

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет имени
К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра «Металлургия и обогащение полезных ископаемых»

Үркімбай Гаухар Әділханқызы

Исследование процесса переработки отработанных расплавов
магниевого электролизера с получением товарных продуктов

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

7M07204 – Металлургия и обогащение полезных ископаемых

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет имени
К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии

УДК 669.721: 669.015.8: 669...48

На правах рукописи


Үркімбай Гаухар Әділханқызы

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

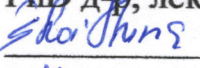
на соискание академической степени магистра

Название диссертации Исследование процесса переработки
отработанных расплавов магниевых электролизеров с получением товарных
продуктов

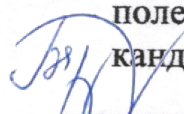
Направление подготовки 7M07204 – Металлургия и обогащение полезных
ископаемых

Научный руководитель
канд. техн. наук, сениор-лектор
 Бошкаева Л.Т.
« 14 » 06 2021 г.

Рецензент
канд. техн. наук, в.н.с.
 Соколовская Л.В.
« 16 » 06 2021 г.

Нормоконтроль
PhD д-р, лектор
 Қойшина Г.М.
« 16 » 06 2021 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
Заведующий кафедрой
«Металлургия и обогащение
полезных ископаемых»
канд. техн. наук


Барменшинова М.Б.
« 17 » 06 2021 г.

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет имени
К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии


Кафедра «Металлургия и обогащение полезных ископаемых»

7M07204 – Металлургия и обогащение полезных ископаемых

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой
«Металлургия и обогащение
полезных ископаемых»

канд. техн. наук

 Барменшинова М.Б.

«03» декабря 2021 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Үркімбай Гаухар Әділханқызы

Тема «Исследование процесса переработки отработанных расплавов магнелевых электролизеров с получением товарных продуктов»

Утверждена приказом ректора Университета №435-М от «03» декабря 2019 г.

Срок сдачи законченной диссертации «01» маусым 2021 г.

Исходные данные к магистерской диссертации: материалы практики, отчеты о научно-исследовательской работе, научно-техническая и патентно-информационная литература, расходные коэффициенты производства.

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

а) физико-химические исследования состава и свойств отработанных расплавов магнелевых электролизеров;

б) теоретические основы процессов (выщелачивания, очистки растворов, осаждения) гидрометаллургической переработки отработанного расплава магнелевых электролизеров;

в) технологические исследования;

г) технико-экономическая эффективность разработки;

д) приложения.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей): 21 слайдов

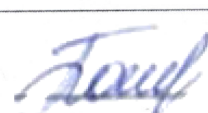

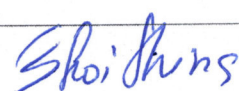
Рекомендуемая основная литература: 1. Худайбергенов Т.Е. Титаномагнелиевое производство. Технология переработки промпродуктов и отходов. - Алматы.: ИПФ SSK, 1996. -178 с.

ГРАФИК
подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Введение	15.02.2020 г.	
Аналитический обзор	27.05.2020 г.	
Физико-химические и термодинамические исследования	20.07.2020 г.	
Технологические исследования	22.09.2020 г.	
Технико-экономическая эффективность разработки	19.04.2021 г.	
Заключение	31.05.2021 г.	

Подписи

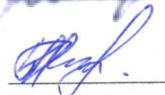
консультантов и нормоконтроллера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименования разделов	Консультанты, И.О.Ф. (уч.степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Технологическая часть	Бошкаева Л.Т., канд. техн. наук, сениор-лектор	01.06.2021 г.	
Экономическая часть	Бошкаева Л.Т., канд. техн. наук, сениор-лектор	01.06.2021 г.	
Нормоконтроллер	Койшина Г.М., доктор Ph-D, лектор	16.06.2021 г.	

Научный руководитель

 Бошкаева Л.Т.

Задание принял к исполнению обучающийся

 Уркімбай Г.Ә.

Дата

«03» декабря 2020 г.

АННОТАЦИЯ

Диссертационная работа состоит из 59 страниц машинописного текста, включающего 8 рисунков, 10 таблиц, 50 библиографических источников и приложений.

В данной диссертационной работе представлены результаты исследований процессов переработки отработанных расплавов магниевых электролизеров с получением товарных продуктов.

В диссертационной работе приведены результаты обзора и анализа материалов литературных и информационно-патентных источников об образовании хлоридных и других отходов в магниевом производстве и известных способах их утилизации, о нынешнем состоянии проблемы переработки хлоридных отходов, об известных теоретических основах поведения отдельных компонентов хлоридных отходов при гидро-электрометаллургической переработке.

Также в работе приведены результаты проведенных экспериментальных исследований по изучению состава исходного вещества и поведения отдельных компонентов при гидро-электрометаллургической переработке, определению оптимальных условий процессов. На основе результатов теоретических и технологических исследований определена технико-экономическая эффективность разработки.

АННОТАЦИЯ

Бұл диссертациялық жұмыс машинкемен баспаға терілген 59 беттік мәтіннен, оның ішінде 8 суреттен, 10 кестеден, 50 библиографиялық көздердің тізімінен және қосымшалардан құрастырылған.

Берілген диссертациялық жұмыста тауарлы өнімдерді бөліп ала отырып магний электролизерларының өңделген балқымаларын қайта өңдеу процестерін зерттеу нәтижелері келтірілген.

Диссертациялық жұмыста әдебиет және ақпараттық-патенттік көздердің материалдарын шолу және талдау нәтижелері, оның ішінде магний өндірісінің хлоридті және басқа да қалдықтарының түзілуі мен оларды жоюдың танымал тәсілдері туралы, қазіргі кезде хлорлы қалдықтарды қңдеу проблемасының жағдайы, гидро-электрметаллургиялық өңдеу барысында хлорлы қалдықтардың кейбір жеке компоненттерінің өзін ұстауы бойынша қалыптасқан теориялық негіздер туралы мәліметтер келтірілді.

Сонымен қатар, жұмыста бастапқы заттың құрамын және оны гидро-электрметаллургиялық өңдеу кезінде жекелеген компоненттердің өзін ұстауын зерттеу, процестердің тиімді параметрлерін анықтау бойынша жүргізілген экспериментальдық зерттеулердің нәтижелері келтірілді. Теориялық және технологиялық зерттеулердің нәтижелерін негізге ала отырып, жасақталған технологияның техника-экономикалық тиімділігі анықталды.

ANNOTATION

The dissertation work consists of 59 pages of typewritten text, including 8 figures, 10 tables, 50 bibliographic sources and applications.

This thesis presents the results of studies of the processes of processing spent melts of magnesium electrolyzers to obtain marketable products.

The dissertation work presents the results of a review and analysis of materials from literary and information-patent sources on the formation of chloride and other wastes in magnesium production and known methods of their disposal, on the current state of the problem of processing chloride wastes, on the known theoretical foundations of the behavior of individual components of chloride wastes during hydro- electrometallurgical processing.

The paper also presents the results of experimental studies on the study of the composition of the initial substance and the behavior of individual components during hydro-electrometallurgical processing, determination of the optimal conditions for the processes. Based on the results of theoretical and technological research, the technical and economic efficiency of the development has been determined.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	9
1 Литературный обзор	12
1.1 Суть электролитического способа получения магния и пути его развития	12
1.2 Пути образования отходов при электролизе магния	15
1.3 Известные способы переработки и утилизации отходов, образующихся при электролизе магния	19
1.4 Современное состояние проблемы переработки отходов магниевого производства	21
2 Методы и методики проведения исследований	25
3 Физико-химические исследования процессов	27
3.1 Изучение растворимости компонентов ОРМЭ в водной среде и образования товарных солей щелочных металлов	27
4 Экспериментальные исследования	35
4.1 Исследование процесса выщелачивания	35
4.2 Мембранный электролиз водных солевых систем	35
4.3 Исследование процесса мембранного электролиза	
4.3.1 Изучение процесса мембранного электролиза в трехкамерном аппарате с мембранами МК-40	41
4.3.2 Изучение процесса мембранного электролиза в трехкамерном аппарате с мембраной Карбофлен	43
4.3.3 Изучение процесса мембранного электролиза в двухкамерном электролизёре	45
4.4 Изучение процесса карбонизации растворов и разделение содо-поташных продуктов	48
4.4.1 Разработка режима карбонизации каустических растворов	48
4.4.2 Разработка условий процессов разделения соединений натрия и калия	50
5 Разработка технологии переработки ОРМЭ и определение эколого-экономической эффективности технологии	52
5.1. Разработка принципиальной технологии переработки ОРМЭ	52
5.2 Определение эколого-экономической эффективности технологии	52
Заключение	54
Список использованной литературы	55

ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние научно-технической проблемы.

При электролитическом получении магния из обезвоженного карналлита образуются отвальные расплавы и шламы, содержащие в своем составе хлоридные соединения щелочных, щелочноземельных металлов. В существующей схеме не предусматривает переработку этих отходов, в том числе отработанных расплавов магниевых электролизеров (далее – ОРМЭ) и в виде не утилизируемых отходов их закапывают в могильниках возле магниевых заводов. ОРМЭ, накопленная годами в больших количествах и содержащая хлориды калия, натрия, магния, являются явными и потенциальными источниками экологической опасности. В результате растворения и миграции хлоридов в больших количествах на территории заводов происходит загрязнение почв и подземных вод.

Кроме того, многие исследователи предлагают различные способы утилизации отходов магниевых производств с применением их в качестве удобрений, хлормagneзиального вяжущего материала в производстве строительных материалов и в качестве противогололедных материалов. В настоящее время эти способы не нашли практического применения.

В связи с этим исследование и разработка эффективных способов переработки ОРМЭ не только позволяет утилизировать их и обезвредить их воздействия на окружающую среду, но и извлекать из них ценные соли щелочных металлов в виде товарных продуктов.

Цель работы – исследование процесса переработки ОРМЭ с получением товарных продуктов и разработка научных основ для создания технологии переработки ОРМЭ с получением товарных продуктов.

Объектом исследования является отработанный расплав магниевых электролизеров и процессы гидро-электрометаллургии.

Предмет исследования – состав отработанных расплавов магниевых электролизеров, гидро-электрометаллургические процессы (выщелачивание, очистка раствора и осаждения товарного продукта, мембранный электролиз), поведение основных компонентов и примесей при гидро-электрометаллургической переработке ОРМЭ, оптимальные параметры процессов.

В задачи исследования входят:

- физико-химические исследования состава и свойств ОРМЭ;
- физико-химические исследования процессов гидро-электрометаллургической переработки исходного материала;
- исследование растворимости компонентов ОРМЭ, очистки раствора от примесей и осаждения основных компонента в виде товарного продукта;
- определение оптимальных параметров процессов;
- разработка принципиальной технологической схемы переработки ОРМЭ.

Научная новизна заключается в том, что:

- установлено, что наиболее эффективной технологией для переработки ОРМЭ и получения из них ценных компонентов в виде товарных продуктов является мембранный электролиз с предварительным выщелачиванием ОРМЭ;
- экспериментально изучены и определены оптимальные условия процессов выщелачивания хлоридов щелочных металлов из состава ОРМЭ и мембранного электролиза очищенного раствора;
- изучены и определены условия процессов мембранного электролиза очищенного раствора с последующей обработкой католита, образующегося при мембранном электролизе, для получения ценных товарных продуктов;
- разработана принципиальная технологическая схема переработки ОРМЭ с получением из них ценных щелочных товарных продуктов в виде калиевой и натриевой щелочи или соды и поташа, позволяющая обезвредить хлоридные отходы магниевоего производства и снизить их воздействие на окружающую среду.

Актуальность проведенных исследований. Существующая технология получения магния выпускает на окружающую среду большое количество хлоридных и иных отходов, которые закапываются в могильниках в больших количествах и загрязняют почву и подземные воды этими компонентами. Возможность переработки этих отходов с получением из них товарных продуктов, позволяет не только утилизировать эти отходы, но и организовать производства дополнительных продукции на базе существующих магниевых заводов, что является актуальным.

Методологическая основа исследований. В диссертационной работе теоретические и методологические основы процессов гидро-

электрометаллургической переработки ОРМЭ изучались на базе анализа литературных и информационно-патентных источников, а также физико-химических методов анализов исходных и конечных продуктов и экспериментальных исследований.

Практическая база. Исследовательские работы проводились в лабораториях кафедры «Металлургия и обогащение полезных ископаемых» Сатпаев университета и РГП «НЦ КПМС», а анализы продуктов - в лаборатории Института Геологии имени К.И. Сатпаева.

Публикаций. По результатам исследований опубликована 1 доклад на конференции и готовится 1 статья в журнале.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа, представленная из пояснительной записки на 59 страницах машинописного текста, 8 рисунков, 10 таблиц, состоит из введения, 5 глав, заключения, списка использованных источников (50 наименований) и приложений.

1 Литературный обзор

1.1 Суть электролитического способа получения магния и пути его развития

Магний элемент второй группы третьего периода в таблице Д.И. Менделеева, имеет плотность при нормальных условиях, равных $1,74 \text{ г/см}^3$ и относится к группе легких металлов. Известно, что практически все легкие металлы, в том числе и магний, являются активными и способны вытеснять водород из водных растворов кислот и воды. В силу своей активности, магний активно реагирует с кислородом, галогенами, образуя устойчивый оксид, хлорид, фторид и т.д. В связи с этим магний, в числе сильных восстановителей, применяется в производстве губчатого титана для восстановления тетрахлорида титана, а также в производстве металлического урана из тетрафторида урана [1].

В природе магний встречается в большом количестве в морской воде в растворенном виде, а в осадочных породах встречается в виде хлоридных минералов (карналлит, бишофит), карбонатов (магнезит, доломит), сульфатов (кизерит, эпсомит) и гидроксида (брусит). Среди них промышленное значение имеют карналлит, бишофит, реже магнезит и доломит. Промышленная технология производства металлического магния основана на электролизе расплавленных солей – безводного карналлита в смеси солей натрия (NaCl) и калия (KCl). Можно сказать, что основу электролитического способа впервые заложил в 1808 году английский химик Г. Деви, но с использованием смеси увлажненной магнезии (MgSO_4) с оксидом ртути и получением магниевой амальгамы. После усовершенствование данного процесса – в 1829 г. Бюсси, 1830 г. Фарадеем, 1852 г. Бунзеном, 1856 г. Матиссеном и 1865 г. Сент-Клэр Девилем, 1883 г. германским ученым Гритцелем, с 80-х годов основное производство магния в промышленных условиях проводится электролизом расплавленных солей - обезвоженного карналлита либо тройного электролита, состоящего из MgCl_2 , NaCl , KCl [2].

