызды мәселесі болып табылады. Бұл мәселенің шешімі үйінді балқыманың массасын күрт қысқартуға, скандий сынды пайдалы компоненттердің концентрациясын елеулі түрде жоғарылатуға және оларды бөліп арудың қолайлы технологияларын қолдануға мүмкіндік береді.

Қазіргі таңда, отандық зауыттарда титан шлактарын хлорлау кезінде құрамында темір, титан, алюминий, ниобий, тантал, ванадий, цирконий, хром, марганец, калий сынды басқа да элементтер болатын хлоридті қалдықтар түзіледі. Запорождық титан институтымен тек зиянды материалдарды қоршаған ортаға лақтырылуын толықтай тоқтатып, хлор шығындарын азайтып қана қоймай, хлормагнийлі тұздар мен құрамында бағалы легирлеуші элементтер болатын полиметаллды ұнтақтар сынды екі тауарлы өнім алуға мүмкіндік беретін, қалдықтары қайта өңдеу технологиясы әзірленген [11]. Бұл ұнтақтарды болаттарды модифицирлеу үшін қолдануға бағытталған сынақтар оң нәтижелер берді. Алайда, энергия мен еңбек шығының жоғары болуына байланысты бұл технология түпкілікті өндіріске енгізілмеді.

Үйінді балқымасының құрамына кіретін хлорлы тұздар қоспасын жеке-жеке хлоридтерге вакуумды дисстилляция арқылы бөліп алу мүмкіндігі сәтті болмады. Өз кезегінде, құрамында елеулі мөлшерде хлорлы темір болатын шаң камералары мен сүзгінің қайта балқытылған возгондары байыту фабрикаларының ағындарын залалсыздандыру үшін қолданыла алады.

Төмен валентті титан хлоридтері арқылы алюминий шаңымен $TiCl_4$ ванадийден тазарту кезінде алынатын II ректификацияның кубтық қалдықтарын хлорлы-ректификациялық қайта өңдеу сұлбасы перспективті болып табылады. Бұл технологияға сәйкес кубтық қалдықтарды электролиттің өңделген балқымасына енгізеді. $TiCl_4$ буланып, конденсациялау жүйесінде ұсталады, ал ванадий мен алюминий қиынбалқитын байланыстар түрінде балқымада қалады. Балқыманың ванадиймен және алюминиймен қанығуына қарай реакторға анодты хлоргаз береді және тотықсыздандырғыш жүктейді. Ең төмен валентті ванадийді ең үлкен валенттіге дейін тотықтырып, ванадийдің оксохлориді ($TiCl_4$ қоспа түрінде) түрінде өзге конденсациялау жүйесінде ұстап алынады. Алдынала алынған техникалық өнім түріндегі $TiCl_4$ негізгі өндіріске қайтарылады. Ванадийқұрамды өнімді гидролиздеп, ванадий оксидін (V) алуға жібереді

немесе одан ректификация әдісімен 99,7–99,9 % тазалықтағы ванадий оксохлоридін алады.

Аппаратуралық жабдықталудың күрделілігі, периодтылық, елеулі энергиялық шығындалу сынды бірқатар кемшіліктерге қарамастан, бұл әзірленген сұлба жоғары технологиялығымен, әмбебаптылығымен, тауарлы өнімге ванадийді бөліп алу мүмкіндігінің екі еседей жоғарылауымен, шығарылатын ванадийқұрамды өнімдердің ассортиментінің кеңеюімен сипатталады. Сонымен қатар, ванадийқұрамды кубты қалдықтарды хлорлы-ректификациялық қайта өңдеу технологиясы өндірістің жалпы мәдениетін жоғарылатып, кубты қалдықтарды буландыру және алюмо-ванадийлі кектерді еріту сынды байламдарды ликвидациялауға мүмкіндік береді, ванадий оксидін (V) алу үрдісін елеулі түрде қысқартып, жеңілдетеді [12].

Жоғарыда келтірілген мысалдар пирометаллургиялық әдістермен қалдықтардың бөлек-бөлек түрлерін қайта өңдеуге болатындығын көрсетеді. Олар қышқыл ағындар, гипохлоритты пульпалар сынды қалдық түрлерін қамтымайды. Бұдан – гидрометаллургиясыз қалдықтардың барлық түрін ликвидациялауға мүмкін емес екенін байқаймыз. Сондай-ақ, гидрометаллургиялық үрдістер әлдеқайда жоғары әмбебаптылығымен, сан-қилылығымен қатар, механизация мен автоматизациялауға жеңіл болып келеді. Сол себепті, титан-магний комбинаттары қалдықтарының барлық түрін қайта өңдеумен қатар жүретін кең ассортименттегі өнім шығарылымымен өтетін технологиялық сұлбалардың елеулі саны гидрометаллургияға негізделген.

Титан-магний өндірісі қалдықтарын қайта өңдеудің бірнеше технологиялық сұлбалары ұсынылған. Солардың бірінде, титан-магний өндірісінен қалыптасқан қышқыл ағындарға тұзды хлоратордың үйінді балқымасын, возгондарды, магний қайта өңдеуінің барлық қатты қалдықтарын жүктейді. Пульпаның рН-ын 7,0-ге жеткізеді. Түскен тұнбаны сүзгілеп, қауіпсіз болуына байланысты, үйіндіге лақтырады. Құрамында негізінен магний жіне калий хлориды болатын ерітіндіні карналиттік қатынасы $KCl:MgCl_2=1:1$ дейін хлорлы магниймен немесе хлорлы калиймен реттейді. Буландыру нәтижесінде тұнбаға түскен карналитті сүзгілеп және сусыздандырып, магний электролизына жібереді. Ерітіндіні қайтарымға жібереді. Сұлба кемшіліктеріне кеңауқымдық, шикізатты қолданудың төмен кешенділігі мен рентабельділігінің төмендігі жатады.

