

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

Дарибаева Алуа Ертайқызы

Оксиоксим негізіндегі экстрагентпен темір экстракциясын зерттеу

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

5B070900 – Metallургия мамандығы

Алматы 2021

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

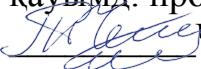
Металлургия және өндірістік инженерия институты

«Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдар технологиясы» кафедрасы

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ:

МПЖжАМТ кафедра меңгерушісі

қауымд. проф., Ph.D., тех. ғыл. канд,

 Чепушанова Т.А

« 08 » 06 2021 ж

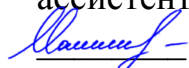
ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Оксиоксим негізіндегі экстрагентпен темір экстракциясын зерттеу»

5B070900 – Metallurgia мамандығы

Орындағандан: Дарибаева А.
Ғылыми жетекші

ассистент профессор, Ph.D.

 Мамырбаева К.К

« 08 » 06 2021ж.

Алматы 2021

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өндірістік инженерия институты

Кафедра: Metallургиялық процестер және арнайы материалдар

5B070900 – Metallургия

БЕКІТЕМІН:

МПЖжАМТ

кафедра меңгерушісі

қауымд. проф., Ph.D., техн.ғыл.

канд.

 Чепуштанова Т.А.
« 05 » « 01 » 2021 ж

Дипломдық жұмысты орындауға

ТАПСЫРМА

Білім алушы: Дарибаева Алуа Ертайқызы

Тақырып: Оксиоксим негізіндегі экстрагентпен темір экстракциясын зерттеу
Университет Ректорының 2020 жылғы "24" қарашадағы №2131-б бұйрығымен
бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі : «30» мамыр 2021ж.

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері: Темір, Acorga M5640, Versatic 10, ТБФ экстрагенттері

Дипломдық жұмыста қарастырылатын мәселелер тізімі:

а) кіріспе, дипломдық жұмыстың өзектілігі мен осы проблеманың қазіргі күйін сипаттау;

б) негізгі бөлім, әдеби мәліметтердің сыни талдауын көрсету және темірдің экстрагенттермен кешенді қосылыстарын зерттеп, оның ішінде Acorga M5640 экстрагентімен темірді бөліп алу нәтижелерін көрсету;

в) экономикалық бөлім, соның ішінде эксперименттік зерттеулерді орындауға кеткен шығынды есептеу және оның тиімділігін бағалау;

г) еңбекті қорғау бөлімінде адам ағзасына әсер етуші зиянды және қауіпті факторларды талдау.

Сызба материалдар тізімі (міндетті сызбалар дәл көрсетілуі тиіс)

Жұмыстың тақырыбы бойынша қорытындыны қоса 15 слайд.

Ұсынылатын негізгі әдебиет 25 атаудан тұрады

Дипломдық жұмысты даярлау
КЕСТЕСІ

Бөлім атаулары, дайындалатын сұрақтардың тізімі	Ғылыми жетекшіге, кеңесшілерге өткізу мерзімі	Ескерту
Кіріспе	01.02.2021	
Аналитикалық бөлім	15.03.2021	
Тәжірибелік бөлім	05.04.2021	
Экономикалық бөлім	15.05.2021	
Еңбекті қорғау	20.05.2021	
Қорытынды	25.05.2021	
Қалып бақылау	30.05.2021	

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	PhD докторы, ассист.проф К. Қ Мамырбаева	09.06.2021 ж.	
Еңбекті қорғау	PhD докторы, ассист.проф К.Қ Мамырбаева	09.06.2021 ж.	
Норма бақылау	т.ғ.к., сениор–лектор, С. С Қоңыратбекова	09.06.2021 ж.	

Ғылыми жетекші  К.Қ Мамырбаева

Студент тапсырманы орындауға алды  Дарибаева А.Е.

Күні “15” қаңтар 2021ж.

АНД

Дипломдық жұмыс кіріспе, әдеби шолу, тәжірибелік бөлім, экономикалық бөлім, қауіпсіздік және еңбек қорғау іс-шаралары, қорытынды, пайдаланылған әдебиеттер тізімі бөлімдерінен тұрады, оның барлығы 37 бетте жазылған, соның ішінде 10 кесте, 11 сурет бар. Пайдаланылған әдебиеттер тізімі – 25.

Жұмыстың мақсаты – Оксиоксим негізіндегі экстрагентпен темір экстракциясын зерттеу.

Бірінші бөлімде темірді гидрометаллургиялық әдіспен өңдеу және экстракциямен бөліп алу, кешенді қосылыстарды зерттеу әдістері туралы әдеби шолу келтірілген.

Екінші бөлімде сулы ерітінділерінен темірді экстракциямен және оксиоксим негізіндегі экстрагентпен бөліп алу, кешенді қосылыстарының әдістерін зерттеу нәтижелері келтірілген.

Дипломдық жұмыста темір экстракциясы бойынша зерттеу жұмыстарын жүргізу кезінде экономикалық көрсеткіштер есептеліп, зертханалардағы қауіпсіздік және еңбек қорғау іс-шаралары қарастырылды.

Түйінді сөздер: экстракция, темір, оксиоксим, Acorga M5640, Versatic 10, ТБФ, сулы ерітінді, рН.

АННС Я

Дипломная работа состоит из разделов: введение, литературное обозрение, практическая часть, экономическая часть, мероприятия по безопасности и охране труда, заключение, список использованной литературы, все они изложены на 37 страницах, включая 10 таблиц, 11 рисунков. Список использованной литературы – 25.

Цель работы – исследование экстракции железа экстрагентом на основе Оксиоксима.

В первом разделе представлен литературный обзор методов обработки и извлечения железа гидromеталлургическим методом, исследования комплексных соединений.

Во втором разделе представлены результаты исследования методов комплексного соединения, выделения железа из водных растворов экстракцией и экстрагентом на основе оксиоксима.

В дипломной работе были рассчитаны экономические показатели при проведении исследовательских работ по экстракции железа, рассмотрены мероприятия по безопасности и охране труда в лабораториях.

Ключевые слова: экстракция, железо, оксиоксим, Acorga M5640, Versatic 10, ТБФ, водный раствор, pH.

ANNOTATION

The thesis consists of sections Introduction, literary review, practical part, economic part, measures for occupational safety and health, Conclusion, List of references, all of them are presented on 3 pages, including 10 tables, 11 figures. References – 25.

The purpose of the work is to study the extraction of iron by an extractant based on Oxy-oxime.

The first section presents a literature review of methods of processing and extracting iron by hydrometallurgical method, research of complex compounds.

The second section presents the results of a study of the methods of complex compounds, the isolation of iron from aqueous solutions by extraction and an extractant based on oxy-oxime.

In the thesis, economic indicators were calculated when conducting research on iron extraction, and measures for safety and labor protection in laboratories were considered.

Key words: extraction, iron, oxyoxime, Acorga M5640, Versatic 10, TBF, aqueous solution, pH.

М НЫ

	Кіріспе	9
1	Темірді экстракциямен бөліп алуға аналитикалық шолу	10
1.1	Темірдің қасиеттері	10
1.2	Темірдің минералдары мен кен орындары	11
1.3	Жалпы экстракция процесі	12
1.3.1	Экстракция процесіне әсер ететін факторлар	14
1.3.2	Экстракция процесі жүргізілетін жабдықтар	14
1.4	Темірдің әр түрлі экстрагенттермен экстракциясына жалпы шолу	15
1.4.1	Сулы ерітінділерден темірді экстракциямен бөліп алу	16
1.5	Кенді кешенді өңдеу кезінде темір мен мысты бөліп алу	17
2	Тәжірибелік бөлім	18
2.1	Реагенттер мен жабдықтар	18
2.2	Экстрагенттердің сипаттамалары	18
2.3	Темір құрамды жүйелерге термодинамикалық талдау (Пурбэ диаграммалары)	20
2.4	Темірді сулы ерітіндіден экстракциямен бөліп алу эксперименттері	22
2.5	Реэкстракция процесі	28
3	Экономикалық бөлім	32
4	Қауіпсіздік және еңбек қорғау бөлімі	34
	Қорытынды	35
	Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	36

КІРІСПЕ

Адамның бүкіл өмірі металдармен байланысты. Металдар бізді қоршаған көптеген заттардың, техниканың, көліктің бөлігі болып табылады. Еркін күйдегі металдар тұз түзіп, тіпті адам ағзасының бөлігі бола алады. Осындай адам ағзасындағы атқарар маңызды рөлі бар, жер шарындағы алюминийден кейінгі ең көп таралған металл – темір.

Ол әртүрлі қосылыстар түрінде кездеседі: оксидтер, сульфидтер, силикаттар. Еркін түрінде темір метеориттерде кездеседі, кейде жер қыртысында магманың қатаюының өнімі ретінде табиғи темір (феррит) кездеседі. Адамдар темірді кеннен алуды және оны шамамен 4 мың жыл бұрын өңдеуді үйренді. Жер қыртысында темірдің мөлшері 4,65 % құрайды, ал біздің планетамыз шамамен 35 % темірден тұрады. Ол негізінен жер ядросында шоғырланған. Табиғатта темір кө оксидтері (оттегі бар қосылыстар) түрінде кездеседі.

Қазіргі кезде бай кендердің сарқылуына орай түсті металдарды гидрометаллургиялық технологиямен бөліп алу жан жақты практикада қолданылуда. Түсті металл кендерінде міндетті түрде темірдің минералдары оксидті және сульфидті түрінде көптеп кездеседі. Мұндай кендерді қандай да болмасын әдіспен шаймалаған кезде негізгі түсті элементпен бірге темір де еріп сулы ерітіндіге өтеді. Түсті металдарды шаймалау ерітінділерінен селективті бөліп алу кезінде гидроксидте тұндыру, сорбция, цементация және экстракция процестері қолданылады. Осы әдістердің ішінде кәзіргі кезде экстракция процесі тиімділігі жағынан жоғары болу себебі бойынша кең қолданылуда. Экстракция процесінің тиімділігі селективтілігі жоғары экстрагенттерді таңдауға қатты тәуелді. Экстрагенттің қай түрі болмасын экстракция кезінде негізгі түсті металмен бірге темір иондарын да қоса бөліп алады, әсіресе мыс өндірісінде. Осыған орай темірдің экстракциясын зерттеу және оны экстракциямен жеке бөліп алып, ары қарай тазалығы өте жоғары темір ұнтақтарын арнайы мақсатта қолдану металлургия саласының **өзекті мәселелердің** бірі болып табылады.

Дипломдық жұмыстың мақсаты – оксидоксим негізіндегі экстрагентпен темір экстракциясын зерттеу.

Зерттеу объектісі: темірқұрамды ерітінділер, экстрагенттер.

Жалпы жұмыстың міндеттері

- зерттеу бағытын негіздеу;
- оксидоксим экстрагентімен темір экстракциясына әр түрлі параметрлердің әсер етуін зерттеу;
- орындалған зерттеулерді экономикалық бағалау;
- еңбек қорғау және техника қауіпсіздігі бойынша шараларды дайындау.

Тақырып бойынша зерттеулер Қ.И.Сәтбаев атындағы «Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдар технологиясы» кафедрасы оқу зертханаларында жүргізілді.

1 Әдебиеттің аналитикалық шолуы

1.1 Темірдің қасиеттері

Темір – атомдық нөмірі 26 болатын химиялық элементтердің периодтық жүйесінің төртінші кезеңінің сегізінші тобының қосалқы кіші тобының элементі. Орташа белсенді металл, тотықсыздандырғыш. Қарапайым зат – жоғары химиялық реактивтілігі бар күміс – ақ түсті темір – иілгіш металл: темір жоғары температурада немесе жоғары ылғалдылықта тез коррозияға ұшырайды. Таза оттегіде темір жанады, ал майда дисперсті күйде ауада да өздігінен жанады.