Работы по совершенствованию конструкции электролизеров велись с 60-х годов, тогда в эксплуатации находились диафрагменные электролизеры с боковым и верхним анодными вводами. Конструкция диафрагменного

электролизера с боковым токоподводом была освоена еще в 30-х годах, а с верхним была внедрена в промышленность в конце 40-х годов. Анод и катод в этих электролизерах были разделены диафрагмой - завесой, нижний край которой был погружен в электролит на 150–300 мм, расположенной выше верхней кромки рабочей поверхности катодов. Одной из главных особенностей диафрагменных электролизеров была организация в них упорядоченной циркуляции: потоки электролита при работе электролизера поднимались по рабочей поверхности анода, уходили в закатное пространство и обеспечивали быстрое удаление капель магния из электролизера. межполюсный зазор в катодную ячейку [1].

Разработкой, испытанием и повсеместным внедрением новой конструкции электролизера и электролизера занимались ВАМИ, Институт титана, Березниковский Березниковский, Запорожский, Усть-Каменогорский титано-магниевого заводы. Соответствующая технология электролиза хлорида магния и карналлита велась по двум направлениям: создание электролизеров с нижним вводом анодов и создание электролизеров с верхним вводом анодов. Каждый из этих двух типов электролизеров имеет свои преимущества и недостатки: первые характеризуются меньшим удельным расходом электроэнергии и графита, но меньшей удельной производительностью. Последние при несколько большем расходе электроэнергии и графита обеспечивают более высокий удаление магния и характеризуются высокой степенью механизации одной из самых сложных операций - удаления шлама [1, 2].

С середины 60-х годов в существующих цехах широко внедряются более эффективные бездиафрагменные с одновременным увеличением силы тока в промышленных сериях. Использование бездиафрагменных электролизеров позволило снизить энергопотребление и увеличить удаление магния [1, 2]. Отсутствие диафрагм привело к тому, что ранее заказанную циркуляцию стало трудно контролировать из-за наличия сборной ячейки, расположенной перпендикулярно электрохимическим ячейкам. Основным недостатком таких электролитических ячеек было неизбежное появление застойных зон в электрохимических ячейках из-за неупорядоченной циркуляции электролита и, как следствие, продолжительный контакт плавающих на поверхности

электролита каплею магния с хлором газовой фазы. На образование хлорида магния приходится 80% всех потерь магния [1].

Перспективным направлением снижения энергозатрат при производстве магния электролизом является использование биполярных электролизеров. Основными особенностями биполярных электролизеров являются подача тока на униполярные электроды (аноды и катоды) и наличие биполярных электродов, расположенных между униполярными электродами [3].

Акционерное общество «Усть-Каменогорский титаномагнийевый комбинат» (далее - УК ТМК) в настоящее время является единственным производителем магния в Казахстане. Реконструкция цеха электролиза магния произошла в 1972–1977 гг. Тогда диафрагменные электролизеры были заменены на высокоэффективные бездиафрагменные. Производство магния осуществляется в цехе электролиза. Сырьем для питания электролизеров является расплав безводного карналлита или хлорида магния, который заливают в электролизеры из ковшей по графику. В настоящее время на УК ТМК использует обезвоженный китайский и израильский карналлиты. Кроме того, поваренная соль используется для увеличения электропроводности электролита, а для лучшего срачивания гранул магния и лучшего лужения поверхности катода магнием загружается концентрат плавикового шпата. В качестве рабочего тела для хлорного компрессора используют 80–94% серную кислоту.

Поиск новых составов электролитов ведется в направлении понижения его температуры плавления и увеличения электропроводности. Наиболее интересным по этим характеристикам является состав, %: 13 $MgCl_2$ и 87 $LiCl$. При $720^{\circ}C$ его плотность составляет $1,472 \text{ г / см}^3$, т.е. на $0,1 \text{ г / см}^3$ меньше плотности жидкого магния. Электропроводность почти в 3 раза больше, чем у самого электропроводящего стандартного электролита. Использование этого электролита будет связано с уменьшением падения напряжения между электродами, что увеличит силу тока и снизит удельное потребление энергии. Литиевый электролит еще не используется из-за высокой стоимости хлорида лития и сложности извлечения хлорида лития из отработанного электролита и шламов.

Анализ возможных составов электролита, применяемого на производстве магния показал, что предпочтительнее использовать хлориды натрия и кальция

с добавкой фторидов в качестве основы электролита. Такие электролиты обеспечивают наилучшие условия как для выделения магния из-за низкой смачиваемости графита, так и для его отделения от расплава из-за их высокой плотности. По мнению авторов [4], можно использовать электролит следующего состава, мас. %: 15–18 MgCl₂; 38–40 CaCl₂; 40–42 NaCl; 0,5–2,0 CaF₂.

Установлено, что увеличение содержания хлорида натрия в безводном карналлите в зависимости от содержания в нем сульфат-иона увеличивает ток выхода магния, а удельный расход электроэнергии снижается. Согласно результатам исследований, содержание сульфат-иона не должно превышать 0,04%, а концентрация хлорида натрия должна быть увеличена до 11–13% [5].

Исследование влияния железа на характеристики электролиза показало отрицательное сказывания на параметрах электролиза. С повышением температуры электролита переход железа в расплав увеличивается за счет растворения анодных токоподводов чугуна и скорости коррозии катодов, что снижает выход по току. Снижение содержания железа в сырье является значительным резервом повышения производительности электролизеров [6].

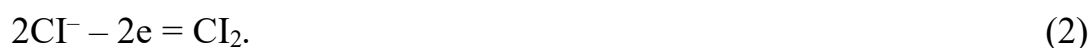
1.2 Пути образования отходов при электролизе магния

Состав и свойства используемого электролита сильно влияют на технологические и технико-экономические параметры электролиза [7]. Электролизеры питаются от двух видов сырья: карналлита безводного, полученного на переделе обезвоживания карналлита, и хлорида магния титанового производства. Независимо от схемы питания электролизера (хлорид магния или карналлит) основными реакциями, протекающими при электролитическом производстве магния, являются:

- на катоде восстановление ионов магния:



– на аноде, окисление хлора:



При электролитическом производстве магния возможен совместный разряд ионов магния и щелочного металла на катоде в зависимости от потенциала электрода [2-6].

Относительная величина электродного потенциала магния и других металлов, порядок разряда ионов, определяется электрохимическим рядом, составленным на основе потенциалов разложения соответствующих хлоридов: Ва, К, Na, Са, Mg, Fe, Al, Н. Если исходить из положения калия, натрия, кальция и магния в электрохимическом ряду, то при наличии в электролите ионов магния другие, более электроотрицательные ионы разряжаться не должны [5-7].

Вода в электролите вызывает ряд побочных процессов. Он подвергается электролитическому разложению, что требует дополнительного расхода электроэнергии. Выделяемый кислород адсорбируется на поверхности анода и взаимодействует с углеродом с образованием СО и СО₂, что приводит к срабатыванию анодов [7].

Присутствующий в электролите магний вступает в реакцию с водой:



таким образом вызывая потерю металла.

Наличие влаги в электролите также способствует образованию гидроксидхлорида магния:



Находясь в расплаве, MgOHCl диссоциирует на ионы MgOH⁺ и Cl⁻. На катоде ион MgOH⁺ восстанавливается:



Последняя реакция способствует пассивации катода, катод покрыт пленкой MgO, а отсасываемый анодный газ содержит значительное количество HCl и СО₂ [7].

При производстве магния при строительстве электролизеров в качестве основного футеровочного материала используется шамотный кирпич, несмотря на его низкую стойкость в хлоридных расплавах. В УК ТМК за два года эксплуатации электролизера в шлам и электролит переходит 0,6-1 тонны футеровочных материалов. Поступление примесей из футеровки в электролит также способствует пассивации катодов и загрязнению полученного магния кремнием, алюминием и железом, что является причиной снижения выхода магния по току и увеличения образования шлама [8].

При взаимодействии магния с шамотной футеровкой электролизера, а также с примесями в карналлите происходят реакции:



Далее происходит разложение Mg_2Si в электролите:



SiH_4 - нестабильное соединение, разлагаясь, он взаимодействует с хлором с образованием HCl и легколетучего SiCl_4 [6-8].

Оксид магния (MgO) - примесь, присутствие которой в электролите сильно влияет на весь процесс электролиза магния. Часть MgO поступает с сырьем, а часть образуется в самом электролите в соответствии с вышеуказанными реакциями. Основная часть оксида магния скапливается на дне электролизера, образуя шлам, который периодически удаляется из электролизера в виде смеси шламов электролита (шламо-электролитная смесь, далее - ШЭС). Шлам может содержать оксиды, фториды, карбиды других металлов, а также частицы углерода. Максимальное количество осадка получается при подаче в электролизеры безводного карналлита [7, 8].

Основное количество примесей переходит в шлам в результате их восстановления металлическим магнием. Одновременно с процессом образования осадка в электролите происходит процесс его хлорирования. Реакция перехода MgO в MgCl_2 в этом процессе положительна, и скорость

хлорирования MgO в электролите увеличивается с увеличением содержания в нем KCl и $NaCl$. Для увеличения электропроводности электролита, после отбора пробы ШЭС, поваренная соль загружается в кристаллическом или расплавленном состоянии [8].

Выход ШЭС смеси не менее 800 кг / т магния. Их отправляют на грануляцию для получения удобрений или на участок хлорирования титанового производства. ШЭС хлор - магниевых электролизеров осветляют в смесителе осветленного электролита. Осветленный электролит возвращается в электролизеры, а осевшая часть удаляется из смесителя грейфером в виде осадка и вывозится на отвал. Удаление ШЭС происходит в неделю 2–3 раза [8].

При существующих методах механизированного извлечения шлама (с помощью вакуумного ковша для шлама) удаляются наиболее подвижные, рыхлые слои шлама. Самым горячим и, следовательно, наиболее текучим является слой шлама в центральных зонах дна электролизера. У вертикальных стенок он остывает сильнее и образует твердые шламовые слои, в которых кристаллизуется фаза электролита. Образование таких отложений отрицательно сказывается на процессе электролиза магния, ухудшает отбор шлама и гидродинамический режим электролизера, что снижает технологические параметры электролиза [8, 9].

Извлечение шлама осуществляется с помощью вакуумного ковша для шлама со специальным прибором для отбора проб шлама с последующим отбором проб вручную. Часть рабочего электролита извлекается из электролитических ячеек вместе с осадком, так как по мере протекания процесса электролиза концентрация хлорида магния в электролите постепенно снижается, а уровень электролита снижается за счет удаления продуктов электролиза (хлора, магния). Периодическая заливка безводного карналлита достигается поддержанием концентрации хлорида магния и поддержанием рабочего уровня электролита в электролизере. Безводный карналлит заливается в сборную ячейку из ковша. Перед основной заливкой сырья отработанный электролит удаляется из электролизеров с помощью вакуумного ковша. Отработанный электролит удаляют от 2 до 4 раз в сутки [5-9].

Хлор, выделяющийся в электролизере на аноде, отсасывается и через патрубки анода поступает в анодный коллектор. Из коллектора через стояк попадает в сборный хлоропровод. Сборный хлоропровод объединяет 8-10

электролизеров. Хлор подается в магистральный хлоропровод по трубопроводу сбора хлора через переливное устройство. Из основного трубопровода для хлора хлор по трубопроводу поступает в рукавный фильтр для хлора. В коллекторе, а также в трубах, соединяющих анодное пространство электролизера, осаждаются сублиматы солей (или возгоны), которые уносятся газами из электролизеров [10].

Основная масса сублиматов солей накапливается в коллекторах и магистральных хлоропроводах. Соли при прокрутке конвейеров собираются в резервуар для растворения возгона водой и откачиваются насосом в кислую канализацию или транспортируются на станцию нейтрализации. Выход возгона не более 50 кг / т магния [9, 10].

1.3 Известные способы переработки и утилизации отходов, образующихся при электролизе магния

На стадии получения магния электролизом расплавов образуются отходы в виде ОРМЭ, возгонов и ШЭС. Количественный выход и состав отходов, образующихся при электролизе магния, приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Количественный выход и состав отходов, образующихся при электролизе магния [10]

Наименование отходов	Выход в т/ т	Содержание основных компонентов, % вес
ШЭС	0,02–0,09	NaCl – 15-20; MgCl ₂ – 5-7; MgO – 0,8-1; KCl – 40-50, CaCl ₂ - 2-3, Mg _{мет} – 4-5
Возгоны электролизеров	0,02–0,06	MgCl ₂ – 15-25; NaCl –15-25; KCl– 30-40, MgO – 1-2; Mg _{мет} – 02-0,4
ОРМЭ	0,3-0,4	NaCl – 10-15; MgCl ₂ – 4-7; MgO – 0,1-0,2; KCl – 72-80, CaCl ₂ - 1-2

В течение 1986-1995 гг. многие научно-исследовательские работы по утилизации и переработке отходов магниевых производств, в том числе

ОРМЭ в основном совместно с другими отходами (ШЭС, ОРТХ, возгоны и др.), были проведены учеными научно-исследовательских организаций, как Гиредмет, ВАМИ, институт Казмеханообр, ИМиО, ВНИИцветмет совместно с ведущими инженерами магниевых производств. В них основном были предложены использование ОРМЭ в качестве минеральных удобрений в сельском хозяйстве, в качестве добавки при минерализации буровых растворов в нефтегазовой отрасли, коагулянтов для обезвоживания, очистки сточных вод, противоскольжения дорог при обильных снегопадах, для получения искусственного карналлита. По мнению авторов, это позволило бы снизить объем захороненного отхода, и ликвидировать один из основных источников засоления сточных и подземных вод [9-11].

В работе ОРМЭ и ШЭС после входа из электролизной ванны сливаются в короба, и после охлаждения направляется на 2-хстадийное дробления (сначала – в щековой дробилке, затем в роторной дробилке) до крупности 60 мм. После чего упаковывают в мешки или контейнера и направляют в производство буровых растворов в виде МИН-1 и МИН-2 (минерализатор) [11].

В институте титана была предложена технология переработки ОРМЭ и ОРТХ с получением искусственного карналлита путем водного выщелачивания названных отходов с добавкой каустического магнезита [12].

В ВНИИцветмете также была разработана технология переработки хлоридных отходов хлорно-магнезиальным способом с получением шестиводного карналлита [13].

