

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

Жұмабай Шынғыс Ерікқанұлы

Қара сланецті кендерден ванадийді оксалатты шаймалау процесін зерттеу

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

5B070900 – Metallургия мамандығы

Алматы 2021

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

« 30 » 05 2021 ж

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

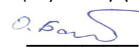
Тақырыбы: «Қара сланецті кендерден ванадийді оксалатты шаймалау
процесін зерттеу»

5B070900 – Metallургия мамандығы

Орындаған: Жұмабай Ш.Е.

Ғылыми жетекші

қауымд. профессор, Ph.D.

 Байгенженов Ө.С

« 3 » маусым 2021 ж

Алматы 2021

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

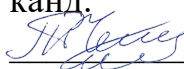
Қ.И. Сәтбаев атындағы қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өндірістік инженерия институты

Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдар
технологиясы кафедрасы

5B070900 – Metallurgia

БЕКІТЕМІН: МПЖЖАМТ
кафедрасының меңгерушісі
қауымд. проф., Ph.D., техн.ғыл.
канд.

 Чепуштанова Т.А.
« 05 » 01 2020 ж

ТАПСЫРМА

Дипломдық жұмысты орындауға

Білім алушы: Жұмабай Ш.Е.

Тақырып: Қара сланецті кендерден ванадийді оксалатты шаймалау процесін зерттеу

Университет Ректорының 2021 жылғы "27" қаңтардағы №762–б бұйрығымен бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі : «8» маусым 2021 ж.

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері: Құрамында ванадий бар Үлкен Қаратаудың қара сланецті кендері

Дипломдық жұмыста қарастырылатын мәселелер тізімі:

а) құрамында ванадий бар Үлкен Қаратаудың қара сланецті кендерін шаймалау тәсілдерін қарастыру;

б) аммоний оксалатты ерітіндісінде құрамында ванадий бар қара сланецті кендерін шаймалау, шаймалау процесінің оптималды параметрлерін анықтау;

в) еңбек қорғау және қауіпсіздік сұрақтарын қарастыру;

г) жұмыстың экономикалық шығындарын есептеу.

Сызба материалдар тізімі (міндетті сызбалар дәл көрсетілуі тиіс)

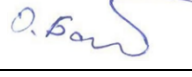
Жұмыстың тақырыбы бойынша қорытындыны қоса 12 слайд.

Ұсынылатын негізгі әдебиет 19 атаудан тұрады

Дипломдық жұмысты даярлау
КЕСТЕСІ

Бөлім атаулары, дайындалатын сұрақтардың тізімі	Ғылыми жетекшіге, кеңесшілерге өткізу мерзімі	Ескерту
Кіріспе	05.02.2021 ж.	
Аналитикалық бөлім	12.03.2021 ж.	
Тәжірибелік бөлім	30.03.2021 ж.	
Экономикалық бөлім	07.04.2021 ж.	
Еңбекті қорғау	14.05.2021 ж.	
Қорытынды	21.05.2021 ж.	
Қалып бақылау	02.06.2021 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
Негізгі бөлім	Ph.D., қауымд. профессор Ө.С. Байгенженов	05.02.2021 ж.	
Аналитикалық бөлім	Ph.D., қауымд. профессор Ө.С. Байгенженов	12.03.2021 ж.	
Тәжірибелік бөлім	Ph.D., қауымд. профессор Ө.С. Байгенженов	30.04.2021 ж.	
Еңбекті қорғау	Ph.D., қауымд. профессор Ө.С. Байгенженов	07.05.2021 ж.	
Экономика бөлімі	Ph.D., қауымд. профессор Ө.С. Байгенженов	14.05.2021 ж.	
Қорытынды	Ph.D., қауымд. профессор Ө.С. Байгенженов	21.05.2021 ж.	
Қалып бақылау	т.ғ.к., сениор-лектор, С.С. Коныратбекова	02.06.2021 ж.	

Ғылыми жетекші _____  Байгенженов Ө.С.

Студент тапсырманы орындауға алды _____  Жұмабай Ш.Е.

Күні "3" маусым 2021 ж.

АҢДАТПА

Дипломдық жұмыс тапсырмадан, кіріспеден, әдебиеттерге аналитикалық шолудан, эксперименталды бөлімнен, қорытындыдан және пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыс 32 беттен тұрады, 3 сурет, 9 кесте. Пайдаланылған әдебиеттер тізімі 19 атаудан тұрады.

Жұмыстың мақсаты қара сланецті кендерден ванадийді оксалатты шаймалау арқылы бөліп алу процесін зерттеу болып табылады.

Әдеби шолу жұмыстарының нәтижесінде қара сланецті кендерді шаймалау процесі арқылы ванадийді бөліп алудың әртүрлі әдістері қарастырылды.

Жұмыста қара сланецті кендердің физикалық-химиялық қасиеттерін зерттеу бойынша тәжірибелер, шаймалау процесіне концентрацияның, температурасының әсері анықталды, зерттеулерінің нәтижелері келтірілген.

Сонымен қатар жұмыста еңбек қауіпсіздігі және еңбекті қорғауға қатысты бөлімдер қарастырылды, жүргізілген зерттеулердің экономикалық көрсеткіштері есептелген.

АННОТАЦИЯ

Дипломная работа состоит из задания, введения, аналитического обзора литературы, экспериментальной части, заключения и списка использованной литературы. Работа изложена на 32 страницах компьютерного набора, включает 3 рисунков, 9 таблиц. Список использованной литературы содержит 19 наименований.

Целью работы является изучение процесса получения ванадия из черных сланцевых руд путем выщелачивания оксалата.

В результате литературно-обзорных работ были рассмотрены различные методы выделения ванадия путем процесса выщелачивания черных сланцевых руд.

В работе выявлены опыты по изучению физико-химических свойств черных сланцев, влияние концентрации, температуры на процесс выщелачивания, приведены результаты исследований.

В работе также рассмотрены разделы, касающиеся безопасности и охраны труда, рассчитаны экономические показатели проведенных исследований.

ANNOTATION

The thesis consists of a task, an introduction, an analytical review of the literature, an experimental part, a conclusion and a list of references. The work is presented on 32 pages of a computer set, includes 3 figures, 9 tables. The list of references contains 19 titles.

The purpose of this work is study of the process of obtaining vanadium from black shale ores by leaching oxalate.

As a result of the literary review work, various methods for extracting vanadium by leaching black shale ores were considered.

The paper presents experiments on the study of physical and chemical properties of black shale, the influence of concentration, temperature on the leaching process, and the results of their research.

The paper also discusses the sections related to safety and labor protection, and calculates the economic indicators of the research.

МАЗМҰНЫ

	Кіріспе	9
1	Әдебиеттің аналитикалық шолуы	11
1.1	Ванадий шикізат базасы	11
1.2	Ванадий кендерін өңдеу тәсілдері	14
2	Тәжірибелік бөлім	19
2.1	Баласауысқандық кен орнының қара сланецті кендерін физикалық-химиялық зерттеу	19
2.2	Ванадий шлактарынан ванадийді бөліп алудың жаңа әдісін зерттеу	21
2.2.1	Тұзсыз күйдіру процесі	22
2.2.2	Аммоний оксалатымен шаймалау процесі	23
2.3	Қара сланецті кендерден ванадийді оксалат ерітіндісімен шаймалау әдісін зерттеу	24
3	Еңбекті қорғау және қауіпсіздік бөлімі	27
4	Экономикалық бөлім	29
	Қорытынды	30
	Пайдаланған әдебиеттер тізімі	31

КІРІСПЕ

Ванадий – табиғатта шамамен 65 түрлі минералдарда кездесетін стратегиялық металл. Ванадий қосылыстары өзінің ерекше физикалық және химиялық қасиеттеріне байланысты көптеген салаларда кеңінен қолданылады. Ванадийлі титаномагнетит кендерін, қара сланецті кендерді металлургиялық өңдеу кезінде пайда болатын жанама өнім, ванадийлі шлак, ванадийді өндіруге арналған тікелей шикізат болып табылады, ол ванадийдің бүкіл әлемдік өндірісінің 60 % - дан астамын құрайды.

Ванадийлі шлактан ванадийді бөліп алудың ең кең таралған өнеркәсіптік әдісі – сілтілі тұзбен күйдіру, содан кейін сумен шаймалау. Бұл процесте ванадийлі шлак натрий тұздарымен (NaCl , NaCO_3 және Na_2SO_4) араластырылады, содан кейін $800 - 850^\circ \text{C}$ температурада күйдіріледі. Алайда, сілтілі күйдіру процесінде натрий тұздарының ыдырауы нәтижесінде көптеген агрессивті газдар пайда болады (HCl , Cl_2 , SO_2 және SO_3), олар жабдықты қатты зақымдауы және қоршаған ортаны ластауы мүмкін. Сонымен қатар, ванадийлі шлактағы хром шпинелі сілтілі күйдіру жағдайында алты валентті хромат тұздарына дейін жартылай тотығады, бұл технологиялық суда және шаймалану қалдықтарында уытты CrO_4^{2-} жиналуына әкеледі. Сонымен қатар, ванадийді тұндыру үшін Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ бар шамамен 30 – 50 тонна жоғары тұзды аммиак ағынды суы қажет.

