

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

Тілешева Айдана Жиенайқызы

Ерітінді құрамынан сирек жер элементтерін сорбциялау 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 г.

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Ерітінді құрамынан сирек жер элементтерін сорбциялау процесін
зерттеу»

5B070900 – Metallургия мамандығы

Орындаған: Тілешева А.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., тех. ғыл.
канд.

_____ Чепуштанова Т.А.

« ____ » _____ 2020 ж.

ТАПСЫРМА

Дипломдық жұмысты орындауға

Білім алушы Тілешева Айдана Жиенайқызы

Тақырып: Ерітінді құрамынан сирек жер элементтерін сорбциялау процесін зерттеу.

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

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі: 2020 жылғы "30" мамыр

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері: құрамында сирек жер элементтері бар ерітінді

Дипломдық жұмыста қарастырылатын мәселелер тізімі

а) құрамында сирек жер элементтері кездесетін ерітінді құрамынан СЖЭ сорбция процесі арқылы бөліп алу процесін зерттеу және процестің тиімді параметрлерін анықтау;

б) сирек жер элементтерінің концентрациясы бойынша 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 30 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 кәуіпсіздік 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.

Тапсырманы орындауға алған білім алушы _____ Тілешева А.Ж.

Күні "28" қаңтар 2020 ж.

АНДАТПА

Дипломдық жұмыс тапсырмадан, кіріспеден, негізгі бөлімнен, қорытындыдан және пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыстың жалпыкөлемі компьютермен терілген 30 бет, оның ішінде 4 сурет және 8 кесте бар. Пайдаланылған әдебиеттер тізімі 32 аталымнан тұрады.

Дипломдық жұмыстың мақсаты – Қара сланецті кендерді күкірт қышқылымен шаймалау процесі барысында алынған ерітінді құрамынан сирек жер элементтерін сорбция процесі арқылы бөліп алу процесін зерттеу.

Әдеби шолу жұмыстарының нәтижесінде Қара сланецті кендерді күкірт қышқылымен шаймалау процесі барысында алынған ерітінді құрамынан сирек жер элементтерін бөліп алудың әртүрлі әдістері қарастырылды. Сорбция процесін барынша тиімді жүргізуге әсер ететін әртүрлі факторлар зерттелді.

Нәтижелер сирек жер элементтерінің толық динамикалық алмасу сыйымдылығы (ТДАС) Ку-2-8н иониттерінде $0,026 \text{ мг-экв/см}^3$, ал Lewatit 6F иониттерінде $0,022 \text{ мг-экв/см}^3$ құрайтынын көрсетті. Бұл жағдайда Ку-2-8н иониттерінде СЖЭ бөліп алу дәрежесі – 82,9 %, ал Lewatit 6F иониттерінде – 74 % құрайды.

Десорбция процесіне концентрациясы 150 г/л болатын азот қышқылы қолданылды.

Алынған нәтижелерге негізделе отыра экономикалық есептеулер жасалып, қауіпсіздік және еңбек қорғау жөніндегі іс-шаралары 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 4 рисунков и 8 таблиц. Список использованных литератур включает в себя 32 источников.

Цель дипломной работы – изучение процесса сорбции редкоземельных элементов из раствора, полученного при выщелачивании железосодержащих черносланцевых руд серной кислотой.

В результате обзора литературы были рассмотрены различные способы извлечения редкоземельных элементов из раствора, полученного при выщелачивании черносланцевых руд серной кислотой. Изучены различные факторы, влияющие на наиболее эффективный процесс сорбции.

Установлена полная динамическая обменная емкость (ПДОО) РЗМ, которая составила на ионите Ку-2-8н – 0,026 мг-экв/см³, а на ионите Lewatit 6F – 0,022 мг-экв/см³. При этом степень извлечения РЗМ на ионите Ку-2-8н – 82,9 %, а на ионите Lewatit 6F – 74 %.

Оптимальным элюентом в данном процессе является азотная кислота с концентрацией 150 г/л.

На основании полученных результатов были произведены экономические расчеты и рассмотрены меры безопасности и охраны труда.

ANNOTATION

The thesis consists of a task, introduction, main part, conclusion and list of references. The total volume of work is 30 pages printed by computer, it includes 4 figures and 8 tables. The list of references includes 32 sources.

The purpose of the thesis is to study the process of sorption of rare earth elements from a solution obtained by leaching iron-containing black-shale ores with sulfuric acid.

As a result of the literature review, various methods of extracting rare earth elements from a solution obtained by leaching black-shale ores with sulfuric acid were considered. Different factors affecting the most effective sorption process have been studied.

The total dynamic exchange capacity (TDEC) of REM was established, which was 0.026 mg-EQ/cm³ on KU-2-8n ionite, and 0.022 mg-EQ/cm³ on Lewatit 6F ionite. At the same time, the degree of REM extraction on KU-2-8n ionite is 82.9 %, and on Lewatit 6F ionite – 74 %.

The optimal eluent in this process is nitric acid with a concentration of 150 g/l.

Based on the obtained results, economic calculations were made also safety and labor protection measures were considered.

МАЗМҰНЫ

	Кіріспе	9
1	Әдебиеттің аналитикалық шолуы	11
1.1	Сирек жер элементтері технологияларының қазіргі жағдайы	11
1.2	Сирек жер элементтерін концентрлеу әдістері	12
1.3	Материалдардан сирек және сирек жер металдарын бөліп алудың тиімді әдістерін іріктеудің физико-химиялық негіздері	14
2	Тәжірибелік бөлім	20
2.1	Сирек жер элементтерінің концентрациясы бойынша зерттеу	20
2.2	Сирек жер элементтерін сорбциялау процесін зерттеу әдістемесі	20
2.2.1	Зерттеу нәтижелері және оларды өңдеу	21
2.2.2	Сирек жер элементтерінің десорбция үрдісін зерттеу	24
3	Экономикалық бөлім	26
4	Өмір тіршілік қауіпсіздігі және еңбек бөлімі	27
	Қорытынды	28
	Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	29

КІРІСПЕ

Сирек жер металдары – бұл Д.И. Менделеевтің периодтық кестесіндегі лантаноидтар подгруппасындағы III группа құрайтын 16 элемент, сонымен қатар иттрий. Сирек жер металдар қатарында атомның электронды қабығының бірдей сыртқы құрылымына байланысты, физикалық және химиялық қасиеттер айтарлықтай өзгермейді. Алайда, лантаноидтар қатарында (лантаннан лютецийге дейін) ядроның орташа атомдық радиусы төмендеп, ал ядро тығыздала бастағанына сүйене отыра (ядроның оң заряды неғұрлым жоғары болса, электронның ядроға тартылуы соғұрлым күшті болады, демек, атомның радиусы соғұрлым аз болады), СЖМ жеңіл (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) және ауыр (Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) сирек жер топшасына бөлінеді [1-4].

Сирек жер металдары, сондай-ақ олардың қосылыстары, атомның спецификалық электронды құрылымына байланысты ерекше физикалық және химиялық қасиеттерінің арқасында қазіргі заманғы өндірістің көптеген салаларында және халық шаруашылығында кеңінен қолданылады, сонымен бірге үлкен техникo-экономикалық нәтиже байқалады. Бұл физика-химиялық қасиеттерінің жоғарылаған кешені бар СЖМ негізінде жаңа материалдар жасау мүмкіндігіне байланысты [5].

