

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

О.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту» кафедрасы

Қали Айнұр Әзімханқызы

Үлкен Қаратаудың ванадийлі кварциттерін гидрометаллургиялық әдістермен
өңдей отырып, құрамындағы бағалы компоненттерді селективті бөліп алу
мүмкіндігін зерттеу

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

7M07204- Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту

Алматы 2022

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

О.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту» кафедрасы

ӘОЖ 546.881:549.514.51(043)

Қолжазба құқығында

Қали Айнұр Әзімханқызы

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

Магистр академиялық дәрежесін алу үшін дайындалған

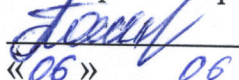
Диссертация
тақырыбы:

Үлкен Қаратаудың ванадийлі кварциттерін
гидрометаллургиялық әдістермен өңдей отырып,
құрамындағы бағалы компоненттерді селективті
бөліп алу мүмкіндігін зерттеу

Оқу бағыты:

7М07204 – Металлургия және пайдалы
қазбаларды байыту

Ғылыми жетекшісі
техн. ғылым. канд.,
сениор-лектор

 Бошкаева Л.Т.
«06» 06 2022 ж.

Рецензент:

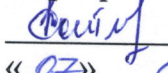
PhD докторы, «ҚР МШКҚӨ ҰО» РМК

Сирек металдар металлургиясы зертханасының
аға ғылыми қызметкері

 Малдыбаев Ғ.К.
«07» 06 2022 ж.

Норма бақылау:

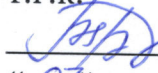
техника ғылымдарының магистрі,
кафедраның жетекші инженері

 Таймасова А.Н.
«07» 06 2022 ж.

ҚОРҒАУҒА БЕКІТІЛДІ

МжПҚБ каф. меңгерушісі,

Т.Ғ.К.

 Барменшинова М.Б.
«07» 06 2022 ж.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
НАО «КазНТУ им.К.И.Сатпаева»
Горно-металлургический институт
им. О.А. Байконурова

Алматы 2022

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

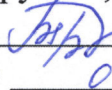
О.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту» кафедрасы

7M07204- Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту

БЕКІТЕМІН

«Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту» кафедрасының меңгерушісі, техн. ғылым. канд.

 Барменшинова М.Б.
« 11 » 01 2021 ж.

**Магистрлік диссертацияны орындау үшін
ТАПСЫРМА**

Магистрант Қали Айнұр Әзімханқызына

Тақырыбы: Үлкен Қаратаудың ванадийлі кварциттерінен бағалы компоненттерді гидрометаллургиялық әдістермен іріктеп бөліп алу мүмкіндігін зерттеу

Университет ректорының «03» қараша 2020 жылғы №2026-м бұйрығымен бекітілді

Аяқталған диссертацияны тапсыру мерзімі «03» маусым 2022 ж.

Бастапқы берілгендер: тәжірибе материалдары, есеп берулер, ғылыми-техникалық және патенттік әдебиеттер, шығын коэффициенттері

Магистрлік жұмыста әзірленетін сұрақтар тізімі:

а) ванадийлі кварциттерді өңдеу бойынша әдебиеттерде бар мәліметтерге шолу жасау және талдау;

б) құрамында ванадий бар кварциттерді автоклавпен шаймалау және алынған ерітінділерден бағалы компоненттерді іріктеп бөліп алу процестерінің теориялық негіздері;

в) технологиялық зерттеулер;

г) әдістің тиімділігін анықтау.

Графикалық материалдар тізімі: 10 слайд

Ұсынылатын дереккөздер: 40 дана

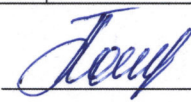
**Магистрлік диссертацияны дайындау
КЕСТЕСІ**

Бөлімдердің атауы, әзірленетін мәселелер тізімі	Ғылыми жетекшіге тапсыру мерзімдері	Ескертулер
Кіріспе	15.09.2021	
Әдебиетке шолу, талдау	27.10.2021	
Технологиялық зерттеулер	07.02.2022	
Әдістің тиімділігі	30.02.2022	
Қорытынды	02.05.2022	

**Аяқталған магистрлік диссертацияға қатысты бөлімдерін
көрсете отырып, бөлімдер бойынша кеңес берушілер мен
қалып бақылаушының
ҚОЛТАҢБАЛАРЫ**

Бөлімдердің атаулары	Кеңес берушілер Т.А.Ж. (ғылыми дәрежесі, атағы, қызметі)	Қол қойған күні	Қолы
Технологиялық бөлім	Бошкаева Л.Т. техн. ғылым. канд., сениор-лектор	07.02.2022	
Экономикалық бөлім	Бошкаева Л.Т. техн. ғылым. канд., сениор-лектор	30.02.2022	
Норма бақылау	Таймасова А.Н. техн. ғылым. маг-рі, жетекші инженер	07.06.2022	

Ғылыми жетекшісі

 Бошкаева Л.Т.

Тапсырманы орындауға қабылдаған білім алушы

 Қали А.Ә.

Күні

« 15 » 09 2021 ж.

АНДАТПА

Диссертациялық жұмыс тапсырма, кіріспе, 4 бөлім, қорытынды және әдебиеттер тізімін қосқанда 74 беттен тұрады, оның ішінде 19 сурет, 17 кесте, 30 библиографиялық дереккөз және қосымшалар.

Диссертациялық жұмыста Үлкен Қаратаудың ванадийлі кварциттерінен бағалы компоненттерді гидрометаллургиялық әдістермен, соның ішінде кенді автоклавпен шаймалау арқылы өңдеп, алынған өнімді ерітіндіден ванадий, уран, СЖЭ бөліп алу мүмкіндігін анықтау мақсатында жүргізілген зерттеулердің нәтижелері берілген.

Жұмыста ванадий өндірісінің шикізат базасының жай-күйі және Үлкен Қаратаудағы ванадийлі кендерді өңдеудің қолданыстағы технологиялары, таңдалған кенді өңдеу үшін автоклавты шаймалау және экстракциялық әдістерді пайдалану мүмкіндіктері туралы ақпарат пен патенттік көздерге сыни талдау нәтижелері келтірілген. Үлкен Қаратаудың ванадийлі кварциттерінің физика-химиялық қасиеттері мен құрамын толық зерттеу нәтижелері, сонымен қатар автоклавты шаймалау және бағалы компоненттерді экстракциямен бөліп алу процестерінің химизмі мен әсер ететін факторларына зерттеу жасалған.

Жұмыста автоклавты шаймалау және экстракциялық және реэкстракциялық процестерді зертханалық тәжірибелік зерттеу бойынша, процестің оңтайлы параметрлерін анықтау бойынша алынған нәтижелер келтірілген. Нәтижелер бойынша принципалдық технологиялар әзірленіп, олардың тиімділігі анықталды.

АННОТАЦИЯ

Диссертационная работа состоит из 74 страниц, включая задание, введение, 4 раздела, заключение и список литературы, в том числе 19 рисунков, 17 таблиц, 30 библиографических источников и приложений.

В диссертационной работе представлены результаты проведенных исследований по определению возможности извлечения ценных компонентов из ванадиевых кварцитов Большого Каратау гидрометаллургическим способом, в том числе автоклавным выщелачиванием руды с последующей экстракцией из раствора ванадия, урана, РЗЭ.

В работе приведены результаты критического анализа информационно-патентных источников о состоянии сырьевой базы ванадиевого производства и существующих технологиях переработки ванадиевых руд Большого Каратау, о возможностях применения автоклавного выщелачивания и экстракционного извлечения для переработки выбранной руды. Приведены результаты детального изучения физико-химических свойств и составов ванадиевых кварцитов Большого Каратау, а также химизм и влияние факторов на процессы автоклавного выщелачивания и экстракционного извлечения ценных компонентов.

В работе также приведены результаты технологических исследований по изучению автоклавного выщелачивания, определению оптимальных параметров процесса, по экспериментальному исследованию процессов экстракции и реэкстракции. На основе полученных результатов разработаны принципиальные технологии и определена их эффективность.

ANNOTATION

The dissertation work consists of 74 pages, including a task, an introduction, 4 sections, a conclusion and a list of references, including 19 figures, 17 tables, 30 bibliographic sources and appendices.

The dissertation work presents the results of the studies carried out to determine the possibility of extracting valuable components from vanadium quartzites of the Big Karatau by hydrometallurgical methods, including autoclave leaching of ore, followed by extraction from a solution of vanadium, uranium, rare earth elements.

The paper presents the results of a critical analysis of information and patent sources on the state of the raw material base of vanadium production and existing technologies for processing vanadium ores in the Greater Karatau, on the possibilities of using autoclave leaching and extraction extraction for processing selected ore. The results of a detailed study of the physicochemical properties and compositions of vanadium quartzites of the Greater Karatau, as well as the chemistry and influence of factors on the processes of autoclave leaching and extraction of valuable components are presented.

The paper also presents the results of technological research on the study of autoclave leaching, the determination of the optimal process parameters, and the experimental study of extraction and re-extraction processes. Based on the results obtained, fundamental technologies have been developed and their effectiveness has been determined.

МАЗМҰНЫ

Кіріспе	9
1 Зерттеудің таңдалған бағытын негіздеу	11
1.1 Ванадийдің шикізат базасының және өндірісінің сипаттамасы	11
1.1.1 Қазақстандағы ванадий шикізат базасының қазіргі жағдайы	13
1.1.2 Ванадийдің әлемдік нарығы және қолдану аймағы	18
1.2 Ванадийлі кендерді өңдеудің белгілі әдістері	20
1.2.1 Үлкен Қаратаудың ванадийлі кварциттерін өңдеудің белгілі әдістері	24
1.2.2 Құрамында уран мен ванадий бар кендерді өңдеудің белгілі әдістері	26
1.3 Құрамында ванадий бар кварциттерді автоклавпен шаймалау процестеріне шолу	29
1.4 Экстракция процесімен ерітінділерден ванадийді және кейбір қоспаларды бөліп алу процестеріне шолу	31
2 Зерттеу және талдау әдістері	35
2.1 Зерттеу әдістері	35
2.2 Шикізаттың құрамы мен қасиеттерін зерттеу нәтижелері	37
3 Технологиялық зерттеулер	47
3.1 Ванадийлі кварциттерді автоклавпен шаймалау процесін зерттеу	47
3.1.1 Процеске әсер ететін факторларды зерттеу	47
3.1.2 Шаймалау процесінің технологиялық параметрлерін зерттеу	48
3.1.3 Шаймалау процесінің тәжірбелік зерттеулері және нәтижелері	55
3.2 Өнімді ерітінділерден экстракциямен бағалы компоненттерді іріктеп бөліп алу процесін зерттеу	58
3.3 Экстракция процесінің тәжірибесі	62
4 Ванадийлі кварциттерден бағалы компоненттерді гидрометаллургиялық әдістермен іріктеп бөліп алу әдісінің технологиясын жасақтау және тиімділігін анықтау	66
4.1 Гидрометаллургиялық әдістерді қолданып ванадийлі кварцит құрамындағы бағалы компоненттерді іріктеп бөліп алу әдісінің принципалды технологиясы	66
4.2 Жасақталған әдістің тиімділігін анықтау	69
Қорытынды	70
Пайдаланған әдебиеттер тізімі	72
Қосымша А	73
Қосымша Б	74

КІРІСПЕ

Ғылыми-техникалық мәселенің қазіргі жағдайы. Үлкен Қаратаудың ванадийлі кварциттері құрамы күрделі, қиын байытылатын кендерге жатады. Кен құрамында ванадиймен бірге уран, көміртегі, сирек жер элементтері (СЖЭ) және т.б. бағалы компоненттер бар. Аталған кварциттен дәстүрлі әдістермен тек ванадийді бөліп алу оның құрамындағы басқа да бағалы компоненттердің жоғалуына әкеліп соғады. Берілген магистрлік диссертацияны орындау барысында осы мәселені теориялық және технологиялық зерттеу жұмыстары жүргізіліп, кварцитті кеннен ванадиймен қоса басқа да бағалы компоненттерді бөліп алу мүмкіндігі қарастырылды және алынған нәтижелердің негізінде технологиялық сұлба жасақталды.

Жұмыстың мақсаты: Үлкен Қаратаудың ванадийлі кварциттерін гидрометаллургиялық әдістермен өңдей отырып, құрамындағы бағалы компоненттерді іріктеп бөліп алу мүмкіндігін зерттеу

Зерттеу объектісі – Үлкен Қаратаудың ванадийлі кварциттері.

Зерттеудің мәні – физика-химиялық талдаулар, гидрометаллургиялық процестер (автоклавы шаймалау, экстракция).

Зерттеулердің міндеттері:

- Үлкен Қаратаудың ванадийлі кварциттерінің минералогиялық және заттық құрамын зерттеу;

- ванадий кварциттерінен бағалы компоненттерді іріктеп бөліп алу үшін гидрометаллургиялық әдістерді (автоклавы шаймалау, одан кейін экстракциялау) қолдану мүмкіндігін таңдау және негіздеу;

- ванадийлі кварциттерді автоклавта шаймалау, алынған өнімді ерітіндіден бағалы компоненттерді іріктеп бөліп алу процестері бойынша технологиялық зерттеулер жүргізу:

- таңдалған әдістің тиімділігін анықтау.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы:

- кеннің құрамдарын зерттеу бойынша: ванадийдің басым бөлігі силикатты, тотықты минералдар құрамында; сульфидті, сульфатты және фосфатты минералдарда ванадий көп емес; кендегі уран және СЖЭ мөлшері өндіріске жарамды;

- автоклавы шаймалаудың теориялық және эксперименталды зерттеулер бойынша: V мен U ерітіндіге бөліну дәрежесін арттыруға оттегі қатысында 90%-дық HNO_3 пайдалану ортаның ТТП-ын 0,4-0,45В-қа көтеруге және HNO_3 регенерациялауға мүмкіндік береді, бұл ванадийдің ерітіндіге бөліну дәрежесін 92%, уран - 91,5%, СЖЭ - 78% қамтамасыз етті; уранның қайта тұнбаға түсіп кетпеуі үшін рН - 1,5-2-ден көп болмауы керек;

- экстракцияның теориялық және эксперименталды зерттеулері бойынша: Д2ЭГФҚ көмегімен U^{4+} , U^{6+} , V^{4+} , V^{5+} иондарын іріктеп бөліп алуға болады; уранның экстрагентке бөліну дәрежесін 90%-дан арттыру үшін ортаның рН-ы 2-ден көп емес, ванадийде – 2,5-2,6-дан көп емес; уранды резэкстракциялауға 0,1 моль/л HNO_3 және 60 °С қыздыру қажет, ванадийді

резэкстракциялауға құрамына $\text{H}_2\text{O}_2/\text{V}$ мольдік қатынасы 3-тен кем емес H_2O_2 қосылған 0,5 моль/л HNO_3 қолдану ванадийдің бөліну дәрежесін 90 %-дан арттыруға және СЖЭ-нен бөлуге мүмкіндік берді; СЖЭ экстракциясын Д2ЭГФҚ: АНП-1=4:1 жүргізу қажет.