Оның атомды электронды конфигурациясы: $1s\ 2s\ 2p\ 3s\ 3p\ 4s\ 3d$. Бұл металл, қарапайым зат – орташа күшті тотықсыздандырғыш. Негізгі тотығу дәрежелері: +2, +3. Темір оксиді $FeO(II)$ – негізгі оксид, оның гидраттық формасы $Fe(OH)_2$ – ерімейтін негіз, қалпына келтіру қасиеттеріне ие. Темір оксиді $Fe_2O_3(III)$ – амфотериялық оксид белгілері бар негізгі оксид. Оның $Fe(OH)_3$ гидроксиді – негізгі қасиеттері басым амфотериялық гидроксиді. Темір қосылыстары – әлсіз тотықтырғыштар. Темір қосылыстарының ішінде олар ең химиялық инертті.

Құрамында қоспалары жоқ таза темір – бұл оңай иілілетін, берік және икемді металл. Темір магнитпен тартылады. Металдың тығыздығы $7,87\text{ г/см}^3$, ауыр металдарға жатады. Балқу температурасы $1535\text{ }^{\circ}\text{C}$, қайнау температурасы $-3200\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1].

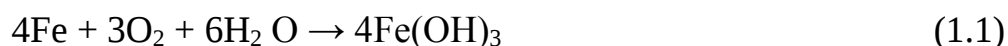
Темірдің геохимиялық қасиеттері

Темірдің ең маңызды геохимиялық ерекшелігі – оның бірнеше тотығу күйінің болуы. Темір бейтарап түрінде металл – жердің ядросын құрайды, мүмкін мантияда болады және жер қыртысында өте сирек кездеседі. FeO қышқыл темірі – темірдің мантия мен жер қыртысында болуының негізгі формасы. Fe_2O_3 оксиді темірі жер қыртысының ең жоғарғы, ең тотыққан бөліктеріне, атап айтқанда шөгінді жыныстарға тән.

Кристаллохимиялық қасиеттері бойынша Fe^{2+} ионы Mg^{2+} және Ca^{2+} иондарына жақын – барлық жер жыныстарының едәуір бөлігін құрайтын басқа негізгі элементтер. Кристалл – химиялық ұқсастығына байланысты темір магнийді және ішінара көптеген силикаттардағы кальцийді алмастырады. Бұл жағдайда ауыспалы құрамдағы минералдардағы темір мөлшері әдетте температураның төмендеуімен жоғарылайды [2].

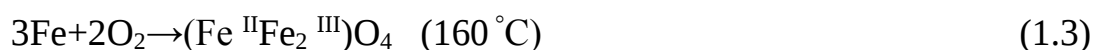
Темірдің химиялық қасиеттері:

1) ауада темір ылғал болғанда оңай тотығады (тот):



Қыздырылған темір сым оттегіде күйіп, қабыршақ калыптастырып темір оксиді түзіледі (II, III):





2) жоғары температурада (700 – 900 °C) темір су буымен әрекеттеседі:



3) темір қызған кезде металл емес заттармен әрекеттеседі:



Таза темір арнайы қорытпалар өндірісінде, электромагниттер мен трансформаторлардың өзектерін өндіруде, шойын – құю және болат өндірісінде, болат – конструкциялық және аспаптық материалдар ретінде, оның ішінде тозуға, ыстыққа және коррозияға төзімді материалдар ретінде қолданылады.

Техникалық темір – көміртегі бар темір қорытпалары: шойын құрамында 2,06 – 6,67 %, болат 0,02 – 2,06 %, көбінесе басқа табиғи қоспалар (S, P, Si) және жасанды түрде арнайы қоспалар (Mn, Ni, Cr) бар, бұл темір қорытпаларына техникалық пайдалы қасиеттер береді – қаттылық, жылу және коррозияға төзімділік, және икемділік [3].

1.2 Темірдің минералдары мен кен орындары

1 Кесте – Темір минералдары

Минерал атауы:	Формуласы:
Магнетит	Fe_3O_4
Гематит	Fe_2O_3
Лимонит	$\text{FeOOH}, \text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Пирит	FeS_2
Марказит	FeS_2
Сидерит	FeCO_3
Миспикель	FeAsS

Өнеркәсіптік маңызы бар минералдар:

Магнетит Fe_3O_4 – (Fe 72,4 %). Оксидтер класынан қара түсті кең таралған минерал, табиғи темір оксиді (II,III). Нәзік, қаттылығы 5,5 – 6. Бови және Тейлор бойынша микроқаттылық 535 – 695 кгс/мм². Темірдің түсі қара, кейде кристалдардың бетінде көкшіл жүгірумен болатын жылтыр металл [4].

Магнетит, гематиттен айырмашылығы, салыстырмалы түрде төмен парциалды оттегі қысымымен түзіледі. Ол әртүрлі генетикалық типтегі кен орындарында, сондай – ақ әртүрлі тау жыныстарындағы акцессорлық минерал ретінде кездеседі. Магмалық тау жыныстарында ол әдетте қиылысу түрінде байқалады [5].

Гематит – темірдің кең таралған минералы Fe_2O_3 , негізгі темір кендерінің бірі. Синонимдер: қызыл темір, темір жылтыр (ескірген.). Қаттылығы 5,5 – 6,5. Нәзік, магнитті емес және тұз қышқылында баяу ериді.

Тығыздығы 4,9 – 5,3 г/см³. Ешқандай адгезия жоқ, сыну кристалдық айырмашылықтарда жартылай қатерлі немесе сатылы – қабықты және жасырын кристалдарда біркелкі емес. Кварц, кальцит және т.б. сияқты мөлдір минералдардағы гематиттің микроскопиялық қосындылары бұл минералдарға қызыл, күлгін немесе қызыл – қоңыр түс береді [6].

Табиғатта гематит – кең таралған минерал, көбінесе үлкен кластерлер мен кен орындарын құрайды. Эффузивті жыныстарда гидротермальды тамырларда жиі кездеседі. Ол скарндардағы магнетитпен бірге қоңыр темір қабатының метаморфизмі нәтижесінде пайда болады, жоғары қысым мен температура жағдайында құрғап, гематит бар жыныстарға айналады [7].

Қазақстан Ресей мен Украинадан кейін ТМД – да темір кені қоры бойынша үшінші орында (16,6 млрд т). Кен орындары негізінен Солтүстік Қазақстанда орналасқан, онда темір кенінің барланған қорының 85 % шоғырланған. Қашар және Соколов – Сарыбай кен орындарының ерекше маңызы бар.

Сарыбай темір кен орнын 1948 жылы ұшқыш М.Сургутанов ашқан. Кен орнының үстінен ұшу кезінде ол магниттік аномалияның әсерінен компас инесінің күрт ауытқуына назар аударды. Көп ұзамай сирек кездесетін темір кен орны ашылды. Бұл кен орындарының кендері жоғары сапалы және құрамында 50 – 60 % таза темір бар. Шөгінді текті кендер Костанай облысындағы аят және Лисаков кен орындарында кездеседі және 30 метр тереңдікте ашық тәсілмен өндіріледі. Кендегі таза темірдің мөлшері 37 – 40 %. Темір кенінің шағын кен орындары Қарағанды және Солтүстік Қазақстан облыстарында бар [8].

1.3 Жалпы экстракция процесі

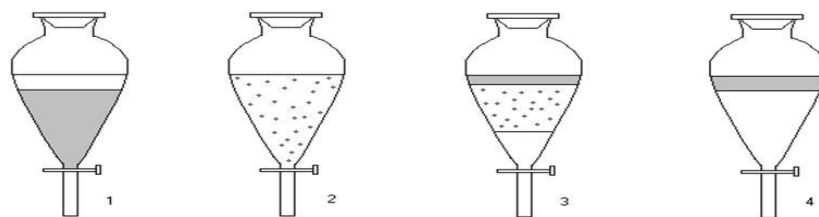
Қоспаларды бөлу және жеке химиялық қосылыстардың таза түрінде бөлу мәселесі үлкен маңызға ие. Бұл проблемаға қызығушылық әсіресе түсті және сирек металдар металлургиясының, жартылай өткізгіш техниканың және атом өнеркәсібінің қажеттіліктеріне байланысты өсті. Қоспаларды бөлудің перспективті әдістерінің бірі – экстракция [9].

Қазіргі таңда экстракцияны көптеген радиоактивті, сирек, шашыранды металдарды бөліп алуға қолданылады. Экстракция деп заттың екі өзара араласпайтын еріткіштердің арасында таралу процесін айтады. Бұл процесс әрекеттесуші массалар заңымен сипатталатын қайтымды процесс [10]. Ерітіндіден компоненттерді алу үшін экстракторға ерітіндімен араласпайтын, бірақ зат бірінші еріткішке қарағанда жақсы еритін еріткіш қосады. Экстракция бір реттік немесе бірнеше немесе үздіксіз болуы мүмкін – содан кейін бұл перколяция деп аталады.

Әдістің негізгі артықшылықтары – бөлудің жоғары селективтілігі мен тазалығы, заттардың үлкен және ең аз концентрациясымен жұмыс істеу мүмкіндігі, өнімдердің ластануының болмауы, технологиялық дизайнның қарапайымдылығы, процестің үздіксіздігі, жоғары өнімділік [9].

Экстракция процесі 4 кезеңді қамтиды:

- 1) заттардың бастапқы қоспасын экстрагентпен араластыру;
- 2) түзілетін екі фазаны араластыру;
- 3) қоспада қабаттардың пайда болуы;
- 4) экстракцияны аяқтау [11].



1 Сурет – Экстракция процесі

1.3.1 Экстракция процесіне әсер ететін факторлар

Олар:

- 1) экстрагент концентрациясы;
- 2) ортаның рН;
- 3) органикалық және сулы фазалар арақатынасы;
- 4) араластыру және тұндыру уақыты [12].

Ортаның рН мәнінің экстракция көрсеткішіне әсер етуі

Ортаның қышқылдығы жоғары болған сайын, экстрагенттің құрылымы өзгереді, бұл металдың органикалық фазаға толық бөліну деңгейінің төмендеуіне әкеледі.

Араластыру және тұндыру уақыты.

Экстракция процесіне әсер ететін ең маңызды факторларының бір. Себебі, осы араластыру кезінде екі фазаның жақсы араласу осы процестің ұзақтығына тікелей байланысты, ал тұндыру уақытының ұзақтығы металдың көп бөлінуіне әкелетін фактор.

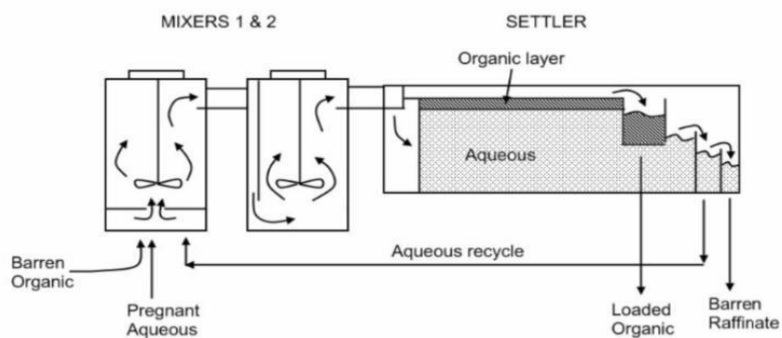
Экстрагент мөлшерінің металды бөліп алуға әсері

Металдарды шығару дәрежесі экстрагенттің концентрациясына тікелей байланысты. Бұл экстрагенттің төмен концентрациясы металдың бөлінуін

камтамасыз етпейді. Олай болмаған жағдайда өнім ерітіндісіндегі қоспалар негізгі металмен бірге шығарылады, бұл алынатын металл сапасының төмендеуіне әкеледі [11].