Мысалы, еуропий, иттрий, церий, гадолиний сияқты сирек жер элементтері электронды-сәулелік түтіктер мен сұйық кристалды дисплейлерді жасау үшін кеңінен қолданылады [6-10]. Мыс сымдары мен кабельдеріне қарағанда өткізгіштік қабілеті әлдеқайда жоғары талшықты-оптикалық телекоммуникация кабельдері қазіргі заманғы технологияларда кеңінен сұранысқа ие. Олар лазерлік күшейткіштері ретінде қызмет ететін, құрамында эрбий бар талшықтардың енгізілуіне байланысты сигналдарды алыс қашықтықтарға жібере алады [11-12]. Церий және оның оксидтері әр түрлі көзілдіріктерге, айнадан камера линзаларына дейін, жылтыратқыш ұнтақ ретінде қолданылады [13]. Құрамында неодим, самарий, гадолиний, диспрозий және празеодим бар қорытпалар тұрақты магниттердің құрамына кіреді. Шағын, жеңіл, жоғары беріктігі бар СЖМ магниттері тұрмыстық техникада, аудио және видео жабдықтарда, компьютерлерде, автомобильдерде, байланыс жүйелерінде, әскери техникада және басқа да көптеген салаларда қолданылатын көптеген электрлік және электрондық компоненттерді миниатюралауға мүмкіндік берді [14-15]. Соңғы үш онжылдықта қоршаған ортаны қорғауда СЖМ маңыздылығы едәуір өсті. Құрамына иттрий, лантан, церий, европий, гадолиний, тербий кіретін люминесцентті лампалар қазіргі кезде кең тараған. Кейбір сирек жер металдары мұнай крекинг катализаторларының және автомобиль каталитикалық түрлендіргішінің құрамдас бөлігі болып табылады.

Сирек жер металдарының қол жетімді және дамыған көздерінің бірі апатит болып табылады, оны өңдеу кезінде сирек жер металдары фосфор қышқылы мен фосфогипс арасында бөлінеді. Апатит концентратындағы сирек жер металдардың мөлшері 0,9 – 1,0 % құрайды. Апатитті сирек жер кендерімен

салыстыру кезінде бұл көрсеткіш біршама аз, бірақ минералды тыңайтқыштар өндірісінде апатит өңдеу көлемін (жылына 8 – 9 млн. тонна) ескерсек, апатиттің сирек жер металдар өндірісі үшін маңызды шикізат көзі екендігі айқын болады.

Апатит концентратын сирек жер металдарын алу мақсатында өңдеу тиімсіз. Ең ұтымды шешім апатиттің күкірт қышқылын өңдеуден алынған фосфор қышқылының экстракциясынан сирек жер металдарды сорбциялық экстракциялау арқылы шикізатты кешенді қайта өңдеу болып табылады. Тиісті технологияны дамыту – шұғыл мәселе болып табылады.

Жұмыстың өзектілігі. Сирек жер металдар ерекше қасиеттеріне байланысты астронавтика, атом өнеркәсібінде, радиоэлектроника сияқты жоғары технологиялық өндірістерді дамыту үшін қажетті материалдар болып табылады. Сирек жер өнімдеріне деген сұраныс жыл сайын артып келеді, бүгінде сирек жер металдарының тапшылығы байқалуда.

Отандық шикізаттардан импорттық өнімдердің орнын алмастыратын өнімдерді алу технологиясын әзірлеу – өзекті ғылыми мәселе болып табылады.

Дипломдық жұмыстың мақсаты – құрамында сирек жер элементтері кездесетін ерітінді құрамынан СЖЭ сорбция процесі арқылы бөліп алу процесін зерттеу және процестің тиімді параметрлерін анықтау.

Зерттеу объектісі: Шаймалау процесінде алынған құрамында сирек жер элементтерінің иондары бар сульфатты ерітінділер.

Жұмыстың жалпы міндеттері - зерттеу бағытын негіздеу, СЖЭ сорбциялау процесінің тиімді параметрлерін анықтау, орындалған зерттеулерді экономикалық бағалау, еңбекті қорғау және техника қауіпсіздігі бойынша шараларды дайындау.

1 Әдебиеттің аналитикалық шолуы

1.1 Сирек жер элементтері технологияларының қазіргі жағдайы

Биосфераны қорғау мәселелерінің оңтайлы шешімдері, табиғи ортаға индустриализацияның теріс әсерінің төмендеуі және басқа да жаһандық мәселелерді талдаудың тиімді әдістерін әзірлеумен тікелей байланысты. Қиынқұрамды қоспалардағы компоненттерді анықтауға мүмкіндік беретін, жүзеге асырылуы жеңіл, нақты әрі сезімтал әдістемелерге деген тапшылық үнемі сезіліп отырады. Бұл мәселенің шешімі ретінде қиын ситуацияларды елеулі түрде жоюға мүмкіндік беретін концентрлеу әдістерін пайдаланады. Сонымен қатар, концентрлеу әдісі кейбір жағдайларда жабдықты (атомды-абсорбционды спектрометрия, хроматография, спектрофотометрия, вольтамперометрия) әдістердің қолданылу шекарасын кеңейтті.

Металлургиялық комбинаттардың техногенді сулары мен өндірістік ерітінділердің құрамында қатарласқан формада болатын металдардың таралуын зерттеу талдау нысанының аналитигі тарапынан терең түсінуді, детектрлеу әдістерінің дұрыс таңдалуын және алынған нәтижелердің адекватты интерпретациялануын қажет етеді. Бұл жағдайда сынамаларды алу, оларды сақтау және тасымалдау сынды этаптары да маңызды рөл атқарады. *In situ*-да, яғни талдауға сынаманы алу орнында алынған нәтижелер ең сенімді болып табылатыны айқын. Алайда тәжірибе жүзінде бұл үнемі мүмкін бола бермейді. Стационарлы зертханаларға тасымалдау кезінде сынамаларды сақтау үшін оларды мұздатып-қатырып, консерванттар мен тұрақтандырғыштар қосады. Қатарласқан формада болатын металдар арасындағы тепе-теңдіктің бұзылуына негіз болатын бұл операциялар рН-тың, тотығу-тотықсыздану потенциалының (Eh), иондық күштің өзгеруіне әкеліп соғады. Әдетте арбитражды және басқа да көптеген зерттеудің аналитикалық әдістемелері судағы металдардың жеке-жеке формаларын емес, тек жалпы құрамын анықтауға ғана мүмкіндік береді. Металдардың бөлек формаларын анықтауды қиындататын факторларға техногенді және өнімді ерітінділердегі анықталатын металдардың концентрациясының төмендігі, «фондық электролиттің» (судың макрокомпоненттері – Na^+ , K^+ , Ca^{2+} және т.б.) және әртүрлі, соның ішінде шығу тегі табиғи жоғарымолекулярлық органикалық қоспалардың (мысалы, гумустық заттар, ақуызға ұқсас құрамды қосылыстар, полипептидтер және т.б.) болуын атап өтсе болады. Осылайша, өнімді және техногенді ерітінділердегі металдардың бөлек формаларын тікелей анықтаудың қиындығы зерттеу нысанының кешенділігімен және олардың судағы қосылыстарының сан-қилылығымен, жеткіліксіз сезімталдылығымен және көптеген аналитикалық әдістердің шектеулі таңдамалылығымен түсіндіріледі. Бұл кезеңде осы мәселе металдардың бөлек формаларын ажырату әдістері мен олардың алынған фракциялардағы концентрациясын анықтау әдістерінің үйлесімділігіне негізделген зерттеу сұлбаларының әзірленіп қолданылуымен шешіледі.

Ажыратып алудың мұндай әдісіне металдардың әртүрлі физико-химиялық формаларының қасиеттері негіз болуы мүмкін: өлшем, ерігіштік, комплекстүзуге қабілеттілік немесе қатты фазаға ұқсастық, заряд, гидрофобтық және т.б. Сонымен қатар, бұндай сұлбалардың әрқайсысы табиғи суларда қатарласқан формада болатын металдардың таралуы тұрғысында объективті мәліметтер алу үшін міндетті шарт болып табылатын зерттеудің маңызды кезеңдерінің орындалуының негізделген реттілігін қажет етеді. Техногенді сулар мен өндірістік ерітінділердің құрамында қатарласқан формада болатын металдардың арасында орнатылған тепе-теңдік күйінің максималды сақталуы мен бұзылуының минимизациясы ерекше маңызды болып табылады.