Подобные технологии по переработке отходов магниевого производства (ОРМЭ, возгонов и ШЭС) проводились путем выщелачивания соляной кислотой для увеличения выхода хлорида магния в искусственный карналлит [14], гипохлоритом кальция для получения материала, используемого в производстве цемента [15].

Известен способ переработки увлажненного ОРМЭ вместе с возгоном для получения материала, используемого в качестве коагулянта для обесцвечивания стоков текстильного производства, также в качестве минерализатора для приготовления буровых растворов [16].

Из приведенных материалов видно, что отходы, образующиеся при электролизе магния, имеют в своем составе такие ценные компоненты, как хлорид магния, калия, натрия и оксиды магния и кальция. По степени

токсичности все эти отходы относятся к 4 классу, что позволит их применять во многих отраслях, даже в сельском хозяйстве в качестве минеральных удобрений. Их (смесь 0,8% ОРМЭ и 0,3% алюминия) можно применять для модификации чугунов в черной металлургии в качестве магнийсодержащих реагентов и в виде флюсов в производстве алюминиевых и магниевых сплавов [17]. Известны способы их применения в производстве стекла аккумулирующего тепло [18], в производстве извести [19], а также в качестве сорбентов, наполнителей и минеральных добавок в рацион животных [20].

Но среди отходов электролиза магния, чаще всего предложено применение ОРМЭ в качестве минеральных удобрений в сельском хозяйстве, так как оно по сравнению с остальными отходами является химически чистой смесью хлоридов магния, калия и натрия. Для этого в 1990 гг. планировалась выпускать ОРМЭ в гранулированном виде для эффективного его использования в сельском хозяйстве. Но, так как содержание в нем хлорида магния находится в пределах 4-6 % и оксида магния до 1 %, что ничтожно мала, а содержание калия высокое, установлено, что это не обеспечить потребность растений в магний [21]. Позже в Соликамском заводе была разработана технология получения гранулированного удобрения «Калимаг», используемого для выращивания кормовой свеклы и сбалансированного по магнию, калию, натрию и кальцию из смеси ОРМЭ и ШЭС [22].

Из рассмотренных материалов выявлено, что при комплексной переработке отходов магниевого или титаномагниевого производств потребуется реализация сложной гидрометаллургической технологии с проведением множеств операций и с выделением больших объемов вторичных жидких отходов, что требует значительных капитальных затрат на организацию таких предприятий по комплексной переработке отходов. К тому же при комплексной переработке отходов магниевого и титанового производств теряются безвозвратно ценные редкоземельные элементы даже при использовании осадительно-сорбционной технологии.

Таким образом, установлено, что вопрос утилизации и обезвреживания отходов электролиза магния, в том числе ОРМЭ, так и не решены.

1.4 Современное состояние проблемы переработки отходов магниевого производства

Несмотря на то, что роль хлоридной технологии в металлургии цветных и редких металлов велика, но обзор существующих методов переработки некондиционного сырья, обезвреживания и утилизации отходов магниевого производства показывает, что многие вопросы, касающиеся переработки и утилизации отходов остается нерешенным, так как до настоящего времени считалось нерентабельным с экономической точки зрения. Но в связи с экологических проблем, возникающих в результате захоронения этих отходов в большом объеме, переработка этих отходов с получением из них товарных продуктов, даже если убыточна, должен быть приоритетным по сравнению с затратами на решения экологических проблем, возникающих в результате их захоронения.

Несмотря на постоянное совершенствование технологии, из-за ухудшения качества перерабатываемого сырья, количество отходов в металлургической отрасли, в том числе и магния, будет постоянно расти. Решение этой проблемы с созданием безотходной технологии, либо отдельной переработкой отходов с извлечением из них ценных компонентов, всегда остается актуальной задачей металлургии.

Однако, в последние годы из-за перехода почти всех металлургических предприятий в частную собственность, многие проблемы, связанные с отходами, еще больше остается нерешенными из-за большего удаления внимания на экономические вопросы и скрывания отрицательного влияния производств на окружающую среду. Пропаганда экологических вопросов, различные государственные программы по защите природы, оценка экологического ущерба предприятий, взыскание штрафов за загрязнения окружающей среды – ни один из методов не решает вопросы полной утилизации и обезвреживания отходов путем организации технологии их переработки на товарные продукты.

Тем не менее, утилизация отходов путем их переработки на товарные продукты является одним из основных направлений ресурсосберегающей технологии и тесно связана с рациональным использованием природных ресурсов [20-23].

Известные технологии переработки отходов магниевого производства не решают проблемы экологии и создания безотходных технологий. В связи с этим, необходимо провести исследования по переработке отходов производств, позволяющего их обезвреживания и утилизации путем извлечения из них ценных компонентов.

Из обзора литературы выявлено, что имеются следующие пути утилизации отходов электролиза магния на УКТМК:

- ОРМЭ – предложено частичное использование в виде калийных удобрений, флюса в титановом хлораторе и для рафинирования металлов, получения буровых растворов в производстве нефти и получение искусственного карналлита, но основная часть ОРМЭ не перерабатывается (идет на захоронение);

- хлоридные возгоны - не перерабатываются, размываются;

- шлам электролизеров – не перерабатывается, (идет на захоронение) [23].

Переработка указанных отходов традиционными способами гидрометаллургии нецелесообразна.

Отсутствие эффективной технологии переработки этих отходов, в том числе ОРМЭ, ведет к потерям ценных компонентов. К таким компонентам, в первую очередь, следует отнести соли щелочных металлов – калия и натрия.

Существующая система в частных металлургических компаниях не нацелена на контроль и утилизацию отходов производства, скрывая показатели, отражающие реальное количество и состав этих отходов, практически не предусматривают пути их обезвреживания, недостаточно контролируют плановые задания по снижению нагрузки на окружающую среду, и не проводят исследовательские работы по разработке новых методов утилизации отходов и их внедрения на производство.

В результате их переработки значительно сократились бы средства на захоронения отходов, на 70-80% сократились бы их объемы, стало бы возможным организация производства дополнительных товарных продуктов.

Выводы: В данном разделе проведен аналитический обзор литературных данных и патентно-информационных источников по образованию и утилизации отходов магниевого производства, в том числе при электролитическом получении магния, и изучено современное состояние решения проблемы с переработкой данных отходов.

Существующие направления переработки и утилизации ОРМЭ, предусматривает использование его в различных отраслях народного хозяйства, в том числе в качестве удобрений в сельском хозяйстве, для добавки в буровые растворы и т.д, а также совместное использование его с другими отходами для производства искусственного карналлита. Но это ведет к потерям ценных компонентов в его составе, как соли калия и натрия.

Таким образом, из анализа литературы установлено, что вопрос переработки ОРМЭ с извлечением из него товарных продуктов не решены.

В системе управления частных металлургических компании в основном скрывается показатели по отходам и не предусматривается их переработка для снижения экологической нагрузки. Они не проводят как раньше исследовательские работы по разработке новых методов переработки отходов и внедрения их на производство.

При разработке и создании эффективных технологии переработки этих отходов с извлечением из них товарных продуктов сократились бы значительное количество отходов, была бы организована производства дополнительных товарных продуктов.

2 Методы и методики проведения исследований

Методами химического, минералого-петрографического, рентгенофазового методов анализа изучена состав и свойства объектов исследований и продуктов их переработки. Результаты их приведены экспериментальной части диссертации.

Для проведения лабораторных исследований по переработке ОРМЭ использовали оборудование, включающее мерную посуду, мешалку, колбы, воронку Бюхнера, вакуум-насос, снабженный манометром с давлением 0-1,0 кгс/см². Для исследования сначала ОРМЭ растворили в горячей воде. Для этого воду при температуре 40-50 °С залили в мерный стакан, туда же подавали измельченный ОРМЭ. Продолжительность агитации 10 минут. Полученный раствор фильтровали и очищенный раствор служил анолитом для мембранного электролиза.

Для проведения мембранного электролиза использовали двухкамерный электролизер, выполненный из оргстекла. Варианты сборки электролизера могут быть в виде двух- и трехкамерного типа. Использование трехкамерного электролизера позволяет получить более чистые щелочи по содержанию хлора. А для снижения расхода электроэнергии можно его заменить двухкамерным электролизером.

Аноды изначально взяли из сверленных графитовых блоков. Но из-за их быстрого разрушения для дальнейшего исследования использовали в качестве анода титановый лист, покрытый оксидами титана и рутения (ОРТА). В качестве катода использовали лист из нержавеющей стали.

В качестве ионообменных мембран использовали катионообменные мембраны МК-40 производства ПО «Азот» и перфторированные катионообменные мембраны «Карбофлен» производства «Пластполимер». Последняя мембрана отличается от МК-40 высокой стойкостью к повышению температуры и к агрессивным средам, а также способна работать при высоких плотностях тока [24].

Ток на электроды подавали через стандартный лабораторный выпрямитель ВСА-5А. Максимальная величина силы выпрямленного тока в цепи была 20 А. Величину тока измеряли амперметром М104, напряжение на электродах – милливольтметром М253.

Для поддержания заданной температуры электролита электролизер со стороны катодной и анодной камер снабжался водоохлаждаемыми рубашками. Температура циркулирующей воды поддерживалась с помощью термостата И1. В боковых (в анодных и катодных камерах) температура соответствовала заданному числу. Но при использовании трехкамерного электролизера температура в средней (промежуточной) камере была на 2-4 градуса выше, чем на боковых камерах.

В качестве анолита служил раствор после выщелачивания ОРМЭ, содержащий 113,7 г/л K^+ , 29,4 г/л Na^+ и 148,9 г/л. Исходный объем анолита в анодной камере составлял 0,5 л, а католита, содержащего K^+ 69,4 г/л, Na^+ 22,2 г/л и Cl^- 0,013 г/л, в всех опытах был 0,35 л. В трехкамерном электролизере на среднюю камеру была залита 280 мл раствор щелочи.

После заполнения камер электролитами и установления в них температуры, в боковые камеры подключали ток и устанавливали силу тока с заданными параметрами. Продолжительность электролиза составляло 6 часов. В течение всей продолжительности электролиза поддерживали силу тока на постоянном уровне. Через каждые 0,5 часов регистрировали силу тока, напряжение на электродах, температуру электролита. По окончании эксперимента растворы сливали из камер, измеряли их объем, и анализировали на содержание калия, натрия, хлора. Полученные результаты приведены в экспериментальной части данной диссертации.

В результате мембранного электролиза получается крепкий щелочной раствор. Далее для получения из них каустических растворов проводили карбонизацию щелочных растворов. Карбонизацию вели в стеклянной посуде при температуре раствора 40-90 °С. Для этого углекислый газ подавали из баллона с помощью стеклянной трубки на дно стакана и перемешивали мешалкой пропеллерного типа. При этом образуется двойная соль, содержащая карбонаты натрия и калия.

3 Физико-химические исследования процессов

3.1 Изучение растворимости компонентов ОРМЭ в водной среде и образования товарных солей щелочных металлов

Состав ОРМЭ приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Состав и содержание компонентов ОРМЭ, %

KCl	NaCl	MgCl ₂	CaCl ₂	MgO
77	15	6	1,5	0,1

Для изучения растворимости компонентов ОРМЭ, нами было изучено диаграммы растворимости хлоридов калия, натрия и магния в воде. В рисунке 1 приведена политермическая диаграмма растворимости в системе KCl – NaCl – H₂O. Эти диаграммы показывают графическое отображение равновесного состояния системы, где каждая поверхность является границей насыщения раствора по отношению к какой либо твердой фазе. На диаграмме жирной линией изображены границы полей кристаллизации указанных солей, а изотермы указывают составы насыщенных растворов для определенных температур [25].

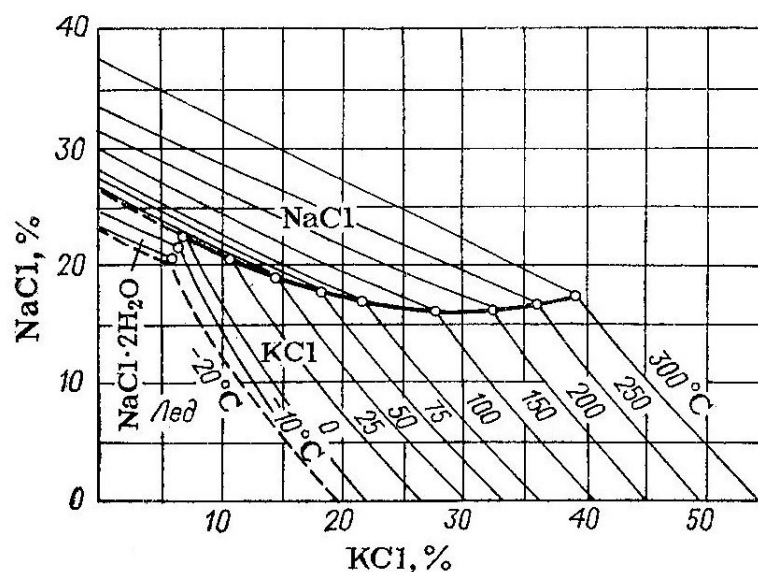


Рисунок 1 - Политермическая диаграмма растворимости в системе KCl – NaCl – H₂O [25-28]

В диаграмме изучается растворимость хлоридов калия и натрия в интервале температур -20 до $+300$ $^{\circ}\text{C}$. Из диаграммы видно, что при температуре 25 $^{\circ}\text{C}$ растворимость хлоридов калия и натрия одинаковы, но с повышением температуры свыше $25 - 30$ $^{\circ}\text{C}$ растворимость хлорида калия становится больше, чем хлоридов натрия. Это можно увидеть и из рисунка 2, где показана температурная зависимость растворимости KCl и NaCl.