Титан-магний өндірісінің барлық қалдық түрлерін қайта өңдеудің хлорлы-сілтілі технологиясы әзірленіп, ішінара жартылай өнеркәсіптік ауқымда сынақталды. Бұл технология бойынша барлық газдарды тазартуды $NaOH$ және $NaCl$ -мен жүргізеді. $NaOH$ түзілгеннен кейін, ерітіндігі титан-магний өндірісінің барлық қатты қалдықтарын жүктеп, содамен немесе сілтімен ерітіндінің рН-ын 7,0-ге немесе одан да көп көрсеткішке дейін жеткізеді. Гидроксидті сүзгілеп, үйіндіге жібереді. Қоспалардан қиын тазарту үрдістері өткізілген ерітіндіден электролизға түсетін $NaOH$ ерітіндісін алады. Титан шлактарын хлорлау үшін электролизді ванналардан хлорды, ал $NaCl$

қоспасындағы NaOH ерітіндісін газдарды тазалауға береді. Технология кемшіліктері – жоғарыда көрсетілгендегідей.

Газдарды HCl мен Cl₂-ден тазалауды NaCl мен NaOH қоспасының орнына, құрамында MgO болатын пульпамен – магнезитті «сүтпен» жүргізуге болады. Пайдаланылған пульпаға титан-магний өндірісінің барлық қатты қалдық түрлерін енгізеді. Соңғы мақсат – карналлит алу. Кемшіліктеріне – жоғарыда аталған барлық технологиялық сұлбаларда сипатталғандар жатады.

Шикізатты қолдану кешенділігін және қалдықтарды залалсыздандырудың рентабельділігін жоғарылату үшін, қалдықтардың әр түріне сараланған тәсіл қажет, соның ішінде TiCl₄ өндірісінің қалдықтарына. Осылайша, шаң камералары мен сүзгі возгондарын күкіртқышқылды әдіспен қайта өңдеу ұсынылды. Сұйық немесе қатты фазалы сульфатизациялаудан кейін, келесідей өнімдер алынады: концентрленген хлор немесе хлорлы сутегі, титан диоксиді, темір купоросы Fe₂(SO₄)₃, алюмокалийлі тұздар KAl(SO₄)₃. Алайда, бұл үрдіс өнеркәсіптік енгізуге дейін жетпеген [13].

Зерттеулердің көп мөлшері құрамында ванадий бар қалдықтарды қайта өңдеуге қатысты. Жартылай өнеркәсіптік ауқымда ванадий оксидін (V) алумен жүретін мыс-ванадийлі кектерді қайта өңдеу технологиясы игерілген болатын. TiCl₄-ті ванадийден титанның төмен валентті хлоридтерімен тазарту үрдісіне көшкеннен кейін, әсіресе ванадийқұрамды кубтық қалдықтарды хлорлы-ректификациялық қайта өңдеу технологиясын тәжірибелі-өнеркәсіптік ауқымда игергеннен кейін, V₂O₅ өндірісі жедел дами бастады. Ванадийді қышқылды-сілтілі сұлбамен бөліп алу тиімдірек болып табылады. Ванадийқұрамды өнімнің гидролизі кезінде алынған бастапқы пульпаны титаннан тазартады. Кейін ерітіндіден ыдырағаннан кейін ванадий оксиді (V) алынатын аммоний метаванадаты тұнбаланады.

Ванадий оксидінің (V) сапасы өсіп, оны бөліп алудың күрт жоғарылағанын айта кеткен жөн. Ванадий ерітіндісін титаннан тазарту кезінде концентрленетін титан оксидінің қайталама хлорлауға қайта оралуына байланысты шикізатты кешенді түрде қолдануды жоғарылататын шынайы мүмкіндік туды.

Әдістің кемшілігі – ванадийді бөліп алудың төмен көрсеткіші. Дегенмен, ванадийді бөліп алу дәрежесін жоғарылатудың басқа да жолдары бар. Ванадийді бөліп алуды жоғарылатуға ванадий өндірісі технологиясында экстракциялық үрдістерді пайдалану мүмкіндік береді.

Титан хлораторларының үйінді қалдықтары құрамында бағалы компоненттермен (хлор, магний, калий) қатар, ниобий мен тантал бар. Өнеркәсіптік ауқымда тұзды хлоратордың үйінді балқымасынан оксид түрінде скандийді бөліп алумен жүретін қайта өңдеу технологиясы әзірленген. Прогрессивті экстракция үрдісін қолдану қатысты түрде скандийді көбірек бөліп алумен өтетін жоғары сапалы тауарлы өнім алуға мүмкіндік береді. TiCl₄ өндірісі қалдықтарынан ион-алмасу әдісімен скандийді бөліп алу бойынша зерттеулер жүргізілді. Осы зерттеулер [14, 15] әдістің перспективтілігін

растайды, әсіресе бұл жоғары тазалықтағы скандий қосылыстарының өндірісіне қатысты.

Зерттеушілер $TiCl_4$ өндірісі қалдықтарынан ниобий мен танталды бөліп алу мәселесінің шешіміне аса қатты көңіл бөлген. Ниобий мен тантал титанқұрамды шикізатты хлорлау өнімдерінің барлығында дерлік бірдей таралған. Тантал мен ниобий бөліп алынатын бастапқы шикізат ретінде: қайта өңделген балқыма мен хлорлы-ректификациялық сұлба бойынша ванадийқұрамды кубты қалдықтар қайта өңделетін қондырғы возгондары; титан хлораторларының үйінді балқымаларынан скандийді бөліп алу кезінде алынатын ерімейтін қалдық, шаң камералары мен сүзгінің возгондары қызмет ете алады. Жоғарыда аталған өнімдерден тантал-ниобийлі концентрат алу мүмкін екендігін алдын-ала жасалған зерттеулер көрсетеді.