Сирек жер металдарының өнімді ерітінділер мен қалдық сулардағы, сондай-ақ олардың қатарласқан формаларын ажыратқаннан кейінгі фракциялардағы концентрациясының төмен болуы алдын-ала концентрлеуді қажет етеді. Бұл мақсатта абсолютті (буландыру, салқындату) және қатысты (шөгілдіру, шаймалау, ионалмасу, сорбция) концентрлеу әдістері қолданылуы мүмкін. Қажетті әдістің таңдалынуы ең алдымен металдардың бөлек формаларының қасиеттеріне және оларды әрі қарай детектрлеу әдісіне байланысты анықталады. Ең тиімді жағдай металдардың бөлек формаларын концентрлеу оларды ажыратып алумен үйлесімді болған кезінде орын алады. Концентрлеу үшін қажетті әдісті пайдаланудың ең маңызды шарттарының бірі қатарласқан формалар арасында орнатылған тепе-теңдік жүйесіне минималды әсер ету болып табылады.

1.2 Сирек жер элементтерін концентрлеу әдістері

Концентрлеу одан да жоғары коэффициенттері әртүрлі коллекторлармен қатар тұнбалау кезінде қол жетімді. Мұндай әдіспен концентрлеуді аналитикалық сигналдарды тікелей қатты фазада рентгенді-флуоресцентті, атомды-эмиссионды немесе нейтронды-активационды сынды детектрлеу әдістерімен үйлестіре отыра қолданған тиімді.

Металдарды сынамаларда концентрлеудің ең көп тараған әдістерінің біріне органикалық еріткіштермен экстракциялауды жатқызамыз. Әдісті қолдану концентрлеудің жоғары эффективтілігімен қамтамасыз етіп, детектрлеудің көптеген әдістерімен үйлестіруге мүмкіндік беріп қана қоймай, металдардың кейбір формаларын ажыратып алуға да мүмкіндік береді. Осылайша экстракция Cr(VI) [16], V(IV және V) [17] сынды әртүрлі тотығу дәрежесінде болатын металдарды, табиғи органикалық лигандалы металл комплекстарын, металлоорганикалық қосылыстарды ажыратып алу мен концентрлеуде сәтті қолданылады. Экстракциялық концентрлеудің кемшіліктеріне улы органикалық еріткіштермен жұмыс жасау қажеттілігін, сондай-ақ берік эмульсиялар түзілуі нәтижесінде органикалық және қатты фазаларды ажырату кезіндегі пайда болатын техникалық қиындықтарды

жатқызуға болады. Экстракция үшін қосымша реагенттердің қолданылуы қатарласқан формада болатын металдар арасындағы тепе-теңдіктің бұзылуына әкеліп соғуы мүмкін.

Сұйықтық экстракцияның көптеген кемшіліктерінен арылуға сәйкесінше гидрофобты алкилирленген силикагельдерді және полимерлі қаптамасы бар талшықтарды қолдануға негізделген қатты фазалы экстракция (ҚФЭ) мен қатты фазалы матрицалы экстракция (ҚФМЭ) мүмкіндік береді. Екі әдіс те металлорганикалық қосылыстарды газохромотаграфиялық ажыратып алу кезінде концентрлеу үшін, сондай-ақ әртүрлі тотығу дәрежесінде болатын металдардың құрамын анықтау үшін кең қолданылады. Осы әдістер арқылы заттарды бөліп алу жағдайлары оларды сұйықтық экстракциямен бөліп алу әдісінің жағдайларына ұқсас. Сонымен қатар дәстүрлі сұйықты-сұйықтық экстракцияға қарағанда ҚФЭ мен ҚФМЭ артықшылықтарына жоғары эко-қауіпсіздік, автоматизация жеңілділігі және детектрлеудің on-line әдістермен үйлесімділігін жатқызуға болады. Өкінішке орай, әлі күнге дейін концентрлеу үшін ҚФМЭ-ні қолданудың кейбір әдістемелік аспектілері анықталмаған, соның ішінде заттардың талшықтар қаптамасымен әрекеттесуінің негізгі механизмдері, тасымалдаушы беттігінде экстрагирленген қосылыстардың беріктілігі және т.б.

Концентрлеу коэффициенттерінің жоғары көрсеткіштері және металдарды таңдамалы түрде ажыратып алу мүмкіндігі сорбционды әдістер жағдайында үйлесімін табады. Сорбенттер әсіресе металл концентраттарын тікелей сынама алу орындарында алуға ыңғайлы. Белсендірілген көмір, целлюлоза, алюминий оксиді, және әртүрлі материалдар негізіндегі иониттер кең тараған. Металдарды мұндай сорбенттермен бөліп алудің эффективтілігі тікелей қатты фаза беттігінің қасиеттеріне байланысты. Аталған сорбционды материалдардың негізгі кемшілігіне олардың металл иондарына қатысты таңдамалылығының жеткіліксіз болуы жатады. Бұл мәселе сорбенттердің беттіктерін хелаттүзуші реагенттермен модификациялау арқылы олардың химико-аналитикалық қасиеттерін өзгерту арқылы шешімін табуы мүмкін. Әртүрлі функционалды топтары бар органикалық реагенттердің тасымалдаушы беттігінде ковалентті де және ковалентті емес бекітулер орын алуы мүмкін. Модификациялау материалдары ретінде әртүрлі типтер негізіндегі пенополиуретандар, целлюлоза, полимерлі талшықтар, мембраналар және фильтр қағазы, алюминий оксиді, кремнеземдер сынды полимерлі ион алмастырғыштар қолданылуы мүмкін. Соңғылары синтетикалық полимерлер мен ион алмастырғыш шайырларға қарағанда жоғары термиялық, механикалық және химиялық тұрақтылықпен, түссіздігімен, жоғары масса алмасу жылдамдығымен және регенерациялаудың ыңғайлылығымен сипатталады.

Сулы ерітінділерден металдарды бөліп алу мен концентрлеу үшін беттіктерінде әртүрлі комплекстүзуші функционалды-аналитикалық ковалентті топтармен бекітілген кремнеземдерді қолдану ұсынылған. Мұндай сорбенттердің басты артықшылығына иммобилизацияланған

аналитикалық реагенттердің десорбцияға жоғары беріктілігін жатқызуға болады. Кемшіліктері қатарынан мұндай сорбенттерді алудың және регенерациясының қиындығын, сәйкесінше өзіндік құнының жоғары болуын атап өткен жөн.

Соңғы жылдардың концентрлеу мен ажыратып алу әдістерінің кең көлемді эксперименталдық нәтижелері жинақталып, Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М., Москвин Л.Н., Царицина Л.Г., Мицуике А. монографияларында көрсетілген. Бұл жұмыстарға сүйенсек, ажыратып алу үшін де, концентрлеу үшін де әдетте бірдей әдістерді қолданады. Олардың арасынан ең көп таралғандары:

- экстракция (экстракциялық хроматографияны қоса);
- сорбционды әдістер (сорбция, ионалмасу және хелатты хроматография);
- шөгілдіру және қосарлана-шөгілдіру;
- электрохимиялық әдістер;
- мембранды әдістер;
- физикалық және физико-химиялық әдістер;
- флотация.

1.3 Материалдардан сирек және сирек жер металдарын бөліп алудың тиімді әдістерін іріктеудің физико-химиялық негіздері

Шөгілдіруді әдетте бейорганикалық заттарды ажыратып алу кезінде қолданады. Микрокомпоненттерді органикалық реагенттермен шөгілдіру, әсіресе қосарлана-шөгілдіру концентрлеудің жоғары коэффициентін қамтамасыз етеді. Бұл әдістерді қатты сынамалардан аналитикалық сигналдар алуға бағытталған рентгено-флуоресцентті және атомды-эмиссионды сынды әдістермен комбинациялай отыра қолданады.

Бейорганикалық иондарды шөгілдіруге қолданылатын органикалық және бейорганикалық селективті реагенттердің барлығы дерлік ажыратып алуға жарамды. Шөгінділердің бірнеше тобын атап өтуге болады:

1) металдардың қышқылдары мен гидратирленген оксидтері (кремнийлі, қалайылы, вольфрамды қышқылдар, алюминий, темір оксидтерінің гидраттары(III) және т.б.);

2) кейбір қышқылдардың аз еритін қосылыстары (сульфаттар, хлоридтер, карбонаттар, сульфидтер, фосфаттар, оксалаттар);

3) құрамында органикалық реагенттері бар шөгінділер (аз еритін хелаттар и ионды ассоциаттар);

4) элементті күйде бөлінетін заттар (сынап, теллур, селен, алтын).

