

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

Файзулла Оразғали Қадырханұлы

Сәду Жанар Алмасбекқызы

Титан өндірісінің гидрометаллургиялық технологиясын 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 гидрометаллургиялық технологиясын зерттеу»

5B070900 – Metallургия мамандығы

Орындаған: Файзулла О.
Сәду Ж.
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: Файзулла О., Саду Ж.

Тақырып: Титан өндірісінің гидрометаллургиялық технологиясын зерттеу.

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

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі: 2020 жылғы "30" мамыр

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері: құрамында титанның аз мөлшері бар қосылыстар

Дипломдық жұмыста қарастырылатын мәселелер тізімі:

- а) титан диоксиді өндірісінің дүниежүзілік технологиялары зерттеу; титан қожын өңдеу тәсілдерін қарастыру;
- б) титан концентраттарын түрлі тәсілдермен өңдеу процестерін зерттеу; ильменит концентратын қайта өңдеудің технологиялық тәсілін зерделеу;
- в) өмір тіршілік қауіпсіздігі және еңбек қорғау сұрақтары;
- г) жұмыстың экономикалық тиімділігін есептеу.

Сызба материалдар тізімі (міндетті сызбалар дәл көрсетілуі тиіс)

Жұмыстың тақырыбы бойынша қорытындыны қоса 16 слайд.

Ұсынылатын негізгі әдебиет 27 атаудан тұрады

Дипломдық жұмысты даярлау
КЕСТЕСІ

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекшіге, кеңесшілерге өткізу мерзімі	Ескерту
Кіріспе	8.02.2020 ж.	
Аналитикалық бөлім (тақырып бойынша отандық және шет елдік әдебиеттерге шолу жасау)	22.02.2020 ж.	
Тәжірибелік бөлім (зертханалық зерттеу жұмыстарын жүргізу)	16.03.2020 ж.	
Экономикалық бөлім (қолданылатын металлургиялық процестер бойынша экономикалық есептеулер жүргізу)	5.04.2020 ж.	
Еңбекті қорғау (қолданылатын металлургиялық процестер қауіпсіздік шараларын қарастыру)	12.04.2020 ж.	
Қорытынды	19.04.2020 ж.	
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.

Студент тапсырманы орындауға алды _____ Файзулла О.Қ.

_____ Сәду Ж.А

Күні "3" мамыр 2020 ж

АҢДАТПА

Дипломдық жұмыс тапсырмадан, кіріспеден, негізгі бөлімнен, қорытындыдан және пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыстың жалпы көлемі компьютермен терілген 47 бет, оның ішінде 11 сурет және 8 кесте бар. Пайдаланылған әдебиеттер тізімі 46 аталымнан тұрады.

Дипломдық жұмыстың мақсаты – құрамында титан мөлшері төмен және пирометаллургиялық жолмен өңдеуге жарамсыз титан кендерін өңдеудің жаңа гидрометаллургиялық жолын зерттеу.

Зерттеулер нәтижесінде құрамы титан бойынша кедей кендерді шаймалау процесінің тиімді параметрлері анықталды. Аталған процесті барынша тиімді жүргізуге әсер ететін әртүрлі факторлар (процесс ұзақтығы, температура, реагенттер концентрациясы мен шығыны) зерттелді.

Нәтижелер кен құрамындағы титанды ерітіндіге өткізу процестерінің көрсеткіштері реагенттер шығынының, температураның және процесс ұзақтығының артуымен жақсы нәтиже көрсетті.

Алынған нәтижелер бойынша экономикалық есептеулер жасалып, қауіпсіздік және еңбек қорғау жөніндегі іс-шаралары қарастырылған.

АННОТАЦИЯ

Диссертация состоит из задания, введения, основной части, заключения, списка использованных источников. Общий объем работы составляет 47 компьютерных лист, в том числе 11 рисунков и 8 таблиц. Список использованной литературы состоит из 46 наименования.

Целью дипломной работы является исследование нового гидрометаллургического способа переработки титановых руд с низким содержанием титана и непригодных для пирометаллургической переработки.

В результате исследования были выявлены эффективные параметры процесса выщелачивания бедных руд с содержанием титана. Были изучены различные факторы (продолжительность процесса, температура, концентрация реагента и расход), которые влияют на наиболее эффективное проведение этого процесса.

Рабочие характеристики раствора титана в руде показали хорошие результаты при увеличении расхода реагента, температуры и времени процесса.

По результатам проведен экономический расчет и рассмотрены меры безопасности и охраны труда.

ANNOTATION

The dissertation consists of a task, introduction, main body, conclusion and list of sources used. The total amount of work is 47 computer sheets, including 11 figures and 8 tables. The list of used literature consists of 46 titles.

The aim of the thesis is to study a new hydrometallurgical method for processing titanium ores with a low titanium content and unsuitable for pyrometallurgical processing.

As a result of the study, the effective parameters of the leaching of poor ores with titanium content were identified. Various factors (process duration, temperature, reagent concentration and flow rate) were studied that affect the most efficient process.

The performance of a solution of titanium in ore has shown good results with increasing reagent consumption, temperature and process time.

Based on the results, an economic calculation was carried out and safety and labor protection measures were considered.

МАЗМҰНЫ

Кіріспе	9
1 Әдебиеттің аналитикалық шолуы	11
1.1 Титан диоксиді өндірісінің әлемдік нарығы	11
1.1.1 Титан диоксидін өндіруге арналған шикізат	11
1.1.2 Титан диоксидінің дүниежүзілік өндірісі	13
1.2 Титан диоксиді өндірісінің аралас технологиялары	14
1.2.1 Титан қожын сульфатты өңдеу	14
1.2.2 Титан қожын хлор әдісімен өңдеу	16
1.2.3 Лидс процесі	19
1.2.4 Титан қожын тұз қышқылы технологиясымен өңдеу	20
1.2.5 Карботермиялық өңдеу схемасы	21
1.2.6 Титан қожын аз от қышқылымен қорыту	23
1.2.7 Титан шлактарын автоклавпен өңдеу	23
1.2.8 Каустикалық сілтілендіру процесі	23
1.2.9 Титан қожын алдын – ала жағу арқылы өңдеу және оны әр түрлі реактивтермен әрі қарай шаймалау әдістері	25
1.3 Титан концентраттарын күкіртқышқылды өңдеу әдісі	28
1.3.1 Титан концентраттарын хлормен өңдеу	31
2 Тәжірибелік бөлім	35
2.1 Ильменит концентратын қайта өңдеудің технологиялық тәсілі	35
2.2 Лимон қышқылының әсері	38
2.2.1 Күкірт қышқылы концентрациясының әсері	38
2.2.3 Сұйықтық пен қатты дене арақатынасының әсері	39
2.2.4 Сілтілеу температурасының әсері	40
3 Экономикалық бөлім	41
4 Өмір тіршілік қауіпсіздігі және еңбек бөлімі	44
Қорытынды	45
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	46

КІРІСПЕ

Ғылыми техникалық проблемалардың заманауи күйі. Титан диоксиді – бұл ең көп қолданылатын титан қосылысы. Ол 20 – ғасырдың басында коммерциялық түрде өндіріле бастады және бояуларда, қағаз бен пластикке арналған толтырғыш ретінде, күн панельдерінде [2], косметикада және тағамдық қоспалар ретінде [3], улы емес тотығу материалдарын өндіруде [4], жабын, желім және герметик формулаларындағы ингредиент ретінде кеңінен қолданылады [5].

Титан өндірудің дәстүрлі схемалары ильменит концентраттарын пайдалануға бағытталған. Ильменит шөгінділерінің таусылуына байланысты, жақын болашақта күрделі құрамы бар күрделі кен – титаномагнетиттерді пайдалануға көшу қажет.

Жақын арадағы жылдары титан диоксидінің шығыны ламинатталған қағаз өндірісінде ең жылдам қарқынмен жылына 4 – 6 %-ға, сондай-ақ пластмассалар өндірісінде жылына 4 %-ға артады. Кез келген бояу өнеркәсібінде титан диоксидін тұтынудың өсуі аз болады жылына 1,8 – 2 %-дан аспайды.

Титан диоксидінің шамамен 12 – 13 %, рутиль (жұқа қағаз) немесе анатаза (төмен сапалы қағаз, картон) түріндегі қағаз өнімдерін өндіруде, пигмент ретінде қолданылады. Орташа алғанда, 1 кг қағаз дайындауға шамамен 1,4 кг TiO_2 кетеді.

Титан шлактарын өндірудің ең кең таралған әдісі - электр пештеріндегі редуциялық балқу, оның барысында темір оксидтері металға дейін тотығады. Титан қожын балқытудың негізгі өнімі 75 – 85 % TiO_2 құрайды. Екінші өнім болып – болат өндірісінде шикізат ретінде қолданылатын шойын табылады.

Титан шлактарын 92 – 96 % титан диоксиді бар рутилді алу үшін пайдалануға болады. Синтетикалық рутилдің өнеркәсіптік өндірісі екі кезеңнен тұрады: балқыту және шаймалау, сонымен бірге сұйық қалдықтардың көп мөлшері пайда болады – 2 т/т TiO_2 .

Титан диоксиді пигментін өндірудің екі негізгі технологиясы бар – күкірт қышқылы және перхлор. Күкірт қышқылы процесінде титан бар өнім сульфат ерітіндісін алу үшін концентрацияланған күкірт қышқылымен өңделеді, ол гидролизденіп, титан диоксиді тұнбаға ұшырайды, ал сульфаттар түріндегі темір ерітіндіге өтеді. Хлор технологиясына сәйкес рутил алдымен хлор газына ұшырайды, титан хлорид түрінде өтеді, содан кейін ол ауа мен оттегінің қоспасында жоғары температурада хлор шығарумен пигментке айналады. Екі технология да қалдықтардың немесе улы заттардың жоғары шығымдылығына ие және қоршаған ортаны қорғаудың маңызды шараларын талап етеді.

Қазіргі уақытта хлор әдісі бойынша титан диоксидінің дүниежүзілік өндірістік қуаты сульфат әдісімен салыстырғанда асып түсуде.

Хлорлы пигментті өндірудің сульфат әдісімен салыстырғанда артықшылығы – залалсыздандырылатын қалдықтардың едәуір аз мөлшері, өнімнің сапасы анағұрлым жоғары, сонымен қатар 60 – 75 %-дай күкірт қышқылы әдісіне салынған инвестициялардың аз үлес салмағы.

Жұмыстың өзектілігі. Жұмыста титан кендерін өңдеудің гидро-металлургиялық технологиясын негіздеу және дамыту нәтижелері келтірілген.

Қазақстан Республикасында титан және оның пигмент диоксиді өндірісі үшін шикізат бола алатын титаномагнетиттердің айтарлықтай қоры бар. Осыған байланысты олардың басты міндеті – оларды химиялық байыту.

Дипломдық жұмыстың мақсаты – құрамында титан мөлшері төмен және пирометаллургиялық жолмен өңдеуге жарамсыз титан кендерін өңдеудің жаңа гидрометаллургиялық технологиясын зерттеу.

Зерттеу объектісі: құрамында титан мөлшері аз кендер.

Жұмыстың жалпы міндеттері – зерттеу бағытын негіздеу, кен құрамындағы титанды шаймалау процестерінің тиімді параметрлерін анықтау, орындалған зерттеулерді экономикалық бағалау, еңбек қорғау және техника қауіпсіздігі бойынша шараларды дайындау.

1 Әдебиеттің аналитикалық шолуы

1.1 Титан диоксиді өндірісінің әлемдік нарығы

Таза титан диоксиді – түссіз кристал, ол қызған кезде сарыға айналады және салқындағаннан кейін түссізденеді. Анатазаның сыну индексі 2,55, ал рутилде 2,7 сыну индексі бар, ол жарықтың жоғары тығыздығын және ақтығын білдіреді.

Рутил анатазадан гөрі шашыраған кезде (қуатын жасыратын) шамамен келе 30 % жақсы, сондықтан пигмент ретінде сирек қолданылады. Сонымен қатар, анатаза рутильге қарағанда ауа-райына төзімді емес, полимерді (акрилаттар, пластмассалар) ультракүлгін сәулелерден қорғауда нашар жұмыс істейді, бұл фотокатализге және полимер қасиеттерін жоғалтуға әкеледі. Оларға бұзылу, түсіп кету және т.б жатады [8].

Жыл сайын өндірілетін титан минералдарының үлкен бөлігі – 90 % титан диоксиді пигментін өндіру үшін қолданылады.

Еуропалық сарапшылардың пікірінше, титан диоксидін пайдалану құрылымы әлемде өндірілетін титан диоксидінің 58 – 62 % бояу өндірісінде пайдаланылады, мұнда мырыш, барий және қорғасын негізіндегі бояулар өндірістен біртіндеп ауыстырылады. Бояулардағы TiO_2 орташа мөлшері нақты 25 % құрайды.

Таяудағы жылдары титан диоксидінің шығыны ламинатталған қағаз өндірісінде ең жылдам қарқынмен – жылына 4 – 6 %-ға, сондай-ақ пластмассалар өндірісінде – жылына 4 %-ға артады. Бояу өнеркәсібінде титан диоксидін тұтынудың өсуі аз болады – жылына 1,8 – 2 % аспайды.

Титан диоксидінің шамамен 12–13 % рутиль (жұқа қағаз) немесе анатаза (төмен сапалы қағаз, картон) түріндегі қағаз өнімдерін өндіруде пигмент ретінде қолданылады. Орташа алғанда, 1 кг қағаз 1,4 кг TiO_2 пайдаланады.

Химиялық заттың аз мөлшері резеңке, косметика және техногендік талшықтар өндірісінде жұмсалады.

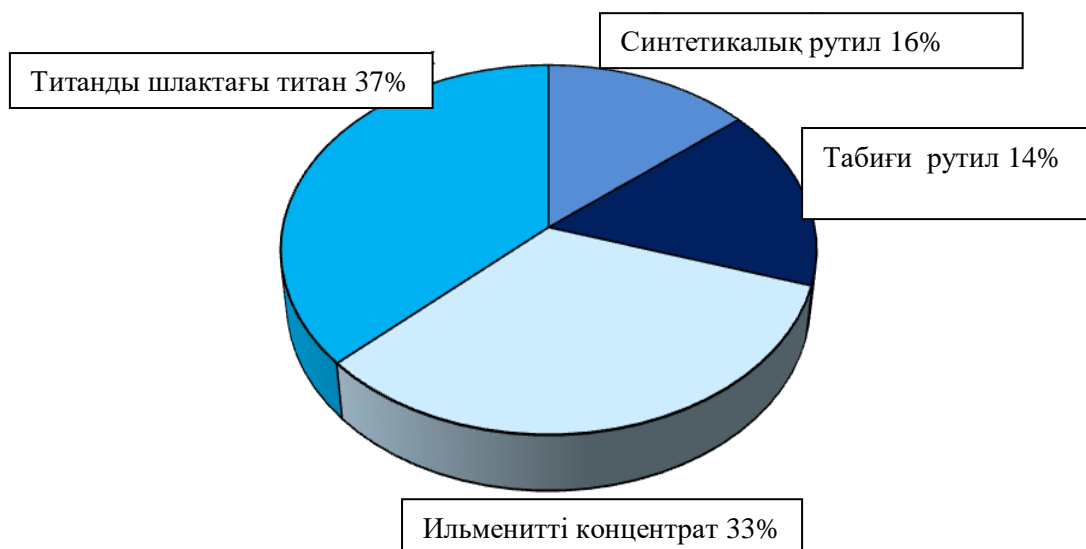
Титан диоксидін ғаламдық тұтынудағы АҚШ пен Батыс Еуропа елдерінің үлесі әрқайсысы 33 %, Азия - шамамен 25 % болады.