Қышқыл газдарды сумен және әк «сүтімен» тазарту нәтижесінде пайда болатын титан өндірісінің сұйық қалдықтары гипохлоритті пульпамен және қоспалармен ластанған тұз қышқылы түрінде келеді. Газтазалау кезінде алынатын құрамында 100-120 г/л белсенді хлор болатын гипохлоритті пульпа химиялық өндіріс және байыту фабрикаларының ағынды суларын тазарту кезінде өз қолданысын табады. Тұтынушыларға ол сұйық күйінде тасымалданады. Гипохлоритті пульпаның сумен бірге тасымалдануының алдын-алу үшін, гипохлоритті пасталар мен ұнтақтар алуға бағытталған вакуумды үрдістердің қолданылуымен өтетін технологиялар мен қондырғылар әзірленуде. Газтәріздес концентрленген хлор алумен жүретін гипохлоритті пульпаның тұз қышқылымен ыдырау үрдісі – гипохлоритті пульпа мен қышқыл ағындарды қайта өңдеудің перспективті нұсқасы болып табылады [16]. Бұл жерде, түзілетін сұйылтылған кальций хлоридінің қолданылуы жөніндегі сұрақтың жауабын іздеу қажет.

Тұз қышқылының қоспаларымен ластанған газтазалау үрдістерінен техникалық тұз қышқылын өндіру ісі тәжірибелі-өнеркәсіптік ауқымда игерілген. Қышқылды үздіксіз режимде дисстилляциямен тазалайды. «Химиялық таза» маркасына дейін тауарлы тұз қышқылының тазалығы мен концентрациясын жоғарылату үшін, бастапқы өнімді тұзды дисстилляциялауға бағытталған қондырғылар мен технологиялар әзірленуде.

Титан хлораторларының үйінді балқымаларының, ванадийқұрамды кубты қалдықтардың, қышқыл ағындардың, гипохлоритті пульпалардың қайта өңделуі игерілген. Титан-магний өндірісінің жанама өнімдеріне: ванадий оксиді (V), ванадий оксохлориді, скандий оксиді, тұз қышқылы, гипохлоритті пульпа жатады.

Титан өндірісінің, титанқұрамды шикізатты толықтай кешенді қолдана алатын, әрі қалдықсыз болуы үшін әлі де көптеген іс-шаралар жүргізілуі тиіс.

1.1.2 Ректификациялық колонна қалдықтарының құрамы және оларды өңдеу.

II ректификацияның кубтық қалдықтарының шамамен алынған құрамы келесідей, %: $TiCl_4$ 90,0; $AlOCl$ 1,5; $FeCl_3$ 0,3; $TiOCl_2$ 2,2; $AlCl_3$ 2,5; және қатты өлшенділер 175 г/л.

I ректификация коллоналарының екіншілікті дисстилятының құрамында 4,0-4,8 % $SiCl_4$, 20 % дейін органикалық байланыстар және қалғаны $TiCl_4$ болады. Бұл өніммен жылына титан тетрахлоридының жүздеген тоннасы жоғалады. Соңғы уақыттарға дейін бұл өндіріс қалдығы су гидролизына, бейтараптандыруға ұшырап, үйіндіге жіберілетін.

Соңғы жылдары отандық зауыттардың бірінде екіншілікті дисстильят оттегінің плазмалық ағынында өртеу арқылы сәтті түрде өңделіп, бұндай қалдық түрінен арылуға мүмкіндік берді.

Қышқыл ағындардың шамамен алынған құрамы, %: HCl 23,0; $Fe_2(SO_4)_3$ 2,0; TiO_2 0,9; $MgCl_2$ 0,3; O_2 0,1; H_2O 73,7. Гипохлоридті пульпаның шамамен алынған құрамы, %: $CaCl_2$ 61,8; $Ca(OCl)_2$ 22,0; CaO 14,8; TiO_2 1,4.

Өндіріс орындарын автоматтандыру мен еңбек сыйымдылығын талап ететін үрдістерді механизациялау ғана емес, сонымен қатар еңбек өтілімінің санитарлық жағдайлары, атмосфераға, су қоймаларына, жер қойнауына лақтырылатын зиянды заттардың ликвидациясы анықтайды. Сол себепті, титан өндірісінің бастау алған кезеңінен бері, үйінді өнімдеріне ең басты назар қойылды.

Қазіргі таңда зертханалық және жартылай өнеркәсіптік ауқымдарда титан-магний өндірісінің қалдықтарын толықтай немесе ішінара залалсыздандыруға бағытталған әр түрлі технологиялық сұлбалар әзірленіп, сынақтан өткен. Зерттеулердің ортақ бағыты – қалдықтарды жою ғана емес, сонымен қатар, хлор, титан, хлорлы сутегі, темір, магний, ванадий, скандий, ниобий, тантал және т.б бағалы компоненттерді бөліп алу болып табылады.

Қалдықтарды залалсыздандыру технологиясын екі бағытқа бөлсе болады [16, 17]: жоғары температураларда өтетін пирометаллургиялық үрдістер және сулы ерітінділерде қалыпты температураларда өтетін гидрометаллургиялық үрдістер.

Қалдықтарды қайта өңдеудің бірнеше әдістері белгілі [7]. Мысалы, шаң камераларының возгондарын 600–800 °С температурада темір хлоридімен және алюминиймен немесе көміртекті тотықсыздандырғыш қатысында хлормен хлорлауды ұсынады. Коагулянт ретінде халық шаруашылығында қолдануға жарамды темір және алюминий хлоридтерінің балқымасын алады, сондай-ақ, TiO_2 еселеп хлорлау арқылы $TiCl_4$ бөліп алынады. Әдіс кемшілігі – возгондардан титанды бөліп алу дәрежесінің төмендігі (шамамен 50 %).

Хлорды бөліп алу үшін, хлораторлардың үйінді балқымасы мен $TiCl_4$, конденсациялау жүйесінің возгондарын 600-700 °С температурада таза оттегімен үрлейді. Алынған зиянсыз оксидтер (SiO_2 , TiO_2 және т.б.) үйіндіге жіберіліп отырады. Үрдіс оксидтердің шоғырлану мөлшеріне қарай

балқыманың қоюлануымен, аса үлкен жарылыс қауіптілігімен, зиянды газдардың бөлінуімен, хлордың аз шығымымен байланысты технологиялық және аппаратуралық сипаттағы біршама қиындықтармен қатарласа жүреді.