Шөгілдіру әдісімен концентрлеу кезінде әдетте микрокомпонентті емес матрицаны бөліп алады. Микроқоспалардан еркін шөгіндіні алу өте маңызды,

ол үшін органикалық тұндырғыштарды қолданған абзал. Микрокомпоненттерді шөгілдіріп концентрлеуді көп қолданбайды: олардың мөлшері қатты фаза түзілмейтіндей дәрежеде аз болады. Бұл мақсаттар үшін микрокомпоненттерді қосарлана-шөгілдіру әдісін пайдалану тиімдірек болып табылады.

Қосарлана-шөгілдіру әдісін екі түрлі аспектіде қарастыруға болады: шөгіндінің ластануына әкеліп соғатын шөгілдіру үрдісімен ілесе жүретін жағымсыз әсер ретінде және микроқоспаларды бөліп алудың бағытталған үрдісі ретінде.

Тәжірибенің техникасы бойынша қосарлана-шөгілдіру әдісінің қарапайым шөгілдірумен ұқсастықтары өте көп. Әдетте ерітіндіге ажыратып алынатын қоспа құрамындағы микроэлементтердің бірімен аз еритін қосылыс түзуге немесе микроқоспалардың коллекторы болмаса тасымалдаушысы рөлінде болатын ерітіндіге арнайы қосылған затпен әсерлесуге қабілетті реагент қосады.

Біздің жағдайда қосынды-шөгілдіруші ретінде ерітіндіден барлық қоспаларды толықтай шөгілдіруге мүмкіндік беретін аммиакты су қолданылды. Бұл операция технологиялық ерітінділерді темір, алюминий, хром және т.б. металл иондарынан бір реттік тазарту үшін қажет. NH_4OH аммиак ерітіндісі сілтілер секілді темір гидроксидін шөгілдіруге қабілетті. Алайда аммиак аммоний тұздары қатысында темірді (II) шөгілдірмейді.

Сирек жер металдарының гидраттары тиісті тұздар ерітінділерінің сілтілермен әрекеттесуі кезінде оңай түзіледі. Скандий оксидінің гидраты қышқылдық сипатының төмен көрсеткішіне ие, сондай-ақ сілтілі ерітінділерде өте аз ериді; Б. Н. Иванов-Эмин мен Э. А. Остроумовтар $\text{Sc}(\text{OH})_3$ -тің айнақын еруі тек қана сілтілердің концентрленген ерітінділерімен бірге қайнатқан кезде ғана орын алуы мүмкін екендігін анықтады.

Виккери болса, [18]-де $\text{Sc}(\text{OH})_3$ -тің NaOH -тағы еру қабілеті реагенттердің қатыстық мөлшеріне байланысты деп тұжырымдайды. Виккеридің $\text{Sc}(\text{OH})_3$ -тің еру рН-ы мен оның концентрациясы арасындағы анықтаған байланысы 28-суретте келтірілген. Скандий гидроксидінің шөгілдірілуі улы натрмен емес аммиакпен жүргізілетін болса, комплексті амминоскандиаттардың түзілуі нәтижесінде толықтау шөгілдірілуі орын алмайтынын айта кеткен жөн.

Иттрий гидроксиді сілтілі ерітінділерде тек қана жылдам коагуляциялайтын коллоидты ерітінділер түзеді; лантан гидроксиді болса қатты білдірілген негізді сипаттамаға ие бола отыра сілтілермен мүлдем әрекеттеспейді.

Басқа да сирек жер элементтері негізді сипаттамаға ие және сілтілермен әрекеттеспейді, бұл өз кезегінде сілтілі ерітінділер мен басқа да қосылыстардан сирек жер элементтерін гидроксидтер түрінде бөліп алуға мүмкіндік беретін үлкен тәжірибелік мәнге ие.

Б. Н. Иванов-Эмин мен Л. А. Нисельсон [19]-те нақты жағдайларда иттербий мен лютеция гидроксидтері амфотерлі қасиетке ие болатынын

көрсетті. Иттербий мен лютецияның құрғақ-ұшпа гидроксидтерін 20 °С-та қаныққан улы натр ерітіндісімен автоклавта 180 °С-та қыздырса, гидроксидтер толықтай ериді; шөгіндіні суытқан кезде $\text{Na}_3[\text{Yb}(\text{OH})_6]$ және $\text{Na}_3[\text{Lu}(\text{OH})_6]$ құрамды кристалды тұнбалар шөгеді. Суық сумен бұл кристалдар гидроксид шөгіндісінің түзілуімен және бос сілтінің бөлінуімен толықтай ыдырап кетеді.

Э. А. Остроумовтың деректері бойынша, скандий гидрототығының шөгілу үрдісінің басындағы рН көрсеткіші – 4,9-ды [19], ацетатты ерітінділерден $\text{Sc}(\text{OH})_3$ шөгілуі кезіндегі рН көрсеткіші – 6,1-ді [20] құрайды. Негізінен скандий топшасындағы барлық элементтердің гидроксидтерінің шөгілу үрдісінің басталуы кезіндегі рН көрсеткіші шөгілу үрдісі қандай ерітіндіден өндірілетініне байланысты және 6 мен 8 аралығында ауытқиды. Мёллер және Кремерс [20], ал кейіннен Мёллер мен Фогель [21] СЖЭ тотықтарының гидраттарын шөгілдіру үрдісін СЖЭ тұздары ерітінділерін улы натр ерітіндісімен потенциометрлік титрлеу көмегімен зерттеді.

Кесте 1-де олармен алынған ақпараттар келтірілген. Және де онда СЖЭ сәйкес болғандықтан, түзілетін тұнбалардың түстері де көрсетілген.

1 Кесте – Сульфатты ерітінділерден СЖЭ гидрототықтарының шөгілу рН-ы

Гидрототық	Сульфатты ерітінділерден шөгілу рН-ы	Тұнба түсі
Лантандікі	7,41	Ақ
Церийдікі	7,35	Ақ
Празеодимдікі	7,17	Сұр-жасыл
Неодимдікі	6,95	Қызғылттау - ашық күлгін
Самарийдікі	6,70	Сарғыш
Европийдікі	6,68	Қызғылттау
Гадолинийдікі	6,75	Ақ
Иттрийдікі	6,83	Ақ
Эрбийдікі	6,50	Қызғылттау
Тулийдікі	6,21	Жасылдау
Иттербийдікі	6,18	Ақ
Лютецийдікі	6,18	Ақ

Мёллер және Кремерс [20-21] пен Мёллер және Фогель [21] деректері бойынша гидрототықтардың туындылары кесте 19-да келтірілген. Салыстыру үшін осы кестеде И. М. Коренманның [22] ерігіштік туындысын көрсетуге арналған $[M^{3+}][OH^-]^3 = Pr$ өрнегі көмегімен алынатын, онда $[OH^-]^3$ судың иондық туындысы арқылы өрнектелген $pPr = 42,39 - 3 pH - [Me^{3+}]$ теңдігінен есептеу жолымен алынған ақпараттары келтірілген. М.И. Коренманның есептеулеріндегі СЖЭ иондарының концентрациясы 10^{-6} моль/л-ге тең деп қабылданды, ал гидрототықтардың шөгілдірілу рН-ы әдебиеттердегі мағлұматтардан алынды.