1.1.1 Титан диоксидін өндіруге арналған шикізат

Титан диоксидін өндірудің минералды көздері, әдетте, құрамында титан бар кендер бар: рутилдер, ильмениттер және лукоксендер. Рутилдердің ең байлары: олардың құрамында 93 %-тен 96 %-ға дейін титан диоксиді және ильмениттер – 44 %-тен 70 %-ға дейін, лукоксен концентраттарында дәл осындай TiO_2 -ден шамамен 90 %-ке дейін болуы мүмкін. Барлық өндірілген титан кендерінің тек 5 %-ы тікелей титан өндірісіне кетеді.

Қазіргі уақытта әлемде титан минералдарының 300 – ден астам кен орны ашылды, оның ішінде беймәлім 70, литиритті 10, аллювиалды 230 дан астам. Олардың ішінде 90 кен орны өнеркәсіптік санаттарға, негізінен аллювиалды

жерлерге барланған. Бастапқы (магмалық) кен орындарында шамамен 69 %, карбонатиттердің ауа райы қыртысында 11,5 %, аллювиалды кен орындарында титан қорының дүниежүзілік қорының 19,5 % бар. Олардың ішінде ильмениттің қоры 82-ден асады, анатазада – 12-ден аз, рутилде – 6 %. Титан диоксиді пигментін өндірудің екі негізгі технологиясы бар – сульфат және перхлор. Осы технологиялар үшін шикізат 1 суретте көрсетілген [9].



1 Сурет – Пигментті титан диоксидін өндіруге арналған шикізат

Бұл технологиялар үшін негізгі шикізат – бұл ильменит концентратынан алынған жоғары титанды қож немесе рутил.

Титан шлактарын өндірудің кең таралған әдісі – электр пештеріндегі темір тотықтары металға дейін азаяды. Титан қожын балқытудың негізгі өнімі 75 – 85 % TiO_2 құрайды. Екінші өнім – болат өндірісінде шикізат ретінде қолданылатын шойын.

Титан шлактарын 92 – 96 % титан диоксиді бар рутилді алу үшін пайдалануға болады. Синтетикалық рутилдің өнеркәсіптік өндірісі екі кезеңнен тұрады: еріту және қышқыл шаймалау, сұйық қалдықтардың үлкен мөлшері – нақты 2 т/т TiO_2 .

Бастапқы кен орындарындағы илменит-магнетит және илменит-гематит кендері Канада, Қытай және Норвегияның титан өнеркәсібінің минералды-шикізат базасының негізін құрайды. Карбонатиттердің ауа райы қабаттарындағы шөгінділер тек Бразилияда белгілі және дамыған. Басқа елдерде титан минералдарының негізгі қорлары аллювиалды, негізінен күрделі кен орындарында. Қазіргі заманғы және ежелгі теңіз жағалауындағы және оған еріп жүретін шөгінділер өнеркәсіптік маңызы зор. Әр қоныстандырғыштың ұзындығы кішкентай жүздеген метрден бірнеше шақырымға дейін болады.

Титан диоксиді пигментін өндіруге арналған ең жоғары сапалы шикізат рутил және анатаза болып табылады, олардың құрамында сәйкесінше 92 – 98 % және 90 – 95 % титан диоксиді бар. Ильмениттен (43 – 53 % TiO_2) айырмашы-

лығы, олар аралық өнімдерге қайта бөлу арқылы алдын-ала байытуды қажет етпейді. Титан диоксидінің әлемде дәлелденген қоры шамамен 800 миллион тоннаны құрайды [10].

1.1.2 Титан диоксидінің дүниежүзілік өндірісі

Титан диоксидінің ең ірі өндірушісі E.I. du Pont de Nemours & Co. Inc. Соңғы 10 жылда оның үлесі осы өнімнің әлемдік өндірісінің пайызы 22 %-ден 24 %-на дейін өсті. Компанияның АҚШ елінде (3 зауыт), Мексикада және Тайваньда жылына жалпы қуаты 1000 мың тонна хлорид технологиясын қолдана отырып жұмыс істейтін зауыттары бар.

Millennium Organical Chemicals Inc. зауыттары. АҚШ елінде (2 өсімдік), Ұлыбританияда, Францияда (2 өсімдік) және Австралияда орналасқан. Өндірісте сульфат (жалпы өнімділігі жылына 182 мың тонна) және хлорид технологиясы (жылына 350 мың тонна) қолданылады. 1998 жылдың қаңтарында компания Францияда сульфатты қайта өңдейтін екі жаңа зауытты іске қосты, содан кейін Сталингбарафтағы (Ұлыбритания) хлоридті технологиялық қондырғыны модернизациялау аяқталды, оның қуаттылығы жылына 109-дан 150 мың тоннаға дейін ұлғайтылды. Қазіргі уақытта Millennium Chemicals компаниясы Тандағы (Франция) зауытында ультрафинді титан диоксиді өндірісінің қуаттылығын 10 – 20 % арттыруды қарастыруда.

Тиоксид (Хантсман Корп. Еншілес кәсіпорны) Ұлыбританияда, Испанияда, Италияда, Малайзияда және Оңтүстік Африкада орналасқан сульфат технологиясымен 6 зауытқа (жалпы қуаты – жылына 456 мың тонна) және хлорид технологиясымен бір зауытқа (100 мың тонна) ие.

MetallKronos Inc. (NL Industries Inc. компаниясының еншілес кәсіпорны) Германия, Канада және Норвегиядағы жылына 24 мың тонна сульфат технологиясымен 4 зауытқа және Германия, Канада және Бельгиядағы жылына 230 мың тонна өнімділігі бар 3 хлоридті технологияға ие.

Kemira Pigments OU титан диоксидін үш зауытта шығарады: АҚШ-та, Финляндияда және Нидерландыда. 1998 жылы компания Финляндияның Пори қаласындағы сульфат технологиясы бар зауыттың қуаттылығын жылына шамамен 120 мың тоннаға дейін ұлғайтуға 6 миллион доллар инвестициялады. Керр-Макги Гамильтонда (АҚШ) өзінің екі зауытында жұмыс істейді, олар хлориді технологиясы бойынша жұмыс істейді, сонымен қатар Германия мен Бельгиядағы Bayer өндіріс орындарын пайдаланады. 1999 жылы Гамильтон зауытын кеңейту бойынша жұмыстар аяқталды, нәтижесінде олар жылына 150-ден 178 мың тоннаға дейін өсті.

Metallgesellschaft AG компаниясының еншілес кәсіпорны Дуйсбургте (Германия) зауыт жұмыс істейді және негізінен синтетикалық шыны талшықтар үшін титан диоксидінің анатаза түрін, сонымен қатар тамақ және фармацевтика салаларына арналған титан диоксидін өндіреді.

Польшалық атақты Zakłady Chemiczne компаниясы жылына 36 мың тонна сыйымдылығы бар сульфат технологиясын қолдана отырып, норвегиялық

ильменит концентраты мен канадалық титан шлактарын қолданатын рутильді пигментті титан диоксидін өндіретін жалғыз кәсіпорынды басқарады.

Чехиялық Precheza AS компаниясы Prev (Чехия) қаласында жылына нақты 27 мың тонна өнімділігі бар, анатаза титан диоксидін шығаратын кәсіпорын болып табылады.

Словенияда жылына 34 мың тонна өнімділігі бар титан диоксиді өндіретін жалғыз кәсіпорын бар. 2005 жылы Қытайда титан диоксиді өндірісі 21,3 %-ға 730000 тоннаға дейін өсті. Қытайдың титан қоры 965 млн. Тоннаны құрайтындығына (бүкіл әлемдік қордың 38,85 %) қарамастан, титан кендерінің сапасы титан диоксиді нарығындағы тұтынушылық сұранысты қанағаттандырмайды. 2006 – 2010 жылдар аралығында Қытайға 4,4 миллион импорттау керек болды. тонна титан кені немесе 2,8 млн. тонна жоғары сапалы титан сынықтары. Қытайдағы титан диоксидінің өндірісі 2000 – 2005 жылдар аралығында екі есеге артып, жылына 800 000 тоннаға жетті. 2005 жылы ильменит өндірісі 58,2 %-ға 226,000 тоннаға дейін өсті, ал анатаза түрлендірілген титан диоксиді 13,89 % -ға 410 000 тоннаға дейін өсті [11].

1.2 Титан диоксиді өндірісінің аралас технологиялары

1.2.1 Титан қожын сульфатты өңдеу

Титан қожы немесе ильменит концентраты сульфат технологиясында шикізат ретінде қызмет етеді, ол 1931 жылы өнеркәсіпке анатазаны, ал кейін 1941 жылы рутилді шығарды.

Бұл әдіспен титан бар кен күкірт қышқылында ерітіліп, титан, темір және басқа металдардың сульфаттарының ерітінділерін құрайды. Содан кейін химиялық реакциялардың, соның ішінде химиялық төмендетудің, тазартудың, жауын-шашынның, жуудың және кальцинацияның нәтижесінде негізгі титан диоксиді бөлшектердің қажетті мөлшерімен түзіледі. Кристалл құрылымы (анатаза немесе рутильді форма) нуклеация және кальцинация кезінде бақыланады [12].

Осы әдіспен титан диоксидін өндіру технологиясы ильменитті (әр түрлі оксидтердің табиғи қоспасы, негізінен Ti және темір Fe) күкірт қышқылымен өңдеуге негізделген.

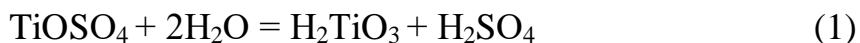
Сульфат технологиясы сәл модификацияланған ильмениттерді қажет етеді, мұндағы минералды оксидтің темір мөлшері темір темірінен аз немесе оған тең (әйтпесе концентраттар күкірт қышқылында ерімейді). Бұл талаптарды бастапқы кен орындарынан алынған ильменит концентраттары немесе бұзуға жақын орналасқан қопсытқыштардан алады. Сульфат технологиясы бойынша, ильменит концентраттарындағы темір металы пайдаланылмайды, ал темір сульфатының коқыстарының едәуір бөлігі жоюды немесе кәдеге жаратуды қажет етеді.

Процестің бірінші кезеңінде ильменит ұсақталады, кептіріледі, содан кейін концентрацияланған күкірт қышқылымен ыдырайды. Концентраттың ыдырау дәрежесі 96 – 97 % құрайды.

Нәтижесінде салқындатылған және белгілі бір концентрацияға дейін сумен сұйылтылған титан сульфаты мен темір сульфаттарының (II) және (III) қоспасы пайда болады. Содан кейін темір темірмен темір титанил сульфатының ерітіндісінде темірге дейін азаяды. Алынған ерітінді қорғалып, қара сүзгіден өткізіледі. Сүзілген ерітіндіде темір сульфаты салқындаған кезде кристалданады және аналық сұйықтықтан бөлінеді.

центрифугаларда. Өндірістің жанама өнімі (темір жеті су сульфаты) бір суды ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) және жерді алу үшін кальцийленеді және титанил сульфатының ерітіндісі стандартты концентрацияға буланып, процестің келесі сатысына гидролизге жіберіледі.

Титан сульфаты тұздарының ерітіндісінің гидролизі ядроларды енгізу әдісімен жүзеге асырылады (олар $\text{Ti}(\text{OH})_4$ натрий гидроксидімен титан сульфатының ерітінділерінен тұндыру арқылы дайындалады). Гидролиз процесінде жоғары адсорбциялық қабілеті бар титан диоксиді гидратының аморфты қабыршақтары шығарылады, әсіресе Fe^{3+} тұздарына қатысты, дәл осы себептен алдыңғы үшінші сатыда валентті темір бөлінеді. Процесс жалпы теңдеуге сәйкес жүреді:



Бұл жағдайда үлкен мөлшерде пайда болады (моногидрат бойынша шамамен ~ 2 т.). 1 тоннаға TiO_2 қара сульфатпен ластанған күкірт қышқылының белгілі 20 – 22 % гидролизімен, 1 – 2 % титанил сульфатымен және тағы да басқа сульфаттардың бірнеше процентімен сұйылтылған. Бұл қышқыл қалдықсыз өнім болып табылады. Гидролит қышқылын кәдеге жаратудың мүмкін бағыты – 55 % концентрациясына дейін булану, содан кейін оны суперфосфат өндіру үшін пайдалану.

Гидролиз жағдайларын (концентрациясы, кезең ұзақтығы, ядролардың саны, қышқылдылық және т.б.) өзгерте отырып, мақсатты қолданылуына байланысты қажетті қасиеттері бар гидролизат бөлшектерін алуға болады. Гидролиз кезінде 95 – 96 %-ға дейін титан тұнбаға түседі, нәтижесінде метатитан қышқылы көп мөлшерде SO_3 алады.

Процестің соңғы кезеңінде метатит қышқылы екі сатыда сүзілуге ұшырайды, ол кезде ол хромофор қоспаларынан тазартылып, ағартылады. Қажетті компоненттерді қосқаннан кейін титан диоксиді гидратының пастасы айналмалы калькуляциялық пештерде 40 – 60 м кальциленеді, нәтижесінде су алдымен одан шығарылады (200-300 °C), содан кейін SO_3 (500-800 °C) және 850-880 °C, 900 °C – бейтарап өнім (pH = 7) – титан диоксиді.

Бұл кезеңде кептіру температурасын өзгерту және қоспаларды (мысалы, мырыш оксиді, титан хлориді) және басқа әдістерді қолдану арқылы рутилизация (яғни, титан оксидінің рутильді модификацияға айналуы) арқылы жүргізуге болады. Кальцийленген өнім екі сатыдан тұрады және белгілі бір

тұтынушылық қасиеттерін титан диоксиді пигментіне беру үшін белгілі бір химикаттар жүргізетін беттік өңдеуге көшеді. Өңделген титан диоксиді пигменті кептіріліп, микрондандырылады, содан кейін оралып, қоймаға жіберіледі.

Ильменит концентраттарынан күкірт қышқылының әдісімен 1 тонна титан диоксидін өндіруге арналған негізгі материалдардың болжамды шығыны: құрамында 42 % TiO_2 – 3,1 т ильменит концентраты; күкірт қышқылы (моногидрат) – 4,5 тонна; темір жоңқалар – 0,24 тонна. Сульфат әдісімен таза түрде TiO_2 алудың схемалық диаграммасы 2 суретте келтірілген. Сульфат әдісімен TiO_2 алудың көзі екенін атап өткен жөн.

Ильменит концентраттарын руданы төмендету кезінде алынған титан шлактары да қызмет етуі мүмкін. Шлак (TiO_2 70 %), атап айтқанда, Канадада (Квебек, Сорель маңында) зауытты басқарады.

Титан диоксиді қождан күкірт қышқылының әдісімен алынған кезде, құрамында 190 г/л TiO_2 және аз мөлшерде темір бар титан сульфатын сілтілендіруден кейінгі ерітінділер ильменит концентраттарын өңдеуге қарағанда оңай гидролизденеді. Алынған гидролит қышқылы құрамында шамамен ~ 9 г/л темір бар, ол оның қалпына келуін жеңілдетеді.

Бұл технологияның басты артықшылықтары – аз шығындар мен шикізатқа икемділік. Ал кемшіліктері – энергияны көп тұтыну, алынған пигменттің әр түрлі сапасы, қиын қалдықтардың көп мөлшері, сондықтан ильменитті титан диоксидінің әр тоннасына арналған сульфат схемасына сәйкес өңдеу кезінде күкірт қышқылының сұйылтылған 20 – 22 % гидролизінің көп мөлшері пайда болады (1 т TiO_2 – ға моногидратпен есептегенде шамамен ~ 2 тонна), ол нақты 2 – 3 тонна қара сульфатпен, 1 – 2 % титанил сульфатымен және басқа да бірнеше сульфаттармен ластанған.