Зерттеудің өзектілігі. Дүние жүзінде ванадийді тұтыну деңгейі құрылымдық, тот баспайтын және арнайы болаттар өндірісінің артуына байланысты, сонымен қатар катализаторлар мен аккумуляторлардың жекелеген түрлерін өндірудегі ванадийдің таптырмас рөліне байланысты үнемі өсіп келеді. Қоры 2 миллион тоннадан асатын Үлкен Қаратаудың ванадийлі кен бассейні ірі ванадий кен орындарының бірі болып табылады, мұндағы кендер темір және титаномагнетит кендеріне қарағанда құрамындағы ванадийдің мөлшері жағынан «технологиялық» ең тиімді болып саналады. Үлкен Қаратаудың ванадийлі кварциттерін өңдеудің өндіріске енгізілген технологиялары мен қолданыстағы әзірлемелері олардан тек ванадийді бөліп алуды ғана қамтамасыз етеді, сөйтіп кеннің ванадийден басқа да құнды компоненттері жоғалуда. Осыған байланысты, экологиялық таза болып есептелетін гидрометаллургиялық әдістерді пайдалана отырып, осы шикізаттың барлық құнды компоненттерін іріктеп бөліп алу мүмкіндігін анықтау үшін зерттеулер жүргізу өзекті мәселелердің бірі болып табылады.

Теориялық және әдістемелік негізі. Диссертациялық жұмысты орындауға қолданылған теориялық және әдістемелік тәсілдер:

- патенттік ақпарат көздеріне шолу және белгілі әдістерді талдау;
- бастапқы материалдар мен алынған өнімдердің құрамын зерттеуге арналған физика-химиялық талдау әдістері;
- шикізаттың бағалы компоненттерін іріктеп бөліп алу мүмкіндігін зерттеу мақсатында технологиялық зерттеулерді жүргізу әдістемелері.

Практикалық база. Ғылыми-зерттеу жұмыстары Қ.И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТЗУ-дың «Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту» кафедрасының зертханасында, «ҚР Минералдық шикізатты кешенді өңдеу Ұлттық орталығы» РМК мен Қ.И. Сәтбаев атындағы Геология ғылымдар институтының зертханаларында жүргізілді.

Зерттеу қажеттілігін негіздеу. Қиын байытылатын ванадийлі кварциттерді өндіріске тартуға орай оларды өңдеудің жаңа технологияларын әзірлеу өзекті мәселенің бірі болып отыр. Кварциттен бағалы компоненттерді іріктеп бөліп алуға мүмкіндік беретін гидрометаллургиялық әдістерді, оның ішінде автоклавты шаймалау мен экстракцияны таңдау және зерттеу жаңа ғылыми мәліметтер алуға мүмкіндік берді. Бұл минералдық шикізатты кешенді пайдалану мәселелерін шешуге және өндірістің техника-экономикалық көрсеткіштерін жақсартуға мүмкіндік береді.

Жарияланымдар. Зерттеу нәтижелері бойынша халықаралық ғылыми-техникалық конференцияда 2 баяндама жарияланды.

Диссертацияның құрылымы мен көлемі. Диссертация 74 беттен тұратын түсіндірмелік жазбадан тұрады және ол кіріспе, 4 тарау, қорытынды бөлімдерімен қоса, 17 кестені, 19 суретті және 30 әдебиет көздерін қамтиды.

1 Зерттеудің таңдалған бағытын негіздеу

1.1 Ванадийдің шикізат базасының және өндірісінің сипаттамасы

Ванадий - жұмсақ металл, түсі күміс-сұр. Балқу температурасы 1920 °С, қайнау температурасы 3400 °С, тығыздығы 6,11 г/см³.

Ванадий сирек металдар тобына жатады, оның жер қыртысындағы мөлшері 1,6 10⁻²% салм. бойынша мұхит суларында 3-7% құрайды. Табиғатта ванадий тек химиялық байланысқан күйінде кездеседі және жер қыртысының ең көп таралған элементтерінің ішінде 17-ші орынды алады. Жер қыртысында ванадийдің таралуы салыстырмалы түрде жоғары болғанымен, оның жеке кен орынын құрап концентрациялауы сирек кездеседі. Құрамында 1% ванадий бар кен өте бай болып саналады; тіпті құрамында тек 0,1% ванадий бар кендер де өнеркәсіптік өндеуге жарамды деп саналады. Ванадийдің минералогиясы өткен ғасырдың басына дейін өте нашар зерттелген. Орталық Азияда радий-уран-ванадийлі Туя-Муюн кен орнының ашылуына байланысты ванадий мен уранның геохимиясы және минералогиясын зерттеуге деген қызуғышылық айтарлықтай өсті. Сонымен қатар, АҚШ-тағы Колорадо үстіртінің кендерінің заттық құрамы және ванадий минералдарының (52 түрі) қорлары мен әртүрлілігін зерттеу, Қазақстанның қара тақтатастарын зерттеумен байланысты қазіргі кезде оның 170-ке жуық минералдары белгілі, олардың ең маңыздылары патронит V(S₂)₂, ванадинит Pb₅(VO₄)₃Cl және басқалары.

Ванадий шикізатының дүниежүзілік қоры айтарлықтай, ірі және аса ірі титаномагнетитті кен орындарында ванадий қоры жүздеген мың тоннадан бірнеше миллион тоннаға дейін, ал шағын және орта кен орындарында бірнеше мың тоннадан ондаған мың тоннаға дейін жетеді. Шет елдердегі расталған қорлар ВНИИзарубежгеология мәліметтері бойынша 10,15 млн тонна V₂O₅ (немесе 5,66 млн тонна V) құрайды. Оның ішінде барлық қорлардың 52,2% Оңтүстік Африкада; Қытайда 25,6%; Австралияда 6,5%; Жаңа Зеландияда 4,8%; Венесуэлада 1,6%, басқа елдерде 9,3%. V₂O₅-тің шетелдегі жалпы қоры 47,6 млн тоннаға (немесе 26,66 млн тонна V) жетеді.

ТМД елдерінің ішінде ванадий кендерінің барланған қоры бойынша бірінші орынды Ресей (97,4%) алады. Қалған қордың 2,5%-ы Қазақстанға, 0,1%-ы Украинаға тиесілі. Олар әртүрлі өнеркәсіптік генетикалық типтерге жатады: магматикалық, гидротермиялық-метасоматикалық, шашыранды, шөгінді және метаморфогенді. Олардың ішінде қазіргі кезде ванадийді өндіретін өндірістік масштабта кең қолданылатыны - магнетит концентратындағы ванадийдің мөлшері 0,3-1,0% V болатын магматикалық темір кен орындары болып саналды. Ресейде мұндай кендер ванадий өндірісінде 1934 жылдан бастап Чусовский металлургиялық комбинатында қолданыла бастады.

Шетелдерде (ОАР, Финляндия, Норвегия, Қытай) мұндай темір рудаларынан ванадий тек соғыстан кейінгі жылдары ғана өндіріле бастады, ал қазіргі кезде шетелдегі ванадийдің 80%-ға жуығы темір рудаларынан

алынады. Бұдан басқа Австралия, Үндістан, Мозамбик, Бразилия, Танзания, Чили және т.б елдердегі ванадий құрамды темір кендері де перспективалы шикізат көзі болып табылады. Титаномагнетитті концентраттар ванадий өндіру үшін ерекше құнды, олар екі түрге бөлінеді: титан мөлшері төмен 2-3%, олар салыстырмалы түрде арзан домна процесімен өңделеді, ал жоғары титанды концентраттар электротермиялық жолмен өңделеді (Оңтүстік Африка, Қазақстан).

1 Кесте – ТМД елдеріндегі ванадийдің минералды-шикізат базасы [1]

ТМД елдері	Кеннің генетикалық типі	Барланған қорының үлесі (баланстық)	ТМД бойынша жалпы игерілген кендер үлесі	Негізгі кен орындары
Ресей	Титано-магнетитті	93,9	95	Гусевгорское, Первоуральское
	Бокситті	3,5	2,65	СУБР, Солтүстік-Онежская, Чадобецкая
Қазақстан	Мұнай	2,2	2,35	Қаражанбас, Солтүстік Бузачинск
	Бокситті	0,3	-	Краснооктябрь
Украина	Ильменитті Апатит-ильменитті	0,1	-	Семигородское

Соңғы жылдары ТМД елдерінде ванадийлі слюдалар мен кремнийлі сланецтерді, мұнай мен битумдарды ванадийдің шикізат көзіне айналдыру жұмыстары қарқынды дамып келеді. Мысалы, Карелиядағы Пудожгорский, Койкарский, Падминский, Космозерский кен орындарындағы слюдалы метасоматиттер құрамындағы ванадий 1-6% дейін жетеді. Олардың құрамында ванадиймен қоса U, Au, Ag, Pt, Mo және т.б. бағалы компонентер бар. Карелиядағы осындай слюдалы кендер қоры 336 мың т деп бағалануда. Құрамында күкірттің мөлшері жоғары мұнай кен орындарындағы (Волго-Уральский, Тимано-Печерский, т.б.) ванадийдің қоры 1 млн.т деп бағалануда, ондағы ванадийдің орташа мөлшері 0,02-0,03% V. Орынбор облысындағы (Ивановское , т.б.), битумдар құрамында 0,3% V және жоғары мөлшерде Cu, Zn, Mo, Ni бар деп бағалануда.

Табиғи көздерден басқа, ванадийдің айтарлықтай мөлшері техногендік шикізаттың бірнеше түрлерінде жинақталады, мысалы, ванадийлі шлактарды

өңдейтін цехтардың қалдық шламдары; күкірт қышқылын өндірудегі өңделген катализаторлар; сұйық отынды пайдаланатын жылу электр станцияларының күлді шламдары. Техногендік шикізаттағы ванадийдің мөлшері табиғи шикізаттарға қарағанда әлдеқайда жоғары (2-кесте), қолайлы жағдайларда бұл техногенді шикізаттар ванадий өнімдерін алудың қосымша көзі бола алады.

2 Кесте – Ванадийдің техногенді шикізат көздері

Техногенді шикізаттар	Компоненттер, масс. %						
	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO	NiO	CoO	SO ₄ ²⁻
Ванадийлі шлактарды өңдейтін цехтардың қалдық шламдары	1,2-2,0	42-46	3-5	6-7	-	-	2,5-3,0
Күкірт қышқылын өндірудегі өңделген катализаторлар	9,2	3,3	-	-	0,03-0,05	-	24,0
Сұйық отынды пайдаланатын жылу электр станцияларының күлді шламдары	2-14 (кейде 27-30)	8-25 (кейде 40)	0,3-0,8	0,1-1,1	2-5	0,3-1,3	5-25

Канада, АҚШ, Венесуэлада ванадий мұнай, битум, жылу электр станцияларының күлдері мен шлакты қалдықтарынан алынады. Жапонияда ванадийлі өңделген катализаторларды феррованадий өндірісінде пайдалану жақсы дамыған. Ресейде жылу электр станцияларының күлді және шлакты қалдықтарын өңдеу өнеркәсіптік ауқымда игерілмеген, сондықтан осы уақытқа дейін жиналған күлді-шлакты қалдықтардан 100 мың тоннаға жуық металдық ванадий өндіріп алуға болады. Бірақ Ресейдегі көптеген жылу электр станциялары шаң аулау жүйелерімен жабдықталмаған, сондықтан ванадийдің 90% -ы атмосфераға шығарылып, жоғалады.

1.1.1 Қазақстандағы ванадий шикізат базасының қазіргі жағдайы

Табиғи жағдайда кен орындарының түзілуі кейбір магмалық, шөгінді және инфильтрациялық шөгінділердің түзілуімен байланысты, оларда ванадий басқа элементтермен бірге жиналып, кешенді магмалық титаномагнетиттер, қоңыр темірлі-лептохлоритті шөгінділер, шашыранды ильменит-рутилді, магнетит-циркон-ильменитті, инфильтрациялық ванадийлі және мысты–қорғасынды-мырышты кен орындарын түзеді. Қазақстанның құрамында ванадий бар әртүрлі табиғи кешендерінің жиынтығын талдай отырып, зерттеушілер ванадийдің жеке кен орындарының қатарына «қара тақтатас» (черные сланцы) деген жалпы атаумен кең таралған тау жыныстарын

жатқызады. Қияқты-Байқоңыр өңірінің ванадийкұрамды қара тақтатастарын 1937 жылы алғаш рет тауып, зерттеген Қ.И.Сәтбаев болды. Кейінірек Қазақстанда жүргізілген ауқымды барлау, іздестіру-сынама алу және минералогиялық зерттеулер барысында құрамында ванадийдің мөлшері жоғары тақтатасты кен орындары анықталды, олар: Солтүстік-Батыс Қаратау (Баласауқандық, Құрымсақ), Орталық Қаратау (Шаян), Талас Алатауы (Жабағлы), Жоңғар Алатауы, Батыс Балқаш, Кендіктас, Шыңғыс, Жетіқара, т.б [2].