2 Кесте – Лантаноидтар гидрототықтарының ерігішілік туындысы

Гидрототық	Латимер бойынша есептеу мағлұматтары	И.М. Коренман бойынша есептеу мағлұматтары
Лантандікі	$1 * 10^{-19}$	$5 * 10^{-21}$
Церийдікі	$1,5 * 10^{-20}$	$5 * 10^{-23}$
Празеодимдікі	$2,7 * 10^{-20}$	$7 * 10^{-24}$
Неодимдікі	$1,9 * 10^{-21}$	$5 * 10^{-24}$
Самарийдікі	$6,8 * 10^{-22}$	$2 * 10^{-24}$
Европийдікі	$3,4 * 10^{-22}$	–
Гадолинийдікі	$2,1 * 10^{-22}$	–
Иттрийдікі	$8,1 * 10^{-23}$	$1 * 10^{-24}$
Эрбийдікі	$1,3 * 10^{-23}$	–
Тулийдікі	$3,3 * 10^{-24}$	–
Иттербийдікі	$2,9 * 10^{-24}$	–
Лютецийдікі	$2,5 * 10^{-24}$	–
Скандийдікі	$1 * 10^{-28}$	–

Бұл кестеде прометий гидрототығына байланысты деректер келтірілмеген, алайда И. Е. Старик және М. С. Ламбет [22] сулы ерітіндідегі прометийдің микро мөлшерімен жұмыс жасай отыра, рН 3-тен төмен болған жағдайда прометий ерітіндіде иондық күйде болатынын, ал рН көрсеткіші шамамен 6 болған кезде гидролиз басталып, сонымен қатар целлофанды сүзгіден ультрасүзгілеу кезінде онда ерітіндіде болған прометийдің 80 %-ы ұсталып қалатынын анықтаған. Жоғарыда аталған зерттеушілердің тұжырымдамалары бойынша прометий гидрототығының ерігіштік туындысы 10^{-33} шамасында болу қажет, дегенмен бұл да гидрототық деп алынған сүзгімен ұсталынып қалатын байланыстың құрамы секілді нақтылауды қажет етеді.

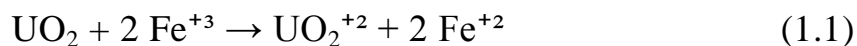
1 және 2-кестелердегі мәліметтерден көрініп отырғандай, бірдей зерттеушілер, бірдей әдіспен және бірдей бастапқы материалдардан алынған рН және Pr мәндері бірдей элементтің әртүрлі тұздарының ерітінділері үшін

бірдей емес. Сонымен қатар, әр түрлі авторлармен, әр түрлі жағдайда, тазалық дәрежесі әр түрлі тұздардан алынған рН және *Pr* мәндері бір-бірінен алшақ түсуі мүмкін екендігі айқын болып табылады. Сондықтан, СЖЭ гидрототықтарын шөгілдіру бойынша кең ауқымдағы әдебиеттерде келтірілетін өлшемдерге бұл деректердің алыну шарттарын үнемі ескере отыра, сақтықпен қарау қажет.

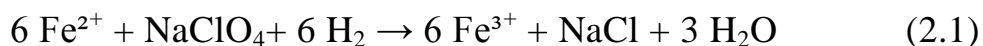
Зерттеушілер сирек жер элементтерін біріншілікті концентрлеу сатысында орынды деп есептейтін сорбционды және экстракционды бөліп алуды ұсынады. Алайда, күкіртқышқылды өндірістік уранды ерітінділерден сирек жер металдарын сорбциялау кезінде де, экстракциялау барысында да онда үшвалентті темірдің болуы үлкен мәселе болып табылады, себебі күкіртқышқылды орта Fe(III) мен сирек жер металдарының ажыратылуы кезінде іріктеу қасиеті төмен екендігі белгілі [24]. Іс жүзінде бұндай ерітінділерден сирек жер металдарын бөліп алу мәселесі – тазартылған ерітінділерден немесе гидратты пульпалардан әрі қарай сирек жер металдарын бөліп алу үрдісінің ұйымдастырылуымен өтетін темірді сілтілі агенттермен гидролиттік шөгілдіру арқылы шешімін табады [25]. Бұл мәселені шешудің басқа да жолы – үшвалентті темірді темір жоңқасымен, мочевиімен, натрий сульфатымен немесе басқа да тотықсыздандырғыштармен эквивалентті темірге дейін тотықсыздандыру. Үрдістің бұндай ұйымдастырылуы кезінде Fe (II) және СЖМ (III) бөліну коэффициенттерінің көрсеткіштері елеулі болатын экстракционды және сорбциялы жүйелер таңдау ауқымы әлдеқайда кеңірек болады [26-27].

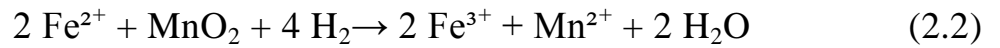
Қазіргі таңда күкірт қышқылы тек жер асты кендерінен уранды бөліп алу үшін ғана дерлік қолданылады. Уран уранилдың еритін UO_2SO_4 сульфатын және $UO_2(SO_4)_2^{-2}$ мен $UO_2(SO_4)_2^{-4}$ сынды қиын аниондарын түзеді.

Уранды шаймалау үрдісіне әсер ететін бірқатар технологиялық параметрлер бар. Оларға кеннің гранулометриялық құрамы, қышқылдық, тотығу потенциалы, температура, өту ұзақтығы және пульпаның тығыздығы жатады. Әдетте, тотығу потенциалы темірдің эквивалентті/үшвалентті қатынасымен реттелінеді және уранның (IV) еритін сульфаттық байланыстарына дейін тотығуына әсер ететін үшвалентті темір иондарының болуын қажет етеді.



Үшвалентті темір иондары тиімді тотықтырғыш реагент болғанымен, бесвалентті ванадий ионы да бұл рөлде эыыективті болып табылады. Бұл тотықтырғыш иондар уранды тотықтыру барысында тотықсыздану қабілетіне ие болғандықтан, оларды басқа да оттегі, натрий хлораты, Каро қышқылы (H_2SO_5) немесе пиролюзит (MnO_2) сынды тотықтырғыш реагенттерді қосу арқылы қайта түрлендіріп алуға болады.





Әдетте химиялық тотықтырғыштар, оттегіні қоса алғанда, ерітіндіде темір болмаған жағдайда уранды тотықтыру барысында тиімсіз екендігі дәлелденген. Ерітіндідегі үшвалентті темір иондарының эквивалентті темір иондарына қатынасы уранның еру дәрежесі мен жылдамдығына әсер етеді; тіпті үшвалентті темірдің концентрациясы тұрақты болған жағдайда да эквивалентті темір иондарының мөлшері ұлғайған сайын бөліп алу дәрежесі төмендейді. Темір иондарының үшвалентті/эквивалентті қатынасының үлкен болуы қиынырақ балқитын уран кендерін шаймалау кезінде ерекше маңызға ие.

Кеннің Elliot Lake түрінде браннерит негізгі уранды минерал болып табылады және онда уран тотыққан күйде болады. Бұл қиын балқитын минералдың еруі үшін жоғары қышқылдық пен температура міндетті шарт болып табылады. Алайда, ураниттің біршама мөлшерін тотықтыру үшін және ұнтақтайтын материал құрамындағы металды темірдің тотықсыздандырғыш әрекетін бейтараптандыру үшін тотықтырғыштар қажет етіледі. Әлбетте соңғысына деген қажеттілік жойылды, себебі жартылай өзінді ұнтақтауды қолдану кең қолданыс тапты.

Стехиометриялық темір тотықтыру реакциясы кезінде қажет етілмейді, өйткені бұл реакцияда темір аралық өнім қызметін атқарады. Үшвалентті темір иондарына қойылатын ең төмен талаптар төмен сапалы кендер үшін 0,5 г/л Fe^{3+} шамасында деп анықталды; Fe^{3+} төмен концентрациялары еру реакциясының жылдамдығын шектейді. Саскачеван бай кендері үшін Fe^{3+} -дің 3 г/л шамасындағы концентрация көрсеткіші тән. Сондай-ақ, үшвалентті темірдің бос иондарының концентрациясы критикалық параметр болып табылатыны белгілі болды, осылайша, фосфат, арсенат және флюорид сынды комплекстүзуші иондардың болуы үшвалентті темірдің тиімді концентрациясын қалпына келтіреді.