1.2 Ерітінділерді тазарту әдістері

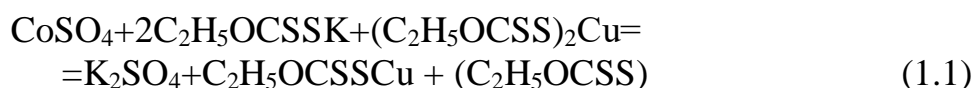
1.2.1 Тазартудың химиялық әдістері

Қазіргі таңда әлемдік тәжірибеде ерітінділерді никель мен кобальттан тазартудың химиялық әдістері қолданылады. Оларға ксантогенатты және бетанафтолды әдістер жатады. Мәліметтер бойынша [18], соңғы әдіс «Magnola» магний зауытында (Канада) қолданылған. Реагенттер ретінде бетанафтол, каустикалық сода және әк пайдаланылды.

Темір мен алюминийден тазартқаннан кейін ерітіндіге бетанафтолдың сілтілі ерітіндісін қосады. Бұл жағдайда кобальт бетанафтолаты түрінде тұнбаланады. Тазартудан кейін пульпаны әк сүтімен бейтараптандырып, сүзгілеуге жібереді.

Ксантогенатты әдіс – ерітіндіден кобальтты калий ксантогенатының кобальт ксантогенаты түріндегі күрделі химиялық қосылысы күйінде шөгілдіруіне негізделген. Бұл реагент тек кобальтпен ғана емес, сонымен қатар никель, темір және басқа да ауыр металдармен химиялық қосылыс түзетіндіктен, оның кобальтты тазартуға кететін шығынын азайту мақсатында үрдіске алдын-ала басқа қоспалардан тазартылған ерітінділер жіберіледі. Тазарту үрдісі үшін әдетте этилді немесе бутилді калий ксантогенаты қолданылады.

Ерітінділерді кобальттан тазарту үрдісін келесідей күйде келтіруге болады:



1.2.2 Ерітінділерді тазартудың экстракциялық және сорбциялық әдістері

Экстракциялық және сорбциялық әдістер ерітінділерді қоспалардан терең тазартудың әмбебап әдістерінің бірі болып табылады. Осы әдістерді зерттеу және оларды қолдану тәжірибелері экстракция мен сорбцияның басқа әдістерге қарағанда айқын артықшылықтары барын және құрамы күрделі ерітінділерден құнды элементтерді таңдамалы бөліп алудың кең мүмкіндіктерін ашатынын көрсетті, бұл өз кезегінде шикізатты кешенді пайдалану перспективаларын кеңейтуге мүмкіндік береді. Сорбциялы-экстракциялық технология физика-химиялық қасиеттері жақын болатын элементтердің ажыратылуын қамтамасыз

етеді. Осы себептерге байланысты экстракция және сорбция ең тиімді және үнемді технологиялық схемалар құрылуын қамтамасыз ете отыра, төменсапалы концентраттарды өңдеуде кеңінен қолданыла бастайды. Ерітінділерді тазарту үрдістеріндегі осы әдістердің перспективалары мен маңыздылығын бағаламау мүмкін емес [19].

Экстракция мен сорбция үрдістері тазарту схемаларында көпкомпонентті ерітінділерден жүзеге асырылады. Сол себепті, құнды элементтерді таңдамалы түрде бөліп алу, эмульсиялардың және басқа да жағымсыз жанама әсерлердің пайда болуына жол бермеу міндеттері ерекше мәнге ие.

Экстракция және сорбция әдістерінің артықшылықтарының ішінен олардың күштіқышқылды және күштісілтілі ерітінділерден белгілі элементтер иондарын және олардың қосылыстарын тазартуға жарамдылығын және үрдісте ұзақ уақыт бойы қолдануға болатын экстрагенттер мен сорбенттердің оңай регенерацияланатындығын атап өту қажет. Бұл жағдай қоспалар тұнбасын сүзу үрдісін технологиялық сұлбалардан алып тастауға мүмкіндік береді, бұл қатты фазаның жұқа дисперстілігімен және соның салдарынан қиын сүзілетіндігімен сипатталатын коллоидтық материалдарды қайта өңдеу кезінде ерекше маңызды.

Сорбция және экстракция бірқатар жағдайларда бір-бірін толықтырып отыратын, ал кейбір кезде бәсекелесе жүретін үрдістер болып табылады.

Асбест қалдықтарын шаймалаудан кейін алынған магний сульфатының ерітінділерінде түсті металдардың концентрациясы 10-18 г/л деңгейінде болады. Қоспалардың концентрациясы осындай мөлшерде болатын ерітінділерді сорбция әдісімен тазарту мүмкін емес. Бұл жағдайда экстракциялық тазартуды қолдануға болады, алайда ерітінділердің кейіннен қайта өңделуіне кедергі келтіретін органикалық заттармен ластануына байланысты бұл үрдісті қолдану тиімсіз болып келеді [20].

2 Тәжірибелік бөлім

2.1 Бастапқы шикізаттың сипаттамасы

Зерттеу жұмыстары үшін бастапқы шикізат ретінде "ӨТМК" титан хлораторларының өңделген балқымалары алынды (ТХПБ). ТХПБ химиялық құрамы, масс. %: $MgCl_2$ –9,4; KCl – 20,0; $NaCl$ –15,0; $CaCl_2$ –2,4; $FeCl_2$ – 19,5; $FeCl_3$ – 5,2; $AlCl_3$ – 0,76; $MnCl_2$ –0,93; SiO_2 – 0,8; Cr – 0,17; TiO_2 – 1,1; C – 7,9.

Хлорлау мен конденсациялаудың технологиялық режимдерінің ерекшеліктеріне байланысты ТХПБ құрамы тұрақсыздықпен сипатталатынын атап өткен жөн.

2.2 Ерітінді құрамындағы темірді тотықтыру үрдісінің әдістемесі

Титан өндірісінің хлоридті қалдықтарын өнеркәсіптік қайта өңдеудің неғұрлым игерілген әдісі – бағалы металдарды ерітіндіге аудара отырып, оларды ары қарай бөліп алуға негізделген гидрометаллургиялық әдіс болып табылады. Титаномагнийлік өндірістік қалдықтарды қайта өңдеу үшін әртүрлі институттар мен кәсіпорындармен көптеген технологиялық сұлбалар әзірленуде. Бұл схемалардың анықтаушы кемшіліктерінің бірі – олар пульпа фильтрациясының қажетті технологиялық жылдамдығын қамтамасыз етпейді. Сүзудің төмен жылдамдығы титан хлораторының пайдаланылған балқымасын шаймалау кезінде (ТХПБ) темір сияқты поливалентті металдардың ТХПБ құрамында 15-тен 25 %-ға дейінгі мөлшерде болатын гидроксидтері қалыптасуы мен құрамында магний бар қоспалардың еруіне кедергі келтіретін және пульпаның сүзілу ұзақтығын ұлғайтатын гидрогелдер пайда болуымен түсіндіріледі.