1.3.2 Экстракция процесі жүргізілетін жабдықтар

Ең қарапайым және еритін араластырғыш бірнеше айнымалы дизайн жақсартта алады араластырғыштың тұндырғышын беру үшін пикет шегесі ретінде ұсыну бөшкелерді өлшеу және алдын алу үшін тұндырғышқа бөлу сондай-ақ шатыры ауа – тантты ластану және азайту үшін арнайы кір жуу разрядтары айқас фазаның ластануы (Giralico et al. 2003, Pekkala et al, Vancas 2003). Араластырғыштың қонысы ауамен байланыста, буланатын шығындар айтарлықтай болуы мүмкін (Bishop et al. 1999). Негізгі артықшылығы қарапайымдылығы және төмен күрделі құны болып табылады.



2 Сурет – SX (Robinson 2007) араластырғыш тұндырғыштың қарапайым конструкциясы)

Өндіруші гидрометаллургияда пайдаланылатын коммерциялық еріткіштері экстрагенттердің әрекет ету режимдері бойынша металл катиондарын, Mn^{+} , металл аниондарын, MX_{xp} , немесе металл тұздары болып жіктеледі, MX_x суда араласпайтын еріткішке айналдырады. Үйлестірудің негізделген қағидаттары химия және олардың көпшілігі көрсеткен таңғажайып күштер мен таңдауларға түсініктеме береді. Металл катиондарын немесе металл тұздарын тасымалдау кезінде жоғары селективтікке қол жеткізетін реагенттер суда араласпайтын ерітіндісі әдетте металлдың ішкі үйлестіру саласында жұмыс істейді. Қалпына келтіру процестерінде әдетте пайдаланылатын көмірсутектердегі жоғары ерігіштігі кезіндегі атом түрлерін немесе бейтарап комплекстерін қалыптастыруға мүмкіндік беретін ережелерді қамтиды. Металлдарды алу кезінде суға араласпайтын фазада қалыптасқан бейтарап торлардың құрылымдары әдетте анықталмаған және катионды реагенттерді сыртқы үйлестіру салаларында жұмыс істейтін деп санауға болады [13].

1.4 Темірдің әр түрлі экстрагенттермен экстракциясына жалпы шолу

Темірді тиімді бөліп алу үшін және сулы ерітіндінің құрамына байланысты басқа қоспалардан тазарту кезінде қолданылатын әр түрлі экстрагенттер: фосфорорганикалық қышқылдар (D_2EHPA , Cyanex 272, $PC_{88}A$, Cyanex 301, Cyanex 302), карбон қышқылдары (Versatic 101), үшінші реттік аминдер (Alamine 336), аммонийдің төрттік тұздары (Aliquat 336), бейтарап экстрагенттер (трибутилфосфат, метил изобутил кетон, Cyanex 921, Cyanex 923, амидтер), хелатталған экстрагенттер (Lix 860 және Lix 984) және т.б. [14].

Органофосфат және жоғары молекулалық алифат қышқылдарымен экстракция катион алмасу механизміне сәйкес жүреді, сондықтан темірмен бірге көптеген металдардың иондары экстракцияланады. Карбон қышқылдары жоғары ерігіштікке ие болғандықтан сулы фазадағы экстрагенттің жоғалуына әкеледі. Сонымен қатар, катион алмастырғыш экстрагенттерді қолдану кезінде тұз қышқылының ерітінділерінен темірді бөліп алу процесінде оларды алдынала бейтараптандыруды қажет етеді [15].

Темір экстракциясын зерттегенде қышқыл хлоридті ерітінділерден әр түрлі классты бейтарап қышқыл құрамды экстрагенттермен көрсейлгендей, ең тиімді және ең жақсы технологиялық көрсеткіштерге ие трибутилфосфат екендігі көрсетілді. Темір экстракциясы HCl 6–10 моль/л және одан жоғары концентрация кезінде тарату коэффициенті жоғары болады, ал HCl <2 моль/л концентрациясында темір іс жүзінде органикалық фазаға шығарылмайды [16].

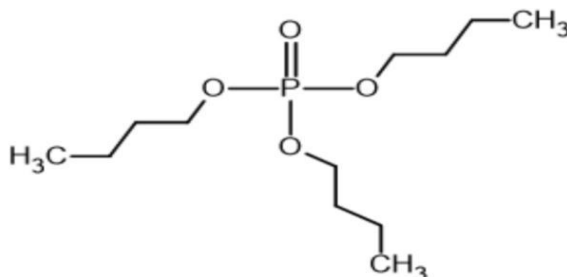
Қышқыл хлорид ерітінділерін темірден (III) тазарту үшін $HFeCl_4$ екілік экстрагенттерімен экстракциясы қолдануға болады. HCl концентрациясы ұлғаюы темірдің каприлат триалкиламмониймен экстракциясына ықпал етеді, ал тұз қышқылы 5 моль/л концентрациясында темірдің (III) таралу коэффициентіне әсерін беріп 102 және жоғары болады.

Дәстүрлі экстракциялық жүйелер негізінен органикалық еріткіштерді пайдаланады, олар негізінен улы, оңай жанатын, ұшпа және қоршаған ортаға, адам денсаулығына зиянды болып саналады. Кейінгі жылдары жүйелер өз құрамынан органикалық еріткіштерді алу үрдісі байқалды. Екі фазалы су жүйелерімен металдарды селективті экстракциялау гидрометаллургиялық процестерде көп қолданысқа ие. Соңғы кезде әлем бойынша әр түрлі қалдық түрлерінен экстракция әдісімен металдарды бөліп алу мәселесі тереңінен қарастырылуда [17].

1.4.1 Сулы ерітінділерден темірді экстракциямен бөліп алу

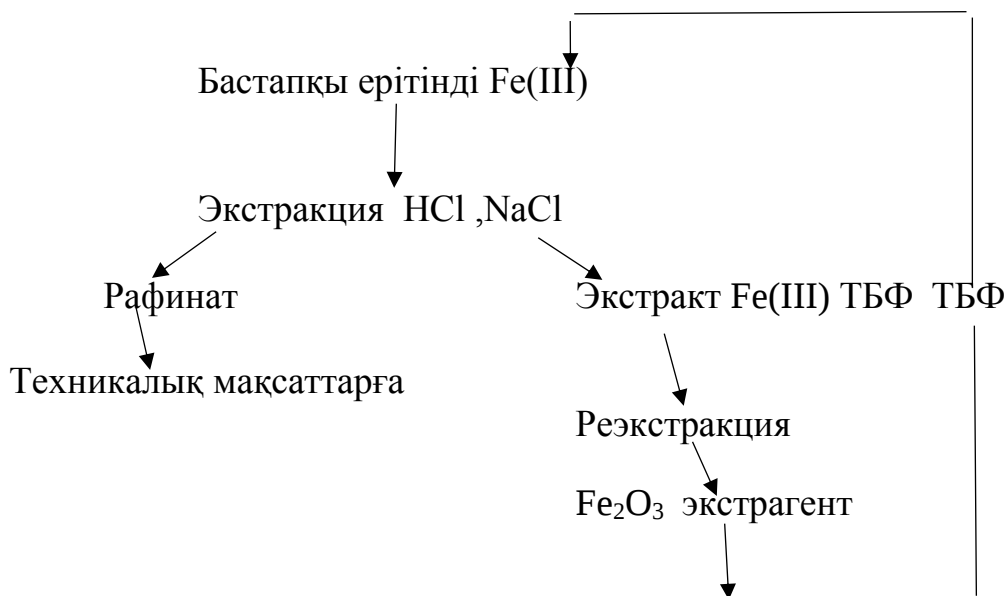
Сулы ерітінділерден темір(III) иондарын трибутилфосфат экстрагентімен порционды енгізу темірді бөліп алуды арттырады, экстрагент шығынын азайта отырып, ең аз уақыт ішінде экстракциялаудың ең жоғарғы көрсеткіштерін алуға мүмкіндік береді [18].

Трибутилфосфат (ТБФ) – бейтарап оттегі құрамдас орталық фосфор атомы бар экстрагент, негізінен сирек кездесетін металдар мен уранды өндіру үшін қолданылады (Plutonium-Uranium Recovery by Extraction, PUREX). Экстракция тиімділігі топтың полярлығына және қол жетімділігіне байланысты [19].



3 Сурет - Трибутилфосфат молекуласының құрылымдық формуласы

Темір және мырыш иондарын экстракциялау нәтижелері металдардың бастапқы концентрациясынан, қышқылдықтан, температурадан, органикалық және су фазаларының арақатынасынан (О:В) алынатыны белгілі. Экстракция механизмі органикалық фазада Fe(III) және Zn(II) хлоридті кешендерінің трибутилфосфатының түзілуіне байланысты. Трибутилфосфат темір иондарын экстрагирлемейді. Ас тұзының болуы экстракцияны жақсартады [18].



4 Сурет – Темір иондарны сулы ерітінділерден селективті бөліп алу принципті технологиялық схемасы

1.5 Кенді кешенді өңдеу кезінде темір мен мысты бөліп алу

Түсті металдарды көбінесе сульфидті түрде кездесетін кен шикізатынан өндіреді. Кен үнемі кешенді түрде болады, құрамында басқа түсті металлдардан басқа мыстың халькопирит минералы және темірдің пирит, пирротин минералдары жиі кездеседі. [20] жұмыста мыс және темір иондарын сулы ерітіндіден олеин қышқылы мен триэтанолалин қоспасы, бастапқы концентрациясы $0.67 - 0.81$ пайыз г/дм³, $1.09 - 1.24$ г/дм³ арқылы селективті бөліп алды. Бұл экстрагенттерді таңдаған себебі, металл иондарының комплекстүзуші ретінде, олеин қышқылының және триэтаноламин азотының карбоксил топтарының оттегі атомы арқылы органикалық лигандтармен байланысты жүзеге асыру мүмкіндігімен байланысты. Олеин қышқылы мен триэтаноламинді 2:1 көлемдік қатынаста алды.

Керосиндегі триэтаноламин мен олеин қышқылы қоспасымен темір мен мыс тұздары қоспасының су ерітіндісінен Fe(III) иондарын таңдап алу экстракцияын $pH=5$, $C:O=3$ және $t = 40^{\circ}C$, темір мен мысты бірге алуды $pH=7$, $C:O = 3$ және $t = 40^{\circ}C$ кезінде жүзеге асыру керек.

2 Тәжірибелік бөлім

2.1 Зерттеулерді жүргізуде қолданылған реагенттер мен құрал жабдықтар

Реагенттер:

- H_2SO_4 – концентрациясы жоғары күкірт қышқылы;
- NaOH - натрий гидроксиді;
- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - мыс сульфатының 5 кристалло гидраты;
- $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – темір сульфатының 4 кристалло гидраты;
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - натрийдің тиосульфаты.

Титрлеу реагенттері:

- KI -калий иодиді;
- крахмал.

Органикалық реагенттер:

- оксиоксимді экстрагент - LIX 940 NSC;
- оксиоксимді экстрагент - Acorga M5640;
- сұйылтқыш – Escaide 110.

Зерттеулерде қолданылатын аспаптар мен аппараттар:

- арнайы зертханалық араластырғыштар;
- Ионмер - И-160 - рН өлшеуші аспап;
- Эл-1 экстракторы;
- СФ - спектрометр – ПЭ 5300;
- техникалық таразылар;
- аналитикалық таразылар.