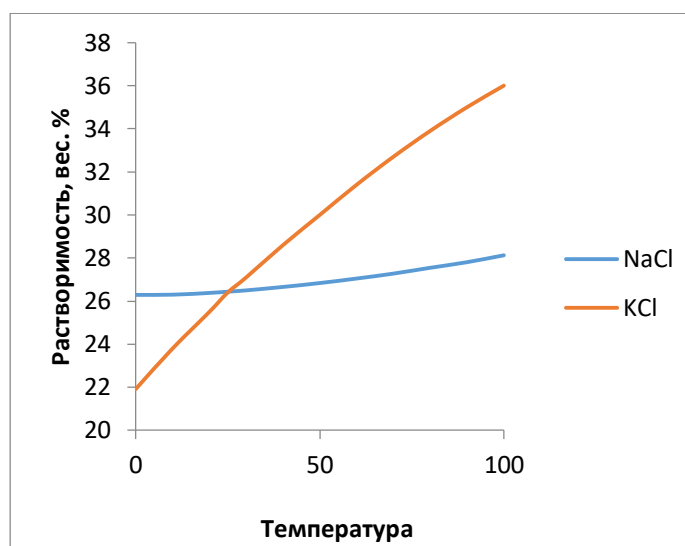


Рисунок 2 - Температурная зависимость растворимости KCl и NaCl [25-28]

Таблица 3 – Растворимость KCl и NaCl при 25 $^{\circ}\text{C}$ [25-28]

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Концентрация, %		Твердая фаза
	NaCl	KCl	
25	26,45	0	NaCl
	23,75	5	NaCl
	21,0	10	NaCl
	20,4	11,15	NaCl+KCl
	20	11,3	KCl
	15	14,5	KCl
	10	18,2	KCl
	5	22,1	KCl
	0	26,4	KCl

Из таблицы 3 видно, что при 25 °С в составе насыщенного раствора (NaCl+KCl) преобладает NaCl с содержанием 20,4% по сравнению KCl – 11,12%.

В таблице 4 приведены состав раствора при температуре 100 °С.

Таблица 4 – Растворимость KCl и NaCl при 100 °С [25-28]

Температура, °С	Концентрация, %		Твердая фаза
	NaCl	KCl	
100	28,2	0	NaCl
	25,4	5	NaCl
	22,7	10	NaCl
	20,1	15	NaCl
	17,6	20	NaCl
	16,8	21,7	NaCl+KCl
	15	23,0	KCl
	10	27,1	KCl
	5	31,4	KCl
	0	35,9	KCl

Из таблицы 4 видно, что при 100 °С в составе насыщенного раствора (NaCl+KCl) преобладает наоборот KCl с содержанием 21,7 % по сравнению NaCl – 16,8 %.

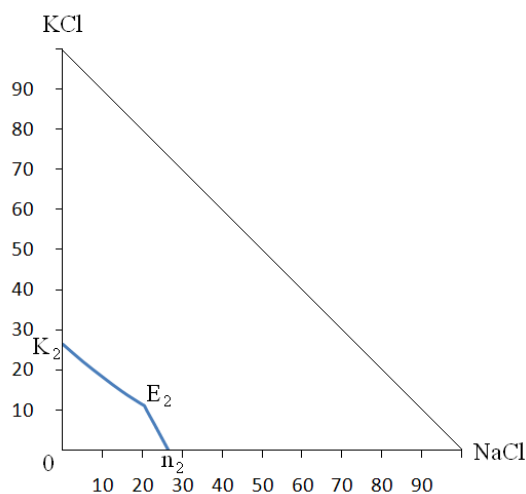


Рисунок 3 - Построение диаграммы растворимости в системе

KCl – NaCl – H₂O при 25 °С [25-28]

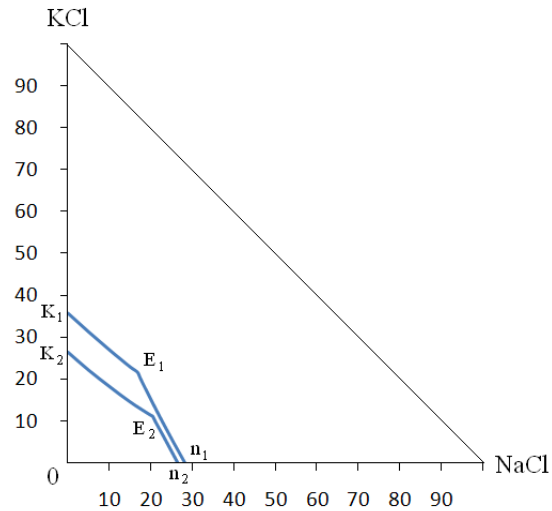
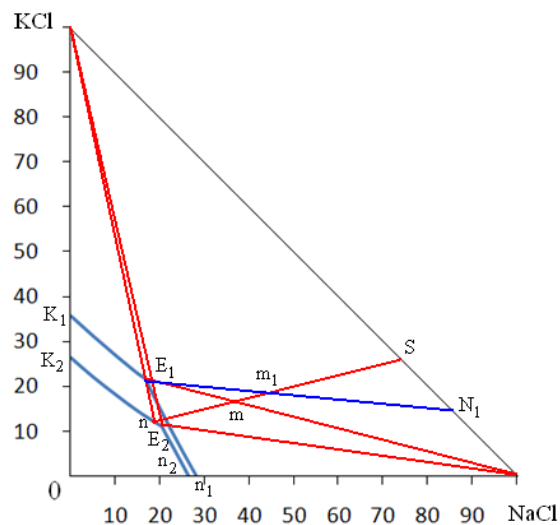


Рисунок 4 - Построение диаграммы растворимости в системе KCl – NaCl – H₂O при 25 и 100 °С [25-28]

На рисунке 5 показана суть линий и точек, показанных на рисунках 3-5.



- K₁E₁ и K₂E₂ – линии растворов, насыщенных KCl при 100 и 25 °С;
- E₁n₁ и E₂n₂ – линии растворов, насыщенных NaCl при 100 и 25 °С;
- E₁ – эвтонический раствор при 100°С; E₂ – эвтонический раствор при 25°С;
- KCl–K₁E₁ и KCl–K₂E₂ – область кристаллизации хлорида калия;
- NaCl–E₁n₁ и NaCl–E₂n₂ – область кристаллизации хлорида натрия;
- 0–n₁E₁K₁ и 0–n₂E₂K₂ – области ненасыщенных растворов;
- KCl–E₁–NaCl и KCl–E₂–NaCl – области совместной кристаллизации солей.

Рисунок 5 - Диаграмма состояния системы KCl – NaCl – H₂O [25-28]

Влияние температуры на процесс растворения показана на рисунке 6.

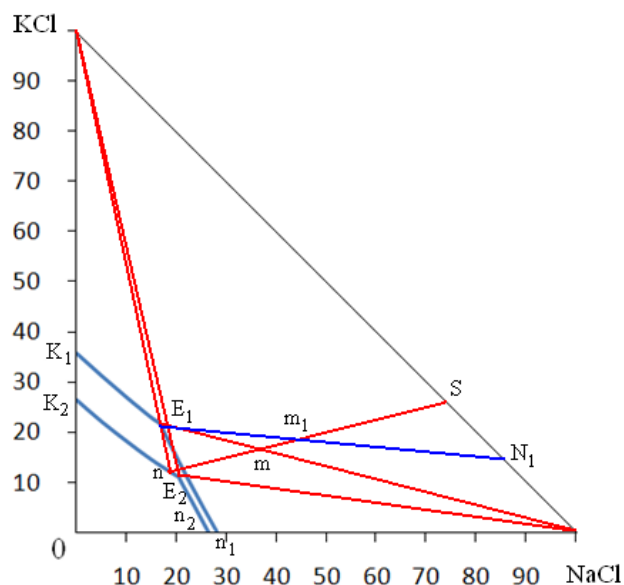


Рисунок 6 - Влияние температуры на процесс растворения [25-28]

На рисунке 6, выход KCl пропорционален отрезку E_1n . В промышленности процесс растворения ведут при температуре 100-104 °С, температура растворяющего щёлока 114-118 °С.

Из приведенных материалов установлено, что процесс растворения подчиняется закону диффузионной кинетики (лимитирующая стадия – диффузия растворяемого вещества от поверхности кристалла в объём жидкой фазы). На качество готового продукта большое влияние оказывает степень насыщения горячего щелока хлоридом калия. Так, при степени насыщения горячего щёлока хлоридом калия 96 %, его содержание в кристаллизующейся соли составляет 99,3 %, а из щёлока, насыщенного на 90,6% получается соль, содержащая 94,3 % KCl [25-28].

В производственных условиях горячий щёлок в процессе осветления несколько охлаждается и из него кристаллизуется некоторое количество NaCl, удаляющееся вместе солевым и глинистым шламами, - происходит самоочищение горячего щёлока, повышается степень его насыщения по хлориду калия.

Рассмотрим факторы, влияющие на скорость растворения [25-28]:

1. Дисперсность руды, подаваемой на выщелачивание. Естественно, при прочих равных условиях интенсивность растворения будет возрастать при увеличении степени измельчения руды. С другой стороны, крайне нежелательным является присутствие фракции $-0,2$ мм, поскольку тонкодисперсные частицы, содержащие хлориды калия и натрия, выносятся со щёлочком из растворителей в виде солевого шлама и уходят в отвал. Кроме того, появление мелких частиц руды связано с раскрытием глинистых компонентов, обладающих очень тонкой структурой, что резко ухудшает условия осветления щелоков. Оптимальная степень измельчения руды определяется составом и структурой исходного материала.

2. Температурный режим растворения играет очень важную роль, поскольку при повышении температуры увеличивается концентрация насыщения хлорида калия и возрастает скорость растворения. Так как растворение проводят при атмосферном давлении, предельная температура горячих щелоков составляет $100 - 103$ °С. Этой температуре соответствует концентрация насыщения 270 г/л КСl и 210 г/л NaCl. При понижении температуры горячего щёлочка на $5 - 10$ °С содержание КСl снижается до $245 - 250$ г/л, что вызывает уменьшение выхода хлорида калия из единицы объёма циркулирующего щёлочка.

3. Режим перемешивания. Так как хлорид калия растворяется по закону диффузионной кинетики, для увеличения скорости диффузии необходимо применять перемешивание. Однако, интенсивное перемешивание нежелательно, поскольку приводит к излишнему взмучиванию раствора (насыщенный щёлочок, выходящий из растворителя, будет уносить с собой дополнительные количества глинистого и солевого шлама, что увеличит нагрузку на отделение осветления). Оптимальная скорость перемешивания 8 об/мин.

4. Количество щёлочка, подаваемого на растворение. При избытке растворяющего щёлочка скорость растворения увеличивается. Но если в растворитель подавать щёлочка больше оптимального количества, то продукт будет загрязнён хлоридом натрия.

5. Режим растворения. Степень насыщения щёлочка и количество нерастворённого КСl в отвале зависят от принятого режима растворения, которое осуществляют противотоком, прямотоком и по комбинированным

схемам. В режиме прямого тока свежий маточный раствор встречает руду, богатую хлоридом калия, поэтому создаются условия для интенсивного растворения KCl из руды. По мере насыщения раствора хлоридом калия скорость растворения снижается, и возрастают потери KCl с отвалом. При комбинированной схеме в первый растворитель подают щёлоч после выщелачивания во втором растворителе, в который поступает нагретый маточный щёлоч и слабые щелока после выщелачивания отвала в третьем растворителе. Во втором растворителе происходит дорастворение руды, передаваемой из первого растворителя.

Также рассматривали растворимость в системе KCl – MgCl₂ – H₂O (рисунок 7), где видно, что в интервале температур от – 21 до + 167,5 °C растворимость MgCl₂ увеличивается по сравнению с KCl [28-33].

При обработке ограниченным количеством воды в раствор переходит хлорид магния, а хлорид калия остаётся в твёрдой фазе. При упаривании раствора кристаллизуется сначала хлорид калия, а затем карналлит с растворением ранее выпавшего хлорида калия. Если до начала кристаллизации карналлита отделить выкристаллизовавшийся хлорид калия, а оставшийся раствор продолжить выпаривать или охлаждать, то в обоих случаях будет кристаллизоваться карналлит [28-33].

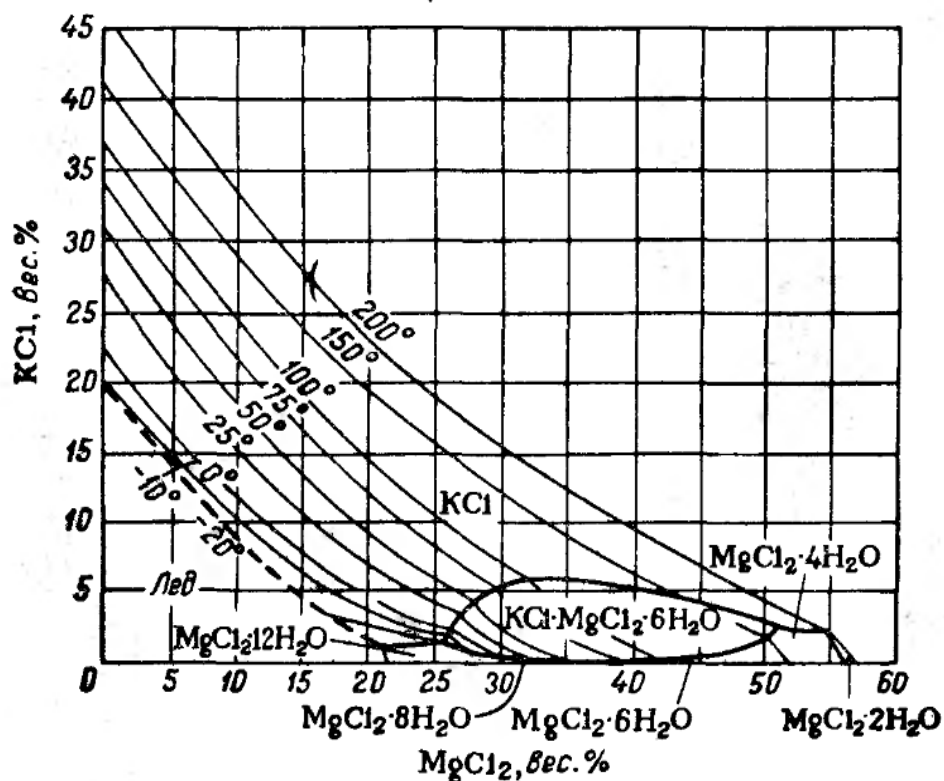


Рисунок 7 - Растворимость в системе $KCl-MgCl_2-H_2O$ [28-33]

Таким образом, из рассматриваемых систем, выявлено, что при водном выщелачивании ОРМЭ может раствориться сначала хлориды магния, затем калия и натрия. Для перевода их в гидроксиды - щелочи необходимо проводить электролиз водных растворов их хлоридов. При этом в катодном пространстве выделяется водород и образуется гидроксид щелочного металла. Побочными продуктами производства являются водород и хлор (на аноде).