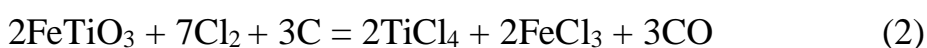
Сульфат технологиясының кемшіліктеріне қарамастан, әлемде пигменттің шамамен 40 % -ы алынады [13].

1.2.2 Титан қожын хлор әдісімен өңдеу

Титан диоксидін алудың хлор әдісін DuPont әзірледі. 1948 жылы пилоттық зауыт іске қосылып, 1958 жылы хлор технологиясы өндіріске енгізілді.

Технология табиғи немесе синтетикалық рутил, көміртекпен (кокс, мұнай коксы және т.б.) және жоғары температурада хлор газымен әрекеттесіп, тазартудан кейін 1300-1800 °C оттегімен тотықтырылатын титан тетрахлоридінің буларын құрайды.

Титан тетрахлориді титан металын өндіруде аралық өнім болғандықтан, хлор әдісімен титан диоксиді өндірісі титан металлургиясымен қатар орналасқан TiO_2 хлормен түзілгенде титан кені төмендеген қысыммен газ тәріздес хлормен әрекеттеседі, нәтижесінде титанхлорид $TiCl_4$ және металл хлоридтерінің қоспалары түзіліп, содан кейін жойылады.



Содан кейін TiO_2 титан тетрахлоридін келесі жолдардың бірімен алуға болады:

– титан тетрахлоридінің сулы ерітінділерінің гидролизі (одан әрі тұнба жылумен өңделеді);

– титан тетрахлоридінің бу фазалы гидролизі (титан тетрахлориді буларының су буымен әсерлесуіне негізделген). Процесс әдетте шамамен есептегенде $900 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$ температурада жүзеге асырылады;

– тетрахлоридті термо өңдеу (оттегі ағынымен жану). Гидролиз әдісімен титан пигменттерін өндірудің өнеркәсіптік әдістері әзірленбеген. Олардың жалпы кемшілігі гидролиз кезінде пайда болған тұз қышқылын немесе сутегі хлоридін пайдалану мәселесінің қанағаттанарлықсыз шешімі болып табылады, оны титан диоксиді өндірісінде қайта пайдалануға қайтаруға болмайды. Титан тетрахлоридінің оттегімен жануы реакцияға сәйкес жүреді:



Титан тетрахлориді алу үшін эволюцияланған хлор өндіріске қайтарылуы мүмкін, сондықтан жану әдісі өнеркәсіпте қолданылады. Хлор әдісіндегі тотығу қадамы бөлшектердің таралу қисығын және кристалды құрылымды жақсырақ басқаруға мүмкіндік береді. Нәтижесі – жоғары жасыру күші мен ағарту қабілеті бар титан диоксиді.

Жану кезінде бірдей мөлшердегі бөлшектерді алу үшін температураны тұрақты деңгейде ұстап тұру керек, сонымен қатар қалыптасқан бөлшектердің жылуға ұшырайтын уақыт аралығын реттеу керек. Бұл титан диоксидінің құрылымдық өзгеруін анықтайтын жану жағдайлары. Көбінесе бұл әдіс бояулар мен лактар өндіруге жарамсыз өнімді шығарады, өйткені құрамында $0,5\%$ -дан аса хлор бар. Сондықтан, процесс техникалық қызмет көрсетуді қамтамасыз ететін арнайы конфоркаларда жүзеге асырылады.

Монодисперс өнімін алу үшін жоғары температура аймағында титан диоксидінің болуы $0,01 - 5$ с аспауы керек. TiCl_4 жану жағдайына байланысты титан диоксиді рутил немесе анатазаның құрылымына ие. Бастапқы реактивтерді $400\text{ }^\circ\text{C}$ температурада араластыру бөлшектердің мөлшері интервалмен $0,5 - 1$ мкм болатын анатазаның пайда болуына әкеледі. Жану кезінде оларды $1000\text{ }^\circ\text{C}$ дейін қыздырумен 60% рутилден тұратын өнім береді.

Титан тетрахлоридінің кремний тетрахлориді қосындысымен жануы титан диоксидінің бөлшек мөлшерінің төмендеуіне әкеледі. Сонымен қатар кремний тетрахлориді титан диоксидінің фотоактивтілігін төмендетуге көмектеседі. Алюминий хлоридінің жану өнімдеріне қосылуы анатазаның рутильге ауысуын тездетеді. Дайын өнімдегі рутилдің үлесі реакцияның бірінші сатысында пайда болатын ұрық кристалдарының концентрациясына байланысты.

Титан тетрахлориді күйдіру арқылы алынған титан пигменттерінде шамамен $0,6\%$ дейін адсорбцияланған хлор болады. Мұндай өнімнің сулы суспензиясында $\text{pH} > 7$ болады, және ол бояуларды дайындауға жарамайды. Хлорды пигменттен десорбциялау оны $300 - 900\text{ }^\circ\text{C}$ температурада кальцийлеу

арқылы жүзеге асылады, хлор қоспаларының мөлшері 0,1 % – ға дейін төмендейді. Мұндай өнім құрамында рН 5 – 6,8 сулы сығындысы бар және бояулар мен эмальдарды өндіруге жарамды, бірақ кремний мен алюминий қосылыстарымен бетті өңдеуді қажет етеді, бұл құрамдас бөліктердің әр түрлі комбинациясымен дайын өнімді әр нақты қолдану үшін оңтайлы қасиеттерге қол жеткізуге мүмкіндік береді.

Сульфатпен салыстырғанда, хлор әдісі экологиялық таза және процесті үздіксіз режимде жүргізу қабілетіне байланысты, бұл өндірісті толық автоматтандыруды қажет етеді. Алайда, ол шикізатқа таңдамалы және хлор мен жоғары температура әсерінен коррозияға қарсы жабдықты қолдануды қажет етеді. Екі әдісте де аралық өнім – бұл оптикалық қасиеттерді беру үшін бөлінуі керек титан диоксиді кристалдарының кластері. Титан диоксидін модификациялаудың бірнеше әдістері бар, соның ішінде кремний мен алюминий оксидтерімен бетті өңдеу.

Қоршаған ортаның проблемалары, мысалы: хлор мен сутегі қосылыстарын хлорид әдісі бойынша пайдалану кезінде шешілмеген мәселе, төмен титан кендерін өңдеудегі қатты қалдықтардың көп мөлшері, ағынды сулардың ластануы және тазарту қажеттілігі диоксид нарығын дамытуда маңызды фактор болып табылады. титан. Дамыған елдерде қоршаған ортаны қорғау титан диоксиді өндірісін дамытуда басым фактор болып табылады.

Сарапшылардың пікірінше, TiO_2 мөлшері жоғары шикізатты қолдана отырып титан диоксиді өндірісінің өзіндік құны осы шикізаттың өзіндік құны болып табылады: хлориді әдісінде – 43 %, сульфат әдісінде – 28 %. TiO_2 мөлшері аз шикізатты пайдаланған кезде ұқсас көрсеткіштер сәйкесінше 20 % және 14 % құрайды [14].

1.2.3 Лидс процесі

2009 жылдың басында Лидс университетінің (Ұлыбритания) зерттеушілері жаңа экологиялық таза, TiO_2 пигментін өндірудің қысқа және арзан процесін ойлап тапты.

Жаңа процесс үш негізгі кезеңнен тұрады:

– химиялық құрылымын өзгерту үшін сілтілердің қатысуымен шамамен 800 – 900 °С температурада күрделі кен минералдарын ауада жағу.

– ағынды сумен өңдеу, содан кейін қоспаларды қышқылмен шайып, өнеркәсіптік жанама өнімдер алу.

– кальцинациядан кейінгі қалдық хлорға ұшырайды, ол өндірістік жағдайларда қалыпты мөлшерден 20 есе аз болуы керек.

Лидс процесі TiO_2 пигментінің кірістілігін шамамен 97 % қамтамасыз етеді (қазіргі кезде өнеркәсіп орташа 85 % құрайды). Дайын өнімнің шығымдылығының артуы компанияларға өндіріс шығындарын, сондай-ақ қалдықтарды жою шығындарын едәуір азайтуға мүмкіндік береді. Процесс барысында шамадан тыс жылу мен көмірқышқыл газы да пайда болады. Көмірқышқыл газы сілтілерді қалпына келтіру үшін қолданылады. Бұл әдісті әзірлеушілердің

айтуынша, технологияны TiO_2 кірістілігімен 99 % – ға дейін жақсартуға болады. Бұл жағдайда TiO_2 –ні әртүрлі байыту дәрежесіндегі кендерден окшаулау үшін қолдануға болады.

Лиде қазір технологияны коммерциялық мақсатта пайдалану үшін тазарту үшін Millennium Organical Chemicals компаниясымен серіктестікте. Қазіргі уақытта хлор әдісі бойынша титан диоксидін өндірудің әлемдік қуаты сульфат әдісінің қуаттылығынан асып, өсуді жалғастыруда. ТМД-да жалпы титан диоксидінің шамамен 97 % бөлігі сульфат әдісімен өндіріледі, содан кейін гидролиз және кальцинация жүреді («Сумымхимпром» ААҚ және «Крым титан» ЖАҚ, Украина). Титан тетрахлоридінің бу фазалы гидролизі Соликамск магний зауыты ААҚ-да қолданылады (Ресей, Соликамск, Пермь аймағы) және жақында AVISMA-да (VSMPO-AVISMA Corporation ААҚ филиалы, Березники, Пермь аймағы) пайдаланылды. «Химпром» ААҚ-да (Волгоград) титанхлоридті плазмохимиялық әдіспен өңдеу (жағу) әдісі қолданылды [16, 17].

Хлорлы пигментті өндірудің сульфат әдісімен салыстырғанда артықшылығы – залалсыздандырылатын қалдықтардың едәуір аз мөлшері, өнімнің сапасы анағұрлым жоғары, сонымен қатар күкірт қышқылы әдісіне салынатын инвестициялардың 60 – 75 % аз үлес салмағы.

Хлор әдісі қымбат емес шикізатты – рутилді қолданатындығына қарамастан, хлор әдісімен алынған 1 кг пигментті титан диоксидінің құны сульфат технологиясымен салыстырғанда төмен.

Хлор технологиясында қоспалардың құрамын шектейтін бастапқы титан шикізатына жоғары талаптар қойылатындықтан, соңғы жылдары балама ретінде пигментті титан диоксидін алудың гидрометаллургиялық әдістері жасалды. Олардың көпшілігі титанмен байытылған шикізатты қышқылдық сілтісіздендіруден тұрады [15].

1.2.4. Титан қожын тұз қышқылы технологиясымен өңдеу

Тұз қышқылымен шаймалау – құрамында титан бар шикізатты модернизациялау үшін жиі қолданылатын, дәлелденген әдіс.

Осы жұмыста темір, титан, ванадий және хромды жоғары хромды ванадий титаномагнетит концентраттарынан алу әдісі ұсынылған. Бұл процесс бірнеше кезеңдерді қамтиды: концентраттарды ішінара қалпына келтіру, магниттік бөлу, титан қалдықтарын тұз қышқылымен сілтілеу және HCl сілтіленген торттарын сілтілік өңдеу. Ішінара азайған кезде ванадий мен хром негізінен титан қалдықтарында шоғырланған. Содан кейін құрамында темірі бар концентратты жалпы темір мөлшері 94,57 % бөлу үшін магниттік бөлу жүргізіледі. Қышқылмен өңдеу кезінде ерітіндіге ванадийдің 90,8 % бөлігі және хромның 93,4 % бөлігі бөлінді, ал титан шығыны 0,3 %-дан аз болды. Содан кейін сілтілік өңдеуде тазалығы 93,39 % болатын титанға бай шлак алу үшін ерітіндіге 96,3 % дейін кремний алынды. Темірдің, титанның, ванадийдің және хромның тәжірибелік жағдайдағы жалпы қалпына келуі сәйкесінше нақ 88,3 %, 81,7 % және 84,4 % құрады.

Ішінара төмендету эксперименттері температура реттелетін муфель пешінде (± 5 °С) жүргізілді. Алдымен 120 г титаномагнетит концентраты шаңды көмірмен және аз мөлшерде Na_2CO_3 – пен араластырылды. Na_2CO_3 – нің болуы көміртектің газдану реакциясын жеңілдетеді және темір темір бөлшектерінің көбеюіне ықпал тигізеді. Қоспа кремнийлі карбидті кремнийге орналастырылды, содан кейін кремний муфельді пеште алдын ала белгіленген температураға дейін қыздырылды. Тотықсыздану эксперименттері аяқталғаннан кейін азайтылған үлгілер қайтадан тотығуды болдырмас үшін дереу сумен салқындатылды, содан кейін алынған аралық 30 минут ішінде ұсақталды. Содан кейін, жер үлгілері магниттік сепаратормен бөлінді. Алынған титан концентраты ванадий және хроммен өте жақсы концентрацияланған болып табылады.

Сүзу тәжірибелері автоклавта жүргізілді. Титан концентраты алдымен белгілі Қ : С қатынасында тұз қышқылымен сұйылтылды. Автоклав белгілі бір уақыт температурада ұсталды, содан кейін тез салқындады. Суспензия сүзгіден өткізіліп, шаймадан кейін торт тазартылған сумен жуылды. Содан кейін шамамен NaOH – 174,6 г/ л сұйылтылған ерітіндімен, Қ : С = 1 : 3 температурасын 80 °С-та 1-2 сағат бойы шайыңыз. Суспензия сүзіліп, қалдық кетіп, содан кейін 110 °С температурада кептірілді, содан кейін алынған аралық 2 сағат ішінде 750 °С температурада кальцийленіп, титанға бай шлак пайда болды. [23]-ке сәйкес, титан концентратын тұз қышқылымен сілтеген кезде кремний натрий гидроксиді сілтілі ерітіндісінде оңай еритін аморфты гидратталған кремний диоксиді түрінде болады [16].

Қолданыстағы технологиялармен салыстырғанда жаңа әдіс бірнеше артықшылықтарға ие:

(а) темір, титан, ванадий және хромның жоғары алынуы бар балама процесс;

(б) ванадий мен хромды ішінара тотықсыздандыру арқылы титан концентратында шоғырланған етіп басқарылады, осылайша жоғары температурада жүретін балқу, конверсия және кальций процестерін болдырмайды.

(с) белгілі бір дәрежеде экологиялық таза болып көрінеді, өйткені азайтылған үлгілердегі ванадий мен хром V^{3+} және Cr^{3+} түрінде болады, ал қарапайым сілтімен өңдеуден кейін бұл металдар Fe^{2+} және Cr^{3+} түрінде болады. Аз мөлшерде Fe^{3+} және олардың тотықсыздану потенциалы (Fujishima et al., 1995).

Титанға бай қож құрамында 93,39 % TiO_2 , 0,27 % CaO және де шамамен 1,62 % MgO бар, ол хлорлау процесінің негізгі талаптарына сәйкес келеді. Алайда құрамында 0,54 % болатын түсті металдардың мөлшері (V_2O_5 және Cr_2O_3) хлорлау процесі үшін өте жоғары болып саналады және титан диоксиді пигментінің сапасына жауап бермейді.