2.2 Экстрагенттердің сипаттамалары

Металдар құрамында карбон қышқылдары, алкилфосфор қышқылдары, оксибензофеноноксильді топтары бар органикалық қосылыстарды пайдалана отырып, ішкі кешенді қосылыстар түрінде сұйық экстракция жолымен өнімді ерітіндіден бөлінуі мүмкін. Темір иондарының экстракция процесінің тиімді жағдайларын зерттеу Acorga M5640, ТБФ, Versatic 10 экстрагенттерімен, еріткіш ретінде авиациялық керосинмен жүргізілді. Түсті металлургияда, әсіресе темір гидрометаллургиясында оксиоксимді экстрагенттер кеңінен қолданылуда. Оксиоксимді экстрагенттердің қасиеттері басқа экстрагенттерге қарғанда әлде қайда жоғары.

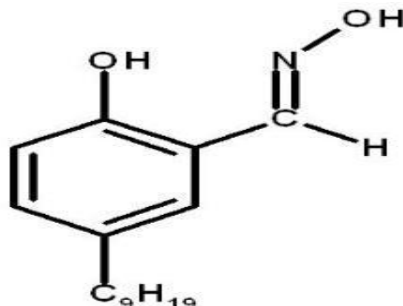
Acorga M5640 экстрагентінің негізгі сипаттамалары

Acorga – альдоксим және кетоксимнен тұратын арнайы реагент.

Физикалық қасиеттері:

- тұтану температурасы 90°C
- тығыздығы $0,93 - 0,96 \text{ г/дм}^3$
- түсі ашық сары

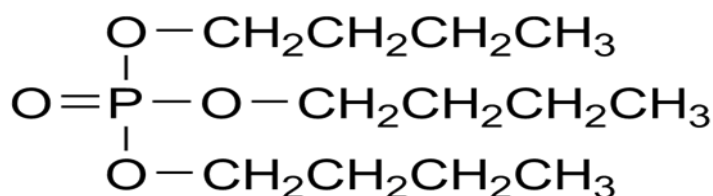
Байқағанымыздай, Acorga M5640 экстрагентінің тұтану температурасы жоғары, судың тығыздығына жақын, экстракциялық қабілеті, сипаттамасы өте жоғары [21]. Төменде Acorga M5640 экстрагентінің сұлбасы көрсетілгеу құрамында ароматты, қанықпаған көмірсутектерден тұрады. Сонымен қатар құрамында гидроксилді топ пен азот құрамды корбоксилді топтың қалдығы бар (5 Сурет).



5 Сурет – Acorga M5640 экстрагентінің құрылымдық сұлбасы

ТБФ экстрагентінің негізгі сипаттамалары

Трибутилфосфат – түссіз сұйықтық, суда нашар ериді (0,39 г/л 19 °С), органикалық еріткіштерде жақсы ериді. Гидролизге, қышқылдарға, негіздерге, тотықтырғыштарға және тотықсыздандырғыштарға төзімді. Азот қышқылында ди-, монобутилфосфатқа дейін баяу гидролизденетін, тығыздығы 0,97 г/см³, динамикалық тұтқырлық: 0,00339 Па с, молярлық массасы: 266,32 г/моль болатын экстрагент.



6 Сурет - Фосфор қышқылының құрылымдық сұлбасы

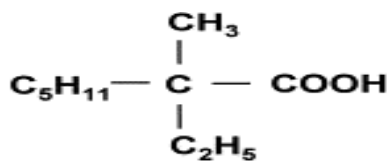
ТБФ таза түрінде экстракцияға қолданылмайды, өйткені ол уранил, плутоний және бөліну өнімдерінің нитраттарымен күшті кешендер құрайды және жоғары тұтқырлыққа, тығыздыққа ие. Қажетті физикалық қасиеттерді алу үшін трибутилфосфатты әдетте еріткішпен араластырып, жоғары аталған нитраттардың таралу коэффициенттерін азайтады, бұл экстрагенттің селективтілігін жоғарылатады [22].

Versatic 10 экстрагентінің негізгі сипаттамалары

Физикалық қасиеттері:

- химиялық заттарға жоғары төзімділік
- тотығу қосылыстарына жоғары төзімділік
- жылу жағдайларына жоғары төзімділік

- гидрофобтылықтың жоғары деңгейі
- полярлы емес еріткіштер мен полимерлердегі жоғары ерігіштік
- тұтқырлық модификаторы
- майлау



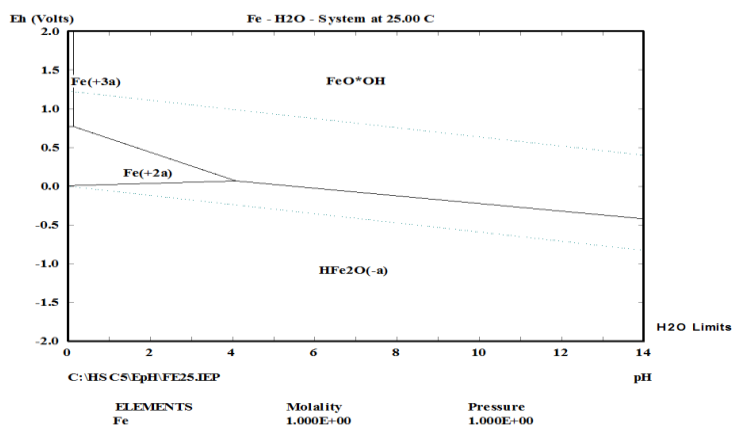
Versatic 10

7 Сурет – Versatic 10 экстрагентінің құрылымдық сұлбасы

Versatic 10 қышқылын майлау қоспасы ретінде дизель отынында және де металдарды бөліп алу үшін экстракция процесіне қолданылады. Жалпы металдар экстракциясы сонымен қатар темір экстракциясында жоғары қолданысқа ие [23].

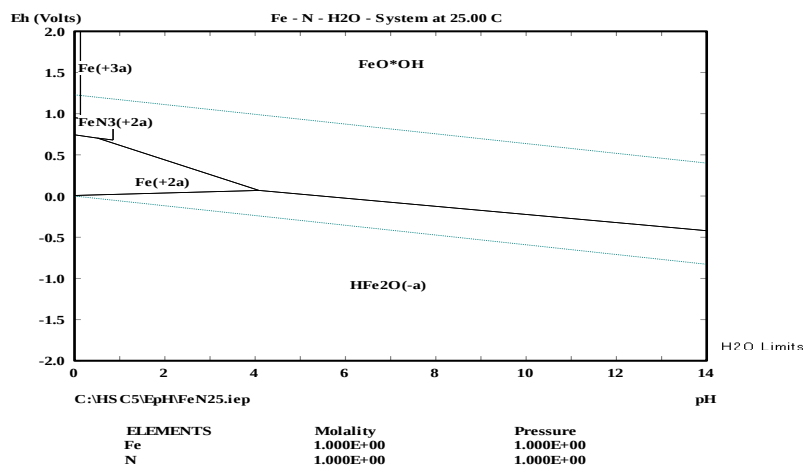
2.3 Темір құрамды жүйелерге термодинамикалық талдау (Пурбэ диаграммалары)

Металдардың сулы ерітінділердегі беталыстарын анықтау үшін алдымен HSC Chemistry 5 бағдарламасымен термодинамикалық талдаулар жүргізілді. Fe-H₂O жүйесінің Пурбэ диаграммасында 1 конденсацияланған және 3 иондық фаза бар. Диаграммада pH 0–14 дейін, қышқыл, әлсіз сілтілі және күшті сілтілі орта аралығында потенциалы –2 мен 0.2 арасында HFe₂O(–a) түзіледі. Eh 0 ден 0.7 дейін, pH 0–дан 4–ке дейін қышқыл ортада Fe(+2a) түзіледі. Fe(+3a) қышқыл ортада Eh 0.7 –ден 2.0-ге дейін және pH 0ден 0.2 аралығында түзіледі. Eh –0.25–тен 2.0–ге дейін, pH 0–дан 14–ке дейін қышқыл ,әлсіз сілтілі және күшті сілтілі ортада FeO*OH түзіледі.



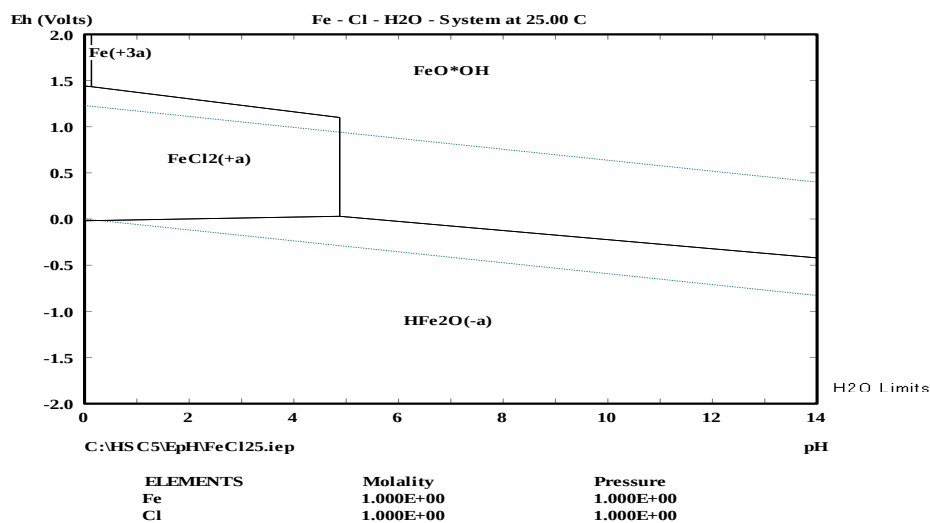
8 Сурет – Fe-H₂O жүйесі

Бұл диаграммада конденсацияланған және иондық фаза бар. рН–тары 0 – 14 аралығында, қышқыл, әлсіз сілтілі және күшті сілтілі ортада, Eh –2 ден 0.2-ке дейін $\text{HFe}_2\text{O}(-\text{a})$ және Eh –0.2 ден 2 ге дейінгі аралықта $\text{FeO} * \text{OH}$ түзіледі. Eh 0.2 ден 0.7 ге дейін, рН 0–дан 4 ке дейін қышқыл ортада $\text{Fe}(+2\text{a})$ түзіледі. $\text{Fe}(+3\text{a})$ қышқыл ортада Eh 0.7 ден 2.0 ге дейін және рН 0ден 0.2 аралығында түзіледі.



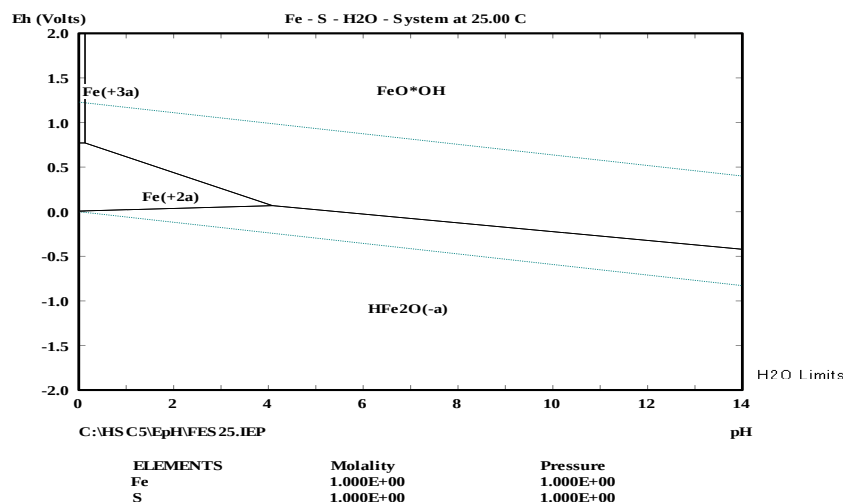
9 Сурет – Fe-N-H₂O жүйесі

Берілген жүйеде 4 иондық және 1 конденсацияланған фаза бар. $\text{FeN}_3(+2\text{a})$ қышқыл ортада Eh 0.7 – ден 1.0-ге дейін және рН 0-ден 0.1 аралығында түзіледі. Eh 0.2-ден 0.7-ге дейін, рН 0-ден 4-ке дейін қышқыл ортада $\text{Fe}(+2\text{a})$ түзіледі. рН–тары 0-ден 14-ке дейін, қышқыл, әлсіз сілтілі және күшті сілтілі ортада, Eh 2-ден 0.2-ге дейін $\text{HFe}_2\text{O}(-\text{a})$ және Eh 0.2-ден 2-ге дейінгі аралықта $\text{FeO} * \text{OH}$ түзіледі. $\text{Fe}(+3\text{a})$ қышқыл ортада Eh 1-ден 2.0-ге дейін және рН 0-ден 0.2 аралығында түзіледі.