Натрий тұзын күйдіру технологиясымен байланысты мәселелерді шешу үшін натрий тұздарын алмастыратын қосымша ретінде кальций оксиді немесе кальций карбонаты қолданылады. Күйдіру процесінде кальций ванадаттары ($\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$, $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_4$ және $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$) түзіледі, олар күкірт қышқылының сұйылтылған ерітіндісінде ериді, содан кейін тұндырылып, V_2O_5 алу үшін кальцинация процесінен өтеді. Натрий тұзымен күйдіру технологиясымен салыстырғанда, кальциймен күйдіру зиянды пеш газдарын шығармайды. Алайда, P және Fe сияқты қоспалар шаймалағыш ерітіндіде ериді, бұл өнімнің сапасын бақылау үшін айтарлықтай жүктеме тудырады. Ең бастысы, қышқылды шаймалау кезінде кальций сульфаты пайда болады және шаймалау қалдықтарында жиналады, бұл қалдықтар темір өндірісі үшін шикізат ретінде одан әрі пайдалану үшін айтарлықтай қиындықтар туғызады. Күкірт қышқылын алмастыру үшін аммоний оксалатын балама шаймалағыш реагент ретінде пайдалану арқылы жаңа тәсілді әзірлеу бойынша тәжірибелік жұмыстар қарастырылды [1].

Бұл зерттеу жұмыстарында тұзсыз күйдіруді және аммоний оксалатымен шаймалауды қамтитын жаңа әдіс ұсынылды. Біріншіден, күйдіру температурасында шикізат ванадий шлакындағы хром шпинелі канцерогенді хром тұздарына айналуы жүзеге аспайды. Екіншіден, аммоний карбонаты және аммоний бикарбонаты сияқты басқа аммоний тұздарымен салыстырғанда аммоний оксалаты 90°C -тан төмен температурада ұшпа болып табылады, сондықтан аммонийді басқарудың қымбат және күрделі операцияларын болдырмайды. Соңында, кристалдануды салқындатқаннан

кейін NH_4VO_3 -ті өнім ретінде оңай бөлуге болады және қалған ерітіндіні одан әрі шаймалау жұмыстары үшін қайта өңдеуге болады. Ең бастысы, шаймалау қалдықтарында сілтілік металдар болмайды; осылайша оны темір өндіруге немесе қоспаларға шикізат ретінде пайдалануға болады.

Жұмыстың өзектілігі. Қазіргі уақытта іргелі және қолданбалы ғылымдардың дамуы арқасында әлемде сирек қиың балқитын және сирекжер металдарды тұтыну қарқынды өсуде. Ванадий қазіргі заманғы құнды сирек кездесетін металл өндірісінің әртүрлі салаларында кеңінен қолданылатын компоненттің бірі болып табылады және оған сұраныс күн сайын өсуде. Осыған байланысты ванадий өндіру технологиялары мен кемшіліктерін қарастыру және жаңа тиімді технологияларды әзірлеу өзекті міндет болып табылады.

Дипломдық жұмыстың мақсаты – қара сланецті кендерден ванадийді оксалатты шаймалау арқылы бөліп алу процесін зерттеу.

Зерттеу объектісі: Баласауысқандық кен орнының қара сланецті кендері.

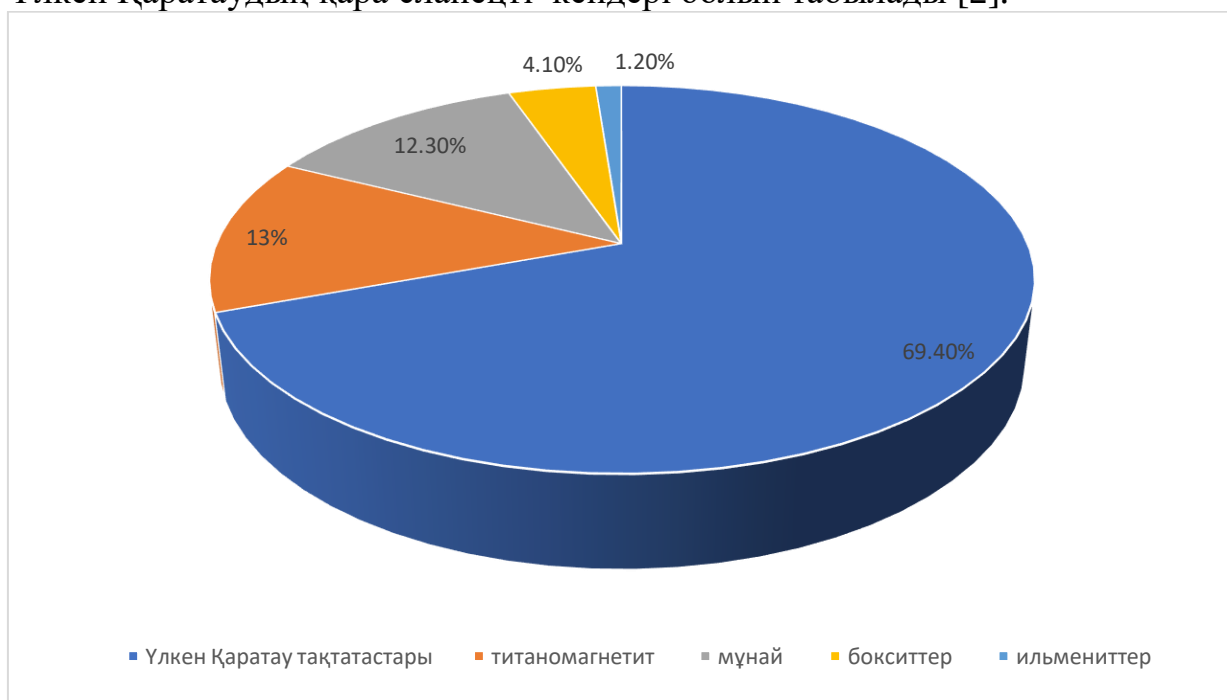
Жұмыстың жалпы міндеттері – зерттеу бағытын негіздеу, қара сланецті кендерді шаймалау процестерін қарастыру, орындалған зерттеулерді экономикалық бағалау, еңбекті қорғау және техника қауіпсіздігі бойынша шараларды дайындау.

1 Әдебиеттің аналитикалық шолуы

1.1 Ванадий шикізат базасы

Қазақстан – әлемдегі ең бай ванадий кен орындары орналасқан елдердің бірі. Елдің шикізат көздеріндегі металдың конъюнктурасы келесідей: бірінші орында Үлкен Қаратаудың сланец кендері – 69,4 % ; екінші орында титаномагнетиттер – 13,0 % ; үшінші мұнайда – 12,3 % ; боксит төртінші орында – 4,1 % ; ал бесінші орында ильмениттер – 1,2 %.

Демек, Қазақстандағы ванадийдің негізгі және ауқымды шикізат көзі Үлкен Қаратаудың қара сланецті кендері болып табылады [2].



1 Сурет – Қазақстандағы ванадий шикізат көздерінің конъюнктурасы

Қазақстанның солтүстігінен оңтүстігіне қарай Ишимская Лукадан Іле Алатауына дейін екі доға түрінде 2 мың шақырымнан астам қашықтыққа созылып жатқан қара сланецретінде белгілі, көміртекті-кремнийлі жыныстар ванадий, уран, молибден және сирек жер элементтерінің өте жоғары құрамымен сипатталады. Қара сланецті зерттей отырып, зерттеушілер Үлкен Қаратау жотасының солтүстік-батыс жағынан Жабағылы тауларына дейін жүздеген шақырымға уран-ванадий бар кен горизонтының ерекше сабақтастығын бірнеше рет атап өтті. Кен құрамындағы барлық компоненттердің орташа мөлшері кестеде келтірілген [3-4].

Оңтүстік Қазақстанның қара сланецті кендерінен ванадийдің ашылуы 1940 жылдан басталады және Н.А.Козловқа тиесілі. 1941 – 1950 жж. барлау және зерттеу жұмыстарымен солтүстік-батыс Қаратаудың бүкіл аймағы қамтылды.

1 Кесте – Қара сланецті кендердегі элементтердің орташа құрамы

Элемент	V	Mo	U	СЖМ	SiO ₂	P	C	Fe+Al оксидтері
Құрамы, %	0,5 - 0,6	0,03 - 0,04	0,02 - 0,03	0,08 - 0,15	60 - 75	0,7	5 - 15	10 – 11

Көміртекті - кремнеземді формацияда ванадиймен бірге уран бар екендігі анықталды. Болашағы бар кен орындары анықталды: Баласауыскандық, Құрымсақ, Жабағылы, Талдықты, сондай-ақ: Алтынтау, Верхнеран, Қоскөл - Жезді аудандары. Кейінірек (1952 – 1960 жж.) қара сланецкендерін зерттеуді П.А.Устименко жүргізді, оның мақсаты сирек жер элементтерінің құрамын анықтау болды, ал сирек жер металдарының қорлары бойынша егжей-тегжейлі деректер Б.Е.Комарницкийдің (1971 – 1973 жж.) жұмысында ұсынылды. Жұмыста Үлкен Қаратаудың кен учаскелеріндегі ресурстарға алдын ала баға берілді [5].