Осылайша, Қазақстандағы ванадийдің бай кен орындары орналасқан аймақ Үлкен Қаратау болып табылады. Жалпы елдегі ванадийдің таралуын келесі түрде белгілеуге болады: бірінші орында қара тақтатастар – 69,4%; екінші орында титаномагнетиттер – 13,0%; үшінші орында мұнай – 12,3%; төртінші орында бокситтер – 4,1%; ал бесінші орында ильмениттер – 1,2% [3].

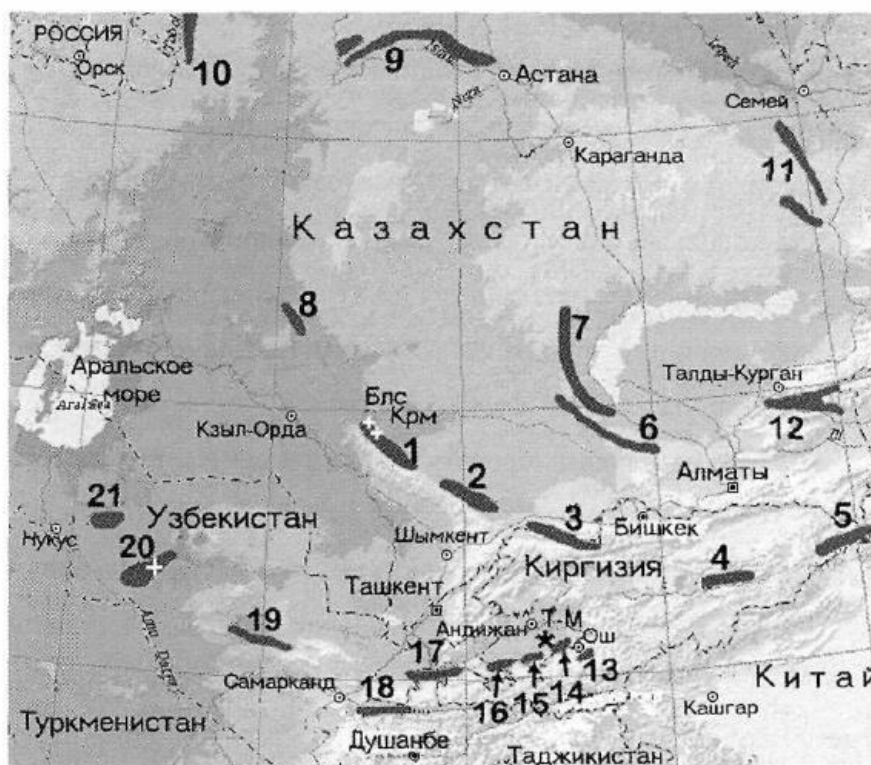
Үлкен Қаратаудың ванадийлі бассейніндегі барланған кендік қоры 2 млн.т-дан астам деп қабылданған. Кейінгі кезде игеріліп отырған кен орындары Баласауқандық және Құрымсақ, ал Жабағлы кен орыны тек барланған кен орындары қатарына кіреді. Баласауқандық кен орны, кендік бассейнінің негізгі бөлігі және Қызылорда облысының Шиелі ауданында орналасқан (Ақсүмбе ауылынан шығысқа қарай 15 км). Қызылорда облыстық индустриялы-инновациялық даму басқармасының мәліметі бойынша, Баласауқандық кен орны Қазақстандағы ванадий қорының 65%-ын қамтиды және әдемдегі ванадийлі ірі кен орындарының бестігіне кіреді.

Зерттеушілер ванадийлі қара тақтатастардың келесі айрықша ерекшелігін атап өтті: олардың құрамында элементтердің бірдей кешені бар және бір-бірінен айырмашылықтары тек олардың сандық қатынасында ғана. Мұндағы басты және тұрақты кездесетін элементтер - ванадий, молибден, күміс, висмут, уран, сирек жер элементтері, фосфор, барий және көміртек.

1941 жылдан бастап Е.А.Анкинович және одан кейін оның шәкірттері Солтүстік-Батыс Қаратаудың ванадийлі кендерін толық зерттеу барысында, кен құрамында 160-тан астам минералдар бар екенін анықтады, оның ішінде 13 жаңа минералдар ашылды [3, 4]. Минералдардың мұншалықты көп болуы, бір жағынан, мұндағы тау жыныстарын құрайтын элементтердің спектрі кең екенін және, екінші жағынан, олардың түзілуі кезінде жүретін химиялық процестердің ерекше екенін көрсетеді. Ерте заманда түзілген диагенетикалық минералдардың бірлестіктеріне заттардың қайтадан метаморфтық таралуынан түзілген минералдардың парагендері жабысқан, ал жер қабатына жақын жерлерде тақтатастар түзілуімен қатар, мүжілу қыртысының (коры выветривания) минералды кешені шоғырланған.

[5] жұмыста автор Орта Азия мен Қазақстанда V, Mo, U, Re, Cu, Ni, Zn, Ag, Se байытылған ерте палеозойлық көміртекті-кремнийлі тақтатастары жиі кездесетінін көрсетеді (1-сурет). Олардың негізгі таралу аймағы Қаратау жоталары, Жебағылы таулары (Оңтүстік Қазақстан), Есілдегі Лука, Жетіғара (Солтүстік Қазақстан), Домбыралы (Орталық Қазақстан), Ауминзатау, Бұқантау, Тамдытау таулары (Қызылқұм, Өзбекстан), Сары Жаз және Нарын

өзендерінің бассейндері (Орта Тянь-Шань, Қырғызстан), сонымен қатар Ферғана алқабының оңтүстік бөлігіндегі Алай жотасының солтүстік етегінде созылып жатқан тақтатас жолағы (Анкинович, 1978; Қалмурзаев, 1981). Сланецтердің жасы палеозой дәуіріне жатады және кейбір аймақтарда ерте кембрийлік дәуірден бастап силурға дейін деп бағаланады. Көміртекті-кремнийлі тақтатастар – бұл ұсақ түйіршікті жыныстар және негізінен кремнеземне тұрады, ал сазды және көміртекті заттар мөлшері аздау, Е.А. Анкиновичтің (1964) көрсеткіші бойынша соңғылары орта есеппен 10-25% дейін кездеседі.



- 1 - Қаратау жотасы (Құрымсақ, Баласауысқандық кен орындары),
- 2 - Жабағлы, 3 - Көк-Иірім-Тоо, 4 - Жетім-Тоо, 5 - Сары-Жаз, 6 - Кендіктас ,
- 7 - Батыс Балқаш ауданы (Домбыралы); 8 – Ұлытау, 9 – Есіл иін,
- 10 – Жетіғара, 11 – Аягөз; 12 – Жоңғар Алатауы; 13 - Қарағұр;
- 14 - Қырғызата, Науқат; 15 - Қара-Шағыр, Қожа-Рушнай-Мазар, Уәділ;
- 16 - Қара-Тәңгі, Тул; 17 - Чарку, Сарытаг, Дарғұн-Марғұн; 18 - Фандария;
- 19 - Солтүстік Нұратауы; 20 - Әуминзатау таулары (Қосішек, Жантуар кен орындары), Оңтүстік Тамдытау; 21- Оңтүстік Бұқантау; Т-М - Тюя-Муюн

1 Сурет – Қазақстан және Орта Азия аумағында көміртекті-кремнийлі тақтатастардың таралуы (С.Г. Анкинович пен Е.А. Анкинович (1978), Қ.Е. Қалмырзаев (1981) материалдары бойынша)

Құрамында ванадий бар тақтатастарға қызығушылық 1900 жылдардың басында атақты Тюя-Муюн кен орнын барлау мен игеруге байланысты пайда

болды. Оларды зерттеуді алдымен Радиеваның отрядтары, кейін Памир-Тәжік экспедициялары (Щербаков, 1924; Самойло, Флоренский, 1934) жүргізді. Оңтүстік Ферғананың тақтатастарының минералогиясы туралы мәліметтер негізінен осы кезеңде алынды. Соғыстан кейінгі жылдарда Қаратау (Анкинович, 1964; Бекенова, 2007) мен Орталық Қызылқұмның U-V-көміртекті-кремнийлі тақтатастарының геологиясы мен минералогиясы белсенді түрде зерттелді (Өзбекстанның минералдары туралы жаңа деректер, 1989 ж.). Қаратау жотасының ерте кембрий дәуіріне жататын ванадийдің кені бар аумағы өзінің бабына келуімен және жеткілікті ұзындығымен ерекшеленеді (Анкинович, Анкинович, 1978) [5].

3 Кесте – Қазақстанның көміртекті-кремнийлі тақтатастарындағы ванадийдің минералдары мен кейбір құрамында ванадий бар минералдардың құрамдары

Минералдың атауы	Формуласы	Сингониясы
Сульфидтер		
Патронит	VS_4	мон.
Сульванит	Cu_3VS_4	куб.
Оксидтер		
Казахстанит	$Fe^{3+}_5V^{4+}_3V^{5+}_{12}O_{39}(OH)_9 \cdot 9H_2O$	мон.
Сатпаевит	$Al_{12}V^{4+}_2V^{5+}_6O_{37} \cdot 30H_2O$	ромб.
Сульфаттар		
Алунит	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$	триг.
Ярозит	$K(Fe,Al)_3(SO_4)_2(OH)_6$	триг.
Фосфаттар		
Крандаллит	$CaAl_3(PO_4)_2(OH)_6$	триг.
Гуцевичит	$(Al,Fe)_3(PO_4,VO_4)_2(OH)_3 \cdot 8H_2O(?)$	-
Ванадаттар, метаванадаттар		
Альванит	$(Zn,Ni)Al_4(VO_3)_2(OH)_{12} \cdot 2.5H_2O$	мон.
Анкиновичит	$(Ni,Zn)Al_4(VO_3)_2(OH)_{12} \cdot 2H_2O$	мон.
Ваналит	$Pb_5(VO_4)_3Cl$	гекс.
Тюямунит	$Ca(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 5-8H_2O$	ромб.
Метатюямунит	$Ca(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 3H_2O$	ромб.
Карнотит	$K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$	мон.
Уэксфилдит-(Y)	YVO_4	тетр.
Штейгерит	$AlVO_4 \cdot 3H_2O$	мон.
Силикаттар		
Курумсакиит	$(Zn,Ni,Cu)_8Al_8V_2Si_5O_{35} \cdot 27H_2O ?$	-
Мусковит	$(K,Ba)(Al,V^{3+})_2(Al,V^{4+})Si_3O_{20}(OH)_2$	мон.
Роскоэлит	$(K,Ba)(V^{3+},Al,Mg)_2[AlSi_3O_{20}](OH)_2$	мон.
Черныхит	$(Ba,Na)(V^{3+},Al)_2[(Si,Al)_4O_{20}(OH)_2]$	мон.

3- кестеден көрініп тұрғандай, кен орындарында уран және кейбір СЖЭ негізінен ванадаттардың, метаванадаттардың құрамында кездеседі, мысалы, туюмунит, метатуюмунит, карнотит, уэксилдит және т.б.

Бірінші реттік кендердің негізгі минералдарына кварц және оның түрлері, опал, гидромусковит, пирит, серицит, роскоэлит, кальцит, доломит және көміртекті заттар жатады. Аталған минералдар тақтатасты формацияның минералдық массасының жалпы көлемінде 93-96% құрайды. Көміртекті-кремнийлі ванадийлі жыныста ең көп таралған минерал - кремнезем, оның орташа мөлшері 82–85%-ке жетеді. Осы кенге тән минералдардың келесі тобына апатит, ванадийлі мусковит, фенгит, сульванит, монтрозеит, даттонит, молибденит, барит, патронит жатады. Сирек кездесетін минералдарға табиғи таза алтын (самородное); сульфидтер, сульфотұздар, оксидтер, силикаттар (арсенопирит, халькопирит, пиротит, ильменит, галенит, магнетит, альбит, циркон, титанит, ортит, эпидот, цоизит, клиноцоцит, турмалин, актинолит, тальк, клинохлор, пенин, черныхит); фосфаттар, ванадаттар (крандаллит, корвусит); сульфаттар (ангидрит және т.б.) [3].

Мүжілу (выветривание) процесіне түскен ванадийлі кен қабатының минералдық құрамында: кварц, халцедон, опал, гидрослюда, галлуазит, аллофан, каолинит, монтмориллонит бар. Гипергенез аймағына тән минералдарға фольбортит және құрылымдық сипаттамаларды анықтаудың аналитикалық әдістерін қолдану арқылы зерттелген минералдар: екінші реттік слюда - V^{4+} -Ва-фенгит, казахстанитпен бірлескен ванадийлі қолалар, штейгерит, ваналит, альванит, анкиновичит, сатпаевит, курумсацит, гуцевичит жатады. Сирек кездесетін гипергендік минералдарға: гипс, гетит, гиббсит, опал, малахит, табиғи таза мыс, повелит, карбонат-цианотрихит, спанголит; монтгомерит, миниюлит, горсейксит, спанголит, монтгомерит, сонымен қатар минералдардың жаңа сорттары: карбонатты-цианотрихит, темірлі монтгомерит, сульфатты крандаллит; оксидтер мен гидроксидтер: куприт, пиролюзит, тенорит, қайталама кварц, халцедон, опал, лепидокрокит, гетит, псиломелан, гиббсит, брусит; силикаттар: коловратит, хризокolla, Zn-Ni - монтмориллонит, виллелит; ванадаттар: уэксилдит, ванадинит, алюмованадаттары; фосфаттар: карбонат-апатит, варисцит, темірлі варисцит, самплеит, сульфат-крандаллит, крандаллит, дельтаит, миниюлит, горсейксит, митржеваит; карбонаттар: кальцит, арагонит, малахит, азурит, аурихальцит, смитсонит, церуссит, алюмогидрокальцит; сульфаттар: барит, англезит, гипс, тенардит, мелантерит, халькантит, ярозит, алунит, алюминит, метаалюминит, базальюмит, мырыш халькоалюминиті, алюмоген, калийлі ашудас, спанголит, брошантит; арсенаттар: Al-Cu-сульфатоарсенат жатады [2].