Другим важными продуктами, содержащими щелочные металлы, являются сода Na_2CO_3 и поташ K_2CO_3 . Основное количество соды во всем мире производят по методу Сольве, предложенному еще в начале XX века. Суть метода состоит в следующем: водный раствор $NaCl$, к которому добавлен аммиак, насыщают углекислым газом при температуре 26-30 °С. При этом образуется малорастворимый гидрокарбонат натрия, называемый пищевой содой. Аммиак добавляют для нейтрализации кислотной среды, возникающей при пропускании углекислого газа в раствор, и получения гидрокарбонат-иона HCO_3^- , необходимого для осаждения гидрокарбоната натрия. После отделения пищевой соды раствор, содержащий хлорид аммония, нагревают с известью и выделяют аммиак, который возвращают в реакционную зону. При аммиачном способе получения соды единственным отходом является хлорид кальция, остающийся в растворе и имеющий ограниченное применение [34].

При прокаливании гидрокарбоната натрия получается кальцинированная, или стиральная, сода Na_2CO_3 и диоксид углерода, используемый в процессе получения гидрокарбоната натрия. Основным потребителем соды стекольная промышленность. В отличие от малорастворимой кислой соли $NaHCO_3$, гидрокарбонат калия $KHCO_3$ хорошо растворим в воде, поэтому карбонат калия, или поташ, K_2CO_3 получают действием углекислого газа на раствор гидроксида калия. Поташ используют в производстве стекла и жидкого мыла [34,35].

4 Экспериментальные исследования

4.1 Исследование процесса выщелачивания

Для проведения лабораторных исследований по переработке ОРМЭ использовали оборудование, включающее мерную посуду, мешалку, колбы, воронку Бюхнера, вакуум-насос, снабженный манометром с давлением 0-1,0 кгс/см². Для исследования сначала ОРМЭ растворили в горячей воде. Для этого воду при температуре 40-50 °С залили в мерный стакан, туда же подавали измельченный ОРМЭ. Продолжительность агитации 10 минут. Полученный раствор от выщелачивания фильтровали и очищенный раствор далее использовали в мембранном электролизе в качестве анолита. Состав раствора приведены ниже в последующих разделах.

4.2 Мембранный электролиз водных солевых систем

В последние годы в химической и металлургической технологиях все более широкое распространение получает электро-мембранные процессы [36-40]. Проблемы осуществления мембранного электролиза растворов широко разрабатываются применительно к разным отраслям науки, техники и технологии. Уже нашли широкое практическое применение технологии мембранного получения хлора и щелочей в химической промышленности, процессы очистки воды и биологических растворов с помощью разновидностей мембранного электролиза и ряд других. В области металлургии процессы мембранного электролиза разрабатываются применительно к переработке соленых отходов и бросовых рассолов различного состава, очистки технологических растворов и сточных вод металлургических предприятий, регенерации щелочей и кислот, попутного получения и применения окислителей и т.д. [36].

Для широкого внедрения мембранных технологии в СНГ во второй половине 80-х годов создан МНТК «Мембраны», в состав которого входит более 30 организации. Однако разобщенность участников и ограниченность финансирования сдерживают развитие этого прогрессивного метода

переработки водных рассолов, хотя и зарубежом, например, в таких высокоразвитых странах, как Япония, США, Франция и др., методы мембранного электролиза уже нашли широкое применение [36,37].

В практике работы УК ТМК был применен способ мембранного электролиза к переработке рафинатов скандиевого производства, что позволило получить дефицитные реагенты калий-натриевые щелочи и газообразный хлор. На основе процесса мембранного электролиза были получены нейтрализаторы необходимые для переработки рафинатов, возможна организация выпуска новой продукции – щелочей или щелочных карбонатов. При этом ликвидируется один из наиболее токсичных отходов титаномагниевого производства [38].

В связи с этим, имеется возможность применения данного процесса для переработки ОРМЭ с выпуском щелочей (карбонатов и регенерации хлора), а также для переработки сточных вод и растворов шламонакопителей.

Электро-мембранные процессы – сравнительно молодое направление в переработке водных систем, интенсивно разрабатываемое с перспективой создания новых экономичных и экологически чистых технологии в химической и металлургической промышленности, очистки, опреснения и обессоливания минерализованных природных и промышленных сточных вод [36-40].

За 25-30 лет с момента возникновения у нас в стране этого направления выполнен значительный объем научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, позволивших технологически и экологически оценить его как один из наиболее перспективных для целей очистки и регенерации природных и промышленных вод и рассолов. Например, в последние годы в общем объёме научно-исследовательских и конструкторских работ в области опреснения воды основной упор делается на развитие мембранных методов – менее капитала- и энергоёмкий, чем дистилляция и экологически чистый по сравнению с ионообменными процессами. Применение электро-мембранных установок в технологических схемах с использованием в сочетании с традиционными для очистки сточных вод позволяет практически получать технологическую воду любого требуемого качества, и соли-минерализаторы выделить при необходимости в виде сухих твердых продуктов [39].

Вместе с тем, процесс внедрения мембранных методов для переработки природных и сточных вод развивается крайне медленно и сдерживается

уровнем производства в стране аппаратуры и комплектующих мембран. Так, производства ионообменных мембран типа МК и МА на ПО «Азот» в г. Щекина, которая является пока единственным предприятием изготавливающим их в промышленном масштабе, позволяет создать установки с суммарной производительностью около 20 тыс. м³ в год. Качество выпускаемых мембран значительно уступают мировому уровню, характеристики перфторированных мембран типа «Карбофлен» или МФ-Н-СК приближается мировому уровню, но выпускаются лишь опытными партиями НПО «Пласт полимер» в г. Санкт-Петербурге [36-40].

Вместе с тем, применение ионообменных мембран, особенно, перфторированных, позволяют получать высококачественные продукты электролиза за счет способностей пропускать ионы лишь одного типа.

Так, в литературе указывается [36-40], что при электролизе хлорида натрия с использованием мембран МН-Н-СК, получают щелочи высокой степени чистоты, сравнимый с ртутным методом и, вместе с тем, способ отличается экологической чистотой.

При проведении электролиза возможна замена ионообменных мембран на диафрагменные перегородки [36-40], однако, в этом случае одним из главных факторов, снижающих выход и качество продукции электрохимического синтеза является взаимное проникновения анолита и католита (миграция ионов под действием диффузии вещества, градиента концентрации и т.д.).

Диафрагмы обычно одинаково проницаемы для всех компонентов и препятствуют лишь быстрому смещению электролитов. В электрохимическом синтезе хлора и каустической соды в этом отношении проблема в некоторой степени может быть решена с помощью фильтрующих диафрагм, действие которых основана на создании потока электролита в направлении, противоположном движению потоков определенного знака, мигрирующих под действием электрического тока [40].

Одной из важнейших проблем в процессе электролиза является рациональный подбор материала электродов. В частности, для хлоридных систем подбор анода определяет скорость, конструктивные оформления, а, следовательно, и экономику процесса мембранного электролиза. К свойствам материала анода предъявляются трудно совместимые требования – каталитическая активность, устойчивость при поляризации в окислительных

средах, высокая электропроводность, хорошие механические свойства. Идеальными являются аноды платиновой группы. Однако, дефицитность и высокая стоимость этих металлов заставляет вести поиск более дешевых анодов [41-43].

Графит – высоко электропроводный и стойкий материал при анодной поляризации. Сочетание этих качеств с дешевой обусловило его широкое применение [41].

Использование выделения хлора, кислорода и их совместного выделения показали, что кинетика этих процессов, а также разрушения графита определяются природой поверхностных оксидов, образующихся при анодной поляризации и химическим окислением активным хлором [42].

Разрушения графита в растворах, содержащих хлориды происходит за счет анодного окисления, химического окисления, хлорновистой кислоты и гипохлорита, а также механического осыпания зерен углерода. Начало работы электрода характеризуется окислением и как вследствие, разрыхлением структуры графита. В этих случаях наблюдается выкрашивание зерен углерода [43].

При низких значениях рН износ графита невелик, но он резко возрастает при рН=4-5, что связывают с химическим окислением графита хлорновистой кислотой. Область рН, отвечающая максимальной скорости окисления графита, зависит от концентрации ионов Cl^- и совпадает с областью скачкообразного роста перенапряжения хлора.

Неблагоприятно влияет на скорость разрушения графита, присутствие кислородсодержащих анионов SO_4^{2-} , ClO_4^{2-} , ClO_3^- . Адсорбируясь на поверхности графита и препятствуя разряду ионов Cl^- и OH^- , они увеличивают скорость разряда воды и выделения кислорода [44].

Окисно-рутениевые титановые аноды (ОРТА) отличаются высокой коррозионной стойкостью, электро-каталитической активностью и механической стойкостью, что позволяют широко применять их в промышленном электролизе хлоридных систем. ОРТА изготавливается путем нанесения смеси солей рутения и титана на титановую основу с последующим их нагреванием при 500-600 °С. При этом соли разлагаются до соответствующих оксидов, образующих смешанные кристаллы в структуре рутила, шпинели, перовскита. Потенциал ОРТА при плотностях тока от 1 до 10

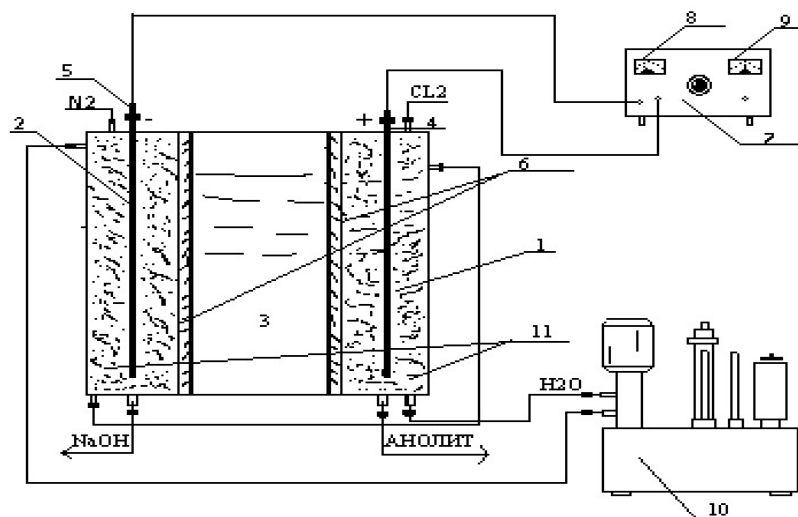
кА/м² значительно ниже потенциала графитового анода. Вследствие этого напряжения на электролизере с анодами ОРТА при одинаковой плотности тока на 0,2-0,3 В ниже, чем с графитовыми, а скорость реакции значительно выше. Потенциал ОРТА при поляризации в течении длительного срока остается практически постоянным, что свидетельствует от их электрохимической стойкости и позволяет широко применять их в электролизе хлоридных растворов. Вместе с тем, наличие в составе анодов оксида благородного металла – рутения, заставляет искать более дешевые материалы для изготовления анодов [45].

Определенный интерес для мембранного электролиза хлоридных систем могут представлять разрабатываемые в последние время оксидно-кобальтовые (ОКТА) и диоксидно-марганцевые (ТДМА) аноды, а также аноды на титановой основе с активным покрытием из смеси оксидов марганца и кобальта (95% MnO₂+5% Co₃O₄).

Высокое перенапряжения выделения водорода при электролизе сказывается на увеличении на производительно расходуемой электроэнергии. С этих позиции в качестве материала катода наиболее пригодны металлы с низким перенапряжением (Pt, R₄), однако в силу экономических факторов наилучшим для этих целей оказывается катод из сталей. Наибольшее распространение получили катоды из дешёвой конструкционной стали Ст3.

4.3 Исследование процесса мембранного электролиза

Нами экспериментально изучена переработка предварительно растворенного ОРМЭ с применением мембранного электролиза. При проведении мембранного электролиза в качестве анолита использовали ОРМЭ, который предварительно подвергали выщелачиванию с водой. После выщелачивания раствор фильтровали, чтобы механические примеси и нерастворимые осадки отделялись от раствора. Далее очищенные растворы, содержащие, г/л: K⁺ – 113,7-118,7; Na⁺ – 29,4-31,8; Cl⁻ – 148,9-157,3, использовали в качестве анолита и подвергали мембранному электролизу в трехкамерном электролизере фильтр-прессного типа (рисунок 8), рамы которого были изготовлены из оргстекла [45].



1-анодная камера, 2-катодная камера, 3-промежуточная камера, 4-анод, 5-катод, 6-мембраны, 7-выпрямитель, 8-амперметр, 9-вольтметр, 10-термостат, 11-водоохлаждаемая рубашка.

Рисунок 8 – Трехкамерный мембранный электролизёр

Католит содержал раствор щелочей разбавленные с водой до концентрации, г/л: K^+ – 64,0-69,4; Na^+ – 11,8-22,2; Cl^- – 0,013-0,017. В трехкамерном процессе в среднюю камеру заливали раствор щелочей, полученный путем разбавления католита до концентрации, г/л: K^+ – 80,0; Na^+ – 14,7; Cl^- – 0,02.

На первом этапе с целью получения более чистой по содержанию хлора щелочи использовали 3-хкамерный электролизер. На втором для снижения расхода электроэнергии был испытан электролиз в двухкамерном аппарате.

В качестве ионообменных мембран использовали катионообменные мембраны МК-40 производства ПО «Азот», а также перфторированные катионообменные мембраны «Карбофлен» производства НПО «Пластполимер», отличающиеся высокой стойкостью к повышению температуры, агрессивным средам и способные работать при высоких плотностях тока [40].

Анодами в предварительных опытах служили сверленные графитовые блоки. Но в связи с их быстрым разрушением в качестве анодов в дальнейших

исследованиях были использованы листы титана, покрытые оксидами рутения и титана (ОРТА). В качестве катодов использовали сверленные листы из стали Ст3 и из нержавеющей стали.

Электролизер подключали монополярно к стандартному лабораторному выпрямителю ВСА-5А с максимальной величиной силы выпрямленного тока в цепи 20 А. измерения силы тока в цепи проводили амперметром М-104, напряжения на электродах милливольтметром М253.

Для поддержания заданной температуры опыта электролизер со стороны анодной и катодной камер снабжался водоохлаждаемыми рубашками. Температура циркулирующей воды в которых поддерживалась с помощью термостатов и при этом И1. При этом в боковых (анодной и катодной) камерах температура соответствовала заданной параметрами эксперимента, а при использовании трехкамерного электролизера в промежуточной камере температура устанавливалась на 2-4 градуса выше, чем в боковых камерах.