10 Сурет – Fe-Cl-H₂O жүйесі

Бұл диаграммада конденсацияланған және иондық фаза бар. pH – тары 0 ден 14 ке дейін, қышқыл, әлсіз сілтілі және күшті сілтілі ортада, Eh – 2 ден 0.2 ке дейін $\text{HFe}_2\text{O}(-\text{a})$ және Eh –0.2 ден 2 ге дейінгі аралықта $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ түзіледі. Eh 0.2 ден 0.7 ге дейін, pH 0 – дан 4 – ке дейін қышқыл ортада $\text{Fe}(+2\text{a})$ түзіледі. $\text{Fe}(+3\text{a})$ қышқыл ортада Eh 0.7 ден 2.0 ге дейін және pH 0 ден 0.2 аралығында түзіледі.



11 Сурет – Fe-S-H₂O жүйесі

2.4 Темірді сулы ерітіндіден экстракциямен бөліп алу эксперименттері

Термодинамикалық талдауларға қарай отырып, темір потенциалы жоғары, pH 0-ден 5-ке дейінгі аралықта $\text{Fe}(+2\text{a})$, $\text{Fe}(+3\text{a})$ иондарын түзгенін байқадық.

Жалпы темірдің катиондарының экстракциясы мына реакциямен жазылады:



Түсті металлургияда әсіресе мыс гидрометаллургиясында мысты экстракциямен бөліп алу кезінде экстрагент артық болған кезде экстрагент радикалдардың бір бөлігі темір иондарын мысқа қоса экстракциялауы мүмкін. Темір иондары электролиз кезінде тазалығы жоғары катодты мыс алуда теріс әсерін тигізеді. Сондықтан ерітінділерді экстракциялау алдында темірден мұқият тазарту қажет.

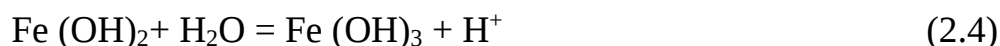
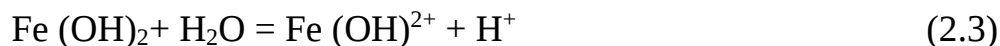
Экстрагентке жіберілетін түсті металдардың қышқылды сул ерітінділерін темірден және басқа қоспалардан тазарту қажет. Ол үшін:

Біріншіден, Пурбе диаграммаларын қолдана отырып әр металға сәйкес экстракция жүргізілетін қышқылды ортаны дәл таңдап алу қажет.

Екіншіден, экстрагент типін әр металға мүмкіндігінше сай етіп таңдаған жөн.

Үшіншіден, экстракция және реэкстракция процестері үшін тиімді параметрлерді таңдап алып, металдарды бөліп алуды жүргізу керек.

Әдеби көздерде көрсетілгендей, сулы ерітіндінің рН мәні 3 – тен жоғары кезінде ерітінді лайланады, өйткені келесі реакциялар бойынша темір иондарының гидратациясы басталады:



Тәжірибе техникасы

Экстракция бойынша тәжірибелер пробиркаларда 20 – 25 °С температурада механикалық араластыру арқылы жүргізілді. Экстракция кезіндегі фазалардың жанасу уақыты 30 минутты құрайды, сулы және органикалық фазаларының көлемдерінің қатынасы 1:1 тең. Сулы ерітінділердің рН мәні күкірт қышқылы мен натрий гидроксиді ерітінділерін қолданумен реттелді. Экстрагентті натрий түріне өткізу үшін, натрий гидроксиді ерітіндісімен ($C_{\text{NaOH}}=5 - 10$ моль/л) өңделді. Ерітіндіге күкірт қышқылының әр түрлі мөлшерін қосу арқылы сулы фазалардың қышқылдығы орнатылды. Сулы фазалардың рН мәні шыны электродтың көмегімен потенциометриялық жолмен анықталды. Ол үшін ”Иономер –100” рН – өлшегіші қолданылды.

Алдымен бастапқы сулы фазадағы метал катиондарының концентрациясы анықталды, олардың органикалық фазадағы концентрациясы бастапқы ерітіндідегі және соңғы сулы фазадағы концентрацияларының айырмашылығымен анықталды. Металдардың сулы фазалардағы концентрациясы (бастапқы ерітінділер және рафинаттар) атомды – абсорбциялық спектроскопия әдісімен анықталды.

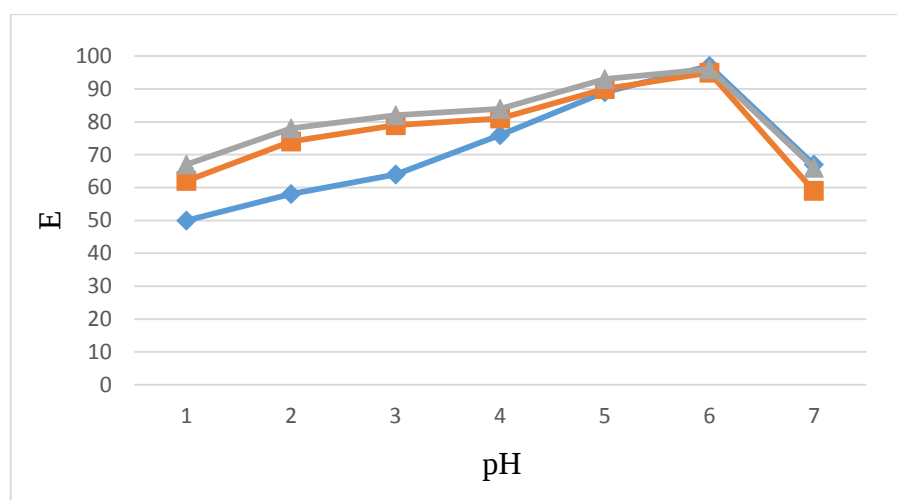
Зерттеу жұмысы төмендегідей нұсқаулықтар бойынша жүргізілді: рН – 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3 аралықтарында өнімді ерітінділердің көлемі 30 мл Acorga M5640 , экстракциясының пайыздық мәні 5 %, 95 % керосин, органикалық фаза мен сулы фазаның қатынасы 1:1, араластыру уақыты 5 минут, тұндыру уақыты 5 минут, сулы ерітіндідегі металдар концентрациясын титрлеу арқылы есептелді. Алдымен металдардың экстракциялануына ортаның рН әсер етеді және оның нақты мәні анықталды.

Темір иондарының Acorga M5640, ТБФ, Versatic 10 экстрагенттерімен сульфатты ерітіндіден бөліп алу эксперименттерінің нәтижелері төменде келтірілген.

2.3 Кесте – рН-тың әр түрлі мәндеріндегі темірдің экстракциялық көрсеткіштері

ph	0,0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
$E_{Acorga5640}$	50	58	64	76	89	97	67
C	2,5	2,9	3,2	3,8	4,45	4,85	2,85
$E_{ТБФ}$	62	74	79	81	90	95	59
C	3,1	3,7	3,95	4,05	4,5	4,75	2,95
$E_{Versatic101}$	67	78	82	84	93	96	66
C	3,35	3,9	4,1	4,2	4,65	4,8	3,3

Орта мәні рН=0–3 аралығында 50 %-дан 97 %-ға дейін темір экстракция әдісімен бөлініп алынды. Белсенді компоненті Acorga M5640 темірді алу үшін экстрагенттер арасында ең тиімдісі болып анықталды.

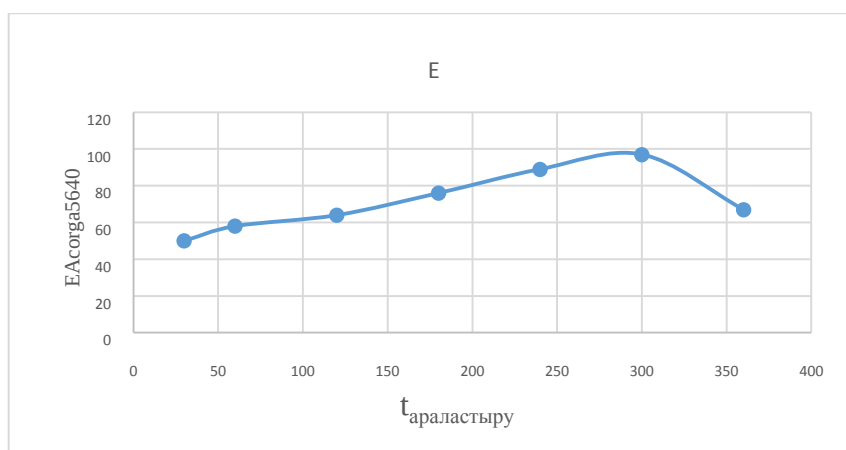


2.3 Сурет – Ортаның рН мәндеріне тәуелді темірдің экстрагентке бөліну дәрежесінің графигі

Суретте байқағанымыздай, рН 0 – 3 аралығында экстрагентке бөліну дәрежелерін $E_{ТБФ}=95$, $E_{Versatic10}=96$, $E_{Acorga5640}=97$ отырмыз. Яғни, рН 3–тен кейін экстрагенттеріміздің гидролизденуге ұшырап максималды мәнін осы нүктеде көрсететінін байқадық, оның ішінде темірдің экстрагентке бөліну дәрежесінің жоғары мәнін Acorga M5640 экстрагенті көрсетті.

2.4 Кесте – Араластыру уақытының Acorga M5640 экстрагентінің бөліну дәрежесінің көрсеткіштері

$t_{араластыру}$	30	60	120	180	240	300	360
$E_{Acorga5640}$	50	58	64	76	89	97	67

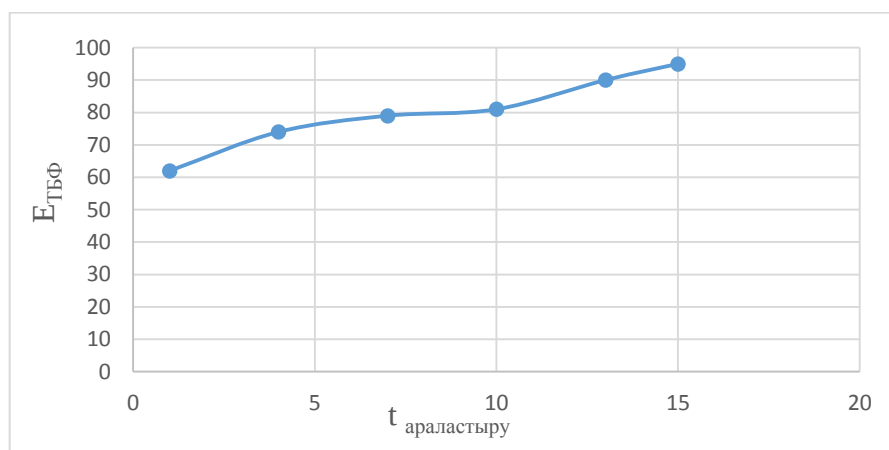


2.4 Сурет –Темірдің органикалық фазаға бөліну дәрежесінің араластыру уақытына тәуелділік графигі

Суретте көрсетілгендей, темірдің органикалық фазаға бөліну дәрежесі Acorga M5640 экстрагенті үшін 5 минут аралығында араластыру процесі жүргізілді және осы нүктеде максималды мәнге жетті.