Ерітіндінің тотығу қабілеті $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ қатынасының анықтамасымен немесе тікелей тотығу-тотықсыздану потенциалын платинаны және қаныққан каломельді электродтарды қолдана отыра өлшеу арқылы көрсетіледі. Демек, уранның тотығуының аяқталу дәрежесін анықтауға болады және оны тотықтырғышты қосу үшін үрдісті бақылауға арналған шама ретінде қолдануға болады. Қанағаттанарлықтай шаймалау дәрежесіне 400-ден 600 мВ-қа дейінгі диапазонда тотықтырғыш-тотықсыздандырғыш потенциал көмегімен стандартты каломельді электродқа қатысты тотыға отыра қол жеткізіледі. Алайда, кеннің белгілі бір түрлеріне бір-бірімен қандай да бір дәрежеде байланысты болып келетін ЭДС, температура, эквивалентті/үшвалентті темір қатынасы, темірдің жалпы концентрациясы және тотықтырғыш түріне қажетті оптималды жағдайларды анықтауға бағытталған.

2 Тәжірибелік бөлім

2.1 Сирек жер элементтерінің концентрациясы бойынша зерттеу

Ион алмасу процесін иондарды шайырман сорбциялап, кейіннен бөлінген жеке-жеке иондарды десорбция ерітіндісімен ығыстыру арқылы жүргізу керек. Ион алмасу процестерін қолдана отырып, жоғары тазалықтағы СЖЭ жеке-жеке металдарын алуға болады. Бұл әдіс сирек жер элементтері өндірісінің негізгі үрдісі болып табылады. Сонымен қатар, бұл әдіс жоғары дәрежедегі тазалыққа ие СЖЭ-ге жататын барлық элементтер тұздарының едәуір мөлшерін алуға мүмкіндік береді.

Құрамында СЖЭ бар ерітіндінің ионитпен әрекеттесуі кезінде СЖЭ иондарының сорбциясы, сонымен қатар элементтің атомдық нөмірінің өсуімен азаятын әртүрлі сорбциялық қабілетіне сәйкес оларды селективті бөлу жүреді. Алайда, көптеген СЖЭ қасиеттері жақын болғандықтан, олардың сорбция кезінде едәуір бөлінуі байқалмайды. Сондықтан, егер СЖЭ иондарымен әртүрлі берік кешендер құратын десорбенттер ретінде кешенді қосылыстар түзуші десорбенттер пайдаланылса, СЖЭ-ін сорбция үрдістерінде табысты бөліп алуға болады. Әдетте, СЖЭ қатарындағы күрделі қосылыстардың беріктігі элементтің реттік нөмірінің жоғарылауымен артады. La-Lu қатарындағы комплекстердің беріктігінің жоғарылауымен катион алмасу шайырында сорбциялық қабілеттіліктің төмендеуі сол бағытта сорбция кезінде бөлінуіне әкеледі. Бұл жағдайда бөліну коэффициенті күрделі иондардың тұрақтылық константасына тәуелді. СЖЭ-ны бөліп алу үшін, тұз қоспаларынан тұратын ерітінді иониттер бойымен катионит арқылы иондарды сіңіру тек колоннаның белгілі бір жоғарғы бөлігінде ғана жүргізіледі. Осы үрдістен кейін десорбцияны комплекстүзушілер (элюант) арқылы өткізеді. Комплекс түрінде байланысқан СЖЭ иондары бойымен ерітінділерді жіберген кезде, әртүрлі жылдамдықпен қозғалатын СЖЭ қоспасы баған бойымен бөлек аймақтарға бөлінеді. Одан әрі аса берік комплекстерді құрайтын СЖЭ иондары тезірек алға жылжып, үрдіс басында шайылып кетеді. Десорбция нәтижесінде алынатын қисықтар СЖЭ-нің зоналарға таралуын нақты көрсете алады. Қолданыстағы металлургиялық зауыттарда әдетте СЖЭ иондарының сорбциясы жүретін бағандар қолданылады. Ол үшін колонналарға қосылыс ерітіндісін жібереді де, сорбциядан кейін колонкалар сумен жуылып, бөлу колонкаларына қосылады, онда комплекстүзуші ерітіндіні өткізген кезде СЖЭ десорбциясы жүреді, ал СЖЭ иондары аймақтарға бөлінеді.

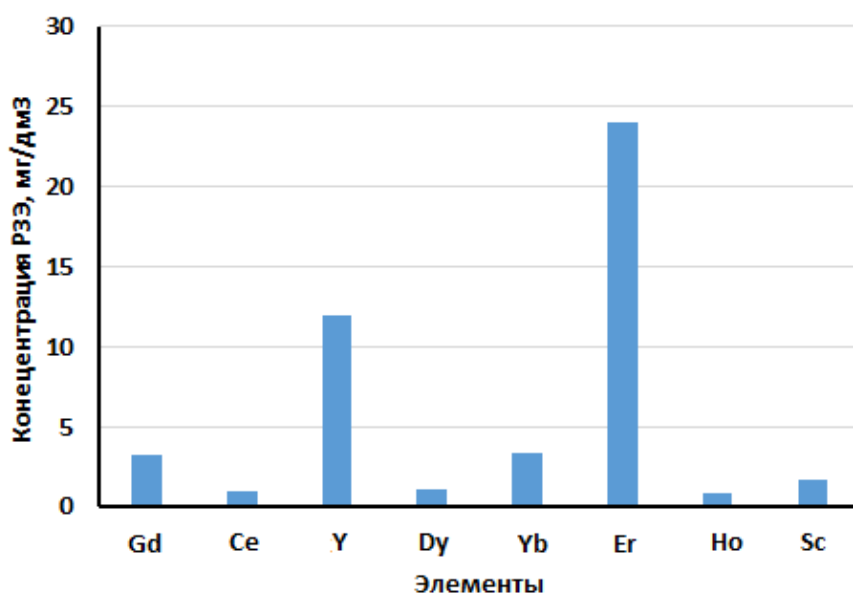
2.2 Сирек жер элементтерін сорбциялау процесін зерттеу әдістемесі

Зерттеу нысаны ретінде қара тақтатастар құрамынан уран, молибден және ванадийді бөліп алғаннан кейінгі қайта өңдеу ерітінділері болды. Ерітінділердің құрамы келесідей, г/дм³: Fe²⁺ – 0,78; Fe³⁺ – 5,7; Al – 0,71, V – 0,49,

Σ СЖЭ – 0,048. Сирек жер элементтерінің иониттерде таралуын зерттеу үшін модельді ерітінділерден СЖЭ сорбциясы зерттелді. Сирек жер элементтерінің сорбциясы статикалық режимде КУ–2-8н және Lewatit 6F иониттерінде жүргізілді. Құрамында Се, La, Dy - 0,3 г/дм³ мөлшерінде болатын модельдік ерітінді дайындалды. Иониттердің әр түрі алдын-ала күкірт қышқылының ерітіндісімен Н⁺ формасына өзгертілді. Барлық иониттер өлшенділері дайындалғаннан кейін әр колбаға өлшеуіш цилиндрмен 0,25 дм³ модельді ерітінді қосылды, барлық колбалар герметикалық түрде оқшауландырылып, орбиталық араластырғышта 48 сағат бойы қарқынды араластырылды. 48 сағаттан кейін шайыр сүзгіден өткізіліп, кептіріліп, электронды зонд анализіне жіберілді. Зерттеу нәтижелері 1-суретте келтірілген.

2.2.1 Зерттеу нәтижелері және оларды өңдеу

1-суреттен ерітіндінің құрамында негізінен ауыр сирек жер элементтерінің тобы, атап айтқанда, иттрий тобы екендігі көрінеді. СЖЭ концентрациясының таралуы 1-суретте көрсетілген.