Для проведения экспериментов соответствующие камеры заливали 0,5 л раствора ОРМЭ (анолита) и 0,35 л католита, а в среднюю камеру 0,28 л щелочного раствора. После установления температуры опыта в боковых камерах подключали ток и устанавливали силу тока в соответствии с заданными параметрами. В течении всего периода эксперимента (96 часов) поддерживали заданную силу тока и регистрировали через каждые 0,5 часа силу тока, напряжения и температуру в боковых камерах электролизера. После опыта растворы из камер сливали и анализировали на содержания калия, натрия, хлора по которым и определяли эффективность ведения процесса.

При применении мембраны МК-40 возможно получение щелочей с содержанием хлора менее 1 г/л.

4.3.1 Изучение процесса мембранного электролиза в трехкамерном аппарате с мембранами МК-40

В связи с опасением возможности значительного переноса через мембрану хлорид-ионов на первом этапе исследования электролиз проводили в трехкамерном аппарате, снабженном двумя катанообменными мембранами и промежуточной камерой с раствором щелочей.

Первая серия опытов электролиза в трехкамерном аппарате была поставлена с его комплектацией двумя катионообменными мембранами МК-40, анодом ОРТА и катодом из стали Ст3. В качестве анолита в электролизер заливали очищенный раствор ОРМЭ с содержанием, г/л: K^+ – 118,7; Na^+ – 31,9; Cl^- – 157,3, и католит с содержанием, г/л: K^+ – 64,0; Na^+ – 11,8; Cl^- – 0,017, в среднюю камеру заливали раствор с концентрацией, г/л: K^+ – 68,0; Na^+ – 14,7; Cl^- – 0,02. Условие опытов и их результаты, полученные при электролизе предоставлены в таблицах 5 и 6.

Таблица 5 – Технологические параметры процесса переработки раствора ОРМЭ в трехкамерном мембранном электролизере с МК-40

№ опыта	Ток, А	Напряжение на электродах, В	Температура, °С	Плотность тока на мембранах, А/м ²	Извлечение			Удельный расход эл.энергии, кВт*ч/кг	
					K^+	Na^+	Cl^-	Cl_2	сумма щелочей
МК-40									
1	4,2	3,86	30	596	26,4	24	25,8	4,79	5,3
3	9,7	5,6	30	1384	62,1	50	58,6	7,07	5,06
4	4,1	3,65	40	586	28,7	27,9	28,7	3,98	3,04
6	9,5	5,34	40	1359	68,9	57,8	65,1	5,95	3,77
7	2,1	3,23	50	300	19,8	20,1	20,2	2,56	2,66
11	10,0	5,21	50	1423	74,3	62,3	69,3	5,75	4,47
12	2,0	3,08	60	291	25,4	22,8	21,8	1,89	2,02
15	9,9	5,17	60	1416	73,6	63,9	80,7	5,53	4,12

Таблица 6 – Содержание основных компонентов в растворах после мембранного электролиза в трехкамерном электролизере с МК-40

№ опыта	Анолит				Содержание Cl^- в средней камере, г/л	Католит			
	Объем, мл	Содержание компонентов, г/л				Объем, мл	Содержание компонентов, г/л		
		K^+	Na^+	Cl^-			K^+	Na^+	Cl^-
1	0,45	97,1	26,7	129,6	3,90	0,40	77,2	19,3	0,11

Продолжение таблицы 6

№ опыта	Анолит			Содержание Cl ⁻ в средней камере, г/л	Катодит				
	Объем, мл	Содержание компонентов, г/л			Объем, мл	Содержание компонентов, г/л			
		K ⁺	Na ⁺			Cl ⁻	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻
3	0,39	57,7	20,0	83,4	4,47	0,45	132,4	23,4	0,28
4	0,45	99,1	25,3	124,7	5,27	0,4	95,2	20,4	0,20
6	0,36	52,5	18,5	76,3	6,76	0,46	150,7	25,6	0,42
7	0,48	99,2	26,3	130,8	3,81	0,39	74,2	18,9	0,20
11	0,35	43,6	17,0	69,3	7,80	0,46	132,8	26,9	0,58
12	0,48	92,2	25,4	128,1	6,10	0,40	77,3	19,1	0,26
15	0,35	44,8	16,3	65,9	10,6	0,48	135,3	24,8	0,60

Как показывают полученные результаты, увеличение плотностей тока в пределах 600-1400 А/м² приводит к увеличению перехода щелочных ионов в катодную камеру, однако при этом значительно ускоряется и переход хлора через мембрану. Повышения температуры электролитов воздействует на результаты аналогичным образом. Вместе с тем, отмечено, что попытки увеличить плотность тока свыше 1400 А/м² приводили к невозможности регулировать температуру в заданных пределах, а при высоких заданных температурах (60 °С и более) приводили к короблению и разрушению мембран.

Таким образом, при применении мембраны МК-40 возможно получения щелочей с содержанием хлора менее 1 г/л, однако для этого необходимо использовать минимально трехкамерный аппарат и поддерживать малую плотность тока, что связано с невысокой производительностью аппаратуры. Если же воспользоваться лишь одним переходом в раствор-мембрана-раствор, то качество получаемой щелочей не удовлетворительно (содержание хлора в растворах средней камеры составляет 4-10 г/л) без нарушения целостностей мембраны. Кроме того, присутствует фактор риска разрушения мембраны вследствие перегрева растворов и, как вследствие, коробления мембраны, малый срок её службы.

4.3.2 Изучение процесса мембранного электролиза в трехкамерном аппарате с мембраной Карбофлен

Вторая серия опытов была поставлена на трехкамерном аппарате с теми же электродами, но с комплектацией его с двумя перфторированными мембранами «Карбофлен». В качестве анолита использовали очищенный скандиевый рафинат того же состава, что и с мембраной МК-40, католитом в средней камере служили щелочные растворы соответственно, г/л: K^+ – 22,2-27,8; Na^+ – 68,4-86,8; Cl^- – 0,013-0,016. Полученные результаты в качественном отношении аналогичны предыдущим в серии с мембранами МК-40, однако количественном резко отличается, так, использование перфторированной мембраны «Карбофлен» позволила увеличить температуру электролитов более 60 °С и плотность тока (более 1400 А/м²), что резко активизирует процесс перехода щелочных ионов через мембрану. Результаты технологических исследований по переработке раствора ОРМЭ в трехкамерном мембранном электролизере с мембраной «Карбофлен» приведены в таблицах 7 и 8.

Таблица 7 – Технологические параметры процесса переработки раствора ОРМЭ в трехкамерном мембранном электролизере с мембраной «Карбофлен»

№ опыта	Ток, А	Напряжение на электродах, В	Температура, °С	Плотность тока на мембранах, А/м ²	Извлечение			Удельный расход э.энергии, кВт*ч/ кг	
					K^+	Na^+	Cl^-	Cl_2	сумма щелочей
мембраной «Карбофлен»									
16	4,0	4,61	30	571	32,8	15,6	27,7	5,08	4,48
20	13,0	8,20	30	1857	81,7	57,8	74,4	10,94	10,34
21	4,0	4,23	40	571	40,3	20,5	34,3	3,76	2,61
25	17,0	9,77	40	2429	89,7	77,4	85,9	14,73	10,57
26	3,9	3,94	50	557	37,8	30,4	35,7	3,29	2,33
31	17,2	9,20	50	2457	89,1	82,7	87,2	13,86	8,12
32	6,0	4,54	60	867	61,3	45,0	51,0	4,07	2,65
36	17,1	8,10	60	2442	92,2	87,8	90,9	11,63	5,92
37	5,9	4,18	70	843	68,4	52,0	61,3	3,07	2,35
40	17,1	7,23	70	2442	94	90,1	92,8	10,17	5,02

Таблица 8 – Содержание основных компонентов в растворах после мембранного электролиза в трехкамерном электролизере с мембраной «Карбофлен»

№ опыта	Анолит				Содержание Cl ⁻ в средней камере, г/л	Католит			
	Объем, мл	Содержание компонентов, г/л				Объем, мл	Содержание компонентов, г/л		
		K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻			K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻
16	0,44	90,7	30,3	129,3	0,65	0,36	102,4	31,0	0,009
20	0,36	30,2	18,5	56,0	0,79	0,40	150,0	33,6	0,010
21	0,43	82,4	29,2	120,1	0,65	0,36	128,3	32,4	0,020
25	0,35	17,4	10,2	31,6	0,72	0,41	189,	43,1	0,032
26	0,44	83,9	25,0	115,0	0,70	0,37	124,5	32,9	0,045
31	0,35	18,4	7,8	28,8	0,87	0,45	196,8	47,9	0,077
32	0,42	54,7	20,7	91,7	0,85	0,40	149,4	33,9	0,038
36	0,35	13,2	5,3	20,5	0,99	0,45	228,0	52,3	0,082
37	0,41	45,8	18,5	74,2	0,92	0,40	150,0	35,2	0,078

Кроме того, отличается что уже в промежуточной камере содержание хлора в большинстве случаев не превышает 1 г/л и лишь при высокой температуре (70 °С) и плотности тока (1430 2440 А/м²) в совместном сочетании в промежуточной камере содержание хлора превысило 1 г/л. Таким образом, применение перфторированных мембран может позволить воспользоваться лишь одним переходом раствор-мембрана-раствор, что приводит к возможности резкого сближения электродов за счет исключения одной из камер и мембраны, снижению сопротивления цепи между электродами и, в итоге снижению расхода электроэнергии на процесс. При этом качество щелочи остается приемлемым если не требуется получения высококачественных продуктов.

4.3.3 Изучение процесса мембранного электролиза в двухкамерном электролизёре

Предыдущие исследования позволили сделать вывод о возможности проведения мембранного электролиза растворов ОРМЭ с условием разделения

катодного и анодного пространств одной перфторированной мембраной, и перейти к двухкамерной системе электролиза.

Переработка ОРМЭ в двухкамерном аппарате с перфторированной мембраной «Карбофлен», анодом ОРТА и катодом из стали Ст3 подвергали раствор ОРМЭ, содержащий, г/л: K^+ – 113,7; Na^+ – 29,4; Cl^- – 148,9. Католит, помещавшийся в катодную камеру содержал, г/л: K^+ – 69,4; Na^+ – 22,2; Cl^- – 0,013. Условия проведения электролиза и полученные результаты приведены в таблицах 9 и 10.

Таблица 9 – Технологические параметры процесса переработки раствора ОРМЭ в трехкамерном мембранном электролизере с мембраной «Карбофлен»

№ опыта	Ток, А	Напряжение на электродах, В	Температура, °С	Плотность тока на мембранах, А/ м ²	Извлечение			Удельный расход эл.энергии, кВт*ч/ кг	
					K^+	Na^+	Cl^-	Cl_2	сумма щелочей
1	4,10	2,17	50	587	30,0	22,7	27,8	2,58	1,18
4	16,30	4,60	50	23,29	89,0	78,9	85,9	7,03	4,25
5	4,20	2,27	60	600	36,2	26,9	33,4	2,30	1,09
7	12,15	3,43	60	17,36	83,3	80,9	82,6	4,07	2,40
8	4,20	2,30	70	600	42,4	33,7	39,8	1,96	1,01
11	16,10	3,70	70	2300	94,0	90,0	92,8	5,17	2,68
12	4,10	2,36	80	587	56,6	40,8	51,9	1,50	0,91
15	16,20	3,35	80	23,14	94,9	90,5	93,6	4,67	2,10

Таблица 10 – Содержание основных компонентов в растворах после мембранного электролиза в трехкамерном электролизере с мембраной «Карбофлен»

№ опыта	Анолит				Католит			
	Объем, мл	Содержание компонентов, г/л			Объем, мл	Содержание компонентов, г/л		
		K^+	Na^+	Cl^-		K^+	Na^+	Cl^-
1	0,43	92,6	26,4	125,0	0,38	125,6	33,4	0,45

Продолжение таблицы 10

№ опыта	Анолит				Католит			
	Объем, мл	Содержание компонентов, г/л			Объем, мл	Содержание компонентов, г/л		
		K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻		K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻
4	0,36	17,4	8,6	29,1	0,40	198,7	50,4	0,78
5	0,43	84,3	25,0	115,3	0,37	137,8	36,4	0,38
7	0,39	24,3	7,2	38,3	0,39	206,2	47,7	0,79
8	0,42	78,0	23,2	106,8	0,37	150,2	35,4	0,52
11	0,36	9,4	4,1	14,9	0,40	240,0	55,4	0,86
12	0,39	63,2	22,3	91,9	0,37	157,3	38,8	0,63
15	0,35	8,3	4,0	13,7	0,41	252,2	67,3	0,94

Полученные результаты этой серии опытов показывают, что в получаемой смеси щелочей содержание хлора не превышает 1 г/л, что вполне приемлемо для технологической продукции. Содержание суммы щелочных металлов в определенных условиях превышает 300 г/л, здесь возможно получения высококонцентрированной продукции без дополнительного упаривания раствора. Однако, ведение процесса при высоких температурах (80 °С) связана с увеличением переноса воды через мембрану и ее накоплением в составе католита.

В процессе лабораторных исследований была проверена возможность удешевления процесса за счет использования более дешевых материалов катода, в частности – использования в качестве катода нержавеющей стали. Визуальный осмотр катода из нержавеющей стали после окончания серии опытов не выявил заметных изменений, однако при осмотре с увеличением отдельных участков анода обнаружены изъявления. Возможно, эти изменения связаны с взаимодействием имеющего в составе стали титана, в результате его гидрирования выделяющимся водородом.

Таким образом, проведения лабораторных исследований показали, что способом мембранного электролиза возможно с достаточной эффективностью переработать ОРМЭ с получением крепких растворов щелочей (более 300 г/л по сумме Na и K) и газообразного хлора путем электропереноса через мембрану перфторированного типа получается щелочной раствор с содержанием хлор -

иона не более 1 г/л, при необходимости получение более чистого продукта необходим двойной перенос через мембрану указанного типа.

В качестве оптимальных параметров для проведения опытно-промышленных испытаний могут быть рекомендованы двухкамерный электролизер, оснащенный перфторированными мембранами, анодами ОРГА и катодами из сталей Ст3. Рекомендуемые параметры - плотность тока более 2 кА/м², температура 60-70 °С.

4.4 Изучение процесса карбонизации растворов и разделение содо-поташных продуктов

В процессе мембранного электролиза, как указывалось ранее, катодном пространстве получается каустический щелочной раствор калия и натрия. Общее содержания щелочи в растворе в пересчете на Na₂O колебалось от 66,0 до 120 г/л, причем, в растворе преобладала калиевая составляющая.