[6] жұмыста автор Қаратау жотасының (Талдық, Құрымсақ, Баласауысқандық және оннан астам кен орындары) және Талас жотасының батыс сілемдеріндегі (Жабағлы) уран-ванадий кен орындарының кендері көміртекті-сазды-кремнийлі жыныстардан құралған қабаттардан (свиты) тұратынын және құрамында V, P, U, Mo және басқа компоненттерге бай екенін көрсетеді. Ванадийлі аймақтың кремнийлі топырағының ең төменгі бөлігінде

молибденнің концентрациясы жоғары екені анықталды: Мо - 0,003-0,08% аралығында, орташа мөлшері - 0,028%. Кен орындарының бұл бөлігінде көміртекті-сазды және көміртекті-кремнийлі тақтатастар қабат-қабат болып бөлініп орналасқан. Алтын құрамын анықтау бойынша спектрометриялық талдау деректері бойынша 120 сынама зерттелген. Ванадийлі аймақта U мөлшері 0,01-0,09% екені анықталды, инфильтрациялық байыту аймақтарында уранның мөлшері - 0,02-0,1%, кей жерлерде уранның мөлшері 0,5% дейін барады, Th – 10-15 г/т дейін жетеді. 130 м-ге дейінгі тереңдікте V₂O₅ мөлшері 0,46-дан 1,51% дейін ауытқиды, Баласауқандық кен орнында ванадийдің орташа мөлшері 0,62%, Құрымсақ және Талдық кен орындарында - 0,9%, Жебағылы кен орнында - 1,01% құрайды, ал Мо мөлшері 0,002-ден 0,03% дейін өзгереді. Автор мұндағы ванадий кендерінің орташа химиялық құрамын А.М.Қонаев бойынша келесі түрде көрсетеді, %: SiO₂ - 72-76 (98-ге дейін), CaO - 2-3, V₂O₅ - 0,6-1,0, P₂O₅ - 0,5-0,8 (1,2 дейін), Al₂O₃ - 4-6, Fe₂O₃ - 3-4, көміртек - 3-4, ылғалдылық -10-15. Көміртекті заттардың мөлшері кейде 30% жетеді. [6] жұмыс авторының пікірінше, бұл кендердегі уранның минералдануы көміртекті затпен (антраксолит) байланысты, аз мөлшерде – фосфаттармен, одан да сирек – ұсақ дисперсті настуран және коффинит түрінде болуы мүмкін. Ванадийдің минералдануы құрамында ванадий бар антраксолит, роскоэлит, патронит, сульфанит және т.б. байланысты. Пирит, галенит, сфалерит минералары да кендік денеде кең таралған. Қаратау кендерінде анықталған күмістің Ag мөлшері келесі түрде, г/т: Баласауқандық кен орындары – 10, Жебағылы – 17,87, Құрымсақ – 6,7. Талдық кен орнындағы уранның қоры орташа U – 0,1% деп есептелгенде 3 мың тонна, Жебағылы кен орнында: V₂O₅ орташа құрамы 1,01% болғанда 1,03 млн тонна, U орташа құрамы 0,008% болғанда – 8,7 мың тонна, Мо орташа 0,022% болғанда – 22,9 мың тонна, Ag орташа 17,87 г/т болғанда – 1830 тонна. Осылайша, [6] жұмыстың авторы Қаратау кен орындарының кендерінен V, U және басқа да бағалы компоненттерді толық бөлуді қамтамасыз ететін технологияны жасақтау қиын екенін және ол айтарлықтай күрделі болуы мүмкін екенін ескертеді.

Жоғарыда келтірілген әдебите көздерінде жарияланған зерттеулердің нәтижесін талдай отырып, Баласауқандық және Құрымсақ кен орындарының соңғы жылдары тәжірибелік-өнеркәсіптік кәсіпорында игеріліп жатқан кендерінде ванадийден басқа көптеген бағалы компоненттердің бар екені анықталды. Бұл аталған кендердің минералогиялық құрамы мен қасиеттерін қосымша зерттей отырып, құрамындағы бағалы компоненттерді іріктеп бөліп алатын тиімді технологияны жасақтау мақсатында зерттеулерді жалғастыруды талап етеді.

1.1.2 Ванадийдің әлемдік нарығы және қолдану аймағы

Ванадийдің өндірісіне келсек, әлемдік өндірістік қуаттар 2005 жылы шамамен 45-46 мың тоннаны, 2010 жылы – 64,6 мың тоннаны, 2014 жылы – 85 мың тоннаны, 2020 жылы – 92 мың тоннаны құрады. Ванадий шлагын, V_2O_5 және феррованадийдің негізгі экспорттаушылары Оңтүстік Африка, Қытай және Ресей, әлемде өндірілген ванадийлі өнімдердің 90%-дан астамы осыларға тиесілі. Ванадий өндіру бойынша Ресей әлемдік өндірушілердің үштігіне кіреді, негізгі кәсіпорындары титаномагнетитті кендерді өңдейтін Качканардағы «Ванадий» ТКБК; Төменгі Тагил металлургиялық комбинаты (НТМК), мұнда ванадийлі шойын мен ванадийлі шлак өндіреді; Чусовский металлургиялық зауыты сол шикізаттан ванадийлі шойын, V_2O_5 және феррованадий өндіреді. Қазақстанда да «ӨТМК» АҚ базасында титан өндірісінің қалдықтарынан V_2O_5 өндіру өндірістік масштабта жолға қойылған. Соңғы жылдары «Балауса» тәжірибелік-өнеркәсіптік кәсіпорны Баласауқандық және Құрымсақ кен орындарының базасында ванадий тұздарын өндіруді ұйымдастырды.

2002-2003 жылдардағы ванадийдің әлемдік тұтынуы 40-45 мың тонна деңгейінде болды. 2004 жылдан бастап Қытайда болат өндіру мен тұтынудың өсуі ванадийге деген сұраныстың өсуіне ықпал етті (кесте 4). 2020 жылы тұтыну 108 мың тоннаны, ал 2021 жылдың бірінші жартыжылдығында 61 мың тоннаны құрады. Соңғы жылдары COVID-19 пандемиясына байланысты ванадийді тұтыну төмендегені байқалады. Ванадийдің негізгі тұтынушылары Қытай, Батыс Еуропа елдері, АҚШ және Жапония.

4 Кесте – 2008-2012 жж. ванадийді тұтыну деңгейі, тонна/жыл [2]

Жыл	2008	2009	2010	2011	2012
Қытай	17,5	20,0	22,0	25,0	28,0
АҚШ	5,2	4,7	5,0	5,1	5,2
Жапония	4,1	2,3	3,3	5,0	5,0
Еуропа	18,0	13,0	15,0	16,0	16,0
Басқа мем.	26,7	28,0	24,7	25,9	26,8
Барлығы	71,5	68,0	70,0	77,0	81,0

Ванадийді қолдану түрлі-түсті шыны (көк немесе жасыл), бояулар (қара анилин) және керамика өндірісінен басталды. 1842 жылы Зинин реакциясы синтетикалық бояғыштар өндірісін дамыту үшін жаңа мүмкіндіктер ашты, ал ванадий қосылыстары химияның осы саласында қолданыс тауып, оған айтарлықтай пайда әкелді. 1896-1906 жж. ванадийді металлургияда қолдану мүмкіндігін бағалау үшін алғашқы арнайы зерттеулер жүргізілді. Алынған нәтижелер оны қолдану бірқатар болаттардың сапасын жақсартатынын көрсетті. Сондықтан XX ғасырдың алғашқы онжылдықтарында Англияда, Германияда, Францияда және АҚШ-та ванадий тұздарының орнына негізінен

болат балқытуда легирлеуші элемент ретінде кеңінен қолданылатын феррованадий өндіріле бастады.

Бірінші дүниежүзілік соғыстың басына қарай әлемде ванадий өндірісінің жалпы көлемі жылына 1000 тоннадан ғана асты. Жылдан жылға ванадийді тұтыну бірнеше есе артып, оны қолдану аясы айтарлықтай кеңейді. 1926 жылы АҚШ-та алғаш рет күкірт қышқылы өндірісінде қымбат платинаны ауыстыруға мүмкіндік беретін ванадий негізіндегі катализаторлар енгізілді.

Соңғы елу жылда ванадийді тұтыну құрылымы біршама өзгерді. Оны қолданудың негізгі бағыттарын қарастырсақ, барлық өндірілген ванадийдің 85%-дан астамын болат өндірісі пайдаланады. Агрессивті орта мен қатал климаттық жағдайларға төзімді, ерекше қасиеттері бар, жоғары жылдамдықты, ыстыққа төзімді, жылуға төзімді, штамптық, рельстік, прокаттық, құрылымдық, төмен легирленген және т.б. болаттар мен шойындардың 250-ден астам маркалары осы ванадий қосу арқылы өндіріледі. Ванадийді пайдаланудың екінші орындағы аймағы – бұл жаңа технологияға (авиация, зымыран, атом энергетикасы, т.б.) арналған легирленген титан, алюминий, т.б. қорытпаларын (8-10%) өндіру саласы. Өртүрлі тұздар мен қосылыстар түріндегі ванадийдің шамамен 5%-ы химия өнеркәсібінде катализатор ретінде, органикалық синтезде, полимерлік материалдар өндірісінде, шыны, керамика, тоқыма, бояу және лак, резеңке өнеркәсібінде, фотосуретте және кинематографияда, медицинада, ауыл шаруашылығынды және т.б. салаларда қолданылады. 2-суретте ванадийдің тұтыну аймағы көрсетілген.



Сурет 2 – Ванадийді тұтынушылар үлесінің диаграммасы

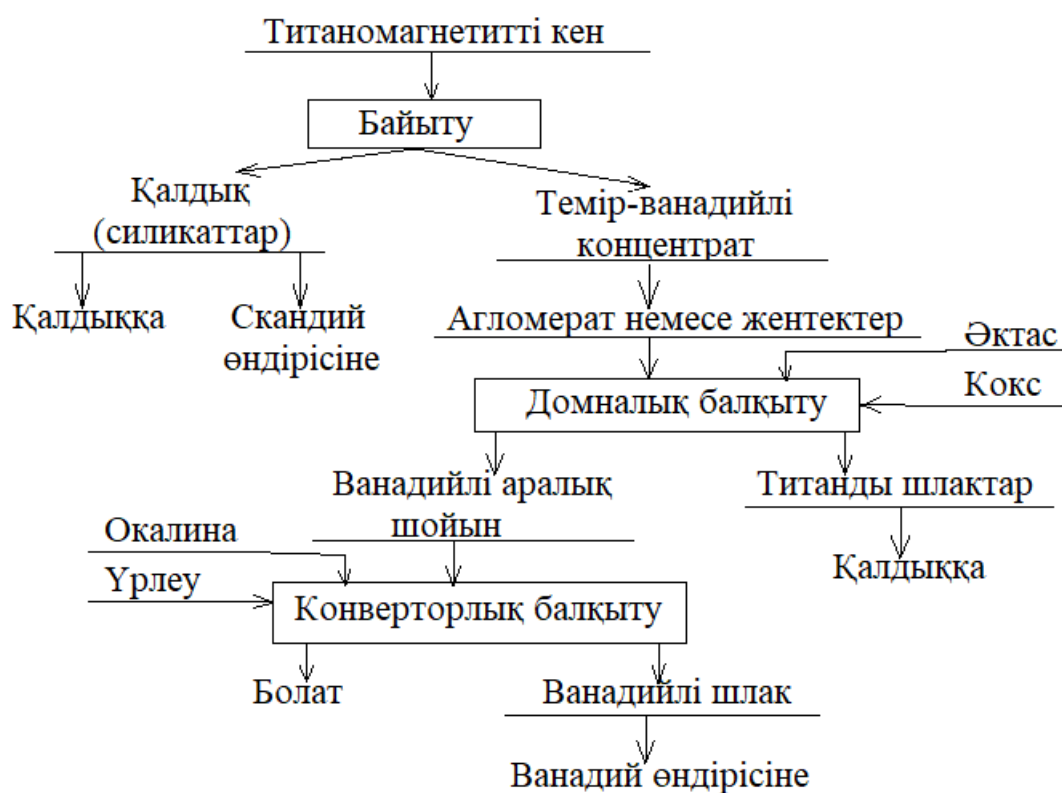
1.2 Ванадийлі шикізаттарды өндеудің белгілі әдістері

Ванадий алудың негізгі үш әдісі бар: пирометаллургиялық, гидрометаллургиялық және гидрохимиялық. Пирометаллургиялық әдісте құрамында ванадий бар болат балқыту (конвертер) шлактарынан ванадий алынады. Пирометаллургия барлық ванадийдің шамамен 70% өндіріледі, бұл әдісті ванадий өндірушілерінің көпшілігі, соның ішінде Қытай және Ресей кәсіпорындары, сондай-ақ Оңтүстік Африка мен АҚШ-тың кейбір өндірушілері пайдаланады. Конвертерлік ванадий шлактарын (16-18% V_2O_5) өндеудің технологиялық схемасы келесі кезеңдерден тұрады:

- шлакты күйдіруге дайындау (ұсақтау, ұнтақтау, металл қосындыларынан тазарту, реакциялық қоспамен араластыру);
- шихтаны реагенттің (Na_2CO_3 немесе $CaCO_3$) қатысуымен тотықтырып күйдіру;
- күйіндіні сумен және күкірт қышқылы ерітіндісімен шаймалау;
- ерітінділерден ванадийдің V_2O_5 немесе NH_4VO_3 химиялық концентрат түріндегі шөгуі;
- V_2O_5 химиялық концентратын кептіру, балқыту және түйіршіктеу [7].