Әдеби мәліметтерден [21, 22] белгілі болғандай, хлорлы магний ерітінділерін темірден тазарту үрдісі екі кезеңде жүзеге асырылады. Бірінші кезеңде темірдің сутегінің асқын тотығымен тотығу үрдісі, ал екінші кезеңде – магний оксидін пайдалана отыра, үшвалентті темірдің гидролитті шөгілдірілуі жүргізіледі.

Ерітінді құрамындағы темірді сутегінің асқын тотығымен тотықтыру процесін жүргізу кезіндегі негізгі мақсат – эквивалентті темірді үшвалентті темірге дейін тотықтыру үрдістерінің оңтайлы технологиялық параметрлерін анықтау болды. Темірдің толықтай тотығуына үрдістің температурасы мен тотықтырғыш шығынының әсері зерделенді. Темірдің тотығуы бойынша зерттеулерде құрамында 40,0 г/л Fe^{2+} және 7,5 г/л Fe^{3+} бар ерітінділер қолданылды.

2.2.1 Тотықтыру үрдісінің тиімді параметрлерін анықтау

Ерітінді құрамындағы ІІ валентті темірді ІІІ валентті формаға өткізу үшін сутегінің асқын тотығы қолданылды. Тотықтыру процесі бойынша жүргізілген зерттеу нәтижелері 1 және 2-кестелерде көрсетілген.

1 Кесте – Температураның Fe^{2+} -тің сутегінің асқын тотығымен тотығу үрдісіне әсері ($t = 5$ мин; H_2O_2 стех.шығыны = 100 %)

Т, К	Тотығудан кейінгі ерітінді құрамы	
	Fe^{2+} , г/л	Fe^{3+} , г/л
298	0,1	47,4
323	0,1	47,4
358	0,1	47,4

Зерттеу нәтижелері тотығу толықтығының температураға тәуелсіздігін нұсқайды, бұл өз кезегінде эквивалентті темірдің тотығуы бойынша зерттеулерді бұдан әрі 298 К бөлме температурасында жүргізуге мүмкіндік береді.

2 Кесте – Fe^{2+} тотығу толықтығына сутегінің асқын тотығы шығынының әсері ($t=5$ мин; $T=298$ К)

H_2O_2 , %стех.шығ.	Тотығудан кейінгі ерітінді құрамы	
	Fe^{2+} , г/л	Fe^{3+} , г/л
80	0,29	45,2
100	0,10	47,4
120	0,04	47,5

Осылайша, H_2O_2 шығыны эквивалентті темірдің тотығу дәрежесіне әсер ететіндігін көрсетті. H_2O_2 шығынын 80-нен 120 % - ға дейін ұлғайтқан кезде, эквивалентті темірдің қалдық құрамы 0,29-дан 0,04 г/л дейін төмендейді.

2.3 Гидролиттік тазарту үрдісінің әдістемесі

Темірден ерітінділерді гидролитті тазарту ерітіндіні рН 7,5 – 8,5-ке дейін бейтараптандырумен және әрі қарай металл-қоспа шөгінділерін сүзгілеп бөліп алумен жүзеге асырылады. Ерітіндіні бейтараптандыру 298-358 К температурада және 30 мин ұзақтықта магний оксидімен жүзеге асырылды.

Гидролитті тазалау процесінен кейін алынған пульпаны вакуум-сүзгіде (Бунзен колбасы, Бюхнер түтікшесі) ақ жолақты сүзгілерде сүзгіледі.

2.3.1 Гидролиттік тазарту үрдісінің тиімді параметрлерін анықтау

Жүргізілген зерттеулер нәтижелері 298 К-нен 358 К-ге дейін температураны жоғарылатқан жағдайда эквивалентті темірдің қалдық концентрациясы 0,1-ден 0,03 г/л-ге төмендейтінін көрсетеді (3-кесте).

3 Кесте – Темірден гидролиттік тазарту дәрежесіне температураның әсері ($t = 0,5\text{сағ}$; $\text{MgO} = 100\%$ стехиометриялық шығын, ерітіндіде 0,1 г/л Fe^{2+} және 47,4 г/л Fe^{3+} , $\text{pH} 1,2$)

Т, К	Тазартылған ерітінді құрамы			
	Fe^{2+} , г/л	Fe^{3+} , г/л	Mg^{2+} , г/л	pH
298	0,1	13,6	16,0	3,9
323	0,06	0,2	18,0	5,3
358	0,03	0,0	20,0	8,0

4 Кесте – Темірдің гидролиттік шөгу дәрежесіне магний оксиді шығынының әсері ($t = 0,5\text{сағ}$; $T = 358\text{К}$, $\text{pH} 1,2$, ерітінді құрамында 14 г/л магний, 0,1 г/л Fe^{2+} және 47,4 г/л Fe^{3+} болды)

MgO, % стех.шығ.	Тазартылған ерітінді құрамы			
	Fe^{2+} , г/л	Fe^{3+} , г/л	Mg^{2+} , г/л	pH
80	0,05	2,2	18,0	5,0
100	0,03	0,0	20,0	8,0
120	0,02	0,0	22,0	9,3

MgO шығынын ұлғайтқан кезде, эквивалентті темірдің қалдық құрамы 0,1-ден 0,02 г/л-ге кемиді, ал ерітінді pH-ы 1,2-ден 9,3-ге дейін артады (4 -кесте). MgO пайдаланумен ерітінділерді гидролиттік тазарту үрдісінде ерітіндідегі магний құрамы 14,0 г/л-ден 22,0 г/л-ге дейін артады. Температураны 298-ден 358 К-ге дейін ұлғайтқан кезде бір мезгілде ерітінді pH-ы 3,9-дан 8,0-ге дейін және сүзгілеу жылдамдығы 0,3-тен 2,5 м³/м²·сағ дейін артады.