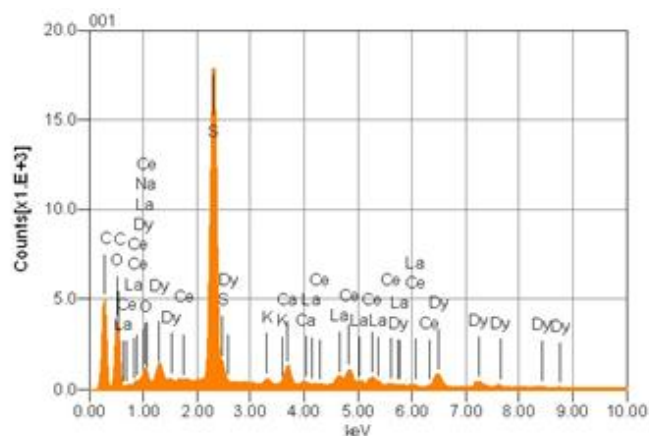
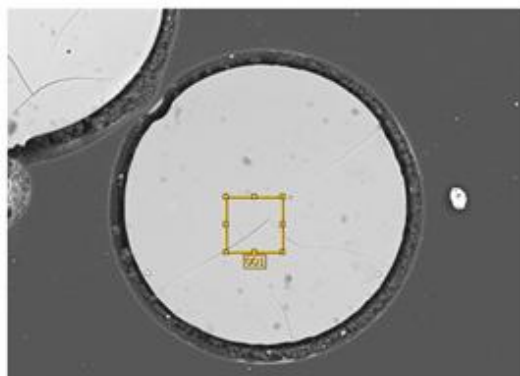


1 Сурет – СЖЭ-ны өнімді ерітіндіге бөлінуі

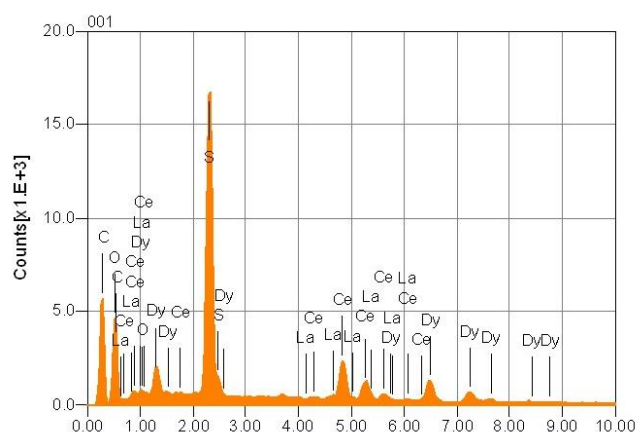
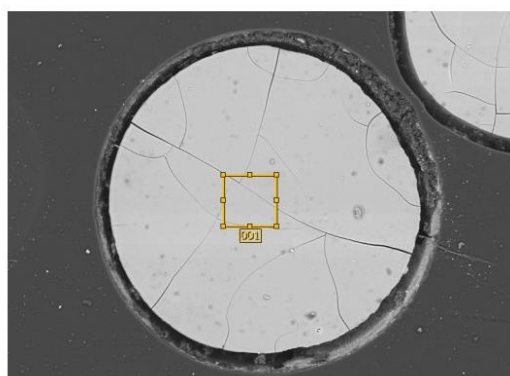
Сирек жер элементтерінің иониттерде таралуын зерттеу үшін модельді ерітінділерден СЖЭ сорбциясы зерттелді. Сирек жер элементтерінің сорбциясы статикалық режимде КУ-2-8н және Lewatit 6F иониттерінде жүргізілді. Құрамында Се, La, Dy – 0,3 г/дм³ мөлшерінде болатын модельдік ерітінді дайындалды. Иониттердің әр түрі алдын-ала күкірт қышқылының ерітіндісімен Н⁺ формасына өзгертілді. Барлық иониттер өлшенділері дайындалғаннан кейін әр колбаға өлшеуіш цилиндрмен 0,25 дм³ модельді ерітінді қосылды, барлық колбалар герметикалық түрде оқшауландырылып, орбиталық араластырғышта 48 сағат бойы қарқынды араластырылды. 48 сағаттан кейін шайыр сүзгіден

өткізіліп, кептіріліп, электронды зонд анализіне жіберілді. Зерттеу нәтижелері 2-суретте және 3-кестеде көрсетілген.

а)



б)



а) КУ-2-8н; б) Lewatit 6F

2 Сурет – КУ-2-8н (а) және Lewatit 6F (б) иониттерінде сирек жер элементтерінің таралуы

КУ-2-8н және Lewatit 6F қаныққан иониттердің химиялық құрамы 3 – кестеде келтірілген.

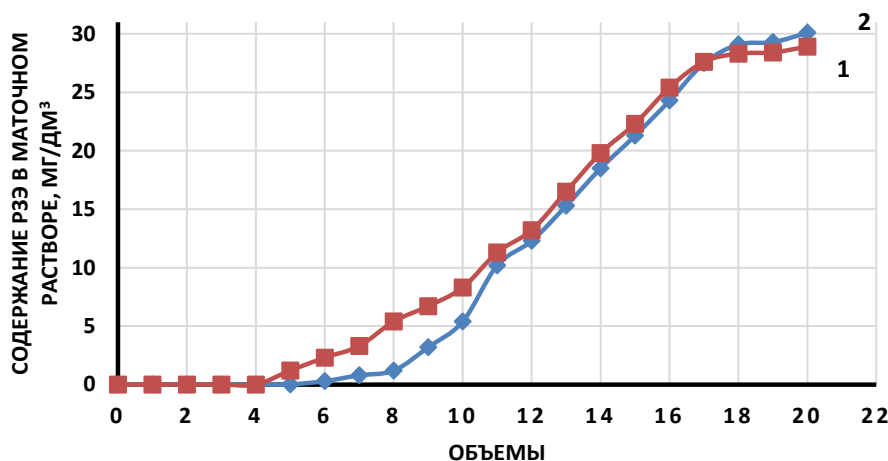
3 Кесте – Қаныққан иониттердің химиялық құрамы

Иониттердің атауы	Құрамы, %					
	C	O	La	Ce	Dy	S
КУ - 2-8н	46,05	27,21	1,86	3,42	5,79	13,53
Lewatit 6F	44,54	27,21	0,45	7,57	8,18	12,04

Жоғарыдағы суреттерде және кестеде келтірілген нәтижелерден, модельдік ерітінділерден сирек жер элементтерінің КУ-2-8н ионитінде біркелкі бөлінетіні анықталды, ал Lewatit 6F ионитінде сорбенттің көпшілігінде церий мен диспрозий бар, бұл жағдай олардың электрондық қабықтарының,

құрамында сирек жер элементтерінің бірі немесе басқа түрі болатын поляризацияланған бөлшектердің әртүрлі құрылымына байланысты, яғни оларда әр түрлі гидратациялық қабықшалары болады.

Әрі қарай, біз КУ-2-8н және Lewatit 6F қолданысында динамикалық режимде сирек жер элементтерінің сорбциясын зерттедік. Көлемі 1 см³ болатын, алдын-ала Н⁺ формасына келтірілген иониттер алынды, ерітіндінің рН-ы 2,1 құрады. Шайырды ИОК - 20 / 16 / 200 бағанына жүктеді, ерітінді жоғарыдан төменге көлемі 60 минутқа жіберілді. Сирек жер элементтерін сорбциялау нәтижелері 3-суретте келтірілген.



1) Lewatit 6F; 2) КУ-2-8н

3 Сурет – Динамикалық режимдегі СЖЭ сорбциясы

200 мл ерітіндіден 1 см³ шайырға сирек жер металдарының толық динамикалық алмасу сыйымдылығы (ТДАС) КУ-2-8н үшін 0,026 мг-экв/см³ және Lewatit 6F ион алмастырғыш үшін 0,022 мг-экв/см³ құрайды. Осы кезде сирек жер металдарын бөліп алу дәрежесі КУ-2-8н ионитімен – 82,9 % құраса, ал Lewatit 6F ионитімен – 74 %-ды құрайды.

Сондай-ақ, өнімді ерітінділердегі иониттерде СЖЭ-нің таралуына негізделген зерттеулер жүргізілді. Нәтижелер 4-кестеде және 4-суретте келтірілген.

4 Кесте – Қаныққан иондардың химиялық құрамы

Иониттердің атауы	Құрамы, %										
	O	S	Al	Mg	Ca	Fe	La	Dy	Sm	Ho	Yb
КУ-2-8н	15,8	40,6	2.65	2.98	1.3	5.3	0.11	6.7	1.0	1.81	11.0
Lewatit 6F	28.3	7.36	1.08	1.07	–	0.84	0.18	4.6	–	2.87	2.33

4-суретте сирек жер элементтерінің өнімді ерітінділерден КУ-2-8н (сурет 16а) және Lewatit 6F (сурет 16б) иониттерінде таралуы көрсетілген.