2 Кесте – Үлкен Қаратау бассейнінің кен орындарындағы V, U, Mo және СЖМ ресурстары

Компонент	Кен орындары, мың тонна					
	Баласауыскандық	Құрымсақ	Ран	Алтынтау	Жабағылы	Сумма
V ₂ O ₅	765,0	1024,3	137,7	330,0	1036,0	3293
U	30,6	40,9	5,5	13,2	41,4	131,6
Mo	54,9	61,3	8,2	19,8	62,1	206,3
СЖМ	146,9	238,1	27,5	16,5	207,2	636,4

Осылайша, кен орындарындағы үлкен қорлар солтүстік – батыс Қаратаудың бүкіл бассейнін осы элементтердің көзі ретінде қарастыруға мүмкіндік береді.

Минералогия. Ғалымдардың пікірінше [5-7], ванадийдің қалыптасу механизмі органикалық және бейорганикалық формалардан тұрады, олар дәйекті түрленулер болып табылады: порфириналар V(C₃₂H₃₄N₄VO) сульфидтерге (V₂S₅) айналады, олар шпинельге (VO·V₂O₃), содан кейін слюдалар (V₂O₃·VO₂), содан кейін қола (VO₂·V₂O₅) және ванадаттар (V₂O₅).

Солтүстік - батыс Қаратаудың кенді горизонтының заттық құрамы өзінің сипаты бойынша екі топқа бөлінеді: бастапқы және тотыққан кендер, олардың шекарасы тұрақсыз және жер бетінің бедеріне, жер асты суларының деңгейіне және жыныстардың бұзылу дәрежесіне байланысты болады. Орташа тереңдігі 10 - 15 м, кейбір жерлерде 35 - 40 м жетеді.

Бастапқы кендер барлық қорлардың 95 % құрайды. Олар өз кезегінде екі түрге бөлінеді. Бірінші түрі кара түсті және сазды-көміртекті, антрацит тәрізді ванадийлі сланецтерден тұрады, олар ең жұқа кварц тамырларының тығыз желісімен қиылысады. Бастапқы кеннің екінші құрамдас бөлігі лиддиттер (кремнийлі сланецтер) болып табылады. Кенді горизонтта белгілі барлық металдардың шамамен 90 % -ын құрайтын көміртекті - сазды сланецтер мен іс жүзінде кеуексіз болып табылатын лидиттер арасындағы қатынас шамамен 1:1 құрайды.

Жұмыста [9-10] Үлкен Қаратау бассейнінің минералдары туралы жалпылама тұжырымдар келтірілген:

- кара сланецті кендерге тән: шыны тәрізді көрініс, қабықтың сынуы, дегидратация мен қуыстардың көптігі, гигроскопия, судың жоғары қайтарымы, изотропия және рентгеноморфизм;

- кендер тұрақты, қышқылдармен және сілтілермен қиын байланысады, тек жоғары температурада тотықтырып күйдіру арқылы көміртектің жануымен бірге ванадийдің қанағаттанарлық шығарылуын қамтамасыз етеді;

- кара сланецтер ұжымдық түрде де, селективті түрде де байытылмайды, ванадийдің көміртеппен немесе кремниймен байланысы жоқ, жұқа ұнтақ түріндегі көміртегі мен металдар аморфты кремнийде біркелкі бөлінеді;

- рН 4,0 - 7,0 кезінде ванадий супрамолекулалық қосылыс түзеді, ол сіңірілмейді, шығарылмайды, тұндырылмайды және су толығымен жойылғанша ұзақ уақыт сақталуы мүмкін.

Жұмыстың авторы ванадийдің иондық жұптарының гомогенділігіне негізделген ванадийлі минералдарды жүйелеу бойынша зерттеулер жүргізді.

Жүйелеу негізі бес сыныптан тұрады:

- I. V^{2+} минералдары (сульфидтер);

- II. V^{2+} - V^{3+} төменгі тотығу дәрежелерінің гомогенділік аймақтарының минералдары (шпинелидтер тобы);

- III. V^{3+} - V^{4+} минералдары, дәлірек айтқанда орташа тотығу күйінің гомогендік фазалары (слюдалар тобы);

- IV. V^{4+} - V^{5+} жоғары тотығу дәрежелерінің гомогенділік аймақтарының минералдары (қола тобы);

- V. V^{5+} минералдар (ванадаттар).

Бұл жұмыстан бірінші және екінші класс минералдары кенді қайта өңдеуде ерекше көзқарасты қажет ететін қиын өңделетін түріне жатады, ал үшінші және төртінші класс минералдары оңай өңделетін түріне жатады.

1.2 Ванадий кендерін өңдеу тәсілдері

Ванадий кендерін өңдеу үшін гидрометаллургиялық және пиро-гидрометаллургиялық әдістер қолданылады.

Гидрометаллургиялық әдіс кенді қышқыл немесе сілті ерітінділерімен өңдеу процесін жүргізеді, одан әрі поливанадаттар, феррованадаттар түрінде немесе сілтілі-сульфидті ерітінділерден сульфид түрінде ерітілген ванадийді тұндырады.

Бұл әдіс негізінен құрамында 1 % - дан астам V_2O_5 және 3 % - ға дейін кремний бар бай кендерді өңдеу кезінде қолданылады.

Пиро-гидрометаллургиялық әдіс өндірісте кеңінен қолданылады. Мұнда негізгі операция сода, натрий сульфаты немесе каустикалық натрий қосып тотықтырып күйдіруден тұрады, нәтижесінде ванадий суда еритін күйге өтеді. Әрі қарай, күйіндіні сумен немесе қышқылдың әлсіз ерітіндісімен шаймалау операциялары, содан кейін ванадий қосылыстарын тұндыру жүргізіледі.

Ванадий алудың пиро-гидрометаллургиялық технологиясы кезінде шикізат ретінде құрамында ванадий 0,5 % - дан аз титаномагнетиттер мен ильменит-магнетит кендерін өңдеу кезінде алынатын құрамында ванадий бар шлактар қолданылады. Құрамында ванадий бар конвертерлі шлактарды ванадий шойынын деванизациялау арқылы алады. Құрамында 1,5 % CaO бар ванадий құрамды конвертерлі шлактарды ұсақтайды, 8 – 10 % концентрациясы бар содамен араластырады және тотықтырып күйдіруге жібереді. Алынған күйінді сумен шаймаланады, содан кейін ванадий тұздары құйылады [11].

Қаратаудың қара сланецті кендерін өнеркәсіптік игеру үшін 20 ғасырда көптеген зерттеушілер жұмылдырылды. Оларда зерттеудің негізгі мақсаты уран, содан кейін ванадий бөліп алу болды. Қаратау сланецті кендерін зерттеу бойынша алғашқы жұмыстар Қазақ тау-кен металлургия институтында (қазіргі Қ.И.Сәтпаев атындағы "ҚазҰТЗУ") жүргізілді. Нәтижелері 1944 - 1945 жылдардағы есептерде келтірілген. Зерттеу нәтижелері бойынша кенді ашудың үш нұсқасы ұсынылды, олардың екі әдісі ванадий алуға бағытталған.

Бастапқыда кенді 750 – 850 ° C температурада күйдіреді, бұл операция екі әдіс үшін де ұқсас. Бірінші нұсқа бойынша, күйінді күкірт қышқылының ерітіндісімен шаймаланады, ерітіндіден уран, содан кейін ванадий алынады. Екінші нұсқа бойынша, күйінді сумен шаймалайды, кальций ванадаты түрінде бөлінетін ванадийдің суда еритін формалары ғана сілтіленеді. Жоғарыда аталған әдіс бойынша ванадий алу 70 – 75 % - дан аспады, ал алынған V_2O_5 сапасы ТУ 6-08-410-78-ге сәйкес келмеді.

Бұл зерттеулер барлау ретінде жүргізілді, тәжірибелер тек зертханалық және пилоттық қондырғыларда жүргізілді. Кейін төмен рентабельділікке байланысты ғылыми-зерттеу жұмыстары тоқтатылды.

Қазақ КСР Ғылым академиясының металлургия және байыту институтында ферроқорытпа өндірісінің технологиясы жасалды, ал Үлкен Қаратаудың қара сланецті кені флюсті қоспа ретінде қолданылды. Зерттеуді

академик А.М. Қонаев басқарды, технология ванадийлі қосылыстар мен ферроқорытпаларды алуға негізделді .

Технологиялық схема мынадай қайта бөлулерді қамтыды: фосфор мен темір-фосфор-ванадий қорытпасын ала отырып, электр пештерінде алдын ала жентектелген кенді шикіқұрамдау және балқыту. Содан кейін қорытпа тазартылып, ванадий шлағын алды, онда ванадий пентоксиді 10 – 25 % болды. Осы технология негізінде Жамбыл фосфор зауытының базасында тәжірибелік-өнеркәсіптік сынақтар жүргізілді.

Негізгі операциялар келесідей:

- кенді 10 – 50 мм ірілікке дейін ұсақтау, одан ұсақ түйіршіктері жентектеуге қолданылады;

- элементті фосфор және темір-фосфор-ванадий (ванадий мөлшері 5 %) қорытпасын алу үшін кенді фосфориттермен араластыру және электр пештерінде балқыту;

- темір-фосфор-ванадий қорытпасын екі әдіспен өңдеу: біріншіден: құрамында 25 % V_2O_5 бар ванадий қосылысын пиро-гидрометаллургиялық әдіспен бөліп алу; екіншіден: құрамында 10 – 25 % V_2O_5 бар байытылған шлак алу үшін қорытпаны тазарту.