Осылайша, жүргізілген зерттеулер нәтижесінде темірден ерітінділерді гидролиттік тазартудың оңтайлы жағдайлары бекітілді:

- үрдіс температурасы 358 К;
- стехиометриялық мөлшерден магний оксидінің шығыны 100 %;
- үрдіс ұзақтығы 30 мин;
- тұрақты араластыру.

2.4 Ерітіндіні экстракция арқылы тазарту үрдісінің әдістемесі

Ерітіндіні темірден тазарту үшін органикалық экстрагенттер ретінде трибутилфосфат пен МИБК пайдаланылды. Сұйылтқыш ретінде тазартылған керосин қолданылды.

Ерітінді құрамынан темірді экстракция әдісімен тазарту лабораториялық экстракторларда бөлме температурасында жүргізілді. Алдын-ала өткізілген тәжірибелер – экстракция тепе-теңдігіне 5 минут уақыт аралығында қол жеткізуге болатынын көрсетті. Процесс кезінде бөлінетін рафинат құрамынан темір – титриметриялық әдіспен анықталып отырды. Органикалық фазадағы метал иондарының мөлшері материалдық балансты есептеу арқылы анықталды. Таралу коэффициенті (Т) ретінде – органикалық және сулы фазалардағы метал иондары концентрациясының қатынасы алынды.

Пайдаланылған хлоридті балқымалардан темір (III) хлоридін бөліп алу үшін жүргізілетін экстракция үрдісі келесі сатылардан тұрады:

- 1) титан өндірісінің қалдықтарын шаймалау арқылы ерітінді дайындау;
- 2) ерітінді құрамынан темірді экстракциялау арқылы ($су / орг = 1 : 2$) селективті бөліп алу.

Алынған ерітіндінің рН мөлшері 1,0 болды. Ерітіндінің рН мөлшерін реттеу натрий гидроксиді ерітіндісі арқылы жүргізілді. Натрий гидроксидінің шығыны – 100 мл ерітіндіге 0,6-0,8 мл қосқанда 0,1- ге өсетіні анықталды.

2.4.1 Экстракциялық тазарту үрдісінің тиімді параметрлерін анықтау

Қышқыл концентрациясының көрсеткіші қандай болса да, МИБК-мен темір (III)-ті экстракциялау дәрежесі ТБФ-қа қарағанда төменірек болатыны мәлім [23]. МИБК көмегімен темірдің (III) толықтай экстракциялануына қол жеткізу үшін HCl-дың өте үлкен концентрациясы қажет. Алайда, ТБФ қолданылуы – үшінші фазаның түзілуіне әкеліп соғады. Демек, модификатор органикалық фазаға сұйылтқышпен бірге енгізілуі қажет. Сондай-ақ, экстракциядан кейінгі фазалардың нақты бөлінуі елеулі уақытты қажет етеді. ТБФ пен МИБК-ға қатысты жоғарыда аталған мәселелерді шешу үшін Редди және Бхаскара Шарма темірді (III) бөліп алу үшін ТБФ және МИБК-дан тұратын еріткіштердің араласқан жүйесін қолдануды ұсынды.

Әзірленген 70 көл.% ТБФ және 30 көл.% МИБК-дан тұратын араласқан қоспалар жүйесін қолдана отыра еріткішпен экстракциялау әдісі титан минералдары өнеркәсібінің пайдаланылған хлоридті балқымаларынан жоғары тазалықтағы темір(III) хлоридін бөліп алу үшін қолданылды. Көпвалентті металдардың хлоридтері бар пайдаланылған хлоридті балқымаларды экстрагенттермен экстракциялау барысында эквивалентті темір үшвалентті темірге қарағанда азырақ экстрагирленеті жақсы белгілі болғандықтан [24], бұл зерттеуде пайдаланылған хлоридті балқыманы эквивалентті темірді үшвалентті темірге айналдыру мақсатында сутегінің асқын тотығын қолдандық.

Периодты типтегі қарсы ағынды экстракцияға бағытталған зерттеу жұмыстары зертханалық ауқымда 303+1К кезінде бөлгіш құрылғысы бар экстрактор қолданысымен жүргізілді.

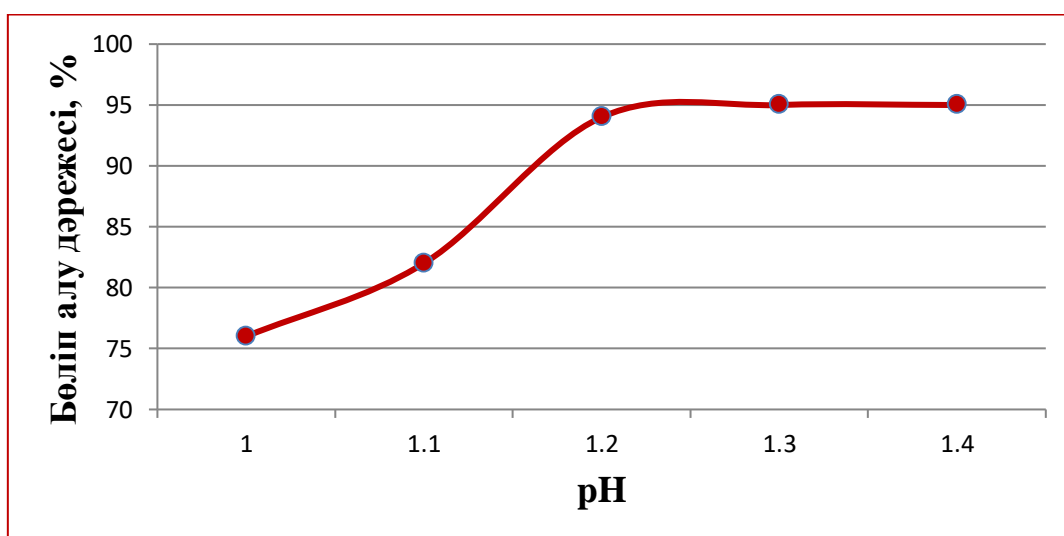
Үрдістің нәтижелері 2-кестеде келтірілген. Бұл зерттеулер титан минералдары өнеркәсібінің пайдаланылған хлоридті балқымаларында болатын

шикізаттан көпвалентті метал хлоридінің шығымы > 99,9 % көрсеткішпен жоғары тазалықтағы (99,9 %) темір(III) хлоридін бөліп алу үшін селективті еріткіш ретінде араласқан қоспалар жүйесін қолдануға болатынын көрсетті.