Авторлардың мәліметтеріне сүйенсек, молибденді иониттерден әртүрлі тәсілдермен десорбциялауға болады. Кейбір жағдайларда комплекстүзушілерді ерітінділерде болатын СЖЭ-ның бір бөлігі ғана комплексті қосылыстар түзетіндей мөлшерде қосу керек («фронтальді» әдіс). Бұл жағдайда бағанға элюантты ерітінді енгізіледі, онда шайыр фильтр ретінде қолданылады. Осы кезде «ауыр» СЖЭ-нің неғұрлым берік комплекстері баған арқылы өтіп кетеді, ал беріктігі төмен байланыстағы «жеңіл» СЖЭ шайырға адсорбцияланып, концентрациясы белгілі бір дәрежеде болатын комплекстүзушілерді элюирлеу арқылы шайырдан бөлек фракциялар түрінде бөліп алынады. Десорбциялаудың бұл әдісі СЖЭ бөлуді едәуір жылдамдатады, яғни өнімділікті арттырады. Бұл жағдайда бір операцияда бір уақытта көп мөлшерде екі және үш еселі қоспаларды алуға болады.

Қаныққан шайырдан 150 г/дм³ азот қышқылының ерітіндісімен сирек жер элементтерінің десорбциясын жүргізді. Алынған элюанттың химиялық құрамы 5-кестеде келтірілген.

5 Кесте – Элюанттың химиялық құрамы

Атауы	Құрамы, мг /л								
	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd
Элюант	34	1,8	29,5	0,1	5,4	3,6	1,2	0,6	8,1
Атауы	Құрамы, мг /л								
	Sc	Sm	Tb	Tm	Y	Yb	ΣСЖЭ	Fe	
Элюант	0,02	0,01	0,5	0,3	18	4,8	107,93	0,44	

Қаныққан элюанттан сирек жер элементтерін тұнбалауды аммоний карбонатымен өткізді. Сирек жер элементтері үшін стехиометриялық есептеулерге сүйене отырып қосты. Алынған тұнбаның химиялық құрамы 6-кестеде келтірілген.

6 Кесте – Алынған тұнбаның химиялық құрамы

Атауы	Құрамы, %								
	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd
Шөгінді	0,26	0,05	0,1	0,01	0,05	0,01	0,19	0,01	0,02
Атауы	Құрамы, %								
	Nd	Sm	Tb	Tm	Y	Yb	ΣСЖЭ	Fe	Al
Шөгінді	0,02	0,01	0,01	0,002	0,4	0,02	1,132	7,3	1,3

Осы технологияны пайдалана отырып, құрамында 1 – 5 % сирек жер элементтері болатын СЖЭ концентратын алуға болады. Бұл концентрат Қазақстан нарығында, атап айтқанда «Сарекко» ЖШС және «Ертіс сирек жер металдар компаниясы» ЖШС-ларында сұранысқа ие болады.

3 Экономикалық бөлім

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

- электр энергиясының шығыны;
- ыдыс шығыны;
- жалпы шығындар саны.

7 кесте – Электр энергиясының шығыны

Қондырғы аты	Қуаты, кВт·сағ	Жұмыс сағат саны	Вт/сағаттағы мөлшері	Шығыны, тг 1кВт = 19,44
Электронды микроскоп	500	0,1	50	972
орбиталық араластырғыш	800	1	80	1555,2
Барлығы	1300	1,1	130	2527,2

8 кесте – Ыдыс шығыны

Аты	Саны, тал	1 тал бағасы, тг	Сумма
Өлшегіш колбалар	4	190	760
Пипетка	1	100	100
Өлшеуіш цилиндр	1	150	150
Шайыр сүзгі	1	570	570
Барлығы	7	1010	1580

8 кесте – Жалпы шығындар саны

Шығындар аты	Шығын саны, тг	Салмақтық үлесі, %
Электр энергия шығыны	2527,2	57,5
Ыдыс шығыны	1580	42,5
Барлығы:	4107,2	100

4 Өмір тіршілік қауіпсіздігі және еңбек бөлімі

Зерттеу нысаны ретінде қара тақтатастар құрамынан уран, молибден және ванадийді бөліп алғаннан кейінгі қайта өңдеу ерітінділері болды. Сирек жер элементтерінің сорбциясы статикалық режимде КУ-2-8н және Lewatit 6F иониттерінде жүргізілді. Құрамында Се, La, Dy - 0,3 г/дм³ мөлшерінде болатын модельдік ерітінді дайындалды. Диспрозий шаңы өкпені тітіркендіреді, ал церий болса балықтарға және басқа да су организмдеріне улы әсер етеді. Адам ағзасы химиялық элементтерді әр түрлі концентрациялайды, яғни микроэлементтер мен макроэлементтер әркелкі таралады. Микроэлементтердің көпшілігі бауырда, сүйек және бұлшық ет ұлпаларында жиналады. Сондықтан жұмыс жасау барысында келесідей қорғаныс құралдарымен:

- химиялық шашырандылардан қорғайтын көзәйнек;
- резинадан жасалған қолғаптар;
- ерекше құрамдар сіңірілген киімкешек (фартук немесе плащ);
- қорғаныш жамылғыштар;
- резинадан жасалған етіктер;
- буларын сүзгілейтін респиратор қамтамасыз етілу қажет.

1) Едендер төмендегідей орындалуы тиіс:

–Технологиялық үдерістерде сұйықтықтар пайдаланылатын жайларда ылғал өткізбейтін, тайғанамайтын жабындысы бар және олардың ағуын қамтамасыз ететін, басқышқа қарай еңіс орналасуы;

–Агрессиялық заттар қолданылатын жайларда олардың әсеріне тұрақты;

–Электролиз цехтарында электр өткізбейтін, ылғал өткізбейтін және жылуға төзімді;

–Металлургиялық агрегаттардың жұмыс алаңшаларында және цехтардың құю аралықтарында - шұңқырлар және шығынқыларсыз, беті тайғанамайтын, тозбайтын берік материалдардан;

2) Metallургия өндірістердің ғимараттары мен құрылыстары найзағайдан қорғағышпен қамтамасыз етілуі қажет.

ҚОРЫТЫНДЫ

1) Ерітінді құрамынан ванадий, уран, молибден металдарының сорбциясынан кейін құрамында 0,048 г/л СЖЭ бар ерітінділер сорбцияға жіберілді. Бұл үрдісте СЖЭ бөліп алу дәрежесіне рН ортасы және КУ-2-8н және Lewatit 6F шайырларында болу ұзақтығының әсері зерттелді. Сонымен қатар, ең жақсы нәтижелер КУ-2-8н иониттерінде болды. Үрдістің оптималды ұзақтығы – 1 сағат, рН көрсеткіші – 2,1.

2) Өнімді ерітіндінің талдау нәтижелері өнімді ерітінді құрамын негізінен ауыр сирек жер элементтерінің тобы, атап айтқанда, иттрий тобы құрайтындығын анықтауға мүмкіндік берді.

3) Сирек жер элементтерінің толық динамикалық алмасу сыйымдылығы (ТДАС) КУ-2-8н иониттерінде 0,026 мг-экв/см³, ал Lewatit 6F иониттерінде 0,022 мг-экв/см³ құрады. Бұл жағдайда КУ-2-8н иониттерінде СЖЭ бөліп алу дәрежесі –82,9 %, ал Lewatit 6F иониттерінде – 74 % құрайды.

4) Бұл процесстегі оңтайлы элюант – концентрациясы 150 г/л болатын азот қышқылы.

5) Осы технологияны қолдана отырып, құрамында ауыр СЖЭ бар, 1 – 5 % СЖЭ концентратын алуға болады. Бұл концентрат Қазақстан нарығында, атап айтқанда, «Сареко» және «Ертіс сирек жер металдар компаниясы» ЖШС кәсіпорындарында сұранысқа ие болуы мүмкін.

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.