Әдеби дереккөздерде [16] фосфор мен ванадийді натрий фосфаттарының кристалдануы арқылы бөлу әдісі ұсынылады. Темір-фосфор-ванадий қорытпасы сілтілі ортада шаймаланады, ванадий мен фосфорды ерітіндіге 94 – 95 % деңгейінде алды, яғни ерітіндідегі V_2O_5 концентрациясы 4 – 5 г/дм³, фосфор 23 г/дм³ құрайды. Содан кейін фосфор ванадийден жеке кристалдану арқылы бөлінеді, бай ванадий ерітіндісі гидролизге жіберіледі. Гидролиз процесі H_2SO_4 қосу арқылы ерітіндінің рН-ын 1-2-ге дейін төмендетуді көрсетеді, бұл жағдайда ванадий борпылдақ, жеңіл кек түрінде тұнбаға түседі. Содан кейін кек кептіріліп, ванадий (V) оксидін алу үшін 800 °C температурада балқытады.

Бөліп алудың пирометаллургиялық әдістеріне негізделген Қаратау сланец кендерін өңдеудің жоғарыда аталған технологиялары дайын өнімнің қымбаттылығымен және сапасының төмендігімен сипатталады; сондай-ақ ұсынылған технологияларда рентабельділіктің төмендігі және кешенділіктің болмауы олардан бас тартуға негіз болды.

Қара сланецті кендерін гидрометаллургиялық өңдеу бойынша алғашқы жұмыстар үймелеп шаймалау әдісімен жүргізілді.

Жұмыста кенді 20 – 75 мм ірілікке дейін ұсату, кен штабельдерін қалыптастыру, MnO_2 қатысуымен 50 г/дм³ концентрациялы күкірт қышқылы ерітіндісімен үймелеп шаймалау, анион алмасу шайырында уран мен ванадий сорбциясы, уран мен ванадийдің бөлек сұйық фазалық десорбциясы, поливанадатты ванадий пентаоксидіне тесу арқылы уран кегі мен поливанадаттарды тұндыруды қамтитын қара сланецті кендерді қайта өңдеудің геосорбциялық технологиясы ұсынылған. Жұмысының артықшылықтары мынадай:

– ванадий мен уранның еру процесінің алынған кинетикалық және физика-химиялық сипаттамалары уранды ванадиймен бірге пиролюзит тотықтырғышының қатысуымен үйінді шаймалау арқылы ерітіндіге ауыстыруға мүмкіндік берді, бұл ретте күкірт қышқылының концентрациясы 50 г/дм^3 , $Q : C = 1 : 0,62$ қатынасын құрады;

– ультракүлгін және инфрақызыл спектроскопия әдістері ерітінділердегі ванадийдің иондық күйін және АМ-п шайырындағы ванадийдің сорбция механизмін көрсетеді, мұнда механизм ион сульфатының декаванадат ионына ион алмасуынан тұрады. Сондай-ақ, аралас кинетика жағдайында масса беру коэффициенттері есептеледі, бұл өнеркәсіптік өндірісті ұйымдастыруда сорбциялық бағандардың түрін анықтауға мүмкіндік береді;

– колонналардағы АМ-п анионитінде рН 2,0 - 3,0 кезінде ванадий мен уранды ұжымдық сорбциялау жүзеге асырылды;

– ванадий мен уранның бөлек сұйық фазалық десорбция режимі ұсынылды, оның принципі құрамында $10 - 20 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ және $80 - 90 \text{ г/дм}^3 \text{ NH}_4\text{NO}_3$ бар ерітіндімен шайырдан уранды алдын ала бөліп алу, содан кейін рН 4,3 - 4,5 кезінде $160 \text{ г/дм}^3 \text{ NH}_4\text{NO}_3$ қатысуымен ванадий бар десорбатты алу болып табылады;

– ванадийдің сұйық фазалық десорбциясы NH_4NO_3 қатысуымен, рН 4,2 - 4,5 шегінде $[\text{VO}_2 \cdot n\text{NH}_3]^+$ тұрақты аммиак кешенін қалыптастыра отырып жүргізілді.

Технология "Востокредмет"МК ГМЗ-1 жабдығында тәжірибелік-өнеркәсіптік сынақтардан өтті. Бұл технологияның негізгі операциялары: тот баспайтын болаттан жасалған төрт бағандағы перколяциялық шаймалау, СНК типті бағандағы сорбция және десорбция. Жұмыс нәтижесінде уран десорбаты мен ванадий пентоксидін алуға мүмкіндік беретін технологиялық схема ұсынылды.

Бұл технологияның кемшіліктері – тәжірибелік өнеркәсіптік сынақтар үшін алдын-ала жауын-шашынмен ылғалданған, температуралық ылғалды кен қолданылды. Кенді горизонттың төменгі қабатына ауысқан кезде кеннің заттық құрамы беріктіктің және қышқыл сіңіретін компоненттердің арту жағына қарай өзгереді, бұл қышқыл шығынының артуына әкеп соқтырады. Ерітіндіде тұз фоны жоғарылап, ванадий шаймалау кинетикасы керісінше төмендейді. Кен орнындағы температура 30°C -тан аспады, бұл температура ванадий тотығуының автогендік процесінің "тұтануын" қамтамасыз етпейді. Ұжымдық сорбция кезінде уран мен ванадийдің аффинажында және ілеспе металл-қоспалардан проблемалар туындайды.

Технология кеннің төмен өңделуімен сипатталады (ванадий бөліп алу – 25 %) және сілтілеу агентінің үлкен шығыны. Сондай-ақ, үйінді жұмысының 1 жылынан кейін жер бетінде үйінді сулануына жол бермейтін мұнай тәрізді зат қабаты пайда болды. Төмен экстракция және үйінділердің нашар суарылуы бұл технологиядан бас тартуға себеп болды.

Үймелеп шаймалаудың технологиялық көрсеткіштерін арттыру мақсатында қара сланецті кендерді төмен температуралы сульфаттау,

кейіннен үймелеп шаймалаумен зерттеулері жүргізілді. Бұл технологияның мәні келесідей: кен 180 °C температурада айналмалы пеште 4 сағат концентрацияланған күкірт қышқылымен қоспада алдын-ала күйдіріледі. Содан кейін күйінді үйіндіге салынып, күкірт қышқылының әлсіз ерітіндісімен суарылады.

Жұмыстың артықшылығы мынадай:

- стехиометриялық қышқылдың жоғары сыйымдылығына (350 кг/т) қарамастан, тұрақты көміртегі-кремнийлі кендер қышқылдың төмен сіңіргіштігіне (140 кг/т дейін) ие екендігі анықталды;

- ванадийдің атомдық оттегімен тотығуының ықтимал механизмі ұсынылған, ол минералдардың бетіне адсорбция және адсорбциялық кешеннің автокатализикалық әсерінен күкірт триоксидінің ыдырауы нәтижесінде пайда болады, ал ванадий ерітіндіге ванадил оксокатионы түрінде шаймаланады.

Осы технология бойынша ЖШС "Балауса фирмасы" базасында тәжірибелік-өнеркәсіптік сынақтар жүргізілді, аммоний метаванадаты алынды, ванадий алу 52,2 % құрады.

Орындалған жұмыстың талдау нәтижелері ванадийдің төмен алынуының келесідей себептерін көрсетті:

- қышқыл сіңіру процесін жүргізу өте қиын, өйткені біріншіден, кенді концентрацияланған қышқылмен араластыру қышқылға төзімді жабдықты қажет етеді, екіншіден, процестің өзі үлкен көлемде күкірт қышқылының біркелкі таралуын қамтамасыз етпейді (140 кг H₂SO₄/т кен), нәтижесінде ванадий тотығуы үшін қышқыл жетіспейді;

- үймелеп шаймалаудың екінші кезеңі күкірт қышқылының айналымды ерітінділерімен 30 г/дм³ концентрациясына дейін күшейтілгенге дейін жүргізіледі, бұл сорбцияға жіберілетін ерітіндідегі тұзды фонның жоғарылауына әкеледі.

Сонымен қатар, жоғарыда аталған технологияның негізгі кемшіліктеріне ванадийдің төмен бөлінуі, сондай-ақ тапшы және қымбат СЖЭ-ді ілеспе бөліп алуға мүмкіндіктің болмауы жатады [12].

Қытай ғалымдары кен орындары Қытайда орналасқан қара сланецті кендерден ванадийді алу бойынша зерттеулер жүргізді. Жұмыста ванадийді белсенді күкірт қышқылымен шаймалау арқылы алу технологиясы ұсынылған. Процесс температурасы 90 °C, ірілігі 45 мкм кенді шаймалау уақыты 120 мин, күкірт қышқылының концентрациясы 100 г/дм³ кезінде CaF₂ (60 кг/т) қатысуымен ванадий алу 80 % жетеді.

Сонымен қатар, ғалымдар қара сланецті кендерден гидрофторлы қышқыл қосылған күкірт қышқылымен ванадийді алу мүмкіндігін зерттеді. Процестің технологиялық параметрлері: реакция уақыты - 6 сағат, күкірт қышқылының концентрациясы – 87,5 г/дм³, гидроторлы қышқыл концентрациясы – 15 г/дм³, натрий гипохлоритінің концентрациясы – 1 г/дм³ (3 сағаттан кейін қосылған), шаймалау температурасы – 95 °C. Бұл жағдайда ванадиді бөліп алу дәрежесі 86 % құрайды.

Әдістердің кемшілігі – материалды өте жұқа ұнтақтау, бұл сүзу кезінде проблемаларға әкеледі, сонымен қатар процесс ұзақтығымен және металдың төмен алынуымен сипатталады.