5 Кесте – Ерітінді құрамынан темірді экстракциялау үрдісіне рН әсерін зерттеу

рН	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4
Бөліп алу дәрежесі, %	76	82	94	95	95

Тәжірибе нәтижелері көрсеткендей, ерітінді құрамынан темірді бөліп алу дәрежесіне рН мөлшері айтарлықтай әсер ететіні анықталды.



1 Сурет – Ерітінді рН-ның темірді экстракциялау үрдісіне әсері

Шаймалау процесінен кейін алынған ерітіндіні бастапқы рН мөлшері 1,0 кезінде 10 мин экстракциялау кезінде темірді бөліп алу дәрежесі 76 %-ды құраса рН 1,3 кезінде бұл көрсеткіш 95 %-ға жететіні анықталды. Ерітіндінің рН мөлшерін одан әрі көтеру ешқандай нәтиже бермейді.

3 Экономикалық бөлім

Дипломдық жұмыстың осы бөлімінде жүргізілген зерттеулердің экономикалық шығындары есептелген, оның ішінде:

- электр энергиясының шығыны;
- реактивтерге кеткен шығындар;
- жалпы шығындар көлемі.

6 Кесте – Электр энергиясының шығыны

Қондырғы аты	Қуаты, кВт·сағ	Жұмыс сағат саны	Вт/сағаттағы мөлшері	Шығыны, тг 1кВт = 19,44
Аналитикалық таразы	0,05	5	0,25	4,9
Лабораториялық экстрактор	1,2	0,25	0,3	5,8
Бөлгіш құрылғысы бар экстрактор	1,5	0,17	0,26	5
pH-метр	0,3	2	0,6	11,7
Барлығы	3,05	7,42	1,41	27,4

7 Кесте – Реактивтер шығыны

Аты	Мөлшері, м ³ / кг, мл	Шартты баға, тг/м ³ , тг/кг, тг/л	Шығындары, тг
H ₂ O ₂	120	160	19,2
MgO	100	940	94
ТБФ	140	2350	329
МИБК	60	1500	90
Тазартылған керосин	150	2100	315
NaOH	10	530	5,3
Барлығы	580	7580	852,5

8 Кесте – Жалпы шығындар саны

Шығындар аты	Шығын саны, тг	Салмақтық үлесі, %
Электр энергия шығыны	27,4	3,11
Реактивтер шығыны	852,5	96,89
Барлығы:	879,9	100

4 Өмір тіршілік қауіпсіздігі және еңбек бөлімі

Бекітілген нормативтер [24-27] бойынша, қауіпті өндірістік объектілерге: тұтанғыш – қалыпты қысым және ауамен қосылу жағдайында тұтанғыш болатын және қайнау температурасы қалыпты қысым жағдайында 20 немесе одан төмен Цельсий градусын құрайтын зат;

жарылғыш - сыртқы әсердің белгілі бір түрлері кезінде жылу бөліп, газ құрап, өздігінен жылдам тарайтын химиялық өзгерістерге ұшырай алатын зат;

жанғыш – өздігінен тұтанып, сондай-ақ от алдыру көзінен от алып, оны алып тастағаннан кейін өздігінен жанатын зат;

тотықтандырғыш – жануға көмектесетін, тұтануды тудыратын және (немесе) тотықтандыру-қалпына келтірудің экзотермиялық реакциясы нәтижесінде басқа заттардың тұтануына себеп болатын зат;

уытты – тірі организмдерге әсер ету кезінде олардың өліміне әкеп соқтыруға бейім заттар жатады.

Зерттеулер барысында бірқатар реагенттер қолданылды (MgO , H_2O_2 , $NaOH$, тазартылған керосин, ТБФ және МИБК аниониттері және т.б.), оның ішінде каустикалық сода – ГОСТ 12.1.007-76 бойынша екінші қауіптілік класына жататын қауіптілігі жоғары зат болып табылады [28]. Ол адам ағзасына келесідей жағдайларда үлкен зиян келтіруі мүмкін, сол себепті онымен жұмыс жасау барысында келесідей қорғаныс құралдарымен қамтамасыз етілу қажет:

- химиялық шашырандылардан қорғайтын көзәйнек;
- резинадан жасалған қолғаптар;
- құрамында резина немесе винил болатын фартук немесе костюм;
- резинадан жасалған етіктер;
- буларын сүзгілейтін респиратор немесе противогаз

Натрий гидроксидінің қыздырылуы жарылысқа әкеліп соғуы мүмкін. Егер каустикалық содаға су немесе қышқыл қосса, реакция барысында жылудың көп мөлшері бөлінуі мүмкін. Аммиакпен әрекеттескенде өрт туындауы мүмкін, осыған байланысты қауіпсіздік шараларына аса қатты мән беру қажет [29-30].

9 Кесте – $NaOH$ -тың зияны

Қауіптілігі	Салдары
Улылық	Шырышты қабаттың күйдірілуі
Көзге түсу кезінде	Қайтарымсыз көру қабілетінен айырылу
Теріге түсу кезінде	Химиялық күйік шалу
Қоршаған ортаға әсері	– сұйық күйінде – ұшпа (буланады); – қатты күйінде – гигроскопиялы (атмосферадан ылғалды қарқынды түрде сіңіріп алады).