2.5 Кесте – Араластыру уақытының ТБФ экстрагентінің бөліну дәрежесінің көрсеткіштері

$t_{\text{араластыру}}$	1	4	7	10	13	15	16
$E_{\text{ТБФ}}$	62	74	79	81	90	95	59



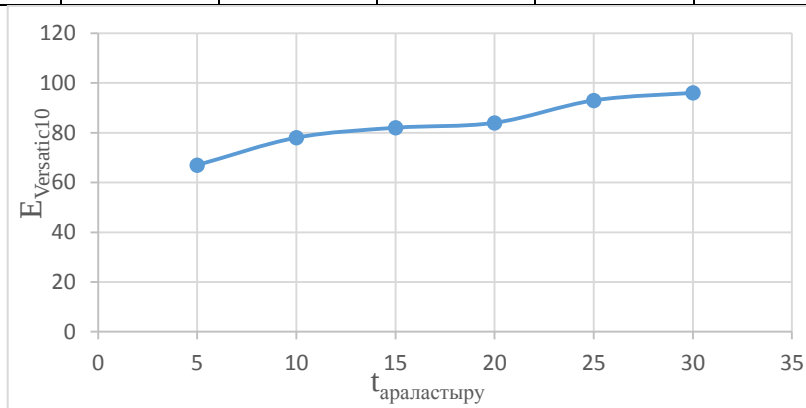
2.5 Сурет – Темірдің органикалық фазаға бөліну дәрежесінің араластыру уақытына тәуелділік графигі

Жоғарыда көрсетілгендей, ТБФ экстрагентінің араластыру уақыты Acorga M5640 экстрагентіне карағандабаяу журді, 15 минут жүргізілді. Араласу уақытының экстракция үшін ең маңызды факторлардың бірі екенін ескере отырып, тәжірибеге алынған экстрагенттерді араластыру уақытының ұзақтығын

қадағаладық. Бірақ, экстрагентінің көрсеткіші араластыру уақытың аздығына қарамастан жоғары көрсеткішке ие болды.

2.6 Кесте – Араластыру уақытының Versatic10 экстрагентінің бөліну дәрежесінің көрсеткіштері

$t_{\text{араластыру}}$	5	10	15	20	25	30	31
$E_{\text{Versatic10}}$	67	78	82	84	93	96	66

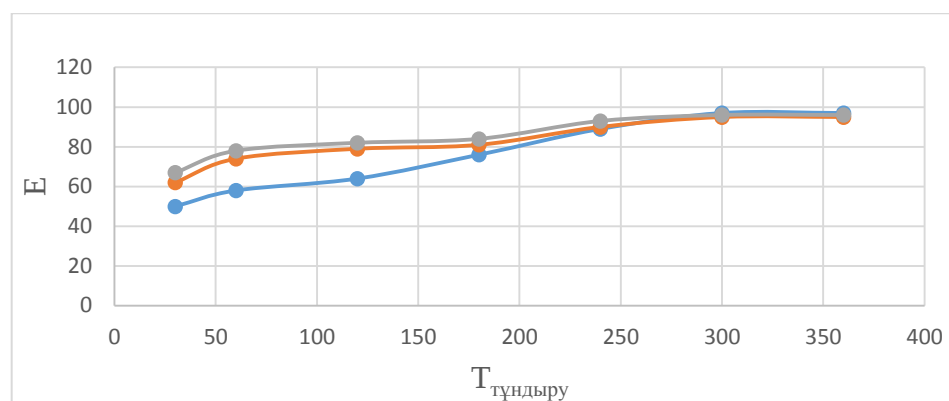


2.6 Сурет – Темірдің органикалық фазаға бөліну дәрежесінің араластыру уақытына тәуелділік графигі

Суретте көрсетілгендей, Versatic 10 экстрагентінің араластыру уақыты 30 минутты құрады, ұзақтығына қарамастан көрсеткіштері Acorga M5640 экстрагентіне қарағанда төмен болды. Жалпы экстракция процесіне араластыру және тұндыру уақытының маңызы зор екенін білеміз. Бірақ, біздің эксперимент бойынша араластыру уақытының ұзақтығына қарамастан, экстрагенттің қасиеттері тікелей әсер ететінін байқадық.

2.7 Кесте – Тұндыру уақытының берілген экстрагенттерге бөліну дәрежесінің көрсеткіштері

$t_{\text{тұндыру}}$	30	60	120	180	240	300	360
$E_{\text{Acorga5640}}$	50	58	64	76	89	97	97
$E_{\text{ТБФ}}$	62	74	79	81	90	95	95
$E_{\text{Versatic10}}$	67	78	82	84	93	96	96

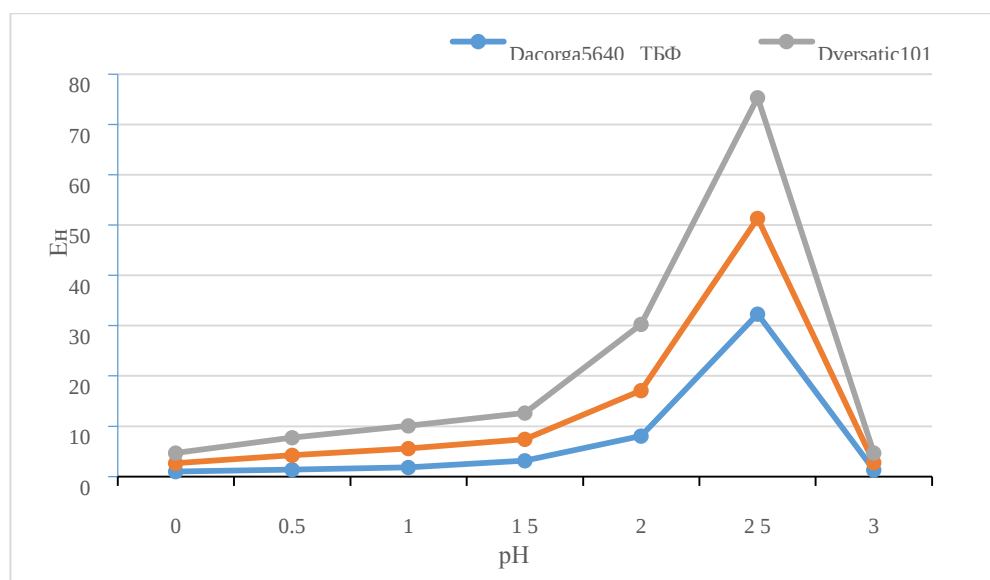


2.7 Сурет – Тұндыру уақытының берілген экстрагенттерге бөліну дәрежесінің көрсеткіштері

Экстракция процесіне әсер ететін маңызды факторлардың бір тұндыру уақыты екенін білеміз,біздің жағдайда экстрагенттер үшін тұндыру уақыты 5 минутты құрады.Экстрагенттер арасында окссиоксим негізіндегі Acorga M5640 экстрагентінің екі фаза бөлінетін кезеңде көрсеткіші жоғары болғанын байқадық.

2.8 Кесте – рН – тың әр түрлі мәндеріндегі темірдің экстракциялық көрсеткіштері

ph	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3
$E_{Acorga5640}$	50	58	64	76	89	97	67
$C_{o.ф}$	2,5	2,9	3,2	3,8	4,45	4,85	2,85
$C_{с.ф}$	2,5	2,1	1,8	1,2	0,55	0,15	2,15
Д	1	1,38	1,8	3,16	8,09	32,33	1,32
$E_{ТБФ}$	62	74	79	81	90	95	59
$C_{o.ф}$	3,1	3,7	3,95	4,05	4,5	4,75	2,95
$C_{с.ф}$	1,9	1,3	1,05	0,95	0,5	0,25	2,05
Д	1,63	2,84	3,76	4,26	9	19	1,43
$E_{Versatic101}$	67	78	82	84	93	96	66
$C_{o.ф}$	3,35	3,9	4,1	4,2	4,65	4,8	3,3
$C_{с.ф}$	1,65	1,1	0,9	0,8	0,35	0,2	1,7
Д	2,03	3,54	4,55	5,25	13,2	24	1,94



2.8 Сурет – Темірдің органикалық фазадағы таралу коэффициенттерінің ортаның рН мәніне тәуелділігі (D – рН тәуелділік) графигі

Экстракциялық көрсеткіштерді есептеу нәтижесінде темірдің әр экстрагентінің өзара салыстырғанда таралу коэффициенті бойынша әр экстрагент жоғары мәнге ие болды. Темірдің органикалық фазада таралу коэффициенті Acorga M5640 экстрагентін қолданған жағдайда максималды мәнге жетіп, $D=32,33$ тең болды.

2.5 Реэкстракция процесі

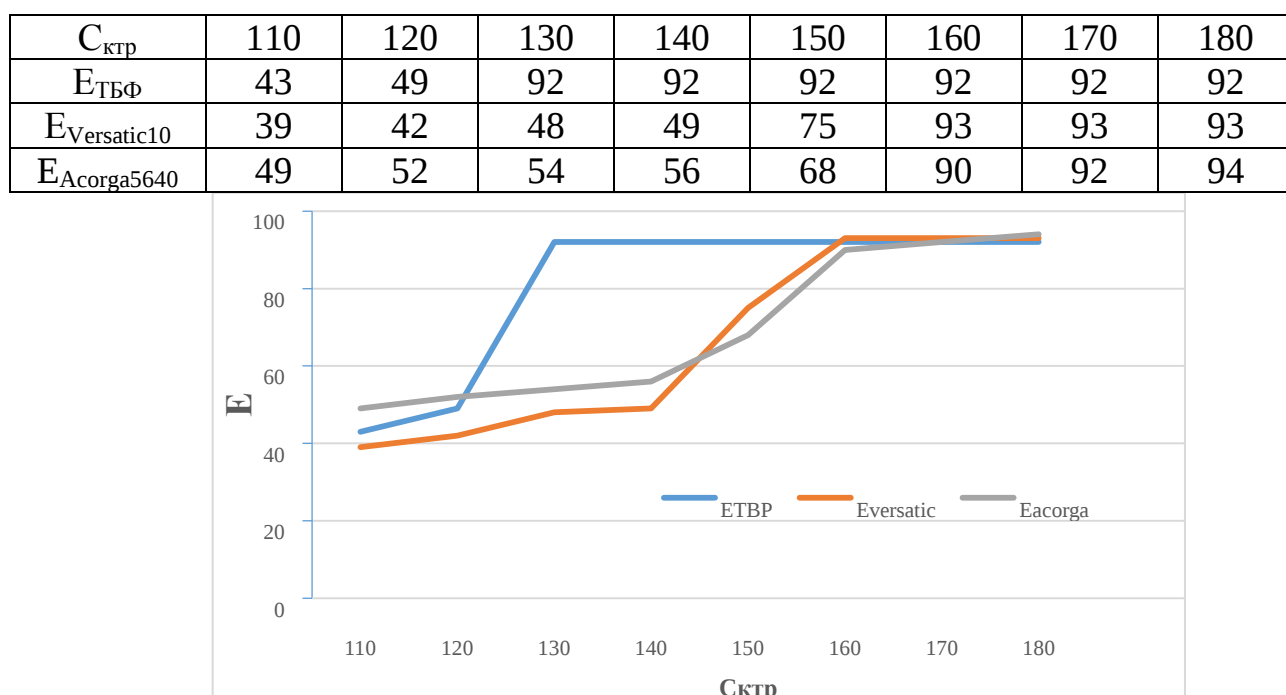
Реэкстракция – кері экстракция, алынған қосылысты органикалық фазадан сулы фазаға – реэкстрактіге ауыстырудан тұрады. Реэкстракция көп жағдайда тек екі фаза – сумен араластырылмайтын органикалық ерітінді және сулы қышқыл ерітіндісі жанасқан кезде қарсы ағымда жүзеге асырылады; реэкстракция процесін есептеу үшін реэкстракцияның изотермалары және реэкстракциялық фазаларының арақатынасың әсері жатады.