1500 – 1600 °С температурада электрофузиядан кейін алынған титан шлак байыту немесе 900-1000 °С температурада темірді одан әрі бөліп, құрамымен, массасымен бөлу әдісі ұсынылады. %: TiO_2 35 – 40; $\text{Fe}_{\text{бар}}$ 5 – 15; SiO_2 5 – 15; MgO 2 – 12; MnO 1 – 5; CaO 2 – 10; Al_2O_3 5 – 15; Cr_2O_3 0.5 – 5, бұл шлақтың кон-

центрациясы 12-18 % $К : С = 1 : 8 \div 10$ болғанда (стехиометрияда екі есе артық) тұз қышқылымен өңделеді, содан кейін қатты өнімді $К : С = 1 : 4 \div 6$ жағдайда келе 5 % натрий гидроксиді ерітіндісімен жуып, кейін өңдейді. 2 сағат уақытта және 106 – 110 °С температурада шаймалаудың оңтайлы шарттары. Алынған өнім – рентгендік аморфты құрылымдағы гидроокшауланған $TiO_2 \cdot H_2O$ болып табылады. Рутильді формаға айналдыру үшін ол 800-900 °С температурада кальцийленеді.

1.2.5 Карботермиялық өңдеу схемасы

Оксидті минералды қоспаларға карботермиялық әсер етумен өңдеудің технологиялық схемасы оксид шикізатын термохимиялық өңдеудің жоғары тиімді әдісі болып табылады және хлор немесе сульфат әдісіне балама болып табылады. Бұл сізге титан мен кремний компоненттерін тиімді бөлуге қол жеткізуге мүмкіндік береді.

Бұл жағдайда композицияны, демек, алынған өнімнің бірқатар техникалық маңызды қасиеттерін реттеуге болатындығы көрсетілген. 50 % концентратты лейкоксенді вакуумдық карботермиялық өңдеудің маңызды нәтижелерінің бірі, карбидосилицидті Ti_3SiC_2 фазасына негізделген нано-ламинат материалдарының дайындалуын ерекше атап өткен жөн [17].

ЛК оксиді компоненттерін активтендірілген көмірмен карботермиялық төмендету 1800 К дейінгі температурада, газды ортаның терең вакуумнан атмосфералық қысымға (105 Па) дейінгі диапазонында жүргізілді.

Лейкоксен концентратының бастапқы құрамы %: SiO_2 46 – 52 және де TiO_2 45 – 50; Al_2O_3 2 – 4, Fe_2O_3 1 – 3.

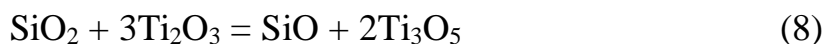
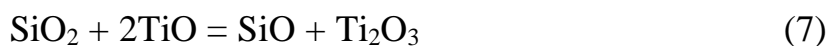
Карботермиялық процесс sub-SiC субмикронның және Ti_3SiC_2 нано-ламинатының фазаларын екі бәсекелес реакция нәтижесінде мақсатты түрде қалыптастыруға мүмкіндік беретіні көрсетілді:



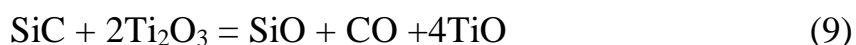
Екі жағдайда да кремнийлейтін зат – бұл газ тәріздес SiO. Карботермиялық процестің бастапқы және аралық кезеңдерінде SiO кремний диоксидінің көміртегі мен төменгі титан оксидтерімен азаюы нәтижесінде түзіледі. Карботермиялық процесс жағдайында мұндай өзара әрекеттесу мүмкіндігі бұрын жасалған модельдік жүйелермен жүргізілген тәжірибелердегі термодинамикалық есептеулермен расталады [18].

SiO түзумен кремнийдің газдануының негізгі реакциялары төменде келтірілген:





Карботермиялық процестің соңғы кезеңдерінде кремнийдің оксид формасынан карбидке айналуы аяқталған кезде, SiO көзі реакциялардың әсерінен титан оксидтерін азайтуға мүмкіндік беретін SiC кремний карбиді болып табылады:



Реакция қоспасында бос көміртектің болуы, сондай-ақ газ фазасындағы CO құрамының жоғарылауы кремний карбидінің титан карбидін басады (реакция 5), бұл негізінен m-SiC субмикронның түзілуіне карботермиялық процестің өзгеруіне әкеледі. Осылайша, көміртектің бастапқы концентрациясы және газ тәрізді өнімдерді (SiO және CO) реакция аймағынан шығару режимі өнімнің соңғы құрамын бақылауға мүмкіндік беретін негізгі факторлар болып табылады.

Нәтижесінде есірткіні атмосфералық қысымнан және атмосферадан төмен температурада белсенділігі бар көміртегі концентрациясында есірткіні карботермиялық өңдеу кезінде бастапқы заряды 11-ден 17 вт.%, Лейкоксен шикі затының титан мен кремнийді компоненттерінің терең бөлінуі қамтамасыз етілді.

Лейкоксен концентратын карботермиялық өңдеуден кейін алынған өнімнің құрамы %: SiO₂ 0.4 – 36; TiO₂ 55.0 – 95.4; Al₂O₃ 0.1 – 3.6; және де Fe₂O₃ 1.2 – 4.6.

Бұл әдістің кемшілігі – бұл технология жоғары температураны қажет етеді, сондықтан көп энергия жұмсалады. Ол титан диоксидін кремнийдің, темірдің және басқа элементтердің қоспаларынан тазартудың қосымша процестерін қажет етеді. Алынған мәліметтер бойынша титан диоксиді мен кремнийді талдау нәтижелерінде үлкен сәйкессіздіктер бар [19].

1.2.6 Титан қожын азот қышқылымен қорыту

Мәліметтері бойынша, қож 50 мкм-ден аз бөлшектердің мөлшеріне дейін ұсақталды, металл қосындыларын алу үшін магниттік бөлінуге ұшырады және 95 °C температурада 30 % азот қышқылының ерітіндісімен өңделді, белігілі түрде Қ : С = 1 : 5 және 1 сағат жағдайда болды.. Алынған пульпаны сүзгіден өткізіліп, құрамында титан мен кремний диоксиді бар кек бөлінді.

Титан диоксиді мен кремний негізінде сілтіленуден кейін алынған торт үш рет NaOH 5 % ерітіндісінде 95 °C температурада өңделді. Натрий қоспаларын кетіру үшін торт қосымша 5 % азот қышқылының ерітіндісімен өңделді.

Торттан SiO₂ алу 97 %, ал пульпаны сүзу кезінде TiO₂ жоғалту 2 % құрады. Нәтижесінде титан концентратының құрамы, массасы болды. %: TiO₂ 85.4; SiO₂ 7.82; Al₂O₃ 2.04; MgO 0,40; Fe₂O₃ 2.16; Na₂O 0,24.

1.2.7 Титан шлактарын автоклавпен өңдеу

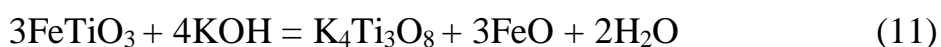
Жұмыста титан шлактарының құрамы, массасы.%: TiO₂ 92,5 және де Fe_{жалпы} 0,90; MnO 2.82; Al₂O₃ 2.17; CaO 0,84; SiO₂ 0,64; MgO 0.41 натрий гидроксиді ерітіндісі мен автоклавты алды, массасы 10 моль·кг⁻¹ H₂O белгілі бір Қ : С = 1: 4 және температурасы 220 °С 4 сағат болған кезде целлюлоза мөлшері 80 °С температурада салқындатылып, сүзіліп, жуылып, кептірілді. Нәтижесінде Na₄Ti₃O₈ негізіндегі аралық тұзқышқылының ерітіндісінде тура рН 0,2 және Қ : С = 1 : 5 деңгейінде шаймалап, 5 сағат қажайылып, қышқыл ерітіндісінен бөлініп алынды. Нәтижесінде құрамында шамамен есептегенде 98,4 – 99,4 % TiO₂ бар титан оксиді болды [20].

1.2.8 Каустикалық сілтілендіру процесі

Титанның диоксидімен металл титанының өндірісі үшін титан құрамына сәйкес келетін өнімдерді шығару үшін құрамында 8 – 17 % TiO₂ бар шлактарды өңдеу технологиясы ұсынылған. Ол екі облысты қамтиды. Күкірт қышқылы әдісі мен пигментөндірісінде қолданылатын аносовит концентратын алу үшін титаншлакын төрт сағат бойы салқындату кезінде модификатор қосып 1300 °С температурада ұстайды. Ұнтақтап, ұнтақтағаннан кейін ол гравитациямен немесе флотациямен байытылады, тұнба күкірт қышқылымен және сілтімен сілтіленеді. Хлор технологиясын қолдана отырып металл титаналу үшін шлак балқымада немесе модификатормен балқыту кезінде қосымша тотықтырылады, содан кейін ұнтақталғаннан кейін рутильді концентрат шығады.

Титан қожынан натрий немесе калийгидроксидімен ыдырау арқылы титандиоксидін өндірудің жаңа процесі ұсынылды. Ильменит атмосфералық қысым кезінде КОН немесе NaOH концентрацияланған ерітіндісінде ыдырайды және құрамында титан мөлшері жоғары және темір мөлшері азаралық өнім алынады.

Ильмениттің КОН концентрацияланған сілтілі ерітіндісінде ыдырауы калий титанаты (K₄Ti₃O₈) мен теміроксидінің түзілуіне әкеледі, ол келесі реакциядан өтеді:

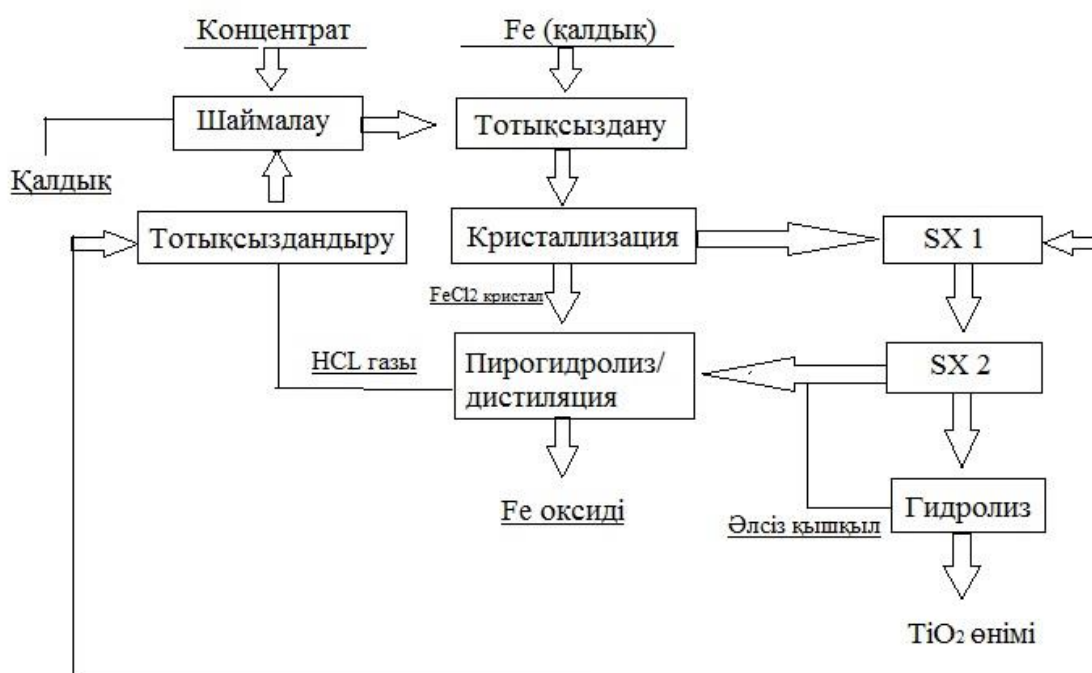


Калий титанатының фазалық түрленуі калий титанатының қышқылды ерітіндісінде рН 2.0 және 25 °С температура кезде 60 минут ішінде гидролиз арқылы жүзеге асырылды.

TiO₂ кристалдану анатазасын қалыптастыру үшін алынған гидратталған титан диоксиді 400 °С температурада кальцийленді. Мұндай жағдайларда Тиан қожынан 95 – 98 % Ti қалпына келеді, сонымен қатар TiO₂ тазалығы 99,3 %-ды құрайды.

Титан қожынан титан диоксидін алу үшін каустикалық сілтілендірудің ұқсас процесі де кездеседі [21].

Майдалап ұнтақталған титан қожы 10М NaOH-мен берілген Қ : С = 1: 4 қатынасында 220 °С температурада 4 сағат бойы реакцияға түсті. Бұл жағдайда TiO₂-ны Na₄Ti₃O₈ түрінде толықтай ерітуге қол жеткізілді. Рутильді титан диоксиді рН 1,2 диапазонында 100 °С температурада тұз қышқылымен қышқылдану нәтижесінде алынды. TiO₂ тазалығы 99 % құрады.



2 Сурет – Таза титан диоксидін алудың технологиялық схемасы

Титан қожын өңдеудің басқа процестерімен салыстырғанда сілтілі ерітінділерде сілтілендіру процесі салыстырмалы түрде жұмсақ жағдайда өтеді және салыстырмалы төмен температура мен атмосфералық қысым кезінде жоғары қалпына келтіру жүзеге асырылады. Демек, осы технологияның энергияны тұтынуы бұрынғысынан төмен.

1.2.9 Титан қожын алдын-ала жағу арқылы өңдеу және оны әр түрлі реактивтермен әрі қарай шаймалау әдістері

Басқа зерттеулер әр түрлі сілтілі реактивтермен төмен титанды шлактарды жағуға негізделген. Күйдіру – кен материалдарын немесе титан шлактары сияқты аралық өнімдерді өңдеуде металдарды бөлу үшін

қолданылатын жалпы металлургиялық процестердің бірі. Сілтілік атыс кеңінен қолданылады. Сілтілі күйдірудің рөлі екі есе: біріншіден, титан диоксидін кремний қосылыстарынан және басқа қоспалардан химиялық түрде бөлу үшін; екіншіден, сілтілі жағу кезінде металды еритін металл тұздары түзіледі, оларды су шаймалаудың келесі сатыларында алуға болады. Алюминий және кремний сияқты элементтер ерітіндіден тез еритін қосылыстар түзеді, ал темір, магний және кальций қышқылмен сілтіленіп ерімейтін қосылыстар түзеді.

Титан қожын натрий гидроксидімен, титанмен, кремниймен, ванадиймен және алюминийден титанаттармен, ванадаттармен, силикаттармен, алюминаттармен, суда ериді, ал одан әрі титан қышқылын шығарумен күкірт немесе тұз қышқылында еритін титан тұнба болып қалады. Алынған өнім ақ кальцийлеу арқылы ақ титан диоксиді пигментіне айналады.

Титан диоксидінің жоғары сапалы пигментін өнеркәсіптік өндіру үшін жаңа технология жасалды [56], құрамы, массасы. %: TiO_2 78,5; Al_2O_3 2.36; CaO 0,66; MgO 5.57; MnO 0,30; SiO_2 2.75; Cr_2O_3 0.21, оның ішінде сілтілі күйдіру, концентрациясы 2 моль/дм³ С: Қ = 1:10 және аминқышқылдары бар экстра-генттерді экстракциялаумен жалғасатын 50 °С температурада 1 сағ ерітіндімен сілтілендіру, титан бар ерітінді қоспадан тазарту титан диоксидін алу үшін темір, гидролиз және титан қышқылын кальцийлеу.

Ең қызықтысы – титаномагнетит концентратын өңдеуден шлактардан титан диоксиді пигментін алу технологиясы. Технологиялық схемаға сәйкес, титан шлактары натрий гидроксиді сілтілік балқымасында титанат, силикат және натрий алюминаты түзіліп, 500 °С температурада, 60 минутқа созылады, сілтілер: шлактар қатынасы = 1: 1.