ҚОРЫТЫНДЫ

Дипломдық жұмыстың мақсаты ретінде бекітілген – ерітіндіні құрамындағы темірден тазарту мақсатында гидролиз және экстракция процестері қарастырылды. Жүргізілген эксперименттік жұмыстар нәтижесінде титан өндірісінің қалдықтарын шаймалау процесінде алынған ерітінді құрамындағы темір иондарының мөлшерін азайту мүмкіндігі анықталды. Атап айтқанда:

1) Отандық және шетелдік әдеби көздерді талдаудан ерітінділерді тазартудың технологиялық тиімді бағыты гидролиттік әдіс арқылы тазарту екені анықталды.

2) Магний мен калий хлориді ерітінділерін гидролиттік және экстракциялық тазарту процестерінің тиімді параметрлері ұсынылды.

3) Ұсынылған тазалау әдісінің жоғары тиімділігі тәжірибелік түрде дәлелденді.

4) Хлоридті ерітінділерді азеритін гидроксидті қосылыстар түріндегі қоспалардан тазарту ерітіндіге магний оксидін қосу арқылы жүзеге асырылады.

Гидролиттік тәсілмен темірдің шөгілуінің толықтығы Fe^{2+} ның Fe^{3+} дейін тотығу дәрежесімен анықталады, сондықтан тазарту нәтижесі тотықтырғыш (асқын су) тиімділігіне байланысты.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Войтович Б.А., Барабанова А.С. Физико-химические основы разделения продуктов хлорирования титансодержащих материалов. - Киев: Наукова думка, 1969. - С. 152-163.
- 2 Эйдензон М.А., Федорова М.В., Холмогоров С.Н. Усовершенствование схемы обезвреживания и комплексной переработки отходов титаномагниевого производства // Цветная металлургия. – 1965. - №15 (284). - С. 33–36.
- 3 Лебедев О.А. Производство магния электролизом. М.: Металлургия, 1988.-288 с.
- 4 Стрелец Х.Л. Электролитическое получение магния. М.: Металлургия, 1972.-336 с.
- 5 Эйдензон М.А. Металлургия магния и других легких металлов. М.: Металлургия, 1974.-С. 110-111.
- 6 Щеглов В.И., Лебедев О.А. Электролитическое получение магния. -М.: Изд. Дом "Руда и металлы", 2002. 368 с.
- 7 Иванов А.И., Ляндрес М.Б., Прокофьев О.В. Производство магния. - М.: Металлургия, 1979. - 22 с.
- 8 Печковский В.В., Александровский Х.М., Пинаев Г.Ф. Технология калийных удобрений. - Минск: изд. Высшая школа, 1968. – С. 154-168.
- 9 Степаненко А.С., Алжанбаева Н.Ш., Уласюк С.М.. Технология получения синтетического карналлита из хлоридных отходов титаномагниевого производства // Промышленность Казахстана. – 2007. – № 6 (12). – С. 23-25.
- 10 Нисельсон Л.А., Голубков Ю.В., Худайбергенов Т.Е. Сравнительная оценка различных способов очистки четыреххлористого титана // Цветные металлы. - 1971.- № 11. - С. 41-46.
- 11 Байбеков М.К., Попов В.Д., Чепрасов И.М. Производство четыреххлористого титана. - М.: Металлургия, 1980. – С. 28-36.
- 12 Кудрявский Ю.П. Комплексная переработка возгонов титановых хлораторов // Цветные металлы. 1998. № 7. С. 54-58.
- 13 Пат. 2058404 РФ С22В7/00. Способ переработки отработанного расплава титановых хлораторов / Кудрявский Ю.П., Фрейдлина Р.Г., Фирстов Г.А., и др.; опубл. 20.04.96.
14. Кудрявский Ю.П., Белкин А.В., Василенко Л.В. и др. Концентрирование хлоридных отходов переработки лопаритовых концентратов // Цветные металлы. 1985. № 12. С. 53-56
- 15 Зеликман А.Н., Крейн О.Е., Самсонов Г.В. Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1978. - 560 с.
- 16 Кудрявский Ю.П. Переработка и обезвреживание отходов титанового производства // Сб. докладов международного экологического конгресса
- 17 Сергеев В.В., Безукладников А.Б., Мальшин В.М. Металлургия титана. -М.: Металлургия, 1979. 264 с.
- 18 Xiaopeng Gao, Ramona M. Mohr, Debra L. McLaren, Cynthia A. Grant Grain cadmium and zinc concentrations in wheat as affected by genotypic variation

and potassium chloride fertilization // Field Crops Research. – 2011, may -18. – Vol. 122, issue 2. – P. 95-103.

19 Шур О.А. Разработка мероприятий по утилизации твердых хлоридных отходов производства магнезия: Автореф. канд. диссертации. М., 1992. -16 с.

20 Кудрявский Ю.П. Утилизация железа, хрома и марганца при комплексной переработке отходов титанового производства // Цветные металлы. - 1998. - № 4 - С. 58-92.

21 Сергеев В.В., Галицкий Н.В и др. Metallurgy of titanium – М.: Metallurgy, 1971.- 115-121 с.

22 Худайбергенов Т.Е. Титаномагнелиевое производство. - Алматы: ИПФ S&K, 1996. – С. 49-64.

23 Titkov S. Flotation of water-soluble mineral resources // International Journal of Mineral Processing. – 2004, november 19. – Vol. 74, issues 1–4. – P. 107-113.

24 Лебедева К.В. Охрана труда и техника безопасности на производстве. – М.: Наука, 1968. – 307 с.

25. Макаров Г.В. Охрана труда в химической промышленности. – М.: Химия, 1977. –56 с.

26 Новые технологии в экологии и безопасности жизнедеятельности". - СПб., 2000. Т. 1. С. 531-546.

27 “Қауіпті өндірістік объектілердегі өндірістік қауіпсіздік туралы заңы” 11.04.2014 № 188-VҚРЗ .

28 Меркулова В.П., Нуркеев С.С. Охрана труда и окружающей среды в дипломном проекте. /Методические указания. – Алматы: КазНТУ, 1997.

29 Шокобаев Т.Д. Организация и планирование промышленных предприятий: Учебное пособие, - Алматы: КазНТУ, 2001

30 Маршанова Г.Л. Техника безопасности в школьной химической лаборатории. /Сборник инструкции и рекомендаций// -М.: АРКТИ, 2002.