Күйдірудің тиімді температурасы 700-ден 900 °C дейін. Күйдірудің маңызды міндеттерінің бірі – темірдің, ванадийдің және марганецтің төменгі оксидтерін жоғары оксидтерге тотықтырып, ванадийдің ерігіш қосылыстарын түзу. Ванадийлі шлакты натрий тұздарының қатысуымен күйдіргенде, V_2O_5 оксиді ванадий (V) қосылыстарына өтеді, соңғысы суда және сұйылтылған қышқылдарда оңай ериді және натрий ванадаттарын түзеді. Сонымен бірге күйдіру кезінде, дисперсті темір, темір тотығы және төменгі марганец оксидтері тотығады, силикаттар қайта кристалданады. Температурасы 550-ден 620 °C-қа дейінгі пештен алынған күйіндіні барабанды салқындатқышқа жібереді, онда ол сумен немесе қайта өңделген ерітіндімен шаймаланады. Барабанда салқындатумен қатар күйінді барабанға орналастырылған металл роликтер арқылы 0,15 мм-ге дейін ұсақталады. Осылайша, қоспаны шаймалау барабанды салқындатқышта басталады. Араластырғыштары бар сорғылар мен реакторлар тізбегі арқылы өтетін пульпа шамаланып, ары қарай вакуумдық сүзгіге беріледі. Сүзгіден шыққан ерітінді V_2O_5 концентратын тұнжыруға жіберіледі, ал ылғалдылығы 20% дейін болатын қатты қалдық күкірт қышқылымен шаймалауға жіберіледі. Күкірт қышқылын еріткіш реагент ретінде қолдану осы қышқылдың сұйылтылған ерітінділерінің басқа минералды қышқылдарға қарағанда ванадиймен бірге жүретін шлақтың қоспа компоненттерін азырақ ерітетіндігіне байланысты. Үш сатылы шаймалаудан кейін ерітіндіге 97,5-99,0% V_2O_5 өткізуге мүмкіндік береді, оның ішінде сулы шаймалау сатысында ванадийдің ерітіндіге өтуі шамамен 65%. Ванадийді ерітінділерден бөліп алудың қолданыстағы әдістері оны құрамында бір немесе бірнеше металдар немесе NH аммоний тобы бар химиялық концентрат түрінде тұнбаға түсіруге мүмкіндік береді. V_2O_5 тұндырғанда сілтілі ерітінділерді минералды қышқылдармен, ал қышқыл ерітінділерді содамен рН 1,5-2,0 дейін

бейтараптайды. Содан кейін ерітінді 85-95 ° С дейін қыздырады және сол температурада біраз уақыт ұстап тұрады. Осы кезде одан қызыл-қоңыр түсті тұнба түседі. Гидратталған пульпаны сүзу барабанды вакуумдық сүзгілерде жүргізіледі. Құрамында шамамен 60% ылғалдылық бар шикі тұнба балқыту пешіне жүктеледі. Тұнбаның балқуы 950-1100 °С температурада жүреді. Балқытылған өнім балқыту пешінің бүйір қабырғасындағы саңылау арқылы темірден жасалған ағын өзек бойымен сумен салқындатылатын айналмалы үстелдің бетіне шығады, оның үстінде жұқа қабат болып қатып қалады. Қырғыш пышақты пайдаланып, қабатты шағын пластиналарға бөліп, контейнерлерге жібереді. Кептіруден кейін құрамында 92%-ға дейін V_2O_5 бар химиялық концентрат алынады, ол феррованадий және басқа қорытпаларды балқыту үшін қолданылады [7].

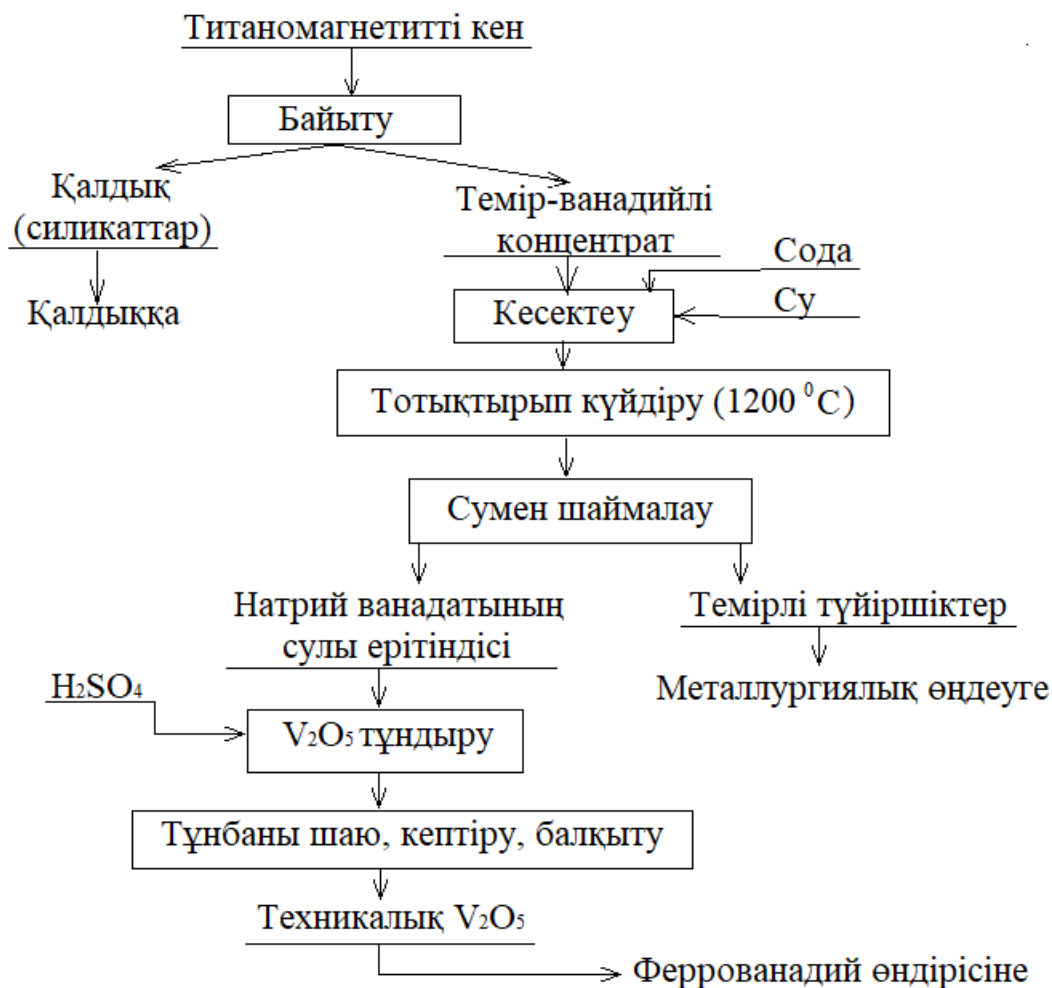


Сурет 3 – Темірлі немесе титаномагнетитті кендерді пирометаллургиялық өңдеу кезінде ванадийлі шлақтың түзілу схемасы

Ресейде өндірістік масштабта Качканар темір-ванадийлі концентраттарын өңдеудің пирометаллургиялық әдісі қолданылады, оның құрамындағы ванадий пентоксидінің мөлшері 0,7%-дан аспайды (3-сурет). Ұсақ ұнтақталған концентрат құрамында, масс. %: 62-63 $Fe_{ж}$; 0,6-0,7 V_2O_5 ; 3% дейін CaO және 4,5% дейін SiO_2 бар. Оны қажетті құрамды мен қасиеттері бар агломерат пен түйіршіктерді алуға жібереді. Агломерациядан шыққан агломерат немесе түйіршіктер эктас пен кокс қосылып, домна пешінде арнайы режимде балқытылады. Одан құрамында 0,55-0,6% V болатын ванадийлі және

төмен кремнийлі шойын және титанды шлак алынады, шлактағы ванадийдің мөлшері $\sim 0,15\%$ құрайды. Аралық ванадийлі шойынды оттекті конвертерде балқытады, нәтижесінде болат пен құрамында 14-тен 24%-ға дейінгі V_2O_5 бар ванадийлі шлактар алынады, соңғысынан ванадий пентоксиді мен басқа да өнімдер өндіреді [7].

Гидрометаллургиялық әдіс күйдірілген титаномагнетит пен ильменит-магнетит концентраттарынан шаймалау арқылы ванадий алуды қамтиды. Бұл әдіс өңделген кендердің сапасына қатаң талаптар қояды: бастапқы кендегі ванадийдің мөлшері жоғары және қоспалардың мөлшері аз болуы тиіс.



Сурет 4 – Темір-ванадийлі шикізаттарды гидрометаллургиялық әдіспен өндеу схемасы

Гидрометаллургиялық әдіс «Отонмяки Ой» (Финляндия) зауытында құрамында 1%-дан астам V_2O_5 , 0,5%-дан аз CaO және 1%-дан аз SiO_2 бар концентраттарды өндеуге қолданылады (4-сурет). Ұсақ ұнтақталған темір-ванадийлі концентратты содамен араластырғаннан кейін ванадийді суда еритін түрге айналдыру үшін тотықтырып күйдіру арқылы түйіршіктейді. Күйдірілген түйіршіктер сумен шаймаланады, содан кейін натрий ванадатының ерітінділері күкірт қышқылымен өңделеді. Гидролитикалық

реакция нәтижесінде ванадий пентоксиді тұнбаға түседі, оны шайып, кептіргеннен кейін қайта балқытады. Техникалық сападағы дайын өнімнің құрамында, масс. %: 98-98,8 V_2O_5 ; 1-1,2 сілтілер; 0,75 Fe_2O_3 ; 0,15 SiO_2 ; 0,03 P_2O_5 ; 0,02 S бар. Мұндай өнім феррованадий алу үшін пайдаланылуы мүмкін [7].

Гидрохимиялық әдіс – бұл құрамында ванадий бар катализаторлар, мұнай қалдықтары, мұнай коксы, асфальтиттер, мазуттың жануынан алынған күл, феррофосфор өндірісінің шлактары, уран-ванадий кендерінің қалдықтарын өңдеу және т.б. сияқты техногендік сипаттағы қайталама материалдарды өңдеуге арналған. Мұнда ванадийді өндіру әртүрлі гидрохимиялық технологиялармен жүруі мүмкін. Бұл әдісті негізінен американдық өндірушілер, сондай-ақ Ұлыбритания мен Жапонияда кең қолданады. Бұл жолмен өндірілетін ванадий шамамен 10% құрайды. Қазіргі уақытта бұл ең қымбат әдіс болып есептеледі.

АҚШ пен Ұлыбританияда екінші реттік материалдардан ванадий алу технологияларының дамуы негізінен бұл елдерде құрамында ванадий бар титаномагнетитті шикізаттардың кендік базасының жоқтығына байланысты. Сонымен қатар, құрамында ванадий мөлшері жоғары (50%-ға дейін) басқа өндірістердің қалдықтарының көп болуы және қатаң экологиялық талаптар мен қоршаған ортаны ластағаны үшін жоғары төлемдер де ескерілген [7].

1.2.1 Үлкен Қаратаудың ванадийлі кварциттерін өңдеудің белгілі әдістері

Үлкен Қаратаудың ванадийлі кендері 1985 жылдарға дейін игерілмеді. 1983-1987 жылдар аралығында КСРО Министрлер Кеңесі мен Мемлекеттік жоспарлау комитетінің нұсқауы бойынша Баласауқандық кен орындарынан алынған 14 мың тоннаға жуық ванадий-көміртегі бар кварциттерді Новоджамбыл фосфорлы зауытында (НДФЗ) сары фосфор өндірісінде флюс ретінде пайдалану ұсынылып, өндірістік сынақтар жүргізілді. Кен құрамындағы 8-14%-ға жуық көміртек болғандықтан, оны пирометаллургиялық процестерде қосымша тотықсыздандырғыш немесе отын көзі ретінде пайдалану дұрыс деп шешілді. Сол себепті де бұл кендерді басқа тәсілдермен жеке өңдеу экономикалық жағынан тиімсіз және құрамындағы бағалы көміртек жоғалып кетеді деп есептелді. НДФЗ-дағы электртермиялық балқыту процесінде құрамында ванадий бар темір-фосфор қорытпасы түзіледі. Одан Тулачермет зауытында дәстүрлі әдіспен құрамында ванадий бар тауарлық өнім – ванадий пентоксиді алынды. Осы сынақтардың нәтижелері бойынша КСРО Мемлекеттік жоспарлау комитеті бекіткен және өндіріске енгізуге ұсынылатын техникалық-экономикалық негіздеме жасалды [8-9]. Осыдан кейін бірқатар зауыттар, оның ішінде Шымкенттегі «ЧПОФосфор», Тагильдегі «Нижний Тагил», Ақтөбедегі «Феррохром» зауыттары Баласауқандық кен орнының ванадийлі кварциттерінің бұл түрін

фосфор, домна және феррокорытпа өнеркәсіптеріне флюс ретінде пайдалануға қызығушылық танытты. Нижний Тагилде және Феррохромда Баласауқандық кен орнынан жеткізілген шамамен 400 т жуық (20 вагон) ванадийлі кварциттерді сынауға пайдаланды. Сыналған технологияны осы зауыттарда одан әрі өндіріске енгізу ұсынылды. Бірақ КСРО-ның ыдырауымен барлық өндірістік байланыстар үзілді және бұл Баласауқандық кен орындарында тау-кен өндіруші кәсіпорынның болмауына байланысты жұмыс тоқтатылды. Осылайша, кеңестік ғалымдардың терең қызығушылықтарына қарамастан, бұрынғы Одақтың ыдырауы мен өндірістік байланыстың үзілуіне байланысты Қаратау ванадий кен орындарын игеру және бұл кендерден құнды компоненттерді алу бойынша зерттеулер соңына дейін жүргізілмеді. Дегенмен осы жұмыстардың нәтижесінде Баласауқандық кен орнының беткі қабатындағы тау жыныстары (вскрышные породы) аршылып, кен орыны игеруге дайын болды.