Алынған үлгіні сумен 50 °С температурада шайнады, Қ : С = 1 : 5 және 20 минут ішінде ванадий, кейін алюминий, кремний және марганец ерітіндіге енеді. Алынған ерітінді қоспалардан және концентрациядан тазартылғаннан кейін шлактарды жағуға қайтарылады. Жуылған титан бар тұнба титан оксульфаты ерітіндісін алу үшін 20 % күкірт қышқылының ерітіндісінде ериді. Тазартудан кейін сульфат ерітіндісі термиялық гидролизденеді және титан қышқылы H_2TiO_3 тұндырылады, ол негізгі қоспаларды кетіру үшін жуылады. Содан кейін пигментті титан диоксидін алу үшін 800 °С температурада кальцийлейді [21].



3 Сурет – Таза титан диоксидін алудың технологиялық схемасы

Бұл әдіс титан қожының қышқыл содасы бар агломерат өнімдерін үш сатылы гидрометаллургиялық өңдеуге негізделген [59]. Құрамындағы шлак (%): TiO_2 72.0; $\text{Fe}_{\text{жал}}$ 12.65; SiO_2 0,9; Cr_2O_3 0,32; V_2O_5 0.55 – Na_2CO_3 массалық қатынасында сода қосылған: қож = 0,55: 1, 850 °C температурада 1 сағ, содан кейін хром мен ванадий тұздарын кетіру үшін суға батырылған. NaFeTiO_4 , $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ және Na_2TiO_3 қосылыстарының негізінде алынған торт 0,5 сағат бойы қайнаудың екінші сатысында өңделді, нәтижесінде, %: TiO_2 87.5, FeO 0.05 және SiO_2 9.25, оның үштен бір бөлігі болатын аралық алынды. сатыларда кремний диоксиді 2 М NaOH ерітіндісінде 1 сағ 60 – 70 °C температурада сұйылтылды. Олған өнім келесі құрамға ие (%): TiO_2 97.0, $\text{Fe}_{\text{жал}}$ 0.055 және қоса SiO_2 1.9.

Айта кету керек, сыну кезінде Na_2CO_3 : қож = 0,55: 1 шлақтың құрамдас бөліктерін Na_2TiO_3 , Na_2SiO_3 , NaFeO_2 және $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ -ке айналдыру үшін стехиометриялық қажет сода мөлшерінің 43,8 %-на сәйкес келеді және суда еритін натрийдің пайда болуы үшін жеткіліксіз. Сондықтан кремний диоксидін өнімнен шығару NaOH ерітіндісінде қосымша шаймалауды қажет етеді. Сонымен қатар, тұз қышқылының ерітіндісінде сілтілендірудің екінші кезеңінде пайда болған кремний гидрогелі аралықты сүзу мен жуу кезінде айтарлықтай қиындықтар туғызады [22].

Жоғарыда келтірілген әдісті жеңілдетуге әрекет жасалды, атап айтқанда құрамында титан шлактары бар (%): TiO_2 – 82.3; $\text{Fe}_{\text{жал}}$ – 4,97; SiO_2 – 2.62; Al_2O_3 – 5.89; $\text{Mn}_{\text{жал}}$ – 0,87; CaO – 0,35; MgO – 0,30; Cr_2O_3 – 0,62, бөлшектер мөлшеріне 50 мкм-ден аз ұсақталған, Na_2CO_3 қатынасында алынған сода күлімен араласады: (0,98-1,15): 1-ге тең болатын шлак және 900 °C температурада

1 сағат бойы сіңеді. Алынған күйіндіні темірге титан бар тұнба мен силикат пен натрий хроматын ерітінді алу үшін 80 °С температурада 1 сағат ішінде суда шаймалайды. Пульпа вакуум астында Бучнер гильзасы арқылы сүзілді. Құрамында натрий титанаты, темір гидроксиді және жартылай кремний гидроксиді бар тұз қышқылы ерітіндісімен (20 % HCl) қайнау температура-сында 0,5 сағат ішінде Қ : С = 3 : 1 мөлшерінде өңделді. Құрамында темір хло-ридi бар ерітінді, құрамында ортотит қышқылы (H₄TiO₄) бар тұнба және кремний диоксидінің қалдықтары бөлінді. Құрамында титан диоксиді концентратын (%) алу үшін тұнба 900 °С температурада 1 сағат ішінде кепті-ріліп, кальцийленді: TiO₂ – 97.15 – 97.25; Fe_{жал} – 0,70 – 0,98; SiO₂ – 1,00 – 1,31; Al₂O₃ – 0,06; Mn_{жал} – 0,03; CaO – 0,07 – 0,10; MgO – 0,07; Na₂O – 0,1 – 0,5.

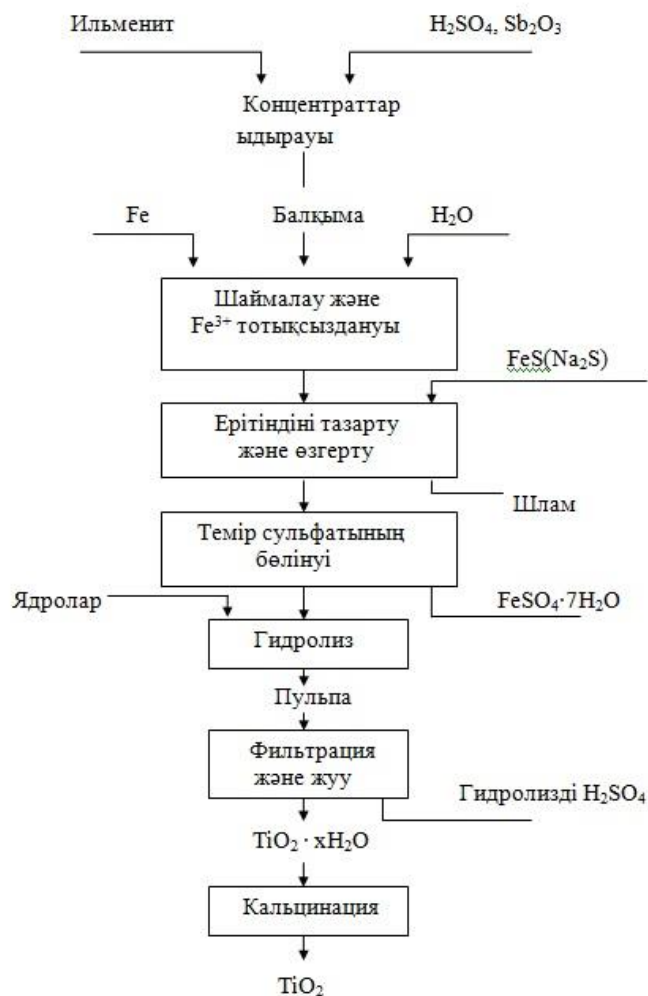
Бұл әдістің кемшілігі – бұл процестің ұзаққа созылуы, титан диоксидінің төмен дәрежеде алынуы және соңғы өнімде кремний мен темірдің жоғары мөлшері [23].

1.3 Титан концентраттарын күкіртқышқылды өңдеу әдісі

Осылайша перовскит, сфен, ильменит концентраттары мен титан шлактарын өңдеуге болады. Перовскиттік диссекция реакциясы:

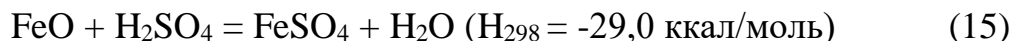
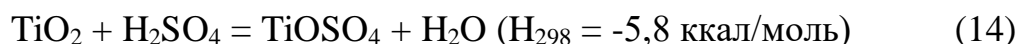


Күкірт қышқылы осы минералды ыдыратқанда, гипстің көп мөлшері немесе кремнеземмен (1 тонна TiO₂ үшін 9 тоннаға дейін) гипс қоспасы пайда болады, бұл процесті қиындатады және оларды қолдануға жол бермейді. Соңғы уақытқа дейін күкірт қышқылының әдісі ильменит пен шлактарды титан диоксидіне пигментті өңдеудің негізгі әдісі болды. Әдіс күрделі, көптеген операцияларды қажет етеді; олардың негізгілері: 1) концентратты ашу, 2) сульфат ерітінділерін тазарту, 3) ерітінділердің гидролизі, 4) титан гидро-ксиді диоксидіне кальцийлеу.



4 Сурет – Ильменитті күкірт қышқылды тәсілмен өндеудің принципіальды схемасы

Ильмениттің күкірт қышқылымен реакциясы экзотермиялық болып табылады, оны келесі жылу эффектілерімен бағалауға болады.



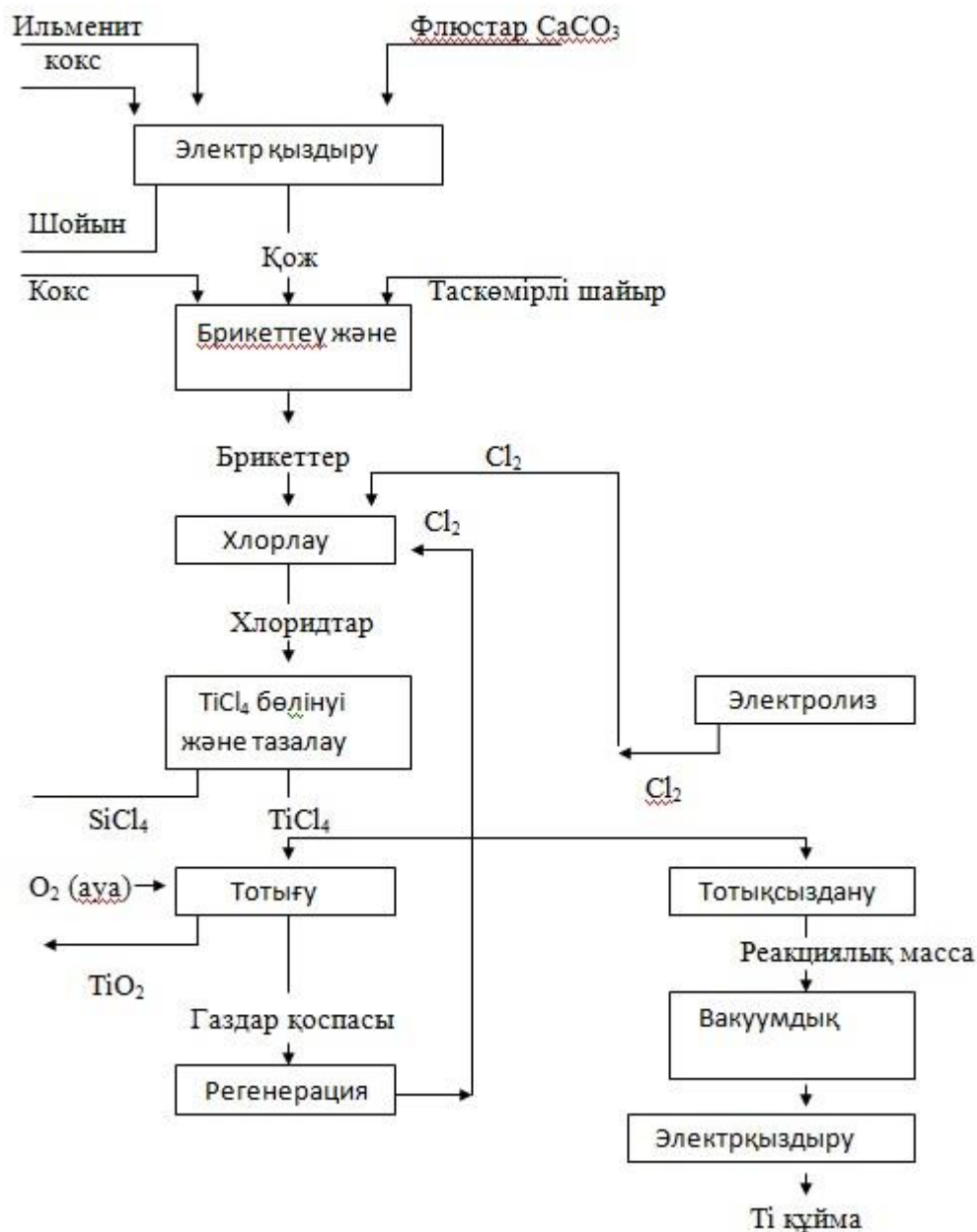
Концентраттарды 40 – 95 % H_2SO_4 ыдыратуға болады, бірақ белгілі шамамен 80 – 95 % қышқыл жақсы нәтиже береді. Бұл жағдайда аутопсия өнімдері қатты масса, ал әдісі қатты фаза деп аталады.

Әдетте концентрат қышқылға төзімді диабазалық плиткамен қапталған партиялық реакторларда ыдырайды. Реакция қоспасы ыстық бумен қыздырылады және бір уақытта ауамен қозғалады. Бастап болғаннан кейін реакция тез дамиды, бақыланбайтын болады, температура 0 – 210 °C-қа дейін көтеріледі, көбіктенеді, кейде реакция массасының шығуы байқалады.

Шамамен 3 минуттан кейін масса ерітінді түрінде қатайды. Ильмениттің жалпы ашылуы 94 – 97 % құрайды. Салқындағаннан кейін балқыманы 55 – 65 °С температурада сумен ерітеді (температураның жоғарылауы мерзімінен бұрын гидролизге әкелуі мүмкін). Сумен шайып болғаннан кейін Fe(II) рН 2 осы гидролизденетін ерітінділерде болады, темірдің титан гидроксидімен бірге тұнбаға түсудің алдын алу үшін темір сынықтары арқылы Fe(II) дейін төмендейді (рН 6 гидролизі). Реакцияның соңы Te^{3+} күлгін түстің пайда болуымен бақыланады. Суды ерітіп тазартқаннан кейін ерітінділерде шамамен 110 – 120 г/л TiO_2 бар. Кейбір ерімейтін қоспалар (кремний, ашылмаған ильменит) майда бөлінген суспензия түрінде болады. Ол әртүрлі коагулянттармен тұндырылған, олардың ең жақсысы As_2S_3 , флокулярлы тұнба береді.

Тазартылған ерітінді $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ темір сульфатының кристалдануы үшін – 2 °С дейін салқындатылады. Бөлінгеннен кейін, ерітіндіде шамамен келе 140 – 150 г/л TiO_2 , 280 – 300 г/л белсенді қышқыл және 25 – 30 г/л Fe болады. Титан диоксиді пигментін дайындау үшін 200 г/л TiO_2 бар және қышқылдық факторы нақ $a_s = 2,0$ болатын ерітінділер тиімдірек болады. 1,7 – 1,8-ден төмен концентрациялы ерітінділер TiO_2 және a_s тұрақсыз, оларды гидролиздеу арқылы гидроксиді түзіледі, ол кальцинациядан кейін үлкен TiO_2 береді, сондықтан ерітінді вакуумды буландырғыштарда 70 – 75 °С деңгейінде буланып, гидролизге жіберіледі. Мен гидролиз шешім сульфаты шешімдер ішінара гидролиздеу арқылы немесе $TiCl_4$ гидролиздеу арқылы алынған тұқым (эмбриондар) титан гидроксиді коллоидты ерітінділер қосылды жеделдету. Қайнау температурасында (107 °С) жүргізілетін гидролиз нәтижесінде шамамен 95 – 96 % титан тұнбаға түседі, ерітіндіде барлық қоспалар қалады.

Барабанды вакуумдық сүзгілерде сүзілген және жуылған титан гидроксидінің тұнбасы кальцийлененді (800 – 950 %). Бұл жағдайда пигмент бөлшектері түзіледі; олардың орташа мөлшері 1 мкм құрайды. Күкірт қышқылы әдісімен 1 тонна TiO_2 үшін 4 тоннаға дейін темір сульфаты және қоспалармен ластанған H_2SO_4 гидролизі 5 м³ дейін алынады. Гидролит қышқылын өндіріс циклына қайтарған дұрыс, бірақ оған ерітінділердің мерзімінен бұрын гидролизін тудыруы мүмкін титан гидроксидінің ең жақсы суспензиясының алдын алады. Ол 78 %-ке дейін буланып, суперфосфат өндірісінде қолданылады. Темір сульфатын пайдаланудың ең жақсы әдісі деп нақты осы – алынған SO_2 күкірт қышқылы әдісі болып табылады [24].