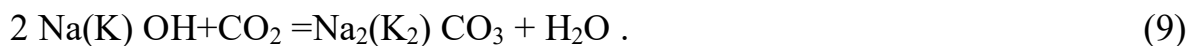
В виду огромного дефицита щелочи в Казахстане темпы развития щелочной гидрометаллургии снижены. В производстве может использоваться как каустическая, так и карбонатная щелочь. Последняя, например, широко применяется при вскрытии шеелитов и вольфрамитов. Кроме этого, разделение соединений натрия, калия возможно из указанных растворов только в карбонатной среде в виде карбонатов. В связи с вышеизложенным, исследования по карбонизации и разделению содо-поташных продуктов являются актуальными и важными для развития гидрощелочной металлургии [46].

4.4.1 Разработка режима карбонизации каустических растворов

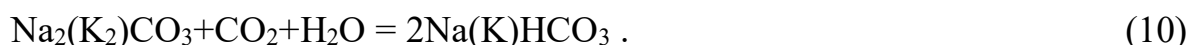
Процесс карбонизации щелочных растворов (Na₂O_{общ} 66,5-120 г/л) вели в стеклянном стакане при температуре раствора 48-90 °С. Углекислый газ подавали из баллона с помощью стеклянной трубки на дно стакана. Раствор во время карбонизации перемешивали мешалкой пропеллерного типа. Скорость снижения каустической щелочи в растворе изменяли от 10 до 50 г/л по Na₂O_к в

час и регулировали её количеством углекислого газа, подаваемым в раствор (0,4-1,21) газа на 1 литр раствора в час.

Карбонизация каустической щелочи протекала по известной реакции [46, 47]:



При дальнейшем ведении процесса карбонат-ионы переходят в бикарбонат-ионы по реакции [46, 47]:



Проведенные исследования показали, что скорость процесса карбонизации щелочных растворов мало зависит от температуры раствора в изученных пределах (40-90 °С). Поэтому щелочные растворы, полученные после мембранного электролиза с температурой 45-55 °С могут направляться непосредственно на карбонизацию, без дополнительного их нагрева [46, 47].

Экспериментально установлено, что скорость процесса нейтрализации каустической щелочи по Na_2O выше 40 г/л вести не следует, так как в этих могут образоваться мало растворимые в щелочных растворах троны – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вероятность образования троны повышается при возникновении местных пересыщений раствора углекислом газом, значительном повышении концентрации бикарбонат-ионов и снижении температуры раствора. Известно, что снижение температуры раствора до 20 °С резко увеличивает возможность образования троны даже при концентрации NaHCO_3 в растворе 20-30 г/л. С другой стороны, повышения температуры и перемешивание раствора в турбулентном режиме снижают вероятность образования троны при карбонизации.

Следует отметить, что процесс карбонизации щелочных алюминатных растворов широко распространен на практике и освоен на Волховском, Ачинском, Пиколевском и Бокситогорском заводах [46, 47].

4.4.2 Разработка условий процессов разделения соединений натрия и калия

Разделение соединений натрия и калия предлагается осуществлять в виде карбонатных солей. Далее мы использовали прием фракционной кристаллизации солей натрия и калия после упаривания карбонатных растворов в политермическом режиме [46, 47].

Исходный щелочной раствор с содержанием, г/л: $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}$ – 117,8; $\text{Na}_2\text{O}_{\text{к}}$ – 116,2; Cl – 0,94 (Na_2O – 18,93 и K_2O – 98,36 г/л). Обработывали углекислым газом до концентрации - $\text{Na}_2\text{O}_{\text{к}}$ – 0,6 г/л и упарили его до $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}$ – 126 г/л. При температуре 30 °С отфильтровали двойную соль №1 (Na_2CO_3 – 35,82; K_2CO_3 – 64,07 на сухую массу). Фильтрат с концентрацией $\text{Na}_2\text{O}_{\text{у}}$ – 387,5 г/л направили на повторную упарку до $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ст}}$ – 500 г/л. Разделение жидкого от твердого при 40 °С позволило получить двойную соль №2 с концентрацией Na_2CO_3 – 11,27% и K_2CO_3 – 88,6%. В полученном продукте содержание Na_2CO_3 уже в 3 раза ниже, чем в предыдущем твердом осадке. Третью упарку фильтрата вели до содержания $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ст}}$ – 550 г/л, что позволило получить кондиционной поташ №1 первого сорта (высший сорт в промышленности) с концентрацией – 0,6 и K_2CO_3 – 99,24. Влажность поташа (K_2CO_3) составляла 10,3%. Следующая упарка фильтрата до содержания $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ст}}$ – 550 г/л (фильтрация пульпы при 60 °С) так же обеспечивает получение кондиционного поташа. Следует отметить, что для получения кондиционного поташа необходимо промывка осадка водой [46, 47].

Получаемые же двойные соли №1 и №2 могут быть использованы в самом производстве магния или других металлургических процессах, реализация этих продуктов не вызовет затруднение [46, 47].

При проведении лабораторных исследований мы получили не карбонат натрия, а сразу двойную соль с содержанием Na_2CO_3 всего 35,8%. Это обусловлено тем, что щелочные растворы УК ТМК содержат в преобладающем количестве калиевую составляющую. Видимо, при многоцикловом режиме работы установки, когда в системе будут накапливаться натриевые соли, наступит такое соотношение натрия и калия, при котором в первой операций кристаллизаций будет выделяться преимущественно карбонат натрия без значительной примеси карбоната калия вследствие постепенного уменьшения

соотношения калия и натрия в растворах на карбонизацию за счет преимущественного возврата натриевой составляющей.

Аппаратура для упаривания растворов (выпарные батареи) и фильтрация пульп карбонатов (центрифуги) выпускаются серийно и используются при получении содовой и поташной продукции на глиноземных производствах (Ачинское и Пикалевское комбинаты) [46, 47].

5 Разработка технологии переработки ОРМЭ и определение эколого-экономической эффективности технологии

5.1. Разработка принципиальной технологии переработки ОРМЭ

В результате изучения теоретических основ и проведенных экспериментальных исследований нами предложена принципиальная схема переработки ОРМЭ магниевого производства с получением из них товарных продуктов. Принципиальная схема включает следующие стадии:

1 этап – «рудоподготовка» или механическое разрушение ОРМЭ руды до частиц крупностью 1- 3 мм;

2 этап – «выщелачивание» или растворение ОРМЭ горячей водой;

3 этап – «фильтрация» или удаление механических включений из раствора;

4 этап – «мембранный электролиз» чистого раствора;

5 этап – «кристаллизация щелочей» или получение калиевой или натриевой щелочи;

6 этап – «карбонизация» или продувка углекислым газом с получением карбонатов натрия и калия;

7 этап – «сушка» или прокалка соды и поташа.

5.2 Определение эколого-экономической эффективности технологии

Разработка теоретических основ и технологических процессов по переработке ОРМЭ сопровождается эколого-экономической оценкой данной технологии.

Разработанная технология переработки ОРМЭ отличается не только утилизацией отхода, но и получением из них ценных товарных продуктов, как щелочи или сода и поташ. Уменьшение количества ОРМЭ особенно важна для экологии города Усть-Каменогорск.

Извлечение ценных и дефицитных на сегодняшний день товарных продуктов, как сода, поташ или щелочи представляется весьма рентабельной, так как его можно организовать на базе самой УК ТМК.

В долгосрочном плане развития титано- магниевого производства является пересмотр концепции совершенствования технологии, которая должна базироваться на рациональном и более полном использовании минерального сырья. В ресурсном обосновании экономики производства должно произойти смещение центра тяжести с минерального сырья к переработке техногенных отходов УКТМК. Переход к новым технологиям переработки отходов производства позволит сберечь природное сырье.

Основу концепции развития УК ТМК должна составлять новая принципиальная технологическая схема экологической чистой и комплексной переработки твердых отходов титанового и магниевого производств. Переработка собственных отходов может в значительной мере решить экологическую проблему УК ТМК.

Эколого-экономический эффект от разработанной технологии переработки ОРМЭ складывается из следующих статей:

- улучшение экологической обстановки в регионе;
- сокращение затрат на платежи за выброс отходов и вредностей на 12 млн. тенге в год (еще в 1998 – 1999 гг. составляло 10,5 млн тенге в год);
- сокращение затрат на захоронение отходов и рекультивацию земель на 30 млн тенге в год (в 1998 - 1999гг. составляло 53,2 млн тенге в год).

Строительство цеха по переработке ОРМЭ окупится за счет прибыли от выпуска товарной продукции за два года.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены пути образования отходов отделения электролиза магния в магниевых заводах и существующие методы их переработки. Выявлено, что предложенные способы переработки ОРМЭ оказались не перспективным, и вследствие, проблема его утилизации остается не решенной.

2. Изучена физико-химические основы процессов растворения хлоридов калия, натрия и магния в воде. Выявлено, что в системе $KCl - NaCl - MgCl_2 - H_2O$ при низкой температуре первым может раствориться хлорид магния. При сравнении растворимости KCl и $NaCl$ выявлено, что начиная с температуры $25^{\circ}C$ растворимость хлорида калия становится больше, по сравнению с хлоридом натрия. Это позволило определить факторы, влияющие на растворимость компонентов ОРМЭ.

3. Определена роль мембранного электролиза при переработке водно-солевых растворов с извлечением из них ценных компонентов, таких как калиевые и натриевые щелочи. Экспериментально доказана, что для извлечения калия и натрия из состава ОРМЭ в виде щелочей с применением мембранного электролизера возможно. Также экспериментально установлена, что сравнительные показатели ионообменных мембран МК-40 и перфторированных мембран «Карбофрен» показали преимущества использования последнего в хлоридной среде. Это доказано его устойчивостью и технологическими показателями процесса. Также выявлено, что трехкамерный мембранный электролизер может быть заменен двухкамерной, при этом оно способствует к снижению расхода электроэнергии.

4. Изучен процесс карбонизации смеси щелочей для получения карбонатных солей калия и натрия – соды и поташа. Теоретически и экспериментально доказана возможность данного процесса при получении товарных продуктов из щелочей, образованных после переработки ОРМЭ мембранным электролизом.

5. Разработана принципиальная схема переработки ОРМЭ с получением из них щелочей или соду и поташа.

6. Определена эколого-экономическая оценка предложенной технологии.

7. По теме диссертации опубликована 1 статья в сборнике научно-технической конференции и 1 статья в журнале.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Николаев И.В., Москвитина В.И., Фомин Б.А. Металлургия легких металлов. - М.: Metallurgy, 1997. – 432 с.
- 2 Стефанюк С.Л. Металлургия магния и других легких металлов. - Metallurgy, 1985. - 200 с.
- 3 Лебедев О.А. Производство магния электролизом. – М.: Metallurgy, 1988. – 287 с.
- 4 Петрунко А.Н., Кушкин Б.Н. Резервы в производстве титана и магния // Цветные металлы.- 1977.- №5. - С.1-5.
- 5 Мужжавлев К.Д., Колесников В.А., Франтасьев Н.А. Новая компоновка электродов бездиафрагменных электролизеров // Цветные металлы.- 1982.- №1. - С. 23-25.
- 6 Мужжавлев К.Д., Колесников В.А. Бездиафрагменный электролизер с новой компоновкой электродов // Цветные металлы.- 1985.-№2 - С. 50-51.
- 7 Донских П.А. Интенсификация магниевого электролизера с боковым вводом анодов // Цветные металлы.- 1986. - №1. – С. 51-54.
- 8 Донских П.А. Электролизер карналлита в электролизере с увеличенной зоной разделения продуктов электролиза // Цветные металлы. – 1991. - №6.- С. 44-45.
- 9 Яловой В.Ф., Нуртаев А.С. Результаты охлаждающего устройства на анодах промышленного электролизера // Цветные металлы. – 1992. - №3. – С. 40-42.
- 10 Донских П.А., Колесникова В.А., Кашкаров И.А., Агалакова Н.Н. Электролиз карналлита в электролизере с хлоротводящими каналами в анодах // Metallurgy цветных металлов. – 1993. - №2. - С. 39-41.
- 11 Зуев Н.М., Мельникова Г.В., Девяткин В.Н. Внедрение в производство поточной технологии электролитического получения магния // Цветные металлы. - 1991. - №9. - С. 42-44.
- 12 Худайбергенов Т.Е. Металлургия легких металлов. (учебник) – Алматы: КазНТУ, 2001, 235 с.
- 13 Худайбергенов Т.Е. (учебное пособие). Титаномагниевое производство. Технология переработки промпродуктов и отходов. Алматы, ИПФ S & K, 1996 178 с.

14 Шаяхметов Б.М., Худайбергенов Т.Е., Чайковский С.Н. Основные вехи развития научно-технического прогресса на УКТМК (1965-1995 г.г.) Монография. Алматы: ИИА «Айкос», 1999.

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

16 Свалов Г.Н. Исследования в области переработки отработанного электролита магнезиевого производства на удобрение: Автореф. канд. диссертации. -Л., 1970.-29 с.

17 А. с. СССР на изобретение № 358304. Способ переработки отработанного магнезиевого электролита // Вовк С.Т., Язев В.Д., Овчаренко В.Г. и др. Бюл. № 34 от 03.11.1972.

18 Беляев Г.Н., Попова Т.Е., Беляева Г.Т. и др. Применение магнезиевых удобрений на легких почвах дерново-подзолистого типа. Свердловск, 1982.

19 Беляев Г.Н. Эффективность калийно-шламовых и калийно-магнезиевых удобрений из калийных солей Верхнекамского месторождения // Калийные удобрения в условиях интенсивного земледелия. М., 1984. - 87 с.

20 Попов А.В., Баева С.С. Влияние магнезиевых удобрений на устойчивость зерновых к полеганию // Зерновое хозяйство. 1982. № 10. С. 32-33.

21 Прокошев В.В., Подколдина Г.В. Современные формы калийных удобрений и пути их рационального использования // Калийные удобрения в условиях интенсивного земледелия. М., 1984. - 87 с.

22 А. с. СССР на изобретение № 1114670. Способ переработки солевых отходов магнезиевого производства // Язев В.Д., Кудрявский Ю.П., Свалов Г.Н. и др. Бюл. № 35 от 23.09.84.

23 Беляев Г.Н. Агрохимическая оценка шламов отходов магнезиевого производства // Агрохимия. 1968. № 12. - С. 68-72.

24 Ананьев А.А. Бурение и крепление скважин в соленосных отложениях // Темат. научн.-техн. обзоры ВНИИОЭНГа. Серия "Бурение". М., 1972.