Технологиялық схемалардың көпшілігі: үйімелеп шаймалау, жоғары температуралы күйдіру, төмен температуралы сульфаттау, тотықтырғыш қоспалары бар агитациялық шаймалау олардың техникалық және экономикалық мүмкіндіктерінің шегіне жетті. Қаратау қара сланецті кендерінен қиың бөлінетін ванадий шикізатын рентабельді қайта өңдеу кенді бөлудің түбегейлі жаңа ерекше тәсілдерін пайдалану кезінде ғана мүмкін болады [13].

Қазіргі уақытта қара сланецті кендерді қайта өңдеудің неғұрлым қолайлы тәсілі автоклавта кенді бөлу болып табылады. Автоклав әдісінің бірқатар артықшылықтары бар: кенді толық ашу, металдарды бөліп алудың жоғары дәрежесі.

Қара сланецті кендерді автоклавтағы шаймалау жұмыстары белгілі. Оның мәні тотықтырғыш пен темір сульфаты қосылған екі сатылы қарсыағынды автоклавты шаймалау болып табылады. Автоклавты шаймалаудың бірінші кезеңінде 77 %, ал екінші сатысында 90 % – дан жоғары бөлінуге қол жеткізіледі. Fe^{3+} бөлінгеннен кейін және ерітінділерінің рН мәні түзетілгеннен кейін ванадий экстракциялау арқылы алынады. Экстракциядан және реэкстракциядан кейінгі ванадий шығымы 98 % құрайды.

Бұл әдістердің кемшіліктеріне автоклавтың екі сатылы шаймалануы жатады, бұл экономикалық тұрғыдан тиімсіз және процесті едәуір қиындатады. Сондай-ақ, құрамында ванадий мөлшері аз ерітінділер үшін қазіргі уақытта экстракцияға қарағанда сорбциялық бөліп алу технологиясы тиімді.

Қара сланецті кендерді өңдеудің комбинирленген әдісі белгілі, оның ішінде екі сатылы шаймалау бар, онда шаймалаудың бірінші кезеңі атмосфералық қысым кезінде жүзеге асырылады, ал шаймалаудың екінші кезеңі автоклавта жоғары қысыммен O_2 , HNO_3 тотықтырғыштарын қолдана отырып жүзеге асырылады. Әдістің кемшілігі – тотықтырғыштарды қосу, бұл процестің аппараттық күйін едәуір қиындатады.

Кенді автоклавты өңдеудің жоғарыда аталған әдістерінің жалпы кемшілігі – қара сланецті кендерді өңдеу кезінде кешенділігінің болмауы болып табылады. Аталған технологиялар уран, молибден және сирек кездесетін металдар сияқты құнды компоненттерді бөліп алуға мүмкіндік бермейді. Сондай-ақ, ферроқорытпалар өндірісіндегі композициялық материалдар мен қоспаларға толтырғыш ретінде қолданылатын қара сланецті кендерінің көміртегі сияқты ілеспе компоненті де өте маңызды [14].

2. Тәжірибелік бөлім

2.1 Баласауысқандық кен орнының қара сланецті кендерін физикалық-химиялық зерттеу

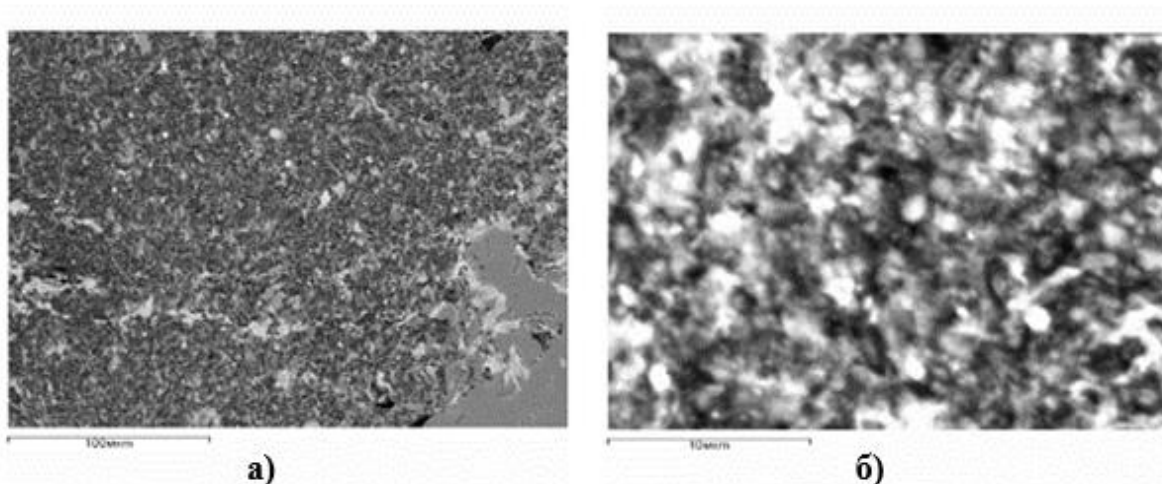
Үймелеп шаймалау процесін жүргізу шарттары мен экономикасын анықтайтын табиғи факторлардың бірі – игерілетін кен орнының кендері мен кен сыйымды жыныстарының заттық құрамы. Сынақ жүргізу барысында Баласауысқандық кен орнының минералды-технологиялық ерекшеліктері анықталды. 14 жартылай өнеркәсіптік, 26 ірілендірілген және 70 шағын зертханалық минералды - технологиялық сынамалар зерттелді. Бұл кен орнының кендері Құрымсақ, Жабағылы кенорындарымен қатар бүкіл Қаратау ванадийлі уран кенді аймағы. Ванадийдің құрамы V_2O_5 – бойынша 0,8 -ден 1,24 % - ға дейін, Мо – 0,026 %, UO_3 – 0,02 %, сульфидті күкірт 1,5 %, карбонаттар шамамен 5 % құрайды, олар ұсақ түйіршікті Fe – доломи және кальцит түрінде болады. Ең қышқыл сіңіретін минералдар – фенгит, патронит.

Көміртекті сланецті кендердің фазалық-минералогиялық құрамын физика-химиялық зерттеулер мынаны көрсетті: таужыныстың негізгі ұлпасы ұсақ түйіршікті кварцты агрегаттан тұрады, оның дәндері дұрыс емес созылған (шар тәрізді) формада болады. бір-бірімен тығыз байланыста болады. Жеке бөлшектердің мөлшері 150 нм - ден аспайды, әдетте орташа мөлшері 50 - ден 5 нм-ге дейін болады. Сланец кендердің маңызды белгілерінің бірі, әдетте, қара түсті жыныстар бумасын білдіретін органикалық заттардың болуына байланысты торлы болып табылады. Кен қабаттарының химиялық құрамы электронды зондты микроанализ арқылы дефокусталған зондпен зерттелді.

3 Кесте – Қара сланецті кеннің химиялық құрамы (масс.%).
(Баласауысқандық кен орны)

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	V ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	BaO	Σ
0,07	0,71	6,86	36,68	4,20	2,86	3,51	0,77	4,44	1,30	61,40
Ескерту – жалпы суммарлық жетіспеушілік жыныста көміртекті заттың болуына байланысты.										

Көміртекті зат ванадийлі сланецке қарағанда аз мөлшерде болады (8,0 - 15,0 %). Негізгі массаға розкоелит, құрамында ванадий бар мусковит, жоғары дисперсті патронит, глобулалар және пирит кристалдары жатады. Ванадийдің бес тотығының сланецті кендегі мөлшері 0,68 - 1,35 % аралығында. Оқшауланған жағдайларда оның мөлшері 1,70 % - ды құрады. Көміртекті-кремнийлі сланецтерді химиялық және минералогиялық зерттеу олардың құрамындағы көміртектің мөлшері 10 - 12 % - дан 18 - 20 % - ке дейін өзгертетінін көрсетті. Микроскопиялық зерттеу оның үш морфогенетикалық айырмашылықпен ұсынылатындығын анықтады.



а) көміртекті – сазды - кремнийлі сланец; б) пирит (ақ), көміртекті зат (қара), криптокристалды кварц (қара сұр) дәндері

2 Сурет – Қайта өңделген электрондардағы жылтыратылған беттің бейнесі

Микроскопиялық анализ ОМ-нің нүктелік жинақ түрінде тау жыныстарына біркелкі таралмағанын анықтады. Кейбір жерлерде ол түсініксіз контуры бар ұсақ шоғырлар құрайды. Басқа жағдайларда, ол әртүрлі сандық қатынастарда ұсақ дисперсті түйіндер түрінде жыныстың бейорганикалық бөлігімен тығыз байланысты.

Микроскопта ОМ нүктелік кластер түрінде, әдетте, тау жыныстарына біркелкі емес бөлінеді. Кейбір жерлерде ол түсініксіз және көмескі сұлбалары бар ұсақ шоғырлар құрайды. Басқа жағдайларда, ол әртүрлі сандық қатынастарда ұсақ дисперсті түйіндер түрінде жыныстың бейорганикалық бөлігімен тығыз байланысты.