2010 жылдан бастап Қазақстан Республикасының тау-кен металлургия өнеркәсібін дамытуға арналған 2010-2014 жылдарға арналған салалық бюджеттік бағдарламасы шеңберінде Үлкен Қаратаудың ванадийлі кварциттерін өңдеу және өндіріске енгізу бойынша технологиялық сипаттағы қолданбалы ғылыми зерттеулер жүргізілді. Зерттеудің мақсаты сирек және СЖЭ өндіруді ұйымдастыру үшін Құрымсақ және Баласауқандық кен орындарынан минералды шикізатты өңдеудің тәжірибелік сынақтарын жүргізу және технологияларын әзірлеу болды. Бұл жұмыстарды Қазақстан Республикасы Минералды шикізаттарды кешенді өңдеу Ғылыми Орталығының ғылыми қызметкерлері ұсынып, іске асырды [10].

2012 жылы жүргізілген зерттеулер нәтижесінде Құрымсақ кен орнында кендерді игеруге дайындау технологиясы әзірленді және Баласауқандық кен орнының базасында қара тақтатасты кендерді өңдейтін жылдық өнімділігі 15 000 т болатын кен дайындау қондырғысын тәжірибелік сынақтан өткізу және кен орындарынан сирек және СЖЭ өндіру бойынша тәжірибе алаңын құру үшін технологиялық регламенттер жасақталды [11]. Жұмыс барысында зерттеушілер ванадий кендерінің көлемі, ондағы негізгі металдың мөлшері және т.б. мәселелердің нақты анықталмауына байланысты екі кен орнындағы қорлар құрамындағы ванадий пентоксиді баланстан тыс топқа жатқызды. Олардағы V_2O_5 орташа мөлшері 0,9 ~ 1,5% аралығында деп қабылданды. Зертханалық жағдайда технологиялық процесті зерттеу барысында зерттеушілер Баласауқандық кен орындарының кендерін олардан ванадий мен уранды кешенді түрде алу арқылы өңдеу мүмкіндігін көрсетті.

2012 жылдың соңы мен 2013 жылдың басында «Балауса Фирмасы» ЖШС Қазақстан Республикасы Минералды шикізаттарды кешенді өңдеу Ғылыми Орталығының ғылыми қызметкерлерін және зерттеушілерін іске тарта отырып, Баласауқандық кен орнындағы ванадий кендерін алдымен оттегінің қатысуымен автоклавта күкірт қышқылымен шаймалау арқылы өңдеп, тауарлы аммоний метаванадатын өндірудің тәжірибелік-сынақтық өндірісін іске қосуды жоспарлады. Кейін оттегінің орнына элементтік күкіртті

қосу арқылы автоклавты шаймалау жүргізді. Сондай-ақ, кенді алдын ала төменгі температурада күйдіру, күйіндіні үйінді шаймалау әдісімен шаймалау және түзілген ерітінділерден ионалмастырғыш шайырларды пайдалана отырып, ванадийді бөліп алу процестерін қамтитын технологиялық схеманы енгізуді ұсынды. Әзірге, Құрымсақ кен орнын игеру туралы ашық мәліметтер жоқ. Баласауқандық кен орнында «Балауса Фирмасы» ЖШС ұсынылған технологиялық нұсқалардың ішінен автоклавты шаймалау және өнімді ерітіндіден ванадийді сорбция процесімен аммоний метаванадаты түрінде бөліп алу схемасы бойынша жұмыстарды жүргізуде. Бірақ мұнда ванадийдің бөліну дәрежесі шамамен 75% деңгейінде («Құрамында ванадий бар шикізатты өңдеу әдісі», RU 2374344, 2009 жылғы 27 қарашада жарияланған) және кен құрамындағы басқа да уран, СЖЭ сияқты бағалы компоненттерді бөліп алуды қарастырмайды[12-13].

5 Кесте – Үлкен Қаратаудың қара тақтатастарының құрамындағы элементтердің орташа мөлшері

Элемент	V	Mo	U	СЖМ	SiO ₂	P	C	Fe+Al оксидтері
Мөлшері, %	0,52- 0,88	0,03- 0,04	0,02- 0,03	0,08- 0,15	60-75	0,7	5-15	10-11

1.2.2 Құрамында уран мен ванадий бар кендерді өндеудің белгілі әдістері

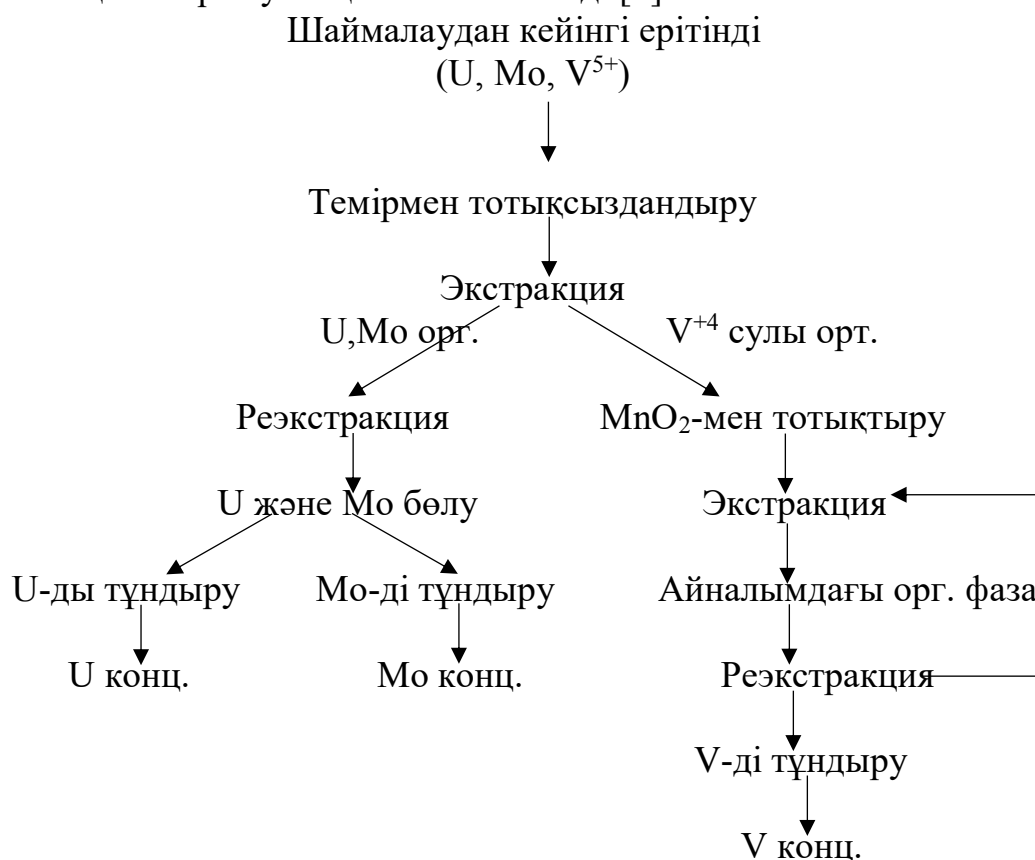
Уран-ванадий кендері көптеген елдерде өндіріледі, бірақ өнеркәсіптік ауқымда олар тек АҚШ-та өңделеді. 1950 жылдары бірнеше американдық зауыттар(қазір бөлшектелген) уран-ванадий карнотит кендерін(0,2% U, 1% V₂O₅ дейін) өндеп, уран мен ванадий концентраттарын өндірді. Зауыттарда негізінен ас тұзымен күйдіру, ванадийді сумен шаймалау, құрамында уран бар ерітіндіден уранды экстракциялау арқылы бөліп алу, ары қарай бір немесе екі кезеңмен шаймалау арқылы және рафинаттан ди-2-этилгексилфосфор қышқылымен (Д2ЭГФК) ванадийді алу схемалары қолданылды. Уран натрий карбонатының ерітіндісімен, ванадий күкірт қышқылының ерітіндісімен реэкстракцияланады[6].

Қазіргі уақытта кендегі ілеспе металдарды бөліп алу мақсатында экстракциялаумен өндеу «Юравэн» фирмасының «Юнион карбайд» және «Атлас» фирмасының «Моаб» зауыттарында жалғасуда. Кенде жеткілікті мөлшерде молибден бар болған жағдайда, оны бөліп алуға болатын цехтің өнімділігі тәулігіне 500 т кенді құрайтын «Эджмонт» зауытының жұмысын қарастыруға болады. Зауытта уран-ванадий кендерін (U₃O₈-0,2%; V₂O₅-0,25%) ғана емес, сонымен қатар күйдіруден кейін қалған құрамында 0,35% U₃O₈ және 0,5% Мо бар күлді де өңдейді. Зауыт гидроциклондар мен жіктеуіштерде

күмдар мен шламдарды бөле отырып, күкірт қышқылды шаймалау схемасы, ары қарай бөлініп шыққан қойыртпақтан контейнерлі аппараттарда уранды сорбциялау және кейінен регенератты 10% Д2ЭГФК және 5% ТБФ-қоспасының ерітіндісімен экстракциялық тазалау бойынша жұмыс жасайды. Ванадий мен уранды сорбциялаудан қалған қалдықтарды күкірт қышқылды шаймалап, алынған ерітінділерден экстракциямен (3-10% Д2ЭГФК + керосиндегі 2-5% ТБФ) басқа да бағалы компоненттерді бөлуге болады. Бұл қондырғылар ванадийлі шлактарды да өңдеуге мүмкіндік береді. Алдымен шлакты күйдіріп, алынған күйіндіні сумен шаймалап, одан түзілген ерітіндіден құрамында ванадий бар ерітінділерімен біріктіріп, экстракциялайды. Нәтижесінде уранның өнімдерге бөлінуі 90-95%, ванадий 75-80%, молибден 50%-ды құрайды [6].

Соңғы жылдары АҚШ, Швеция және басқа елдерде ванадий бар уран шикізатын өңдейтін зауыттарда ванадий алу мүмкіндігі және оның экономикалық көрсеткіштері зерттелуде.

Американдық «Керр-Мак-Ги» фирмасы кенді экстрагентпен шаймалаудан кейін қышқыл ерітіндісінен уран мен ванадийді бір мезгілде бірлескен экстракциялау әдісін әзірледі және патенттеді, ол диалкилфосфор қышқылының, триалкилфосфиноксидтің және органикалық еріткіштің қоспасы болып табылады, кейінен оларды органикалық фазадан реэкстракция кезінде бөледі. Бұл әдіс бұрын қолданылған әдістермен салыстырғанда U және V-дің толық шығарылуын қамтамасыз етеді [6].



Сурет 5 – Экстракция процесінің технологиялық сұлбасы

Құрамында уран, торий, цирконий, молибден, ванадий және т.б. бірқатар полиметалл кендері күрделі құрамға ие және қатты кендерге жатады. Оларды өңдеу үшін дәстүрлі әдістер қолданылмайды. Шикізаттың бұл түрі, мысалы, 0,22% U_3O_8 , 0,85% MoO_3 , 0,035% V_2O_5 , 2,5% ZrO_2 , 6% Fe_2O_3 , 0,10% ThO_2 бар Пасус-ди-Калдас (Бразилия) үстіртінің гидротермиялық кен орындарының кендері. Әр түрлі технологиялық әдістерді зерттеу барысында уран, молибден, ванадий, цирконий алуға мүмкіндік беретін схемалар жасалды. Молибден алу үшін шаймалаудың бірнеше нұсқалары зерттелді. Сілтілі ортада тотықтырғышпен шаймалау кезінде жақсы көрсеткіштерге қол жеткізілді. 70-80°C температурада екі сатылы шаймалау жоғары нәтиже береді [6].

Сілтілеуден кейін бөлініп шыққан ерітінділерден молибденді алу үш валентті темірдің гидрототығымен бірге тұндыру арқылы жүзеге асыруға болады, бұл ерітіндіге темір иондарын қосу арқылы қол жеткізіледі. $Fe:Mo = 1:1$ қатынасында ерітіндіден молибденнің 90% алынады. Бұл жағдайда тұнба түзіледі, ол күйдіру кезінде $Fe_2O_3 + MoO_3$ оксидтерінің қоспасын береді [6].

Құрамында төрт валентті күйде уран бар қиын өңделетін кендерден уранды неғұрлым толық алуды қамтамасыз ету үшін стандартты әдістерге қарағанда төмен температурада тотықтырғыштың шығыны аз болатындай қатты фазадағы тотықтыру-пісіру әдісі ұсынылады. Тотықтырғышты кенге ұнтақтау кезеңінде қосуға болады. Содан кейін қоспаны тиісті температураға дейін қыздырады. Температураның тиімді шамасы тотықтырғыштың табиғатымен анықталады. Пісіру процесі қатты фазада жүреді. Бұл әдістің стандартты әдістен айырмашылығы тотығу процесі шаймалау процесіне дейін жүреді. Сол себепті процесске қышқыл ерітіндісі аз шығындалады және төменгі температурада жүреді, жабдық коррозияға аз ұшырайды. Тотықтырғыш ретінде арзан марганец диоксиді немесе хром ангидрид CrO_3 қолданылуы мүмкін, кенге оны H_2CrO_4 ерітіндісі түрінде араластырады, пісіру кезінде 105-110°C булану нәтижесінде түзіледі. Құрамында U^{6+} және Cr^{3+} бар қышқылды ерітіндіден уранды сұйық экстракция процесінің көмегімен бөліп алады, ал су фазасынан хром және күкірт қышқылдарын регенерациялайды.

Посус-ди-Калдас үстіртінің уран-молибден кендерін қышқылмен шаймалау процесін жасақтау барысында шаймалаудан кейін күкірт қышқылды ерітінділерден уранды және басқа да бағалы элементтерді бөліп алу әдістерін ұйымдастыру қажет болды. Ерітінділердің құрамы күрделі болуына байланысты сұйық экстракция процесін қолдану кезінде уран, молибден және ванадийді бір бірінен іріктеп бөліп алу мүмкін болды.