5 Сурет – Титан концентраттарын хлорлы тәсілмен өңдеудің принципіалды схемасы

Титан шлактарын қолдану технологияны жеңілдетуге және тұз қышқылын тұтынуды азайтуға мүмкіндік береді. Темір мен экстремалды темір сульфатын қалпына келтірудің қажеті жоқ. Шаймадан кейінгі ерітінділерде шамамен 200 – 210 г/л дейін TiO_2 . Олар алдын-ала концентрацияланбай гидролизге жіберіледі. Бірақ шлактарда темір аз, сондықтан ыдырау кезінде жылу жеткіліксіз болады 160 – 180 °С дейін қыздыру қажет.

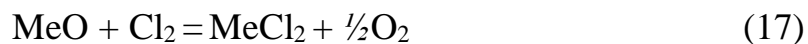
Металлургияда қолданылатын TiO_2 маркалары үшін оның сапасын пигмент ретінде анықтайтын физикалық және физика-химиялық талаптар. дерлік маңызды емес: дисперсия дәрежесіне қатаң талаптар жоқ, 15 мкм дейінгі бөлшектерге рұқсат етіледі. Осыған байланысты TiO_2 өндірісі жеңілдетілген, a_s -ға төтеп берудің қажеті жоқ және ерітінділерді гидролизге дейін

концентрациялау қажет, ал өрескел гидроксиді қалдықтарын сүзу жеңілдейді. Бірақ күкіртті толығымен алып тастау үшін олар 1100 °С градусқа кальцийленеді [25].

1.3.1 Титан концентраттарын хлормен өңдеу

Хлор сирек және түсті металдар өндірісінде кеңінен қолданылады. Бұл өте реактивті, нәтижесінде минералдарға әсер еткенде, хлоридтер оңай түзіледі. Хлоридтердің алуан түрлі қасиеттеріне байланысты олардың басқа химиялық қосылыстармен әрекеттесуінің қарапайымдылығы шикізаттан құнды компоненттерді алуға ғана емес, сонымен қатар құнды компоненттерді тиімді бөлуге мүмкіндік береді. Хлориді әртүрлі қосылыстар жасау үшін қолдануға болады. Хлор әдісін өнеркәсіптік масштабта қарқынды дамытудың басты себебі – мүмкін хлоридтер. Хлорлау әдісімен өңделген теориялық центрлер термодинамикалық сипаттамалары жоқ, әдетте, әртүрлі қосылыстар мен қатты ерітінділерден тұратын күрделі жүйелер болып табылады. Алайда сапалық заңдарды алғашқы жақындастыру үшін оларды бірнеше металдардың тотығуының қоспасы ретінде қарастыруға болады және тек хлорлау негіздері арқылы кеңес берген жөн.

Берілген температурада хлорлау реакциясының тепе-теңдігі (17) оң болады, егер ΔG теріс болса:

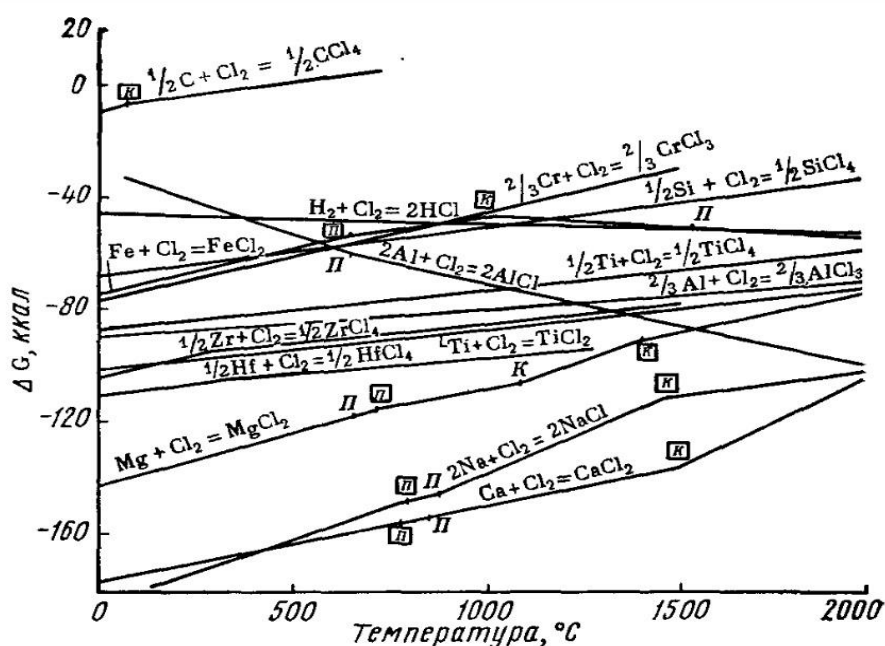


(17) теңдеуді (18) және (19) реакциялар теңдеулерінің алгебралық қосындысы ретінде қарастыруға болатындықтан, реакцияның жиынтығы ΔG (20) теңдеуді қолдана отырып есептеледі:



$$\Delta G_{34} = \Delta G_{35} - \Delta G_{36} \quad (20)$$

ΔG° мәндерін қолдану ыңғайлы, ΔG° өзгерісі реакцияның бағытын анықтайтын критерий ретінде қолданыла алады, дегенмен реактивтер мен реакция өнімдері көп жағдайда стандартты күйде емес және олардың белсенділігі 1-ге тең емес. Сәйкес түзетулерді тек сирек жағдайларда ғана енгізу белгінің өзгеруіне әкелуі мүмкін ΔG .



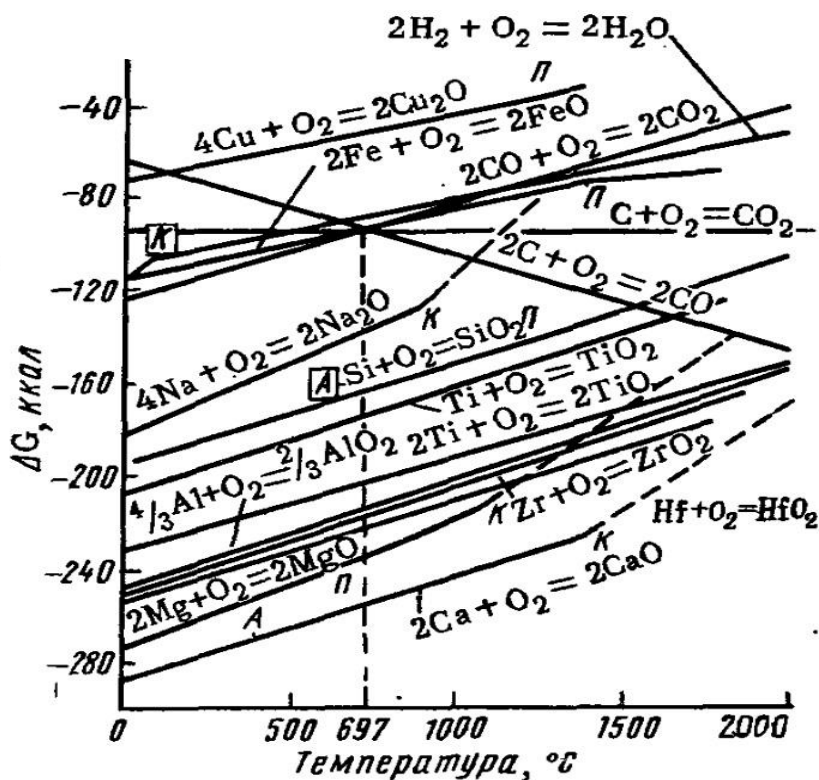
6 Сурет – Хлоридтердің бос энергия пайда болуының температураға тәуелділігі

6 және 7 суретте металл хлоридтері мен оксидтерінің түзілуінің стандартты бос энергиясы температура функциясы ретінде ұсынылған. Осы бір ΔG° мәндері моль хлор мен моль оттегіне тағайындалады, бұл белгілі бір температурада хлордың немесе оттегінің салыстырмалы байланысын тікелей салыстыруға мүмкіндік береді. Қисық сызық неғұрлым төмен болса, яғни белгілі ΔG теріс болса, хлорид немесе оксиді соғұрлым тұрақты болады. Бірқатар оксидтердің (Ag_2O , Cu_2O , MnO , FeO және т.б.) хлорлау реакциясы үшін теріс; бұл оксидтерді хлоридтерге тиісті температурада әсер ету арқылы айналдыруға болады. ΔG° хлорлау TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 және басқа-лары оң.

Мысалы, TiO_2 мен Cl_2 әрекеттесу кезінде тепе-теңдік жағдайында 1000 °К және 1 атм, бу-газ қоспасындағы $TiCl_4$ -дің парциалды қысымы шамамен $4,78 \cdot 10^{-4}$ атм ($\sim 0,05$ воль.%) құрайды; 1300 °К температурада $TiCl_4$ 0,5 вольге дейін артады. Яғни реакция іс жүзінде болмайды. (21) және (22) көмегімен хлордың жоғары қысымын және оттегінің төмен болуын, яғни оны төменгі шеңберден реакцияны алып тастаймыз, ΔG -нің теріс болатындығын көрсетуге болады:

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_p \quad (21)$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R T \ln P_{MeCl_2} P_{O_2} / P_{Cl_2} \quad (22)$$



7 Сурет – Оксидтердің түзілуінің бос энергиясының температураға тәуелділігі

Термодинамикалық талдаудан көміртектің рөлі оттегін байланыстыру деген тұжырымға келеді, бірақ реакция механизмі туралы қорытынды жасауға болмайды. Хлорлау оксид пен көмір бөлшектерінің түйісу нүктесінде ғана емес, газ фазасы өте маңызды болып табылатындығы да рас. Реакция механизмі туралы ең алғашқы болжам: хлор оксидтермен реакция арқылы әрекеттеседі (33), ал оттегі көмір бетіне тасымалданады, онда ол CO немесе CO₂ түзеді. Басқа бір көзқарас бойынша, хлор негізінен көмірмен әрекеттеседі, содан кейін ұшқыштармен реакцияға түсетін COCl₂ – COCl ұшпа хлор туындыларын құрайды. Бұдан әрі, егер металл әртүрлі тотығу күйлерінің оксидтерін құраса, онда жоғары оксидтің көміртегі немесе көміртегі тотығымен азаюы мүмкін. Төменгі оксидтер C немесе Cl₂ реакциясына түседі. Қол жетімді тәжірибелік деректер рұқсат етпейді [26].

Қол жетімді тәжірибелік деректер олардың кез-келгеніне артықшылық беруге мүмкіндік бермейді. Мүмкін, біреуінің екіншісінің үстемдігі температура мен қысым жағдайларына байланысты.

6 суретте көптеген ΔG° хлориділерінің қисық сызықтары бір-бірімен қиылысатындығын көресіз, сондықтан олардың өзара тұрақтылығы температураға байланысты өзгереді. Мұны көп компонентті материалдардың хлорлауын талдау кезінде ескеру керек, кейбір металдар басқа металдарға немесе оксидтерге қатысты хлорлау агенттері бола алады. Сол суретте көрсетілгендей, белгілі бір температурада металды хлоридтен басқа металдармен ығыстыру (қалпына келтіру) оңай, оның ΔG° мөлшері соғұрлым жоғары болады, ал керісінше, хлорид түзілуінің ΔG° қисығы неғұрлым төмен

болса, осы металдың тотықсыздану қасиеті соғұрлым күшті болады. титан, цирконий және гафний олардың тетрахлоридтерін магниймен немесе натриймен азайту арқылы алынады. ΔG° , $MgCl_2$ және $NaCl$ қисықтары осы тетрахлоридтердің қисық сызықтарынан едәуір төмен, сондықтан тотықсыздану реакциясы толықтай жүреді. Тотықсыздандырғыш ретінде белгілі $2000^\circ C$ жоғары кезде сутекті қолдана аламыз, өйткені бұл аймақта реакция қисығы тетрахлоридтердің қисық сызығынан төмен орналасқан:



Судың сутектегі төмендеу температурасын H_2 – ның жоғары қысымын ұстап, HCl – ды кетіру арқылы төмендетуге болады, бірақ процесс технологиялық жағынан жетілмеген. Металл оксиді үшін тиімді тотықсыздандырғыш болып табылатын көміртек хлорға аз сіңуіне байланысты хлоридтерді төмендететін зат бола алмайды. $475^\circ C$ температурада нөлге тең және одан жоғары температурада CCl_4 көміртегі мен хлорға ыдырайды. Белгілі бір металдардың (PbO , CdO , MnO , FeO және т.б.) оксидтеріне қатысты белсенді хлорлау құралы – сутегі хлориді. Осы оксидтердің ΔG° гидрохлорлау реакциясы теріс:



Олар үшін ΔG° оксидтердің, металл хлоридтерінің және судың түзілу реакцияларын бірлесіп қарастыру нәтижесінде жасалды. ΔG° температурасының жоғарылауымен гидрохлорлау реакцияларының көбісі оң мәндерге ие болады. Сондықтан жоғары температурада хлоридтердің гидролизі басым болады [27].

2 Тәжірибелік бөлім

2.1 Ильменит концентратын қайта өңдеудің технологиялық тәсілі

Ильменит титан металын, титан диоксидін, титан карбидін және титан негізіндегі басқа қосылыстарды өндіру үшін маңызды минерал болып табылады. Рутил түріндегі жоғары титанды шикізат көздерінің шектеулі қорына байланысты, ол титан бар шикізатқа әлемдік сұраныстың 90 %-ын қамтамасыз етеді. Ильменит қиын табылатын минералдарға жатады, ал оны өңдеуге пирометаллургиялық әдіс (Сорел процесі), жоғары температуралы гидрometаллургиялық әдіс (сульфат процесі) және аралас пирометаллургиялық және гидрometаллургиялық әдістер (Бенилит, Бехер, ERMS, SR) қолданылады. Қолданыстағы өңдеу әдістері қоршаған ортаға көптеген аралық зиянды өнімдері бар күрделі және көп сатылы процестер болып табылады. Осыған байланысты титан диоксидін өндірудің аз энергияны қажет ететін және экологиялық таза әдістерін әзірлеу өзекті мәселе болып қала береді.

Шикізатты қайта өңдеуді жеделдетудің бір әдісі – алдын-ала механикалық активтендіру (МА). Механикалық активация деформацияға және минералдардың беткі сипаттамаларының өзгеруіне әкеледі және олардың реактивтілігін арттырады. Осылайша, натрий гидроксиді, тұз және күкірт қышқылдарының ерітіндісінде механикалық активтендірілген ильмениттің еру жылдамдығының едәуір жоғарылауы байқалады, ильмениттің құрылымдық және деформациясы нақты беткейінің жоғарылауымен байқалады. Белсенді ильменит концентратын тұз қышқылы мен күкірт қышқылымен сілтілеу кезінде темірді ерітіндіге селективті алу мүмкіндігі анықталды.

Ұсынылған жұмыстың мақсаты өндіріс процесін оңтайландыру және жұмсалған күкірт қышқылын пайдалану қажеттілігімен байланысты экологиялық проблемаларды шешу үшін ильменит концентратын қайта өңдеудің жаңа технологиялық тәсілін әзірлеу болды.

Жұмыста ильменит кендерінің ылғалды электромагниттік бөлінуін байыту арқылы алынған, % (вт.): 47,0 Fe₂O₃, 47.2 TiO₂, 1.33 SiO₂, Гремяха-Вырмес кен орнындағы ильменит концентраты пайдаланылды. Бастапқы концентраттың бөлшектердің мөлшері 100-350 мкм құрайды.