Бірінші және негізгі гетерогенділік - бұл гидрослюдисті немесе құрамында SiO_2 мөлшері 70 - 74 % болатын кремнийлі материалдағы дисперсті бөртпе. Жылтыратылған шлифтерде көміртегі затының концентрациясы 20 % құрайды. Сынамаларда маркозидпен қабаттасқан ұсақ түйіршікті пириттің (3 – 5 %) болуы анықталды. Макроскопиялық тұрғыдан алғанда, бұл морфогенетикалық форма сланецтерге қалың қара түс, жартылай металдық жылтыр береді, бұл әсіресе кішкентай сырғанау жазықтықтарында жақсы көрінеді. Көміртекті заттардың екінші морфогенетикалық айырмашылығы – көміртекті-сазды-кремнийлі тақтатас- тарда таралған дөңгелек денелер. Бұл денелердің өлшемдері 0,08 - 0,05 -тен 0,5 - 0,6 мм-ге дейін және сирек жағдайларда 2,0 мм-ге жетеді. Линза немесе ең жұқа қабаттар түріндегі көміртекті заттың үшінші формасы бірінші және екінші морфогенетикалық айырмашылықтарға күрт бағынады. Оның агрегаттық күйлерінің қалыптасуы мутагенез процесінде көміртегі затының метаморфты қайта бөлінуі кезінде орын алды. Қабаттардың өлшемдері кішкентай, олардың ең үлкені (линзалар) 2,0 - 3,0 см x 0,5 - 1,0 мм-ден аспайды. Көміртектің төрт аллотропиялық

модификациясы белгілі: алмаз, графит, карбин, фуллерендер және көптеген аморфты формалар. Қаратау сланец кендеріндегі көміртегі қандай аллотропиялық модификацияға жатаны жақын уақытқа дейін анықталмаған.

2.2 Ванадий шлактарынан ванадийді бөліп алудың жаңа әдісін зерттеу

Ванадий шлактарынан ванадийді бөліп алу үшін тұзсыз күйдіруден, кейінірек аммоний оксалатымен $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ шаймалаумен жүргізілетін таза әдіс ұсынылды. Шаймалау қалдықтарын домна пешінде оңай қолдануға болады, ал ванадаттың тұндыруынан пайда болған суды осы жаңа шаймалау процесінде қайта өңдеуге және қайта пайдалануға болады. Сонымен қатар, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ерітіндісі жоғары температурада тұрақтылығына байланысты аммонийді басқарудың қымбат және күрделі операцияларын болдырмау үшін шаймалау ортасы ретінде қолданылды.

Тұзсыз күйдіру процесінде 50 г ванадийлі шлак корундтық қайыққа тиеліп, құбырлы пеште күйдірілді. Құбырлы пеште бірнеше түрлі газ атмосферасы зерттелді. Газ шығыны шығын өлшегішпен басқарылды. Күйдіргеннен кейін шлакты ауада бөлме температурасына дейін салқындатып, кейіннен ұсақтап, құрғақ електен өткізіп, шаймалау бойынша эксперименттер үшін көлемі 48 - 75 мкм жұқа дисперсті ұнтақтар алынды.

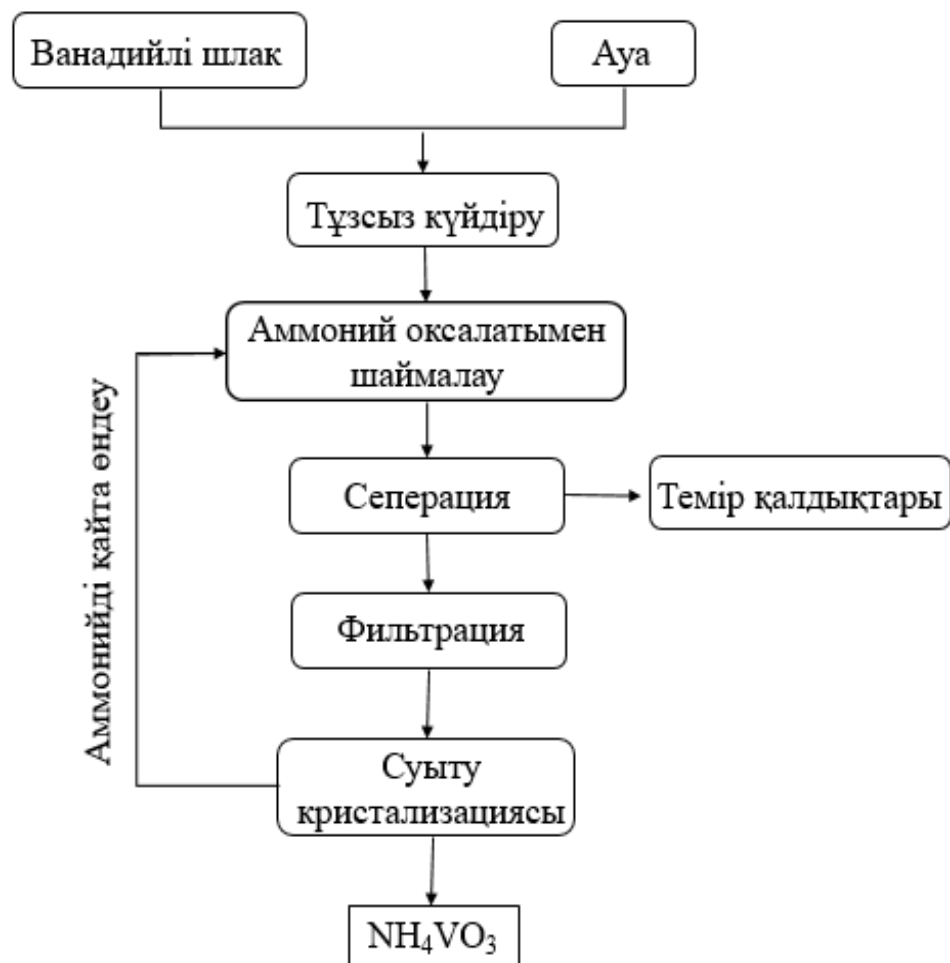
Күйдірген шлакты механикалық араластырғышпен жабдықталған, кері конденсатормен жабдықталған, тефлонмен қорғалған термостатикалық су ваннасына орналастырылған шыны ыдыста шаймалаған. Шаймалау шарттары келесідей болды: күйдірген ванадийлі шлакты бөлшектердің мөлшері 48 - 75 мкм, аммоний оксалатының концентрациясы 5 - 15 %, қатты және сұйық қатынасы (Қ : С) 1 : 4 (50 г шлак және 200 г ерітінді), температурасы 30 – 90 °С, уақыты 120 мин және араластыру жылдамдығы 300 айн/мин. Шаймалаудан кейін суспензия сүзіліп, тұнба ионсыздалған сумен жуылады.

Ванадийдің экстракциясы келесідей есептелді:

$$X = (1 - [V]_r / [V]_0) \cdot 100 \% \quad (1)$$

мұндағы X – ванадийдің бөліну дәрежесі;

$[V]_0$ және $[V]_r$ – сәйкесінше бастапқы ванадийлі шлак және шаймалау қалдығындағы ванадий металының құрамы.

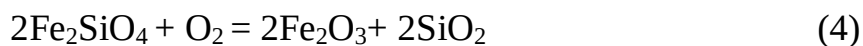


3 Сурет – Ванадийлі шлактан ванадийді бөліп алудың эксперименттік процесінің сұлбасы

2.2.1 Тұзсыз күйдіру процесі

2 сағат ішінде 400 °С температурада күйдіргеннен кейін Fe_2SiO_4 және Fe_3O_4 дифракциялық шыңдарының пайда болуы фаялиттің жартылай ыдырап, тотықсыздандырылғанын көрсетеді. Алайда, 2 сағат ішінде 700 °С температурада күйдірілгеннен кейін, фаялиттің дифракциялық шыңдары жоғалып, Fe_2O_3 дифракциялық шыңдары пайда болады, бұл фаялиттің Fe_2O_3 -ке толық тотығуын көрсетеді. 400 °С-тан 700 °С-қа дейінгі температурада фаялиттің тотығуын келесі реакциялар арқылы көрсетуге болады:

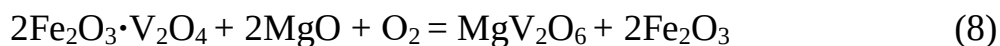
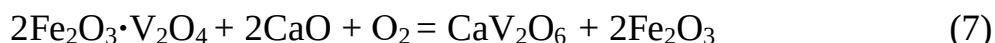
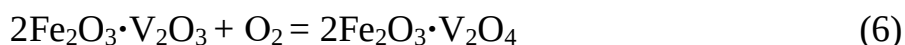




Сонымен қатар, 700 °С температурада 2 сағ күйдіргеннен кейін ванадий шпинелінің сипаттамалық дифракциялық шыңдары жоғалып, $\text{Fe}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ және Fe_2O_3 шыңдары байқалды, бұл ванадийлі шпинельдің ыдырағанын, бірақ ванадий V^{5+} ең жоғары валенттілікке дейін тотықпағанын көрсетеді. V_2O_3 100 – 370 °С температура диапазонында V_2O_5 -ке оңай тотығады. Алайда, V^{4+} дифракциялық шыңдары бұл зерттеуде 700 °С-та пайда болған жоқ, бұл $\text{Fe}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ қатты ерітіндісінің кейбір түрлерінің пайда болуын көрсетеді. Бұл қатты ерітінділер реакцияның бастапқы кезеңінде V^{3+} одан әрі тотығуын тежеуі мүмкін. Бұл нәтижелер ванадийлі шпинельдің тотығуын келесі реакциямен ұсынуға болатындығын көрсетті:



800 °С температурада 2 сағат күйдіргеннен кейін Fe_2O_3 , V_2O_4 және CaV_2O_6 сипаттамалық дифракция шыңдары байқалды, бұл V^{3+} қатты ерітіндіде V^{4+} және V^{5+} дейін тотыға бастағанын көрсетті. Сондай-ақ, MnV_2O_6 және MgV_2O_6 тән дифракциялық шыңдар байқалды, бұл V_2O_5 MgO және MnO -мен әрекеттесе алатындығын көрсетті. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ және $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_4$ дифракциялық шыңдардың болуы ванадийдің бір бөлігін V^{5+} дейін толық тотықтыруға болмайтынын көрсетеді. Ванадий шлақының толық емес тотығуы ванадат қосылыстарының көпшілігімен (MnV_2O_6 және MgV_2O_6) шамамен 820 – 1093 °С балқу температурасында ванадат қабығын түзуі мүмкін. Бұл O_2 мен ванадий шпинелінің одан әрі реакциясына әсер етеді. Ванадий қосылыстарының айтылған 800 °С -ден 1000 °С дейінгі температурада тотығуын келесі реакциялар арқылы сипаттауға болады:



2.2.2 Аммоний оксалатымен шаймалау процесі

Ванадат фазаларын (CaV_2O_6 , MgV_2O_6 , және MnV_2O_6) аммоний оксалатымен реакция арқылы суда еритін аммоний метаванадатына айналдыруға болады. Шаймалаудың негізгі реакциялары келесідей сипатталған:



Бұл реакциялар үшін 10 °С -тан 100 °С -қа дейінгі температура диапазонында Гиббс ($\Delta_r G^\circ$) энергиясының мәні теріс, бұл CaV_2O_6 , MgV_2O_6 , және MnV_2O_6 аммоний оксалатының ерітіндісінде шаймалануы мүмкін екенін көрсетеді.

2.3 Қара сланецті кендерден ванадийді оксалат ерітіндісімен шаймалау әдісін зерттеу

Зерттеу жұмыстары ерітінді концентрациясының, уақыт ұзақтығының, температураның әртүрлі мәндерінде орындалды. Шаймалауға түсетін кен ретінде құрамында ванадий бар қара сланецті кендер қолданылды. Алдын- ала жүргізілген талдау жұмыстарының нәтижесінде қара сланецті кен құрамындағы ванадий мөлшері 0,6 % екендігі анықталды.

Қара сланецті кеннен салмағы 50 грамм өлшеніп, колбаға салынады және еріткіш құйылып, колба магниттік араластырғышқа орналыстырылды. Зерттеу жұмыстары кезінде магниттік араластырғыштың айналу жылдамдығы 300 айн/мин болды. Еріткіш ретінде концентрациясы 4 - 16 % аммоний оксалаты ерітіндісі қолданылды.

Шаймалау уақыты аяқталғаннан соң, ерімеген фаза филтрлеу арқылы бөлініп дистелденген сумен жуылды. Алынған қатты фаза кептіргіш пеште кептіріліп, сұйық фазадағы концентрациясы анықталды.

Шаймалау процесіне алынған еріткіштің, температураның және зерттеу жұмысын орындау уақыттының әсерлері қарастырылды.

Шаймалау процесіне температурасының әсері

Ванадийді ерітіндіге максимальды мөлшерде бөліп алуға температурасының тиімді мәнін анықтау мақсатында шаймалау процесін әртүрлі температура шамаларында жүргіздік. Зерттеу жұмыстары кезінде шаймалау процессі бекітілген 25, 50, 75 °С кезінде жүргізілді. Басқа эксперименттік параметрлері: массалық үлесі 13 % $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ерітіндінің концентрациясында және 4:1 сұйық : қатты қатынаста тіркелді. Процесс температурасының әсерін зерттеу бойынша жүргізілген эксперименттер қорытындысы кестеде көрсетілген.

4 Кесте – Шаймалау кезінде тәжірибеге температураның әсері

Температураның әсері, °С	Ванадийдің ерітіндіге өту дәрежесі, %
25	33
50	51
75	62

Шаймалау процесіне уақыттың әсері.

Ванадий шаймалауға процесс ұзақтығының әсерін зерттеу келесідей шарттарда жүргізілді: температура – 75 °С, Қ:С қатынасы 1:4. Шаймалау процесіне уақыттың әсерін зерттеу 20-140 минут арасында жүргізілді. Зерттеу нәтижелері кестеде көрсетілген.

5 Кесте – Шаймалау кезінде тәжірибеге уақытын әсерінің нәтижелері

Уақыт, мин	Ванадийдің ерітіндіге өту дәрежесі, %
20	18
40	29
60	40
80	50
100	58
120	62
140	63

Көрсетілген мәндер нәтижесі бойынша шаймалау процесінің тиімді уақыты ретінде 120 минут таңдалып алынды.

Шаймалау ерітінді концентрациясының әсері

Ванадийді шаймалау тиімділігіне $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ концентрацияның әсері зерттелді. 70 °С температурасымен бақыланатын басқа жағдайларда, күйдірілген ванадийлі шлақтың бөлшектерінің мөлшері 75 мкм және сұйық/қатты қатынасы 4:1. Массалық үлесі 5 % $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ерітіндісінің концентрациясы кезінде ванадийдің экстракциясы шамамен 50,2 % құрады, ал шаймалау тиімділігі 90,3 % массалық үлесі 13 % $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ерітіндісінің концентрациясы кезінде алынды. Алайда, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ концентрациясының массалық үлесін 15 % - на дейін жоғарылаған кезде, ванадий экстракциясы аздап өсті. Реагенттердің жоғары құнын ескере отырып, одан әрі эксперименттер үшін массалық үлесі 13 % концентрациясы бар $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ерітіндісі қолданылды.

Ерітінді концентрациясының шаймалау процесіне әсері

Келесі кезекте ванадийді шаймалауға шығындалатын оксалатты ертіндінің концентрациясы анықталды. Тәжірбиелік зерттеу жұмыстары

кезінде оксалатты еріткіш концентрациясы 4 - 16 % аралығында, процесс ұзақтығы – 120 минут, температура – 75 °С, Қ:С фазаларының 1:4 қатынасында жүргізілді. Ванадийдің ерітіндіге өту дәрежесі кестеде көрсетілген.

6 Кесте – Шаймалау кезінде тәжірибеге ерітінді концентрациясының әсері

Ерітінді концентрациясы , %	Ванадийдің ерітіндіге өту дәрежесі, %
4	33
8	51
12	62
16	64

Шаймалау процесін концентрациясы 16 % оксалатты ерітіндімен жүргізгенде ванадийді ерітіндіге бөліп алу дәрежесі артады, бірақ алынған ерітіндіні ерімеген қалдықтан бөлу кезінде қиындықтар пайда болады. Сондықтан концентрациясы 12 % оксалат ерітіндісі тиімді деп таңдалып алынды.

Сонымен, жүргізілген зерттеу жұмыстары негізінде қара сланецті кендерін шаймалау процесінің тиімді шарттары анықталды, бұл температураның шамасы 75 °С; процестің жүру уақыты 120 минут, Қ : С фазалары қатынасы 1:4. Процесті көрсетілген тиімді параметрде жүргізгенде мысты ерітіндіге өткізу дәрежесі 62 % құрайды.

3 Еңбекті қорғау және қауіпсіздік бөлімі

Зерттеу нысаны ретінде құрамында ванадий бар қара сланецті кендер алынды. Қара сланецті кендерден ванадийді бөліп алу үшін зертханалық жағдайда тұзсыз күйдіруден, кейінірек оксалатты шаймалаудан тұратын эксперимент жүргізілді. Тәжірибелік жұмыс алдында техникалық қауіпсіздік ережелерімен толық таныстырылды. Оның ішінде қондырғымен жұмыс істеу барысындағы талаптар мен ерітінділермен жұмыс істеу барысындағы қауіпсіздік техникасы мұқият ескерілді.

Конструкцияларға және жеке бөліктерге қойылатын талаптар.

Тәжірибелік жабдық конструкциясының материалдары адам ағзасына қауіпті және зиянды әсер тигізбеуі тиіс.

Тәжірибелік жабдықтың конструкциясы жұмыстың барлық көзделген режимдерінде жұмыс істеушілерге қауіп төндіретін бұзылуды тудыруы мүмкін бөлшектеріне жүктемені болдырмауы тиіс.

Зертханалық жабдықтың және оның жекелеген бөліктерінің конструкциясы пайдалану мен монтаждаудың (демонтаждаудың) барлық көзделген жағдайларында олардың құлау, аударылу және өздігінен ығысу мүмкіндігін болдырмауы тиіс.

Зертханалық жабдық пайдаланудың көзделген шарттарында өртке, жарылысқа қауіпсіз болуы тиіс.

Зертханалық жабдықтың конструкциясы ыстық өңделетін және (немесе) пайдалану кезінде қолданылатын материалдар мен заттардың шашырауынан туындайтын қауіпті болдырмауы тиіс.

Қауіпті ерітінділермен жұмыс істеуде қойылатын талаптар.