2.5 Кесте – Темірдің реэкстракциялану дәрежесіне күкірт қышқылы концентрациясының әсер етуі

Реэкстракция процесі кезінде (2.4–кесте) темірдің ТБФ экстрагентінен сулы фазаға максималды бөліну дәріжесі 130 г/л күкірт қышқылын қолданған кезде 92 пайызды құрады, ал Versatic 10 экстрагентінен 160 г/л қышқылмен – 93; Acorga M5640 экстрагентінен 180 г/л қышқылмен 94 пайызды құрады. Осы мәндерді салыстыра келе темір аталған экстрагенттермен беріктігі келесі қатар бойынша әлсіз болатын кешенді қосылысты түзетіндігін байқадық:

$$\text{Fe} - \text{Acorga5640} > \text{Fe} - \text{Versatic10} > \text{Fe} - \text{ТБФ}$$

Осыдан, темірді экстракциямен бөліп алу үшін Acorga M5640 тиімді экстрагент болатындығы анықталды. Төмендегі суретте реэкстракция процесінің көрсеткішіне күкірт қышқылының әсер етуін көрсететін сұлба келтірілген .



2.4 Сурет – $E_{\text{рз}} - C_{\text{к.к.}}$ тәуелділік графигі (темірдің реэкстракциялану дәрежесіне күкірт қышқылы концентрациясының әсер етуі)

Есептеу нәтижелері мен графиктен байқағанымыздай, әр берілген экстрагент жоғары реэкстракциялық көрсеткіштерге ие болғанын байқадық.

Қорыта келе, экстрагенттің қай түрінің тиімді екендігін бағалау үшін әрбір экстрагенттің экстракция кезіндегі темірді бөліп алу дәрежелері мен реэкстракция кезіндегі темірдің органикалық фазадан сулы фазаға бөліну көрсеткіштері бойынша темір иондарының жалпы бөліну көрсеткіштері есептелді. Есептелген мәндер келесі кестеде көрсетілген (2.5кесте).

2.5 Кесте – Темір иондарының жалпы бөліну көрсеткіштері

Экстрагенттер	Бастапқы ерітіндідегі темірдің концентрациясы, г/л	Органикалық фазадағы темірдің концентрациясы, г/л	Резекстракттағы темірдің концентрациясы, г/л	E _{жалпы}
ТБФ	5,00	4,75	4,37	87
Acorga M5640	5,00	4,85	4,55	91
Versatic10	5,00	4,8	4,46	89

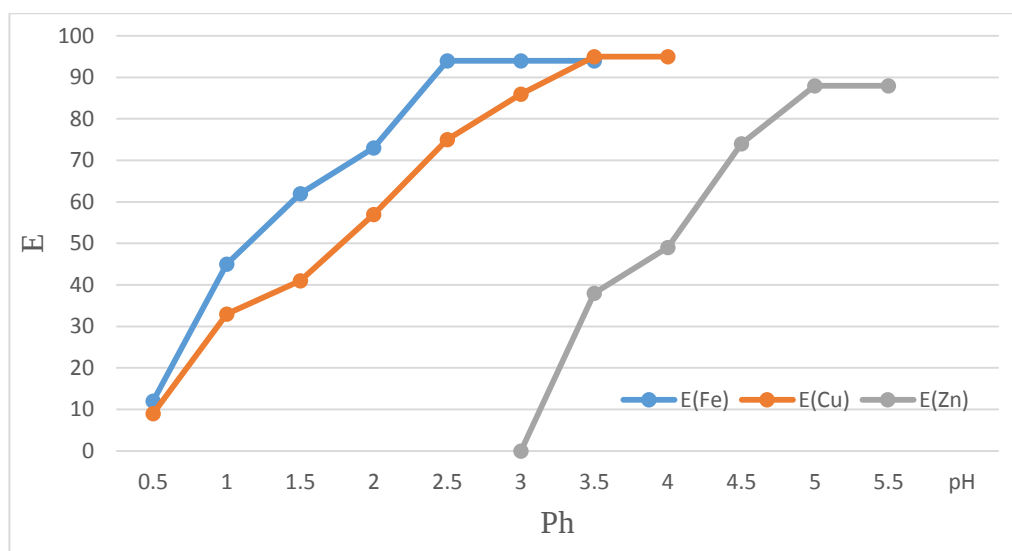
Есептеу нәтижелерінен байқағанымыздай, әр берілген экстрагент жоғары реэкспракциялық деңгейлерді көрсетті. Экстракция процесінен соң темірдің органикалық фазаға бөліну деңгейі үш экстрагент үшін , яғни реэкстракция процесі арқылы тиімді мөлшерін алу үшін қай экстрагент тиімді боларын қарастырдық. Экстракция және реэкстракция көрсеткіштерінің катынасынан біз темірдің мөлшерін пайыздық мөлшерде есептеп алдық. Тағы да көрсеткіші бойынша жоғары мәнге ие оксиоксим негізді Acorga M5640 экстрагенті 91 %, одан кейін Versatic 10 экстрагенті 89 % және ТБФ экстрагенті 87 % болды.

2.5 Кесте – Өнімді ерітіндіден темірді оксиоксимді экстрагентпен селективті бөліп алу көрсеткіштері

pH	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5
E _{Fe}	12	45	62	73	94	-	-	-	-	-	-
D	0,13	0,81	1,63	2,68	15,6	-	-	-	-	-	-
E _{Cu}	9	33	41	57	75	86	95	-	-	-	-
D	0,09	0,49	0,95	1,32	3	6,14	19	-	-	-	-
$\beta_{Fe/Cu}$	1,44	1,65	1,71	2,03	5,2	-	-	-	-	-	-
E _{Zn}	-	-	0,5	1	2	3	38	49	74	88	88
D _{Zn}	-	-	0,005	0,01	0,02	-	-	-	-	-	-
$\beta_{Fe/Zn}$	-	-	362	268	780	-	-	-	-	-	-

Кестеден көріп отырғанымыздай, pH 0,5–тен 2,5–ке дейін темір үшін экстракциялану көрсеткіштер 12–ден 94–ке дейін, мыс үшін 9–дан 86–ға дейін болатындығын анықтадық. Осы аралықтағы темір мен мыстың бөліну коэффициенті 1,44–тен 5,20 аралығын құрайды.

Төмендегі суретте металдардың оксиоксимді экстрагенттер бөліну сипаттары келтірілген (2.5 сурет)



2.5 Сурет - Металдардың оксиоксимді экстрагенттер бөліну сипаттары

Суреттен байқағанымыздай, оксиоксимді экстрагент темірді рН 0–2,5 аралығында жоғары дәрежеде 94 % экстракциялайды ал мыс рН 3–3,5 аралығында 95 % экстракциялайды, ал мырыш рН 3 – 5 ке дейін аралықта жоғары дәрежеде 88 % экстракциялайды. Оксиоксимді экстрагент рН 2,5 жағдайында темірмен бірге мысты да экстракциялайды, металдардың бөліну коэффициенті 5,2–ті құрайды мұндай көрсеткіш таза мыс алу өндірісіне тиімді емес, сондықтан мыс пен темірді селективті бөліп алу үшін темірді рН мәнін өзгерте отырып тұндырып алуға нұсқаулық беріледі. Темір – мырыш құрамды ерітінділерден металдарды оксиоксимді экстрагентпен селективті бөлу үшін экстракция процесін алдымен рН 2,5 кезінде жүргізуге борлатындығы анықталды. Бұл жағдайда темір толығымен экстракцияланады, темір мен мырыштың бөліну коэффициенті мынаны құрайды: 362, 268, 780.

3 Экономикалық бөлім

Зерттеу жұмысы кезінде барлығы 100 тәжірибе жүргізілді. Экологиялық және экономикалық жағынан түсті металдарды бөліп алуда ең тиімдісі гидрометаллургия процестері екені бұрыннан белгілі. Экстракция процесі темір кендерін бөліп алуда тиімді болып табылады. Амортизациялық аударымды есептеу үшін келесідей материалдар қолданылды (3.1–кесте)

3.1 Кесте – Жабдықтар және олардың амортизациясы құндылығы

Жабдық атауы	Қызмет ету мерзімі, жыл	Мөлшері	Бағасы, тг	Жылдық бағасы, тг	На, пайыз	Амортизацияның жылдық бағасы, тг
Конустық колба	5	30	300	9000	20	2500
Спектрометр	20	3	102000	306000	5	16200
Экстрактор	20	3	400000	1200000	5	10000
Химиялық зертханалық шыны ыдыстар	70	78	22770	192100	130	35800
Барлығы	115	114	525070	1707100	100	87300

Демек, темірді Acorga M5640, ТБФ және Versatic 10 экстрагенттерімен экстракция және реэкстракция процестерін жүргізуге кететін жабдықтардың жалпы құны 525070 теңгені құрайды. Жабдықтар үшін амортизациялық аударымның жылдық бағасы – 1707100 теңге. Ал, жабдықтардың амортизациялық аударымы 1 айға 6511,58 теңгеден келеді.

3.2 Кесте – Негізгі және қосалқы материалдар шығыны

Материалдар атауы	Материал шығыны	Бірлік бағасы, тг	Жалпы бағасы, тг
Acorga M5640, кг	1,5	5400	8100
ТБФ, кг	1,5	2700	4050
Versatic 10, кг	1,5	4300	6450
Реагенттер	14,6	10150	14819
Фильтр қағазы, бума	2,0	400	200
Индикатор қағазы, бума	2,0	250	125
Барлығы	23,1	23200	33744

Негізгі және қосалқы материалдардың шығыны 100 тәжірибеге есептелген. Сонда, 1 айға кететін негізгі және қосалқы материалдар шығыны 33744 теңгені құрайды.

Су ағындары. Суық су шығыны 100 тәжірибеге есептелінді. Орта есеппен бір тәжірибеге 0,3 литр су шығындалады, сонда 100 тәжірибеге 37,5 литр су шығындалады. Химиялық ыдыстарды жууға шығындалатын судың мөлшері 1 м^3 құрайды. Суық судың жалпы шығыны $4,01 \text{ м}^3$ болады. Суық судың 1 м^3 бағасы 237 тг құраса, 3.87 м^3 суға жұсалатын жалпы шығын мөлшері:

$$3.87 \cdot 237 \approx 920 \text{ тг}$$

Жалақыны және төлем ақыны есептеу. Жетекшінің 1 айлық жалақысы 200000 тг, ал орындаушының жалақысы (инженер 0,5) – 100000 тг құрайды. Жалақының жалпы сомасынан сақтандыру қорына 5 %, еңбек қорына 2 %, тапсырыс шығындарына 3 % беріледі. Жұмысшылардың жалақысы 1 айда 400000 тг. Сонда Барлық аударымдармен есептегенде 440 000 тг кетеді.