Концентратты (МА) «2 SL» центрифугалық активаторда іске қосылды (барабандар айналу жылдамдығы 150 – 1500 айн/мин), «құрғақ» режимде, барабандағы шарлар мен концентраттың массалық қатынасы $M_{ш}: M_{к} = 5: 1$. Ильменитті белсендіру ұзақтығы 2-ден 20 минутқа дейін өзгерді. МА-дан кейін үлгілердің нақты бетінің ауданын анықтау нәтижелері активтендіру ұзақтығының 0-ден 20 мин-қа артуымен минералдың нақты бетінің ауданы нақты 75 есе – 0,05-ден 3,77 м²/г дейін артады.

Күкірт қышқылының ерітінділерімен ильмениттің ыдырау кинетикасы, сонымен қатар негізгі технологиялық параметрлердің (МА ұзақтығы, қышқыл концентрациясы мен тұтынуы, температура) процестің тиімділігіне әсері

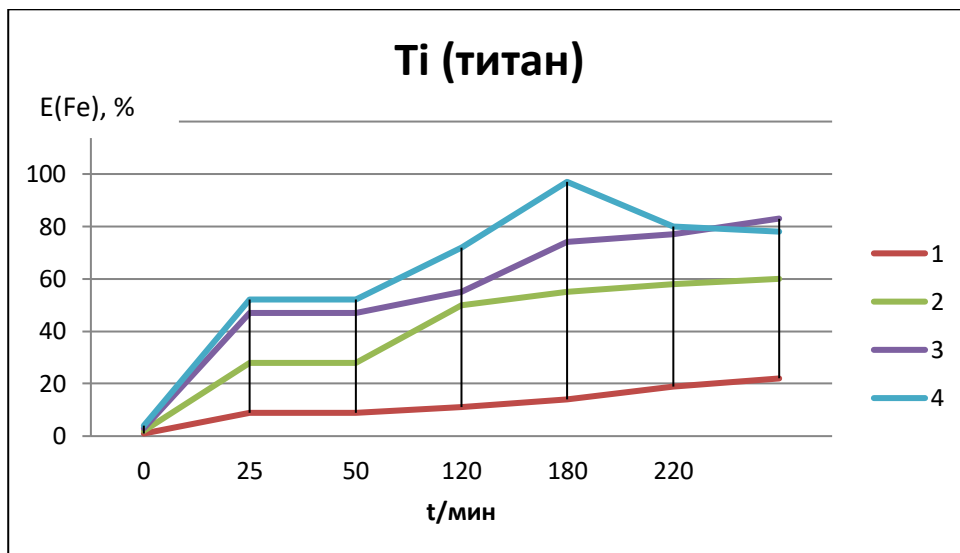
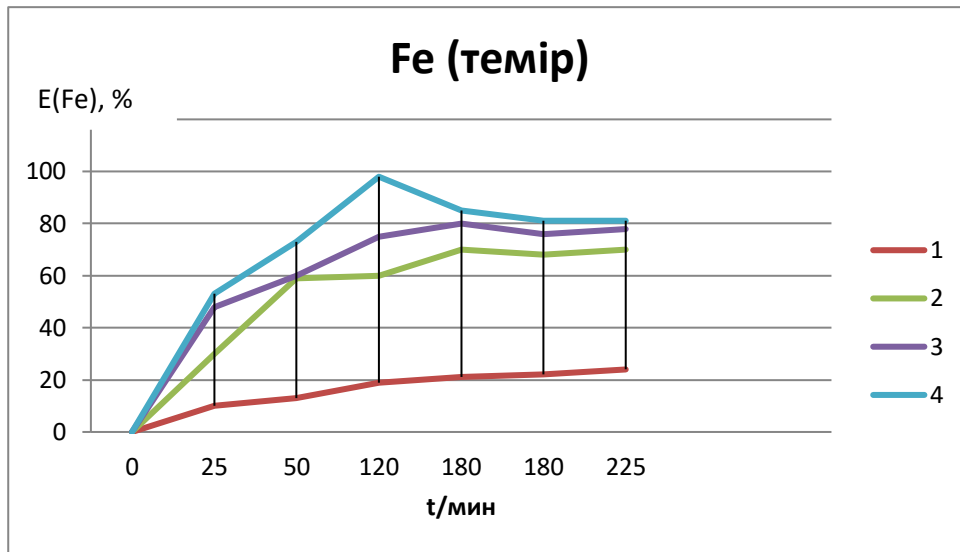
зерттелді. Сульфат ерітінділеріндегі ильменит концентратының белсендірілген үлгілерінің ыдырау нәтижелері кестеде келтірілген. Осы мәліметтерден көрініп отырғандай, минеральға механикалық әсер ету нәтижесінде пайда болған ильменит бөлшектерінің беттік қасиеттерінің өзгеруі беткі қабаттың химиялық белсенділігінің артуымен қатар жүреді, бұл фильтратқа темірдің шығарылу дәрежесінің 49,2 -ден 92,2 %-ға дейін жоғарылауына әкеледі, ал титан болса 39,2 – 96,3 %. Ильменитті фильтраттарға құйғаннан кейін Fe_2O_3 мөлшері нақты 62,6-дан 117,5 г/л-ге, ал титан мөлшері 47,9-дан 117,8 г/л-ге дейін артады. Ильмениттің МА-дан кейінгі титанның еруі темірге қарағанда тиімдірек болатындығын атап өткен жөн. 8 минуттық МК-да TiO_2 алу 68,6 %-ға, және де Fe_2O_3 – 51,3 %-ға артады. Келесі кестеде барлық шамалар $C_{H_2SO_4} = 750$ г/л және $t = 120$ °С, $\tau_{бөліну} = 2$ сағ, $Q : C = 1 : 5$ жағдайда келтірілген.

1 Кесте – Белсенді ильменит пробаларынан Ti және Fe алу кестесі

Іске қосылу уақыты	C_{MeO} фильтратта, г/л		E_{MeO} фильтратта, %	
	Fe_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	TiO_2
0	62,6	47,9	49,2	39,2
2	69,1	56,4	54,3	45,9
6	90,8	71,2	71,1	57,8
8	114,0	116,5	89,4	94,7
10	115,1	117,6	90,6	95,8
20	117,5	117,8	92,2	96,3

Ильмениттің ыдырауы кезінде титан мен темірдің ыдырау тиімділігіне 200 – 100 г/л диапазонындағы күкірт қышқылы концентрациясының әсерін белгілі $t = 100$ °С, $\tau = 4$ сағ, $\tau = 4$ сағ кезінде зерттеу нәтижесінде анықталған қышқыл концентрациясының жоғарылауымен 200-ден шамамен 750 г/л дейін, ерітіндідегі титан мен темірдің бөлінуі сәйкесінше 67,5 және 60 % артады. Мұндай жағдай- да фильтратқа 82 % титан мен 86 % темірдің максималды алынуы 1300 г/л концентрациясында ильменитті күкірт қышқылымен ыдыратумен қол жеткізілді.

Ильмениттің ыдырауы кезінде (МА 8 мин) титан мен темірдің бөліну дәрежесінің температураға тәуелділігі көрсетілген. Алынған нәтижелер максималды дәрежеге жете отырып, технологиялық температураның жоғарылауымен жоғарылайтын темірдің еріту жылдамдығын көрсетеді. Температураның 80-ден 120 °С-қа дейін көтерілуімен ерітіндідегі темірдің бөлінуі 33,2-ден 93,1 %-ға дейін, фильтраттардағы концентрацияның 42,2-ден 118,8 г/л-ге дейін артуымен жоғарылайды. Титан 2 – 4 сағат ішінде 110-120 °С температуралық диапазонда тиімді шығарылады, алу дәрежесі 88 – 95 %, ал фильтраттардағы концентрациясы – 107,9-116,5 г/л. Процесс ұзақтығының 2 сағаттан астам уақыт артуымен 120 °С температурада, шаймалау ерітінділеріндегі титанды гидролиздеу нәтижесінде титанның бөліну дәрежесінің төмендеуі байқалады.



1 — 80 °C; 2 — 100 °C; 3 — 110 °C; 4 — 120 °C

8 Сурет – Темір мен титанның әртүрлі температурада белсендірілген үлгіні ыдырату арқылы бөліп алу дәрежесі ($\text{C}_\text{H}_2\text{SO}_4 = 750$ г/л, Қ : С = 1 : 5)

Ильменитті МА-дан кейін 8 минут ішінде ыдырау кезінде күкірт қышқылын (Қ : С) 1: 4-тен 1: 7-ге дейін жоғарылату титан мен темірдің бөліну дәрежесінің жоғарылауына әкеледі, бірақ шаймалау ерітіндісінің сұйылтуымен бірге жүреді. Сонымен, темір мен титанның Қ : С = 1 : 4, $t = 100$ °C, $\tau = 4$ сағ, $\text{C}_\text{H}_2\text{SO}_4 = 750$ г / л деңгейінде Қ : С кезіндегі ұқсас жағдайларда сәйкесінше алсақ 68,3 % және 68,2 % құрайды, Қ : С = 1 : 7 кезінде темірді ерітіндіде бөліп алу 87,7 %, титан – 83,1 %. Тұндырғыш ерітіндісіндегі Fe_2O_3 концентрациясы шамамен 95,8- ден 70,2 г/л дейін, TiO_2 – 91,8 ден 63,9 г/л дейін төмендейді.

Бастапқы ильменитті құю әдісі металдардың ерітіндіге ауысу дәрежесіне айтарлықтай әсер етпейтіні анықталды. Алайда, концентратты үлестіру кезінде

ерітінділердің сүзгі мүмкіндігі айтарлықтай жақсарғанын атап өту керек, бұл кремний қышқылының еритін полимерленген формаларының түзілуінің төмендеуімен байланысты.

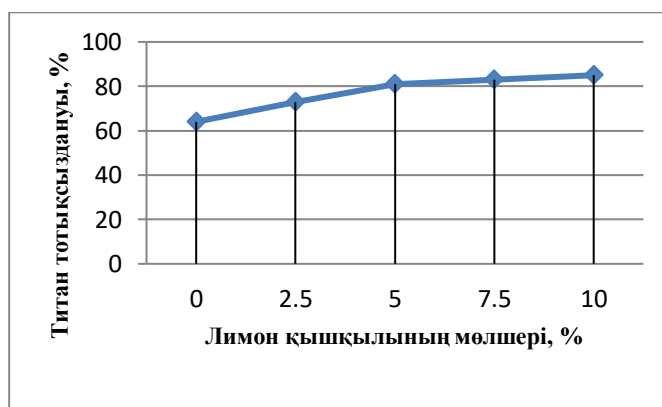
Алынған нәтижелерге сүйене отырып, ильмениттің ыдырау процесінің оңтайлы шарттары таңдалды, оған сәйкес ильмениттің ыдырауының максималды дәрежесі (92,6 %) және шаймалау ерітіндісіне титан (94,2 %) және темір (88,7 %) шығарылды: сынаманың белсенділенуі 8-10 мин ішінде шамамен $Q : C = 1 : 4$, $t = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2\text{ сағ}$, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 750\text{ г/л}$ (2-кесте). Рентгендік фазалық анализге сәйкес шаймалаудан кейінгі қалдық – пироксен мен оливин топтарының силикаттары мен ерітілмеген ильменит қоспасы.

2 Кесте – 8 минут бойы ильмениттің күкірт қышқылының ыдырауынан алынған өнімдердің құрамы

Өнім	Масса, г, көлем, мл	Мөлшері, % (мас.) или г/л		
		Бөліп алу, %		
		TiO ₂	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
Бастапқы ИК	100	47,2	49,2	1,3
Қалдық	7,4	32,2	68,6	17,8
		5,1	9,6	99,1
Фильтрат	355	125,3	122,9	0,03
		94,2	88,7	0,8

2.2 Лимон қышқылының әсері

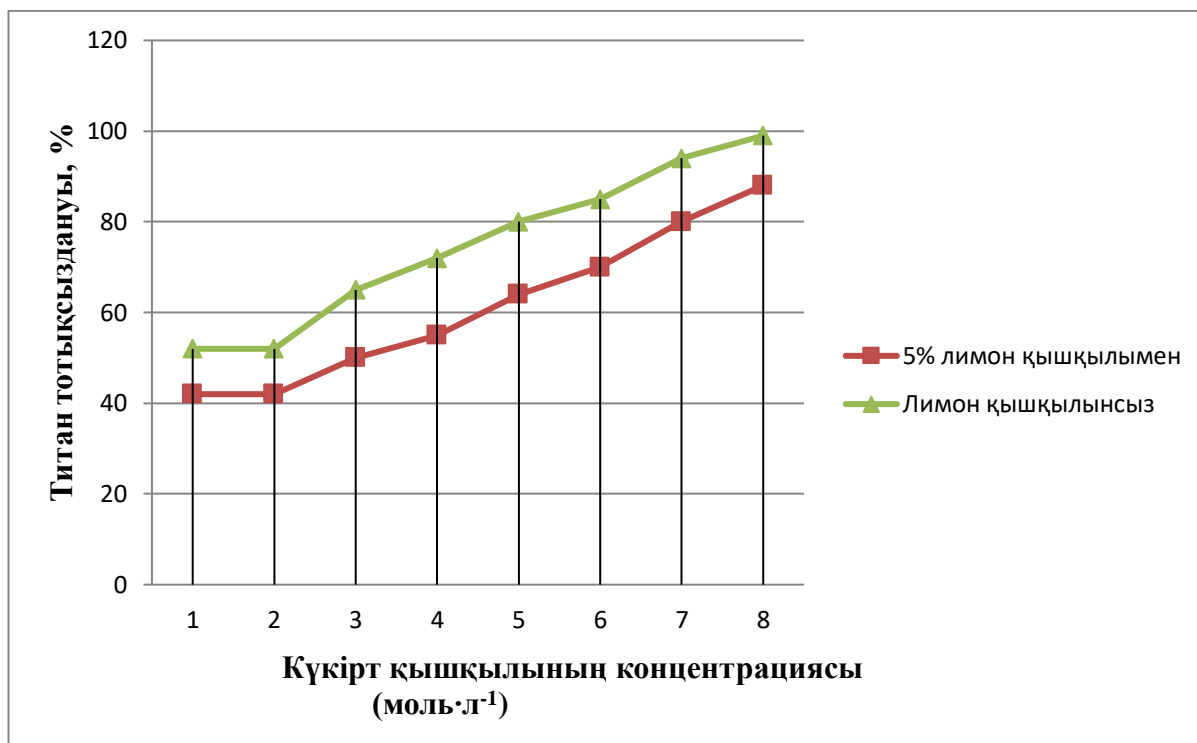
Лимон қышқылының титанды шығаруға әсері суретте көрсетілген. Күкірт қышқылының концентрациясы 5 моль/л, сұйықтықтың қатты затқа қатынасы нақты 5 : 1, 90 °С температурада және реакция уақыты 60 мин болған жағдайда. Жылдамдықтың өсуі төмен лимон қышқылын қосу ауқымында күрт болды және лимон қышқылын қосу қатынасы ауқымында жұмсақ болды. Титанды қалпына келтіру 5% лимон қышқылын қосқан кезде 82 %-ға жетуі мүмкін.



9 Сурет – Лимон қышқылы қоспасының титанды бөліп алуға әсері

2.2.1 Күкірт қышқылы концентрациясының әсері

Күкірт қышқылы концентрациясының 5 %-дық лимон қышқылынсыз және 5 %-дық лимон қышқылымен титанды шығаруға әсері графикпен көрсетілген: сұйықтық – қатты зат 5:1 қатынасы жағдайында, 90 °С температурада және реакция уақыты 60 мин.