Бұл тәжірибелік жұмыста шаумалау реагенті ретінде қолданылатын аммоний оксалаты уытты болып табылады және адам ағзасына зиянды әсер тигізеді :

– шаңды кездейсоқ деммен жұту тыныс алу жолдарының тітіркенуін тудырады. Белгілері: ісіну, құрысулар, қабыну, пневмония, өкпе ісінуі, жөтел, ларингит, ентігу, бас ауруы, жүрек айну, құсу. Алғашқы көмек: зардап шегушіні таза ауамен / өкпені жасанды желдетумен қамтамасыз ету;

– терімен жанасқанда терінің қабынуы, дерматиттің пайда болуы белгілері бар. Саусақтарда эпителий жарықтары, жаралар, цианоз пайда болуы мүмкін. Егер терідегі жарықтар немесе кесулер арқылы қан ағымына енсе, зиянды әсерлерге әкелуі мүмкін. Ылғал тері реагентпен байланысқан кезде тітіркенуге бейім. Алғашқы көмек: зардап шеккен аймақты 15 минут ішінде жуу, ластанған киім мен аяқ киімді алып тастау;

– көздермен байланыс тітіркенуді, ауыр күйіктерді, кейбір жағдайларда сөзсіз зақымдануды, көру қабілетінің жоғалуын тудырады. Алғашқы көмек: зардап шеккен көзді/көзді 15 минут бойы жуу.

Аммоний оксалатының ағзаға тигізетін созылмалы әсері: дерматит, жөтел, ентігу, бронхит, бауыр мен бүйректің зақымдануы, арқадағы ауырсыну, сарқылу, әлсіздік.

Қауіпті алдын алу мақсатында эксперименттік жұмысқа арнайы қорғаныс киімдерімен, құрал-жабдықтарымен жабдықталады. Зертхана қызметкерлерінің санитарлық-гигиеналық киімдері және жеке қорғану құралдары:

- халат;
- резеңке қолғап;
- қауіпсіздік көзілдірігі;
- дәрігерге дейінгі алғашқы көмек қобдишасы;
- сода және глицерин ерітінділері.

Күйдіргіш, уытты, ұшпа заттармен экспериментті сорып шығатын шкафта жүргізеді. Улы заттар жабық шкафта бөлек сақталады, оның кілті зертхана меңгерушісінде болады. Улы заттар журналға қол қойғызып беріледі.

Раковиналарға сілтілер мен қышқылдардың сұйылтылмаған ерітінділерін құюға тыйым салынады.

4 Экономикалық бөлім

Дипломдық жұмыстың осы бөлімінде жүргізілген зерттеулердің экономикалық шығындары есептелген, оның ішінде: электр энергиясының шығыны, реактивтерге кеткен шығындар және жалпы шығындар көлемі.

7 Кесте – Электр энергиясының шығыны

Қондырғы аты	Қуаты, кВт·сағ	Жұмыс сағат саны	Вт/сағаттағы мөлшері	Шығыны, тг 1кВт = 19,44
Аналитикалық таرازы	0,05	2	0,1	1,9
Электронды микроскоп	500	0,1	50	972
Термостатикалық су ваннасы	800	2	160	3110
Барлығы	1300,05	3,1	130,1	4083,9

8 Кесте – Реактивтер шығыны

Аты	Мөлшері, г, мл	Шартты баға, тг/кг, тг/л	Шығындары, тг
Қара сланецті кен	50	8000	400
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ерітіндісі	200	3500	700
Барлығы	250	11500	1100

9 Кесте – Жалпы шығындар саны

Шығындар аты	Шығын саны, тг	Салмақтық үлесі, %
Электр энергия шығыны	4083,9	79
Реактивтер шығыны	1100	21
Барлығы	5183,9	100

ҚОРЫТЫНДЫ

Дипломдық жұмысты орындау барысында алдыға қойылған жұмыстың мақсаты және барлық міндеттері орындалды.

Әдеби шолу кезінде осы уақытқа дейін ванадийді қара сланецті кендерден бөлу бойынша жүргізілген тәжірибелік жұмыстар қарастырылды. Әр түрлі әдістер қарастырылды және олардың кемшіліктері талқыланды.

Тәжірибелік бөлімінде Баласауысқандық кен орнының қара сланецті кендерінің материалдық құрамын, физико-химиялық қасиеттерін зерттеу бойынша тәжірибелік жұмыстар жүргізілді. Ал тәжірибелік бөлімнің екінші жартысында қара сланецті кендерден бөліп алудың тиімді әдісі қарастырылды және эксперименттік жұмыстар жүргізілді.

Бұл жұмыста ванадийлі шлактан ванадийді бөліп алу үшін тұзсыз күйдіру және аммоний оксалатымен $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ шаймалау кіретін таза әдіс ұсынылды және тиімді деп танылды. Сонымен қатар, қара сланецті кендерден ванадийді оксалат ерітіндісімен шаймалау әдісін зерттеу жұмыстары жүргізілді. Оксалатты шаймалау нәтижелері 75°C температурада концентрациясы 12 % $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ аммоний оксалатымен 120 минут шаймалағанда ванадий экстракциясы шамамен 62 % жеткенін көрсетті.

Еңбекті қорғау бөлімінде адам ағзасына әсер етуші зиянды және қауіпті факторларды талданып, еңбекті қорғау бойынша іс-шаралар қарастырылды.

Экономикалық бөлімде эксперименттік зерттеулерді орындауға кеткен шығындар есептелді.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Козлов В.А., Терликбаева А.Ж., Батракова Л.Х., Нуржанова С.Б. Углистые уран-ванадиевые сланцы Каратау и их переработка // Промышленность Казахстана. – 2005, №2. – С.73-75.
- 2 Комплексная переработка минерального сырья Казахстана. Под редакцией Жарменова А.А., Алматы. – 2008. – Т. 7. – С.27.
- 3 Анкинович Е.А., Бекенова Г.К., Компанейцев В.П., Котельников П.Е., Савостин Б.А. Ванадиевые и ванадийсодержащие слюды из углеродисто – кремнистой формации кембрия хребта Большой Каратау (Южный Казахстан) Роскоэлиты // Геология Казахстана. – 1997. – №4. – С.84-93.
- 4 Карпенко В.Ю. Минералогия ванадия, связанная с углеродистокремнистыми сланцами Южной Ферганы. Дис. канд.тех.наук:, Москва, 2010.
5. Бекенова Г.К. Микро- и наноминералы дисперсных руд ванадиеносного бассейна Большого Каратау: дисс. докт. геол.-минер.наук. Алматы. – 2007. – С.110.
- 6 Н.-Y. Li, K. Wang, W.-H. Hua, Z. Yang, W. Zhou, and B.Xie, Hydrometallurgy 160, 18 (2016).
- 7 Комарницкий Б.Е. Отчет о поисково-оценочных работах, проведенных на Баласаускандыкском месторождении кремнистованадиеносных сланцев в 1971-1973 гг.
- 8 Грибков В.В.,Рюмин А.А. Методы технологической оценки и освоения ресурсов ванадия в нефтях и битумах. М.: Геоинформмарк, 1994. – С.45-48.
- 9 Бекенова Г.К. Природные ванадиевые бронзы ванадиеносного бассейна Каратау (Южный Казахстан) // Вестник Инженерной академии РК. – 2004. – №4. – С.30-38.
- 10 Комекова Н.М., Шаяхметова Р.А., Козлов В.А. Обзор технологий переработки ванадийсодержащих черносланцевых руд Большого Каратау, Материалы Международной научно-практической конференции Абишевские чтения-2016, 2016, С. 477-481.
- 11 Комекова Н.М., Козлов В.А., Шаяхметова Р.А. Ванадиевая минерально-сырьевая база Казахстана, Промышленность Казахстана, № 2(89), 2015, – С. 16-18.
- 12 Патент РФ № 2477327. Способ комплексной переработки углеродкремнеземистых черносланцевых руд / Сарычев Г.А., Денисенко А.П., Смирнов К. и др, Оpubл. 10.03.2013.
- 13 Патент РФ №2374344. Способ переработки ванадийсодержащего сырья Козлов В.А., Батракова Л.Х. и др. Оpubл. 27.11.2009.
- 14 Патент РК 26644 Способ автоклавной переработки черносланцевых руд Бриджен Н.Д., Школьник В.С., Жарменов А.А., Козлов В.А. и др. Оpubл. 25.12.2012.

15 Minting Li, Chang Wei, Gang Fan, Cunxiong Li, Zhigan Deng, Xingbin Li. Acid leaching of black shale for the extraction of vanadium. International journal of mineral processing. 2010 95(1): 62-67.

16 Кунаев А.М., Бейсембаев Б.Б., Авров В.Г. Получение пятиоксида ванадия и фосфатов натрия из огарков окислительного обжига железо фосфорванадиевого сплава // Химия и технология ванадия: тр. ИМиО АН КазССР. – Алма-Ата, 1968. – Т. 27. – С. 85.

17 Анкинович Е.А., Анкинович С.Г. Отчет Казахстанского государственного геологического управления «Каратауское месторождение ванадия и урана по работам 1942–1947 гг.». – Алма-Ата, 1947. – 105 с.

18 Li, Du, Zheng, Wang, Yang Zhang, Liu, Dreisinger, and Yi Zhang. Extraction of Vanadium from Vanadium Slag Via Non-salt Roasting and Ammonium Oxalate Leaching., 2017.

19 X.W.Wang and M.Y. Wang. A technology for producing V_2O_5 product from containing vanadium/ Chine patent 201110262556.4, 2011.