Нигериядағы Арли және Акута кен орындарындағы уран кендерін өңдеудің технологиялық процесін әзірлеуде кеннен барлық компоненттерді, соның ішінде молибденді барынша толық бөліп алуға Францияның Атомдық және альтернативті энергия түрлері бойынша Комиссариатының (КАЭ) мамандары қызығушылық танытты. Олардың зерттеулері уран мен молибденді аммоний карбонаты ерітіндісімен реэкстракциялау әдісін жасақтауға бағытталды, нәтижесінде бұл:

- біріншіден, құрамында 84% U_3O_8 және 0,001% Мо оксиді бар уран концентратын және 96% MoO_3 бар молибден концентратын алуға мүмкіндік береді, олар тауарлы өнім болып есептеледі;

- екіншіден, реагенттердің шығынын азайтуға және олардың көпшілігін регенерациялап, процеске қайтаруға мүмкіндік береді.

Әдістің принципі ерітіндінің рН-ы 8-ден жоғары болған жағдайда уранды аммоний уранилтрикарбонаты (АУТК) түріндегі іріктеп кристалдау болып табылады. Бұл жағдайда молибден аммоний молибдаты $(NH_4)_2MoO_4$ түрінде реэкстракцияланғанымен, нәтижесінде тұнбаға түспейді. 5.1-кестеде кристалдау процесі кезінде U_3O_8 және MoO_3 бөліп алуға кететін реагенттердің шығыны көрсетілген. Бұл зерттеулер қазіргі кезде әлі жалғасуда, себебі процестердің ең тиімді параметрлері мен ең тиімді әдістерін анықтау жұмыстары жүргізілуде.

1.3 Құрамында ванадий бар кварциттерді автоклавпен шаймалау процестеріне шолу

Ванадийді кендік шикізаттардан қышқыл ерітінділеріне тікелей шаймалау әдісі арқылы бөліп алуда оған әртүрлі тотықтырғыштар мен комплекс түзуші заттар енгізіледі (Палант А.А. «Титаномагнетит концентратынан ванадийді тікелей бөліп алу», «Металлы» журналы, № 5, 1996 ж.). Тотығу-тотықсыздану потенциалы +0,33 В-тан жоғары болатын тотықтырғыштарды жүйеге енгізу құрамында ванадий бар материалдардан ванадийді, уранды және молибденді тотықтыруға мүмкіндік береді. Қара тақтатастарды тотықсыздандырғыш потенциалы 0,8-0,9 В кезінде қышқылмен шаймалап, одан ары ванадий мен уранды сорбциялап бөліп алу әдісі белгілі. Мұнда шайыр V_2O_5 бойынша 400 мг/г дейін және уран бойынша 40 мг/г дейін қанығады. Ары қарай бөлшектеп десорбциялау процесін жүргізеді (ҚР патенті № 12431, 2002 жылғы 17 желтоқсанда жарияланған, Бюллетень № 12). Шаймалау агенті ретінде күкірт қышқылын немесе күкірт және азот қышқылдарының қоспасын қолданады.

Кендерден және техногендік шикізаттан ванадий алу технологиясында маңызды операциялардың бірі кенді ашу және шаймалау процесі, бұл процестердің көрсеткіштері ванадий мен басқа да бағалы компоненттердің бөліну дәрежесімен анықталады. Кендік денені ашу технологиясының көрсеткіштері және бағалы компоненттердің ерітіндіге бөліну дәрежесі кендегі ванадийдің минералдануына және өзге жыныстардың құрамына байланысты. Қара тақтатастардың барлық бағалы компоненттерінің 55% қиын ашылатын сульфидті формады болады, ал қалған бөлігі (35%) ашылу қиын барий мен титан шпинелидтерінің құрамында болады. Үлкен Қаратаудың қара тақтатастары қиын ашылатын және күрделі құрамды, құрамында бірнеше бағалы компоненті бар кешенді кенге жатады. Алдыңғы бөлімдерде көрсеткеніміздей, оның құрамында 70% астам кремний диоксиді, 10% жуық

көміртегі, 0,6-1,2% ванадий, 0,7-1,0% фосфор, 0,02-0,04% уран және молибден, 2,4% алюминий, 3,4% темір, 4% сілтілік және СЖЭ бар. Қара тақтатастарды ашу үшін күкірт қышқылының теориялық шығыны 350 кг/т құрайды. Салыстырмалы түрде қиын ашылатын мұндай шикізатты өңдеу кезінде қышқылдың осыншама көп шығыны экономикалық жағынан тиімсіз болып, ақталмауы мүмкін.

Ванадийлі кварциттерді гидрометаллургиялық өңдеу бойынша алғашқы жұмыстар үйінді шаймалау әдісін зерттеумен жүргізілді. Технологиялық сұлбалардың көпшілігі, оның ішінде үйінді шаймалау, жоғары температурада күйдіру, тотықтырғыштарды қосу арқылы араластырып шаймалау толық зерттеліп, техникалық-экономикалық мүмкіндіктердің шегіне жетті десе де болады. Үлкен Қаратаудың ашылуы қиын ванадийлі кендерінің өңдеудің тиімді әдісін жасақтау үшін кенді ашудың түбегейлі жаңа және арнайы әдістерін қолдану қажет.

Қазіргі кезде қара тақтатас кендерін немесе ванадийлі кварциттерді өңдеудің неғұрлым қолайлы тәсілі ретінде кенді автоклавта шаймалау арқылы ашу болып табылады. Автоклавтық әдістің басқа шаймалау әдістерімен салыстырғанда бірқатар артықшылықтары бар, мысалы: кеннің толық дерлік ашылуы, металдың ерітіндіге бөліну дәрежесінің жоғары болуы.

Ванадий кварциттерін ашудың аралас әдісі белгілі, онда екі сатылы шаймалау әдісі қолданылады. Мұндай автоклавта шаймалаудың бірінші сатысы атмосфералық қысымда, ал екінші сатысы жоғары қысымда тотықтырғыш ретінде O_2 , HNO_3 қосу арқылы жүреді. Бұл әдістің кемшіліктері тотықтырғыштарды қосу болып табылады, бұл процеске қолданылатын қондырғының құрылысын айтарлықтай қиындатады.

Автоклавты шаймалау процестерін жетілдіру үшін қара тақтатас кендерін автоклавпен шаймалау кезінде тотықтырғыштарды қоспай ванадий, молибден және СЖЭ ары қарай сорбциялау, экстракциялау процестерімен бөліп алу арқылы жүргізу мүмкіндігін зерттеу қажет. Оған қоса автоклавпен шаймалаудың қалдықтарынан таза көміртекті бөліп алуға мүмкіндік беретін технологиялық әдістерді іздестіру қажет.

Әдебиет көздерінде белгілі кейбір әдістерде кенді 0,2 мм-ден аспайтын бөлшектерге дейін ұнтақтап, шаймалаудың екі сатылы түрін қолданады. Күкірт қышқылымен тотықтырғыш қоса отырып шаймалауды атмосфералық қысымда жүргізеді. Автоклавты тотықтырғыш қосу арқылы күкірт қышқылымен шаймалау процесі 130-150°C температурада, оттекті газтәрізді тотықтырғыштардың қатысуымен, және оттегімен тотықтыру процесіне катализатор ретінде қатысатын азот оксидін түзетін заттарды қосу арқылы жүргізіледі. Алынған өнімді ерітінділерден уранды, молибденді, ванадийді және СЖЭ-ін ион алмастыру арқылы сорбция процесімен жүргізеді. Мұнда қол жететін техникалық нәтиже – бұл ванадийді 95%-ға дейін, уран мен молибденді 90%-ға дейін бөліп алуға, сонымен қатар СЖЭ бөліну дәрежесін 80%-ға жеткізуге мүмкіндік туады, нәтижесінде кенді кешенді пайдалану мүмкіндігі артады.

Шет елдерде уран-ванадийлі карнотитті кендерді немесе құрамында ванадий, уран, молибден, цирконий, СЖЭ және басқа да бағалы компоненттері бар гидротермиялық кен орындарының кендерін кешенді өндеудің бірнеше әдістері бар. Мұндай әдістерге кенді алдын ала күйдіру арқылы немесе күйдірілмеген кенді тікелей шаймалау арқылы ерітіндіге өткізіп, ары қарай ерітіндіден уран мен ванадийді экстракция әдісімен бөліп алу қарастырылған. Бұл әдістерді Үлкен Қаратаудың күрделі құрамды кендерін кешенді өндеу технологиясын жасақтауда қолдану жақсы нәтиже беруі мүмкін, себебі авторлардың пікірінше бұл әдістер экстракцияның көмегімен кендегі бағалы компоненттерді іріктеп бөліп алуға мүмкіндік береді.

1.4 Экстракция процесімен ерітінділерден ванадийді және кейбір қоспаларды бөліп алу процестеріне шолу

Өнеркәсіптік масштабта кендерден немесе техногенді қалдықтардан ванадийді бөліп алудың гидрометаллургиялық технологиясында экстракция процесі кеңінен қолданылмайды. Бірақ соған қарамастан, зерттеушілер құрамында ванадий бар кенді өндеуде, мысалы, титаномагнетит кендерін өңдеп құрамынан ванадиймен қоса темір мен титанды және басқа да құнды компоненттерді экстракциялық әдіспен бөліп алуды зерттеумен көп айналысады. Бұл ретте зерттеушілер шаймалау және ванадий мен басқа да бағалы металдарды селективті бөліп алуға қатысты мәселелерді шешуге тырысуда. Мысалы, титаномагнетит кендерін қышқылмен шаймалап өндеу кезінде ванадий темірмен бірге экстракцияланады, өйткені ванадий титаномагнетит матрицасы ішінде қатты ерітінді ретінде темірмен байланысады. Қышқылмен шаймалау кезінде темірдің еруін азайту мүмкін емес, себебі көбінесе ол ванадийді тотықсыздандырудың тиімділігін төмендетіп, бұл мәселені шешу қиынға соғады. Сұйықтарда экстракциялау кезінде экстракциялау сатысына дейін ерітіндінің рН деңгейін реттеу маңызды болып табылады. Бұл көбінесе ванадийдің темірмен бірге тұнбаға түсуіне әкеледі. Remya et al. (Remya et al., Solvent Extraction and Ion Exchange, Vol.21., No. 4. pp.573-589, 2003) мақаласында Cyanex 923 экстрагентінің көмегімен ванадийді экстракциялау процесі зерттелген. Мақалада шаймалаудан бастап экстракциялау процесіне дейінгі аралықта кенді ашу, ерітіндіні тұндыру, сонымен қатар, реагенттердің сипаттамалары, қосымша шығындары туралы мәліметтер толық айтылмайды. Осылайша, әдебиет көздеріндегі мәліметтерде ванадиймен қоса басқа да бағалы металдарды экстракциялап, іріктеп бөліп алудың технологиялық шарттары мен экономикалық тиімділігі толық көрсетілмейді.

Таңдалған технологияға сәйкес кендерден ванадийді бөліп алу үшін жүргізілетін экстракция әдістері келесі кезеңдерді қамтиды (титаномагнетит кенін өндеу жағдайында қарастырылады):

- 1-кезеңде – құрамында ванадий мен темір бар кенді қышқылмен шаймалау арқылы ванадий мен темірді ерітіндіге өткізеді;
- 2-ші кезеңде – шаймалау сатысында алынған өнімді сүзу, яғни сұйық пен қатты заттарды бір бірінен бөлу;
- 3-кезеңде – сүзу сатысынан алынған сұйық өнімді экстракциялау, мұнда ванадий сұйық өнімнен органикалық экстрагентке өтеді;
- 4-кезеңде – экстракция сатысында алынған қаныққан органикалық экстрагенттің құрамынан ванадийді реэкстракциялау;
- 5-ші кезеңде – реэкстракциялау сатысынан алынған құрамында ванадий бар ерітіндіні тотықсыздандыру.

[20] жұмыста титаномагнетит кендерінен ванадийді экстракциямен бөліп алу әдісін сипаттайды. Жұмыс авторлары тұз қышқылымен (HCl) қышқылды шаймалауды қолданған. HCl концентрациясы шамамен 20% -дан 32% -ға дейін болды. Қышқылды шаймалау атмосфералық қысымда 25°C-тан 80°C-қа дейінгі температурада жүргізілді. Қышқылды шаймалаудың уақыты 30-дан 360 минутқа дейін созылды. Шаймалау кезіндегі қатты заттардың мөлшері 20% құрайды. Экстракция сатысында органикалық экстрагент ретінде құрамында фосфин оксиді бар Суапех 923™ түріндегі зат таңдалады. Экстрагент құрамында шамамен 40% Суапех 923™ және 60% органикалық еріткіш бар. Экстракция сатысында органикалық және сулы фазалардың қатынасы 1:1-ден 1:20-ға дейін, оның ішінде 1:5 қатынасы оңтайлы болып саналады.

Реэкстракция сатысын қарсы ағын түрінде жүзеге асырады, оның тиімділігі ванадий органикалық фазадан толық бөлінгенге дейін темір ерітіндіде қалады. Реэкстракция сатысында қолданылатын қышқыл – тұз қышқылы, оның концентрациясы 2-ден 4 М-ге дейінгі. Темірді алу үшін тұз қышқылының концентрациясы 0,01 М болуы керек. Алынған ванадий ерітіндісінің тазалығы 76%-дан 95%-ға дейін, темір - шамамен 99%.