Электрэнергия көздеріне кеткен шығын есептеу. Электр көзімен қамтамасыз етілетіндер: Түзеткіш $2,2 \text{ кВт} \cdot \text{сағ}$, 1 тәжірибе жүргізу үшін 3 сағат кетті, ал жалпы тәжірибелердің орташа саны 100, сондықтан $2,2 \cdot 300 = 660 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ электр энергия көзі қажет; Кондуктометр $1,4 \text{ кВт} \cdot \text{сағ}$; 91 Бір күнде шығындалған электр шығыны, бір тәжірибе жасау кезінде қолданылатындар : 100 тәжірибе жүргізу үшін 660 кВт электр энергия көзі қажет; 1 кВт электр тоғы 16.69 тг құрайды. Сонда 600 кВт электрэнергиясы:

$660 \cdot 16.69 = 11\,015$ теңге. Яғни, 1 айға электрэнергия көзіне 11 015 теңге шығындалады

Жалпы шығын сомасын есептеу. Шығындардың жалпы сомасы шикізатқа, электрэнергияға, жабдыққа кеткен амортизациялық алынымдарды және жалақыны қосады. Барлық шығындар 473744 тг құрады.

Экономикалық шығындарды есептеу нәтижелері бойынша шығындардың басым бөлігін капиталды шығындар мен ғылыми – зерттеу жұмысын орындауға кеткен жалақы сомасы құрайды.

4 Қауіпсіздік және еңбек қорғау бөлімі

Зертхана меңгерушісі кәсіпорында еңбекті қорғаудың толығымен жауаптылары болып келеді. Еңбекті қорғау бөлімі қауіпсіздік еңбек шараларында жүйелік бақылауды жүзеге асырады және зақым мен апаттан сақтандырады.

Өртке қарсы шаралар. ЖОО территориясында және зертханада өрт сөндіруге арналған өрт сөндіргіштер, еленген құм және басқа да құрал-аспаптар бар, іске қосулы су құбырлары мен гидранттарға еркін жүру коридоры қамтамасыз етілген. Өрт қауіпсіздігі бойынша ұйымдастырылатын шаралар: шылым шегуге, жұмысты орындау кезінде ашық жалынды қолдану тиым салынады, ғимараттан адамдар мен заттарды шығару жоспарын әзірлеу, қызметкерлерді өрт қауіпсіздігі шараларына оқыту. Өрт шыға қалған жағдайларда желдеткіштерді және электрлік аспаптарды істен ажырату қажет, бөлмеге жанғыш газдар мен оттегінің берілуін тоқтатуды қамтамасыздандыру, бөлмедегі жанғыш заттарды, бағалы қағаздарды және жабдықтарды тез арада сыртқа шығару; 101 телефоны бойынша өрт сөндіру бригадасына шұғыл түрде хабарлау; қолданылған барлық шаралармен қатар, өрт сөндіруге арналған қолдағы бар құралдармен өрттің бетін қайтаруға кірісу [24].

Химиялық реагенттермен жұмыс істеу кезіндегі қауіпсіздікті қамтамасыздандыру. Улы заттар адам ағзасына үш жолмен енеді: тыныс алу жолдары арқылы, тамақтану асқазан жолдарымен және адамның терісі арқылы [26]. Олардың енуін болдырмау жолдары бар, желдеткішті іске қосып, соның астында жұмыс істеу қажет. Қышқылдармен және сілітілермен жұмыс істеу кезінде арнайы ережелерді сақтау. Ерітіндіні пипеткаға арнайы груша көмегімен алу. Экстракция бойынша зерттеу жұмыстары оттан және электрлік қыздырғыш аспаптардан алыс жерде орындалды.

Кәсіпорынның технологиялық процестерінің қоршаған ортаға әсері. Дипломдық жұмыстың зерттеу жұмыстары Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ Ұлттық Техникалық Зерттеу Университетінің «Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдар технологиясы» кафедрасындағы зертханада орындалды. Зерттеу жұмысын жүргізу барысында негізгі реагенттер ретінде Acorga M5640, Versatic 10 және ТБФ экстрагенттері, күкірт қышқылы, әр түрлі рН – тағы CuSO_4 ерітіндісі қолданылды. Өндірушінің кепілдігі бойынша берілген экстрагенттердің теріге улы қасиеті төмен, бірақ көзге және оның айналасына кері әсері өте жоғары [25].

Қарастырылып отырған бұл жұмысты орындау кезінде техника қауіпсіздігін сақтамаған жағдайда өндірістік жарақат алу мүмкіндігі болады. *Ең қауіпті және зиянды болатын жағдайлар:*

- қышқылдар мен сілтілердің ерітінділерімен дұрыс жұмыс жасамаған кезде тері мен дем алу жолдарының күйіп қалуы;
- жабдықтарға химиялық активті орта әсері мүмкіндігінен туындайтын, жоғары қауіптіліктің салдарынан электр тогына түсіп қалу.

ҚОРЫТЫНДЫ

Қазіргі таңда темірдің қолданылу аймақтары өте көп және оған деген сұраныс күн санап артып жатқанын білеміз. Сондықтан темірді өндіру технологиясын дамыту және де оны бөліп алу, оған тиімді экстрагентті таңдап алу, ары қарай тазалығы өте жоғары темір ұнтақтарын арнайы мақсатта қолдану металлургия саласының өзекті мәселелердің бірі болып табылады.

Осы дипломдық жұмыста алынған нәтижелер берілген тапсырмаға, қойылған мақсат пен міндеттерге толығымен сәйкес келеді. Дипломдық жұмысқа қойылған мақсат орындалды, өйткені оксиоксим негізді экстрагентпен темір экстракциясын зерттеу экспериментті түрде орындалды. Темірді гидрometаллургиялық технологиямен өндіру бойынша әдеби көздерге шолу қазіргі кезде темірді сулы ерітінділермен темір экстракциясы мен кешенді қосылыстардан селективті бөліп алу әдістері ең тиімді екенін көрсетті. Тәжірибе кезінде темір экстракциясын жүргізу барысында оксиоксимді экстрагентімен бөліп ала отырып, салыстырмалы тиімділігін анықтау мақсатында ТБФ және Versatic 10 экстрагентімен де экстракциялау процесін жүргіздік. Олар өзара рН әсеріне, экстракция көрсеткіштеріне және таралу, тұндыру сондай-ақ араластыру уақыттарына тәуелділік графиктері тұрғызылып, талдаулар жүргізіліп, кестелерге енгізілді. Жалпы осы алынған нәтижелер бойынша темір негізінен оксиоксим негізді Asorga M5640 экстрагентімен бөлініп алынатындығы, барлық параметрлер бойынша жоғары мән көрсетіп отырып, экономикалық жағынан ең тиімді экстрагент екендігі тәжірибе жүзінде дәлелденді.

Берілген жұмыста қатерлі және зиянды өндірістік факторларға талдау жасалды және химиялық реагенттермен жұмыс істеу кезіндегі өрт қауіпсіздігін қамтамасыздандыру мен жұмысты орындаудың қауіпсіз тәсілдері қарастырылды.

Зертханалық, эксперименталды жұмыстар кезінде материалдар мен реагенттерге, электрэнергиясына, жабдыққа кеткен амортизациялық алынымдар және жалақы шығындардың жалпы сомасы есептеліп, экономикалық сараптама жасалды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Металловедение и термическая обработка стали.Справ.изд.Вз-хт./Под ред.М.Л.Берштейна, А.Г.Рахштадта .-4-е изд.,перераб.и доп .Т.2.Основы термической обработки.В 2-х кн.Ки.1.М.: Металлургия,1995.336с.
- 2 Рипан.Р.,И.Четяну .Неорганическая химия //Химия неметаллов =Chimia metalelor.- М.: Мир,1972.-Т.2.- С.482-483.-871с.
- 3 «Необычные свойства обычных металлов» В.А.Займовский ,Т.А.Колупаев,библиотека Квант.
- 4 Каденская.М.И Минерология ,1976,с.196-197
- 5 Бетехтин А.Г.Курс минерологии ,2007,с .319.
- 6 В.В.Добровольский .Геология ,минерология, динамическая геология ,петрография.-Москва :ВЛАДОС ,2001.-С-69-70.-320с.
- 7 М.И.Каденская .Руководство к практическим занятиям по минерологии и петрографии.-Москва:Просвещение,1976.-С.192-193.-230с.
- 8 Аводоним В.В ,Бойцов В.Е.,Григорьев В.М. и др.Месторождения металлического полевых ископаемых.М.;Академический проект,Трикта,2005.720с.
- 9 Золотов.Ю.А. Экстракция в неограническом анализе .М.;Изд-во МГУ ,1988-82с.
- 10 Mihaylov //Solvent extractants for nickel and cobalt:new opportunities in aqueous processing.The Journal of the minerals -2003 ,V(55),7,-pp 38-42.
- 11 Тутурин .Н.Н.,. Экстрагирование ,экстракция // Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона: в 86т .(82т.и 4 доп.).- СПб.,1890-1907.
- 12 Патент .2339713 RU.Способ экстракции меди из сериоокислых растворов /Воронин Д.Ю., Панин.В.В.,Крылов Л.Н.;опубл. 27.11.2008.
- 13 Technical Review – Copper Solvent Extraction in Hydrometallurgy MTRL 557 Submitted to Pr.David Dreisinger By Patrick Littlejohn December 2007 патенті
- 14 Wojciechowska I .,Wieszczyska K., Wojciechowka A.,Aksamitowski P.Ether derivatives –Efficient Fe(III) extractants from HCL solution //Ser.Purif.Technol.2019.V.209.P756.
- 15 Kul M.,Oskay K.O.Separation and recovery of valuable metals from real mix electroplating wastewater by solvent extraction //Hydrometallurgy .2015.V.155.P.153.
- 16 Mishra R.K.,Rout P.C.,Sarangi K.,Nathsarma.K.C.A comparative study on extraction of Fe(III) from chloride leach liquor using TBP ,Cyanex 921 and Cyanex 923 //Hydrometallurgy.20H.V.104.P.298.
- 17 Leite D.S.,Carvalho P.G.,de Lemos L.R.,Magesta A.B.,Rodrigues G.D.Hydrometallurgical recovery of Zn(II) and Mn(II) from alkaline batteries waste employing aqueous two-phase system //Sep.Purif.Technol.2019.V.210.P.327.
- 18 Барвинюк Н.Г.Экстракция ионов цинка из водных растворов трибутилфосфатом /Н.Г.Барвинюк,А.А.Воропанова,З.А.Суладзе//Металлургия цветных металлов, проблемы и перспективы:Сб.тезисов докладов Междунар.науч.-практ.конференции.М,2009.С.214-215.

19 Jorjani, E. The production of rare earth elements group via tributyl phosphate extraction and precipitation stripping using oxalic acid. / E. Jorjani, M. Shanbazi // Arab.

20 Киберлиника: <https://cyberleninka.ru/article/n/izvlechenie-zheleza-i-medi-pri-kompleksnoy-perarabotke-rud>.

21 Alguacil F.J., Cobo A., Alonso M. Copper separation from nitrate/nitric acid media using Acorga M5640 extractant. Part I: solvent extraction study // Chem. Eng. J. 2002. - V. 85. - № 2-3. - P. 259-263.

22 <https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd05625/html>

23 <https://blog.sealandchem.com>

24 Закон РК «О труде в Республике Казахстан» от 10 декабря 1999 г. // Электронная версия на сайте <http://www.government.kz>

25 Закон «О промышленной безопасности на опасных производственных объектах» от 03 апреля 2002 г. // Электронная версия на сайте <http://www.government.kz>