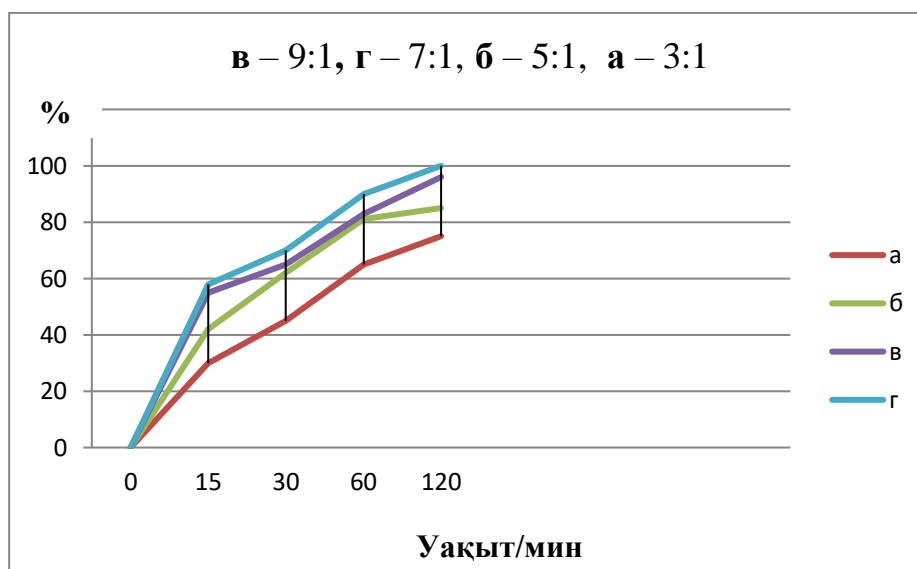
10 Сурет – Күкірт қышқылы концентрациясының титанды шығаруға әсері графигі

8 – ші схемада байқағандай, титан қалпына келтірудің 82 %-ын, белгілі 7 моль/л күкірт қышқылы арқылы алуға болады, бірақ тек 5 моль/л күкірт қышқылына нақты 5 % лимон қышқылын қосу қажет болды. Титанның қалпына келуі ұлғаю және көбею үрдісі күкірт қышқылының концентрациясының ұлғаюымен симметриялы болды. Сонымен қатар, күкірт қышқылын тұтыну көзі 5 % лимон қышқылын қосу арқылы 30 % -ға азайды.

2.2.3 Сұйықтық пен қатты дене арақатынасының әсері

5 %-дық лимон қышқылынсыз және 5 %-дық лимон қышқылымен сілтілеудің әр түрлі уақыты кезінде титанды шығаруға қатты зат арақатынасының әсері күкірт қышқылы концентрациясы 5 моль/л және 90 °С температурада тиісінше 5 және 6-шы схемада көрсетілген. Көбею үрдісі сұйықтықтың қатты затқа және сілтісіздендіру уақытының ауқымына төмен қатынасы кезінде күрт төмендеді. Лимон қышқылынсыз шаймалау уақыты 60 мин болғанда қатты

затқа сұйықтықтың қатынасы 3 : 1-ден 5 : 1-ге дейін ұлғайған кезде титан шығару 45 %-дан 60 %-ға дейін артуы мүмкін. 5 % лимон қышқылымен титан алудың ұлғаю үрдісі лимон қышқылының қосылмауымен ұқсас болды. 5 % лимон қышқылын қосып, 7 : 1 қатты зат-сұйықтық қатынасы кезінде титан алу 82 % құрады. Осылайша, лимон қышқылы күкірт қышқылының концентрациясын азайтып қана қоймай, қышқылды сілтілеу процесінде сұйықтықтың қатты затқа қатынасын азайтуы мүмкін.



11 Сурет – Сұйықтан қаттыға 5% лимон қышқылымен титанды тотықсыздандыру әсері

2.2.4 Сілтілеу температурасының әсері

Ерітінділеу уақыты 60 мин болғанда 30 °С-тан 90 °С-қа дейін көтерілген кезде титанды шығару 20 %-дан 65 %-ға дейін ұлғайды, ал 7 және 8 жағдайларда 5 % лимон қышқылын қосу арқылы сілтілеу температуралары 30 °С және 90 °С болғанда мәндері 30 % және 82 % құрады. Сондай-ақ, лимон қышқылымен қышқыл сілтілеу реакциясының жылдамдығы жылдам болғанын түсіндіруге болады. Сонымен қатар, титанды қалпына келтіру жылдамдығын арттыру алдымен жылдам болды, содан кейін жұмсақ болды.

3 Экономикалық бөлім

Дипломдық жұмыс осы бөлімінде зерттеу жүргізудің экономикалық шығындары есептелген, оның ішінде:

- шикізат пен реактивтерге кеткен шығындар.
- электр энергиясының шығыны.
- ыдыс шығындары.
- су шығындары.
- жалпы институт шығындар көлемі.

3.1. Шикізат пен реактивтер шығындарын есептеу

Зерттеулер жүргізу кезінде реактивтер, әртүрлі шикізаттар және ерітінділер қолданылды. Шикізат пен реактивтер және құралдар шығыны 3 – 4 кестеде көрсетілген.

3 Кесте – Қондырғылар шығыны

Қондырғылар	Қуаты , кВт	Жұмыс сағат саны	Шығыны ,тг
«2SL» центрифугалық активатор	2,2 Вт	24	52,8
Ильменитті механоактиватор	380	24	9120

4 Кесте – Шикізат пен реактивтер шығыны

Аты	Мөлшері,кг	Шартты баға, тг	Шығындары , тг
$C_6H_8O_7$ (лимон қышқылы)	2	430	860
Барлығы :			860

3.2 Электр энергиясының шығынын есептеу

Электр энергия шығынын есептеу, тәжірибелік жұмыс қондырғыда, араластырғышта жүргізілді. Есептеу мәндері 5 – кестеде көрсетілген.

5 Кесте – Электр энергиясы шығыны

Қондырғылар	Қуаты, кВт/сағ	Жұмыс сағат саны	Шығыны тг
«2SL»центрифугалық активатор	2,2 Вт	24	52,8
Араластырғыш	1,80	24	746,496
Барлығы :			799,136

1кВт сағатқа тариф -19,44 тг.

3.2.1 Ыдыс шығындарының амортизациялық төлемдері

Тәжірбиелік жұмысқа әртүрлі ыдыстар: колбалар, пипеткалар, химиялық стакандар қолданылды. Ыдыс шығындарының амортизациялық есебі 6 – кесте көрсетілген.

6 Кесте – Ыдыс шығындарының амортизациялық төлемдері.

Аты	Саны, тал	1 тал бағасы, тг	Сумма
Өлшегіш колбалар	2	190	380
Пипетка	1	100	100
Химиялық стакан	2	100	200
Барлығы :			780

3.2.2 Су шығындарының есебі

Тәжірбиелік жұмыста жұмсалатын су мөлшері 7 – кестеде келтірілген.

7 Кесте – Су шығындарының есебі.

Судың сағаттық шығыны, м ³ /сағ	1 м ³ бағасы, тг	Жұмыс сағат саны	Шығыны, тг
0,3	100	24	5,6
Барлығы:			5,6

3.3.2 Жалпы шығындар саны

8 Кесте – Жалпы шығындар саны

Шикізаттар аты	Шығын саны, тг	Салмақ үлесі,%
Шикізат шығыны	860	0,18
Электроэнергия шығыны	799,136	16,35
Бдыс шығыны	780	16,90
Шикізат пен реактивтер шығындарын есептеу	9172,8	7,12
Барлығы	11075	100

4 Өмір тіршілік қауіпсіздігі және еңбек бөлімі

Жұмысты орындау барысында білу қажет қауіпсіздік шаралары:

- жұмыс орнындағы ережелер;
- жабдықтардың қауіпсіз аймағы;
- блокировка жүйесі мен сигнализация , өртті сөндіру;
- жеке өзіндік қорғау жүйелерімен қолдану;
- жұмыс аяқталғаннан кейін зертхананы тексеріп шығу.

Титанды өндіруде, өндіріс үшін бастапқы шикізат-күкірт қышқылымен өңделетін ильменит. Алынған қоспада титан және темір сульфаттары бар. Кейіннен темір сульфаты вакуумдық қондырғыларда кристалданады, ал титан сульфаты гидролизге ұшырайды, нәтижесінде титан диоксидінің гидраты түзіледі. Соңғы өнім – TiO_2 жоғары температураның әсерінен қалыптасады, сонымен қатар күкірт диоксиді мен су түзіледі.

Өндіріс процесінде қатты, сұйық және газ тәрізді бірқатар жанама өнімдер пайда болады. Олардың арасында-жоғары концентрациясы мен уыттылығы салдарынан тасымалдануы қиын шламдар мен күкірт қышқылы бар. Аммофос пен фосфор қышқылын шығару көлемі күкірт қышқылын толығымен қайта өңдеуге мүмкіндік бермейді; бұдан басқа, минералдық тыңайтқыштар өндірісі экологиялық проблемаларды едәуір қиындатады, өйткені жанама өнім – фосфогипс – сондай-ақ сақтауды және кәдеге жаратуды талап етеді.

Титан макроэлементінің ағзаға әсері оның физикалық-химиялық қасиеттеріне байланысты. Оның бөлшектері өте аз, олар жасушалық құрылымға еніп, оның жұмысына әсер етуі мүмкін. Өзінің инерттілігіне байланысты макроэлемент тітіркендіргіштермен химиялық өзара әрекеттеспейді, сондықтан уыттанбайды деп есептеледі. Алайда, ол дене әрекеті арқылы тіндердің, ағзалардың, қан мен лимфа жасушаларымен байланысады, бұл олардың механикалық зақымдануына әкеледі. Осылайша, элемент өзінің әсерімен бір және екі ағытпалы ДНҚ зақымдалуына, хромосоманы зақымдауы мүмкін, бұл генетикалық кодта обырдың даму қауіпіне әкелуі мүмкін.

Титанның ағзаға теріс әсері ауыр металл болғандықтан, ағзаға түсіп, ыдырамайды, ал ол адам ағзасын уландырады және өмір сүру процестеріне араласады. Ол коррозияға ұшырамайды және сілтілер мен қышқылдардың әсеріне төзімді, сондықтан асқазан шырыны оған әсер ете алмайды. Сондықтан, жұмысты орындау барысында қауіпсіздік шараларын мұқият орындау қажет.

ҚОРЫТЫНДЫ

Дипломдық жұмыстың мақсаты болып табылатын – титан өндірісінің гидрометаллургиялық технологиясын зерттеу процестері толықтай қаралды. Титан диоксиді өндірісі жайлы, титан қожын және концентраттарын өңдеу әдістері және т.б мәселелер талқыланды. Әдетте титан мен оның қосылыстарын өндірудің бастапқы материалы ретінде қоспалардың салыстырмалы түрде аз мөлшері бар титан диоксиді болып табылады. Атап айтқанда, бұл титан кендерін байыту арқылы алынған рутилді концентрат болуы мүмкін. Алайда әлемдегі рутилдік қорлар өте шектеулі, сондықтан ильменит концентраттарын өңдеуден алынған синтетикалық рутил немесе титан шлактары жиі қолданылады. Титан шлактарын алу үшін электродоғалы пеште ильменит концентраты тотықсызданады, ал темір металл фазасына (шойын) бөлінеді, ал титан мен қоспалардың бөлінбеген оксидтері шлак фазасын құрайды. Бай шлак хлориді немесе күкірт қышқылы әдісімен өңделеді.

Титан кені концентраты күкірт қышқылды немесе пирометаллургиялық өңдеуге ұшырайды. Күкірт қышқылымен тазарту өнімі TiO_2 титан диоксиді ұнтағы. Пирометаллургиялық әдісті қолдана отырып, кен коксқа бөлініп, $TiCl_4$ титан тетрахлоридінің буын алу үшін хлормен өңделеді.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Metallurgical биллетень // <https://www.metalbulletin.ru/analytics> 25.10.2016 г.
- 2 Zhang W, Zhu Z, Xheng C.V. A literature review of titanium metallurgical processes // Hydrometallurgy. - 2011. - №108. – P. 177-188.
- 3 Kuznesof P.M. Titanium Dioxide // Chemical and Technical assessment. IECFA. Rome. Staly. - 2006. – P. 1-8.
- 4 Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Щукина Е.С. Получение титанового дубителя из гидроксида титана (IV) // Химическая технология. – 2014, - Т. 15, №4. – С. 206-210.
- 5 Герасимова Л.Г., Чуппилина С.В., Маслова М.В., Щукина Е.С., Киселев Ю.Г. Оксид титана, модифицированный оксидом алюминия, защитных и изоляционных материалов // Химическая технология. – 2014. - Т. 15, №5. – С. 257-262.
- 6 «Рынок диоксида титана» // <http://itkor.ru>. 25.10.2016 г.
- 7 Физико-химические свойства окислов. / Справочник под редакцией Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
- 8 «Производство диоксида титана» // <http://www.yaregaruda.ru/ru/node/49> 25.10.2016 г.
- 9 «Мировой рынок диоксида титана» // https://www.metalbulletin.ru/publications/3646_ 25.10.2016 г.
- 10 «Диоксид титана» // <http://www.titanium-chemical.com>. 25.10.2015 г.
- 11 Patent US5885324. Method for the production of synthetic rutile / Balderson G.F., MacDonald C.A. 1999.
- 12 Gambogi, J., 2009a. Titanium, 2007 minerals yearbook. // US Geological Surv. - P. 176–178.
- 13 Gambogi, J., 2009b. Titanium mineral concentrates. // US Geological Surv. – P. 172–173.
- 14 Gambogi, J., 2010. Titanium and titanium dioxide, mineral commodity summaries. // US Geological Surv. – P. 176–178.
- 15 Патент РК32065 С21В. Способ переработки низкотитанистых титаномагнетитовых концентратов / Найманбаев М.А., Избасханов К.С., Онаев М.И., Ультаракова А.А., Уласюк С.М., Алжанбаева Н.Ш., Малдыбаев Г.К. Опубл. 15.05.2017 г. Бюл. № 9.
- 16 Ультаракова А.А., Найманбаев М.А., Онаев М.И., Малдыбаев Г.К., Алжанбаева Н.Ш., Квятковская М.Н. Термогравиметрический анализ восстановления титаномагнетитового концентрата месторождения Масальское // Международная научно-практическая конференция «Инновации в комплексной переработке минерального сырья». 2016. – С. 557-561.
- 17 Ультаракова А.А., Найманбаев М.А., Онаев М.И., Малдыбаев Г.К., Алжанбаева Н.Ш. Определение оптимальных условий восстановительного обжига и магнитной сепарации низкотитанистых титаномагнетитов // Комплексное использование минерального сырья. – 2016. – № 1. – С. 39-47.

18 Майоров Л.А. Пирометаллургическая технология получения чугуна и титанового шлака из Хибинского титаномагнетитового концентрата // Сборник материалов 7 Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников, аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва: Интерконтакт Наука. -2010. - С. 420-421.

19 Садыхов Г.Б., Наумова Л.О., Резниченко В.А., Карязин И.А. Влияние соды на фазовые превращения при восстановлении титаномагнетитового концентрата водородом // Металлы. – 1994. - №1. – С.9-16.

20 Резниченко В.А., Аверин В.В., Олюнина Т.В. Титанаты: научные основы, технология, производство. М.: Наука, 2010. - 267 с.

21. “Қауіпті өндірістік объектілердегі өндірістік қауіпсіздік туралы заңы” 11.04.2014 № 188-V ҚРЗ .

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

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

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

25 http://cmrp.kz/index.php?o=com_content&view=article&id=351%3A2011-12-23-06-13-08&catid=26%3A2010-05-20-04-5608&Itemid=55&lang=ru

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

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