25 Паус К.Ф. Буровые растворы. М.: Недра, 1978. - 304 с.

26 Патент РФ на изобретение № 2172331. Способ получения противогололедного препарата // Трапезников Ю.Ф., Кудрявский Ю.П., Шунди-ков Н.А. и др. Бюл. № 23 от 20.08.2001.

27 Баранник Н.А., Радченко В.В., Рысьева Ю.И. Исследование гигроскопичности отходов магниевого производства // Цветные металлы. 1988. №5. -С. 77-79.

28 Бутт Ю.М., Богомолов Б.Н., Дворкин Л.И. Высокопрочный магнезиально-доломитовый цемент // Сб. "Вяжущие материалы Сибири и Дальнего Востока". Новосибирск: Наука, 1970. - С. 179-182.

29 Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества. М.: Стройиздат, 1979. - 476 с.

30 Цыремпилов А.Д., Архичева Н.В., Истюшин М.Ю. Стеновые материалы на основе магнезиально-доломитового цемента // Строительные материалы. 1998. №6. -С. 37-38.

31 Евсеев Ю.Н., Сафонов А.В., Жаксыбаев А.Н., Худайбергенов Т.Е., Шаяхметов Б.М., Жолбарысов Ж.Т. Современное состояние проблемы мембранного электролиза водных солевых систем // Сб. науч. трудов «Переработка полупродуктов и отходов химико-металлургических производств», КазНИПИЦветмет Алматы, 1994, с. 3-12.

32 Сафонов А.В., Жолбарысов Ж.Т., Шаяхметов Б.М., Худайбергенов Т.Е., Чепрасов С.Б. Влияние соединений магния кальция и железа на свойства катионитовых мембран // Там же с. 53-62.

33 Худайбергенов Т.Е., Шаяхметов Б.М., Жаксыбаев А.Н., Несипбаев Р.Р., Жолбарысов Ж.Т., Евсеев Ю.Н., Сафонов А.В. Эколого-экономическая оценка использования хлоридных отходов производства УКТМК. // Сб. научн. трудов КазНИПИЦветмет «Переработка полупродуктов и отходов химико-металлургических производств», Алматы, 1994, с. 17-28.

34 Худайбергенов Т.Е., Шаяхметов В.М. Проблемы экологии при производстве титана и магния, пути их решения // материалы 1-го Международного конгресса – «Экологическая методология возрождения человека и планеты Земля», часть II, с. 92-96, 21-25 апреля 1997, Алматы.

35 Шаяхметова Р.А., Козлов В.А., Худайбергенов Т.Е., Сафонов А.В., Евсеев Ю.Н. Федоров С.М. Разработка способов утилизации хлоридных отходов титанового производства. // Труды респ. научно-практ. конф. «Теория и практика интенсификации, ресурсосбережения в химической технологии и металлургии. Шымкент – Алматы. 2000. Т. 2.

36 Шаяхметов Б.М., Чикоданов А.И., Ткаченко П.П., Чепрасов А.И., Чайковский С.Н., Худайбергенов Т.Е. Переработка хлоридных отходов титано-магниевого производства с получением карналлита // Труды Первой международной научно-практической конференции «Горное дело в Казахстане». Состояние и перспективы». Алматы. 4-7 сентября 2000. С. 607-609.

37 Лебедев О.А. Производство магния электролизом. - М.: Metallurgia, 1988. - 288 с.

38 Донских П.А. Обезвоживание и электролиз магния. - Соликамск: Соликамская городская типография, 1999. - 284 с.

39 Кудрявский Ю.П., Голев А.В., Кутырева О.А., Погудин О.В. Повышение эффективности производства металлического магния на основе комплексной переработки и утилизации образующихся отходов производства // Современные наукоемкие технологии. 2007. № 11. С. 75-76.

40 Кудрявский Ю.П., Голев А.В., Кутырева О.А. Комплекс технологического оборудования для электролитического производства магния и магниетермического получения титановой губки // Патент РФ на ПМ № 73872 с приор. от 16.01.2008. Зарег. и опубл. 10.06.2008. Бюл. № 16.

41 Кудрявский Ю.П. и др. Производственный участок для утилизации хлоридных отходов магниевого производства с получением товарных продуктов // Патент РФ на ПМ №74626 с приор. от 17.03.2008. Зарег. и опубл. 10.07.2008. Бюл. №19.

42 Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.; Л.: Химия, 1966. - 975 с.

43 Крешков А.П. Основы аналитической химии. М.: Химия, 1970. Т. 3. - 472 с.

44 Морачевский Ю.В., Петрова Е.М. Методы анализа рассолов и солей. - М.: Химия, 1965.

45 СТП 05-01-339.1-86. Соли магниевого производства. Методы определения хлорида магния.

46 Справочник химика. Основные свойства неорганических и органических соединений. Л; М.: Госхимиздат, 1951. Т. 2. - 1150 с.

47 Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка, 1987. - 830 с.

48 Мясоедов Б.Ф. Актуальные проблемы загрязнения окружающей среды // Сб. докладов XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Секция А "Достижения и перспективы химической науки". Казань, 2003. - С. 25.

49 Свидетельство РФ на полезную модель № 29530. Технологическая линия для переработки металлургических отходов // Кудрявский Ю.П., Рахимова О.В., Теплоухов А.С. и др. Бюл. № 14 от 20.05.2003.

50 Временная методика определения предотвращенного экологического ущерба. -М.: Госкомэкология России, 1999. 60 с.

**ОТЗЫВ
НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ**

на магистерскую диссертацию
(наименование вида работы)

Үркімбай Гаухар Әділханқызы
(Ф.И.О. обучающегося)

6M070900 – Металлургия
(номер и наименование специальности)

Тема: «Исследование процесса переработки отработанных расплавов магневых электролизеров с получением товарных продуктов»

Хлорная технология на АО «Усть-Каменогорский титано-магневый комбинат» сопровождается образованием огромного количества отходов как в магневом, так и в титановом производствах. Многие отходы комбината не нашли применения, и как не утилизируемые отходы захораниваются на больших территориях возле завода. Одним из них является ОРМЭ.

Известны методы комплексно переработки отходов титаномагниевого производства с извлечением из них товарных продуктов в виде искусственного карналлита, материалов, предлагаемых для использования в качестве добавки в производстве строительных материалов, в качестве удобрений в сельском хозяйстве, в нефтехимической отрасли и т.д. Но ни одна из них до настоящего времени не применялись в промышленном масштабе и не внедрялись на существующие технологии заводов.

Тема магистерской диссертационной работы Үркімбай Г.Ә. посвящена теоретическому обоснованию и экспериментальному определению возможности отдельной переработки ОРМЭ с получением из них товарных продуктов в виде щелочей или соды и поташа, а также изучению некоторых процессов (выщелачивание, мембранный электролиз, осаждение и т.д.), протекающих при гидро-электрометаллургической переработке ОРМЭ.

Анализ научно-технической информации по проблемам переработки ОРМЭ и изучение физико-химических основ некоторых процессов позволило магистранту сформулировать цель работы и основные задачи исследований.

За время обучения в магистратуре и выполнения исследовательской работы по данному направлению Үркімбай Г.Ә. постоянно совершенствуя навыки научных исследований, лично проводила анализ литературных данных и экспериментальные исследования, собирала установки мембранного электролизера, проводила все эксперименты и обрабатывала полученные результаты. При этом она освоила методику планирования экспериментов, технику постановки и выполнения экспериментальных исследований, проявила умение обсуждать и обрабатывать полученные результаты в свете поставленных перед ней задач.

Результаты исследований обобщены в 2 научных трудах, что потребовало от нее навыков написания научного текста, умения изложения материала лаконичным, грамотным и научным языком.

По итогам выполненных исследований рекомендую допустить Үркімбай Г.Ә. к публичной защите магистерской диссертационной работы на соискание академической степени магистра технических наук по специальности 7M07204 – «Металлургия и обогащение полезных ископаемых».

Объем и содержание магистерской диссертационной работы соответствует требованиям, предъявляемым к магистерским диссертациям, и может быть оценена на «отлично» – 95 %, а её автор, Үркімбай Гаухар Әділханқызы, заслуживает присуждения ей академической степени магистра технических наук по специальности 7М07204 – «Металлургия и обогащение полезных ископаемых».

Научный руководитель

кандидат техн. наук, сениор-лектор



Бошкаева Л.Т.

«16» июня 2021 г.

РЕЦЕНЗИЯ

на магистерскую работу
(наименование вида работы)

Үркімбай Гаухар Әділханқызы

(Ф.И.О. магистранта)

7M07204 – «Металлургия и обогащение полезных
ископаемых»

(шифр и наименование специальности)

На тему: Исследование процесса переработки отработанных расплавов
магниевого электролизера с получением товарных продуктов

Выполнено:

- а) графическая часть на _____ слайдах
б) пояснительная записка на _____ страницах

ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ:

1. Соответствие работы специальности и отрасли науки

Представленная для рецензирования магистерская работа соответствует специальности 7M07204 – «Металлургия и обогащение полезных ископаемых» и посвящена изучению и определению способов, позволяющих переработку отработанных расплавов магниевого электролизера (ОРМЭ) магниевого производства.

2. Актуальность темы исследования и ее связь с общенаучными и общегосударственными программами (запросами практики и развития науки и техники)

Существующая технология получения магния выпускает на окружающую среду большое количество хлоридных и иных отходов, которые закапываются в могильниках в больших количествах и загрязняют почву и подземные воды этими компонентами. Возможность переработки этих отходов с получением из них товарных продуктов, позволяет не только утилизировать эти отходы, но и организовать производства дополнительных продукций на базе существующих магневых заводов, что является актуальным.

3. Степень обоснованности и достоверности каждого результата (научного положения), выводов и заключений, сформулированных в магистерской диссертации

Результаты, выводы и заключения, представленные в магистерской работе, достаточно обоснованы и достоверны, поскольку в работе использованы стандартные методы исследования и анализов, такие как рентгенофазовый и химический. Кроме того, достоверность результатов подтверждена соблюдением требований, предъявляемым к выполнению исследовательских работ.

4. Степень новизны каждого научного результата (положения), выводы и заключение, сформулированные в диссертации

Магистерская диссертационная работа посвящена изучению и определению способов, позволяющих переработку ОРМЭ на базе АО «Усть-Каменогорский титаномагниевого комбинат». Автор теоретически и экспериментально изучил

возможность переработки ОРМЭ мембранным электролизом с получением щелочей или соды и поташа в виде товарных продуктов. На основании литературного обзора, физико-химических и экспериментальных исследований изучил состав, свойства ОРМЭ, выделяемых на производстве магния электролизом расплавов, предложила способ растворения ОРМЭ, определила возможные пути переработки с помощью мембранного электролиза, оптимальные параметры процесса мембранного электролиза двумя видами электролизеров (2-х и 3-х камерной установкой) и 2-мя видами мембран (МК-40 и Карбофлен). Показано эффективность 2-х камерной установки и мембраны Карбофлен при переработке ОРМЭ с получением товарных продуктов.

5. Оценка внутреннего единства и направленности полученных результатов на решение соответствующей актуальной проблемы теоретической или прикладной задачи

Представленная для оппонирования работа отличается внутренним единством и направленностью исследований на решение поставленной актуальной научной и прикладной задачи – переработки ОРМЭ магниевого производства.

6. Подтверждение достаточной полноты публикаций основных положений, результатов, выводов диссертации

По теме работы опубликовано 1 доклад и 1 статья, материалы которых охватывают наиболее важные результаты исследовательской работы, соответствуют выводам диссертации. Количество работ является вполне достаточным для соискателей академической степени – магистра технических наук со сроком 2,0 года.

7. Замечания к работе

По представленной для оппонирования работе имеются следующие замечания и пожелания:

- 1 В работе недостаточно полно сделаны выводы по каждому разделу.
- 2 Для более точного определения технико-экономической эффективности предлагаемых способов необходимо было показать в диссертации сравнительные показатели процессов отдельной и комплексной переработки твердых отходов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОЦЕНКА РАБОТЫ

Несмотря на указанные замечания и недостатки, считаю, что диссертационная работа Уркимбай Г.А. соответствует требованиям, предъявляемым к магистерским диссертациям, и может быть оценена на «отлично» (95 %), а автор заслуживает присуждения ему академической степени магистра технических наук по специальности 7М07204 – «Металлургия и обогащение полезных ископаемых».

ОПОНЕНТ:

канд. техн. наук, старший научный
сотрудник ИМиО



Соколовская Л.В.

2021 г.

Қолы/подпись	Соколовской Л.В.
растаймын / заверяю	
Бас ғылыми хатшы / Главный ученый секретарь	
«Металлургия және кен байыту институты» АҚ	
« 20 » ж.	Балаш

Протокол анализа Отчета подобия Научным руководителем

Заявляю, что я ознакомился(-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

Автор: Үркімбай Гаухар Әділханқызы

Название: Исследование процесса переработки отработанных расплавов магниевых электролизеров с получением товарных продуктов

Координатор: Лайла Бошкаева

Коэффициент подобия 1:8.4

Коэффициент подобия 2:4.6

Замена букв:15

Интервалы:0

Микропробелы:30

Белые знаки: 0

После анализа Отчета подобия констатирую следующее:

- обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, признаю работу самостоятельной и допускаю ее к защите;
- обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы по существу и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;
- обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, не допускаю работу к защите.

Обоснование:

.....

17.06.21г

Дата



Подпись Научного руководителя

Протокол анализа Отчета подобия

заведующего кафедрой / начальника структурного подразделения

Заведующий кафедрой / начальник структурного подразделения заявляет, что ознакомился(-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

Автор: Үркімбай Гаухар Әділханқызы

Название: Исследование процесса переработки отработанных расплавов магниевых электролизеров с получением товарных продуктов

Координатор: Лайла Бошкаева

Коэффициент подобия 1:8.4

Коэффициент подобия 2:4.6

Замена букв:15

Интервалы:0

Микропробелы:30

Белые знаки:0


После анализа отчета подобия заведующий кафедрой / начальник структурного подразделения констатирует следующее:

- обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, работа признается самостоятельной и допускается к защите;
- обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы по существу и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;
- обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, работа не допускается к защите.

Обоснование:

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

Дата

 Подпись заведующего кафедрой /
начальника структурного подразделения


Окончательное решение в отношении допуска к защите, включая обоснование:

Допуск к защите.

.....
.....
.....
.....
.....

.....

Дата 17.06.2021 г.

 Подпись заведующего кафедрой /
начальника структурного подразделения