Қазіргі уақытта қышқыл ерітінділерден ванадийді алу үшін негізінен аминдер, ди-2-этилгексилфосфор қышқылы (Д2ЭГФК) және трибутилфосфат (ТБФ) қолданылады. Олар салыстырмалы түрде жоғары экстракциялық қабілетімен сипатталады, алайда оларды қолданғанда ванадийге қатысты экстракциялық селективтілігі жеткіліксіз, бұл өнімнің тазалығына теріс әсер етеді. Бұл жағдайда экстракция ванадийдің күшті қышқыл ерітінділерінен жүзеге асырылады, бұл қышқыл шығынының артуына және кейіннен ерітінділерді регенерациялау немесе жою қажеттілігіне әкеліп соғады. Сонымен қатар, Д2ЭГФК және ТБФ түріндегі фосфоры бар экстрагенттерді қолдану ванадийдің фосформен ластануына әкеліп соғады және оны ары қарай болат өндірісіне қолдануында қиындықтар туғызады. Осыны ескере отырып, қышқыл ерітінділерден ванадийді алу үшін ванадийге қатысты жоғары экстракциялық қабілеті бар, әсіресе қышқыл концентрациясы 0,1 моль/л-ден төмен, сонымен қатар жоғары селективтілігі бар, фазалардың бөліну жылдамдығы жоғары және бағасы да арзан алифаттық спирттерді, соның ішінде майлы спирттерді пайдалану тиімдірек. Алифаттық спирттердің ішінде

екіншілік спирттердің экстракциялық қабілеті біріншіліктерге қарағанда жоғары болады.

[21] жұмыста қышқылдық ерітінділерден ванадий алу әдісін сипаттайды және құрамында ванадий әртүрлі шикізаттың түрлерін өңдеу кезінде және тазарту кезінде түзілетін күкірт қышқылды, тұз қышқылды және азот қышқылды ерітінділерден ванадийді экстракциялау үшін немесе ванадий тұздарын тазалау үшін қолдануға болады. Әдіс бойынша құрамында ванадий бар экстракт алу үшін жоғары температурада екіншілік алифаттық спирт түріндегі экстрагентпен ерітіндіні өңдейді. Содан кейін ванадийді аммиак ерітіндісімен реэкстракциялайды, бұдан құрамында ванадий бар ерітіндіні мен ванадийден тазарған экстрагентті алады және соңғысын экстракция сатысына қайта жібереді. Экстрагент ретінде көміртегі атомдарының саны 8-12 болатын екінші реттік алифатты спирттер қолданылады. Экстракцияны 1-3 сатыда органикалық және сулы фазалардың қатынасы $O:B=0,5-5:1$ болатын етіп, температура 40-60 °C және ерітіндінің рН-ы 1,5-3,0 кезінде жүргізеді. Ванадийді реэкстракциялау процесінің алдында экстрактты әлсіз қышқыл ерітіндісімен шаяды, жуынды ерітіндіні бастапқы қышқыл ерітіндісіне қосып жіберуге болады. Нәтижесінде жоғары тазалықтағы ванадий бар реэкстракт ала отырып, бастапқы ерітіндіден ванадийдің реэкстрактқа бөліну дәрежесін 95,6-99,4% қамтамасыз ету, яғни ванадийдің экстрактқа экстракциялану дәрежесін 5,6-9,5%-ға арттыру. Бұл әдісте ванадийдің таза алынуынан оны басқа қоспалардан сүзу қажет емес.

Қышқыл ерітінділерден ванадий алудың белгілі әдісі (Копач С. Күкірт қышқылы ерітінділерінен алифаттық спирттермен (V) ванадий алу / С. Копач, Л. Пайдовски // Бейорганикалық химия журналы. - 1971. - Т. XVI. - Басылым 2. -Б.451-456) 1-12 М күкірт қышқылды ерітінділерден алифаттық спирттермен 10 минут бойы 20°C температурада (V) ванадийді экстракциялай отырып, ванадий бар экстракт және одан сумен реэкстракциялай отырып, (V) ванадийді алуды қарастырады. Алифаттық спирттер ретінде н-бутилді, н-амилді, н-октилді, н-додецилді спирттерді, сонымен қатар үшінші реттік амил спиртін қолдануға болады. Күкірт қышқылының концентрациясы 3,5-8,5 М болғанда (V) ванадийдің максималды экстракциясы 90%-дан аспайды. Бұл әдістің кемшілігі күкірт қышқылының концентрациясы (3,5-8,5 М) жоғары болғанда ғана (V) ванадийдің экстракциясы максималды болады, бұл күкірт қышқылының артық шығынын және артынан оны бейтараптандыру қажеттілігін тудырады. Сонымен қатар, жоғары қышқылдықта экстракцияны жүргізу кезінде экстрагент қышқылмен сұйытылады және ванадиймен бірге қышқылдың да берлесіп экстракциялануын тудырады. Сол себепті соңғы ванадийлі өнім қышқылмен ластануы мүмкін. Оның үстіне экстракция кезінде біріншілік спирттер ішінара альдегидтерге дейін тотығады, бұл (V) ванадийдің (IV) ванадийге дейін тотықсыздануын тудыруы мүмкін. Түзілген (IV) ванадий спирттермен экстракцияланбайды.

Құрамында кемінде 0,3 г/л V_2O_5 , 3-5 г/л бос күкірт қышқылы (рН=0,8- 1) және темір сияқты басқа да қоспалар бар күкірт қышқылды ерітінділерден

ванадийді экстракциялау әдісінде (Ивакин А.А. Екіншілік майлы спирттер қоспасымен ванадийді қалдық ерітінділерден экстракциялау / А.А. Ивакин, Н.И. Петунина, В.Г. Бамбуров // Химия институтының УФАН КСРО еңбектері - 1966. – Басылым 10. - С.3-9) көміртегі атомдарының саны C15-C19 болатын екіншілік майлы спирттермен 3 сатыда О:В=1:3 кезінде және 60°C температурада құрамында ванадий бар экстракт түзе отырып экстракциялау процесі қарастырылады. Ванадийді реэкстракциялау процесін аммиак ерітіндісімен О:В= 16,7:1 кезінде жүргізеді, нәтижесінде құрамында ванадий бар аммиак ерітіндісі және ванадийсіз экстрагент алынады, оны экстракция сатысына жібереді. Құрамында ванадий бар ерітіндіні темір гидроксидінен бөліп алу үшін сүзеді. Ванадийдің экстрактқа бөліну дәрежесі 90% құрайды. Бұл әдісте ванадийдің экстрактқа бөліну дәрежесі аз екенін көреміз. Сонымен қатар әдісте (V) ванадиймен ластанған улы қалдық сулар түзіледі. Оған қоса, әдістің тағы бір кемшілігі ретінде темір гидроксидінің қоспаларынан бөлу үшін реэкстракты сүзу қажеттілігін айтуға болады, себебі бұл әдісті қиындатады.

2 Зерттеу және талдау әдістері

2.1 Зерттеу әдістері

Бастапқы ванадийлі кварциттердің құрамы мен қасиеттерін зерттеу үшін электронды зондты микроанализ (INCA ENERGY энергиядисперсиондық спектрометрін пайдаланатын JCSA-733 микроанализаторының көмегімен), сәулелендіретін және сканерлеуші электрондық микроскоп (JEM-100CX сәулелендіруші электронды микроскоп), электронографиялық (ЭМР-100М электронограф) және рентгенструктуралық (РКД) талдау әдістері, ИК-спектроскопия (Specord-75IR спектрофотометрі) және т.б. заманауи зерттеу әдістері қолданылды.

Бастапқы материал мен өнімдердің химиялық құрамы электронды зондты микроанализ арқылы да, мономинералды үлгілердің микроөлшенген бөліктерінде «дымқыл» химияның дәстүрлі әдістерімен де зерттелді.

Минералдарды құрылымдық зерттеулер рентгенографияның дифракционды әдістерімен, электронография мен электронды микроскопияның көмегімен жүргізілді, оның ішінді сәулелендіргіш электронды микроскопия және электронография әдістері қолданылды. Рентгеноструктуралық әдістермен салыстырғанда электронды микроскопиялық және электронографиялық зерттеу әдістері минералдың кристалдық құрылымын толық ашуға мүмкіндік береді.

Ванадий кварциттерін өңдеу өнімдері рентгеноспектральды және рентгенодифрактометриялық талдау әдістерімен зерттелді.



Сурет 6 – Жалпылама қолданыстағы рентгенодифрактометр ДРОН-3

Рентгенодифрактометриялық талдау CuKa-сәулеленуі, β -сүзгісі бар модернизацияланған және автоматтандырылған ДРОН-3 дифрактометрінде

жүргізілді. Дифрактограммаларды түсіру шарттары: $U=35$ кВ; $I=20$ мА; түсіру бұрышы $\theta-2\theta$; детекторы 2 градус/мин (3-сурет).

РФА талдауын жүргізу үшін алдымен аналитикалық үлгіні дайындауды қажет, үлгінің ірілігі 0,05 мм-ден төмен ұнтақталуы тиіс және әр үлгінің құрамындағы мөлшері $> 0,1$ масс.% болатын элементтер толық көрсетілуі тиіс.

Жартылай сандық негізде рентгенофазалық талдау бірдей салмақтағы ұнтақтардың үлгісі мен жасанды қоспалар әдісін қолдана отырып, үлгілердің дифрактограммаларын салыстыру арқылы жүргізілді. Кристаллдық фазалардың сандық қатынасы анықталды. Дифрактограммалық үлгілерді интерпретациялау ICDD картотекасындағы деректерді пайдалану арқылы жүзеге асырылды: ұнтақ дифрактометриялық деректер базасы PDF2 (Powder Diffraction File) және қоспалардан таза минералдардың дифрактограммалық үлгілері. Негізгі фазалар бойынша құрамдары есептелді.

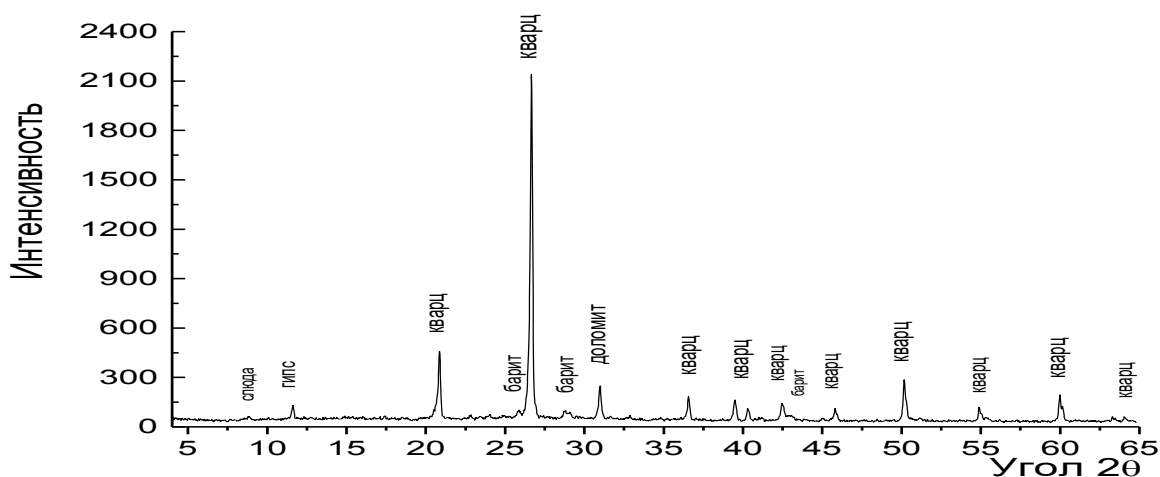
Атомдық-эмиссиондық жартылай сандық спектрлальды талдауы ДФС-3 (Ресейде жасалған, 1963 ж.) дифракциондық спектрографында дифракциялық торы 500 сызықты мм бойынша жүргізілді. Құрылғының кері сызықтық дисперсиясы 0,4 нм/мм, спектрографтың рұқсат етілген күші теориялыққа жақын және 720000 құрайды. Спектрлердің сәулелену көзі ретінде қуаты 14 ампер болатын электр тоғының доғасы қолданылды. Спектрлер ПФС-03 фотопластинкаларына суретке түсіріледі, спектрдің ультракүлгін аймағында толқын ұзындығы 230-дан 346 нм-ге дейінгі диапазонда түсірілді.



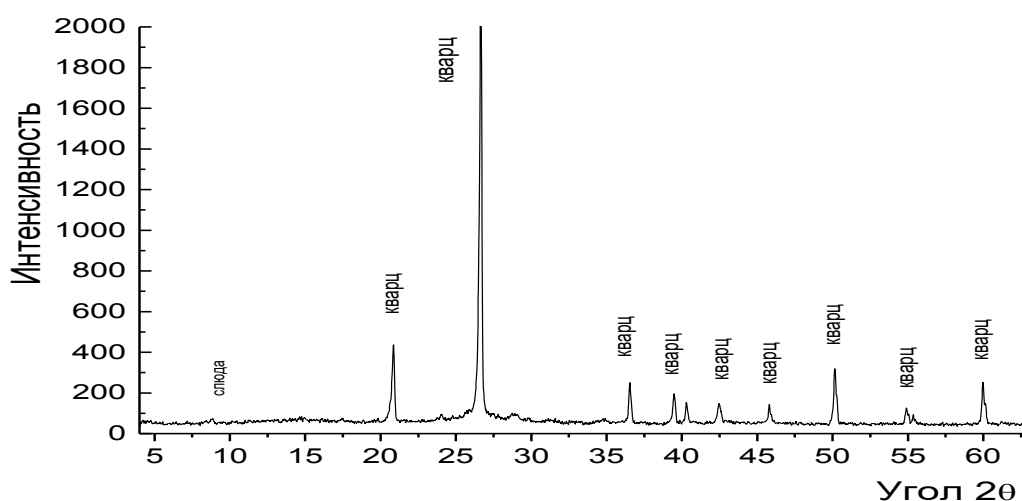
Сурет 8 – ДФС– 3 спектрографы

2.2 Шикізаттың құрамы мен қасиеттерін зерттеу нәтижелері

Зерттеу объектісі – Баласауқандық кен орнының ванадийлі кварциттері. Баласауқандық кен орнының кені көміртекті-кремнийлі-сазды тақтатастардан тұрады, кендік дене қалыңдығы 6-12 метр. Тақтатас қабаттары жұқа (мм-ден 1 см-ге дейін және одан да көп) минералды тамырлар желісі бар ақ түсті кварцтан тұрады және ол жұқа талшықты-жасушалық торды құрайтын құрамында ванадий, уран, молибден және СЖЭ бар қара көміртекті-сазды материалмен толтырылған.



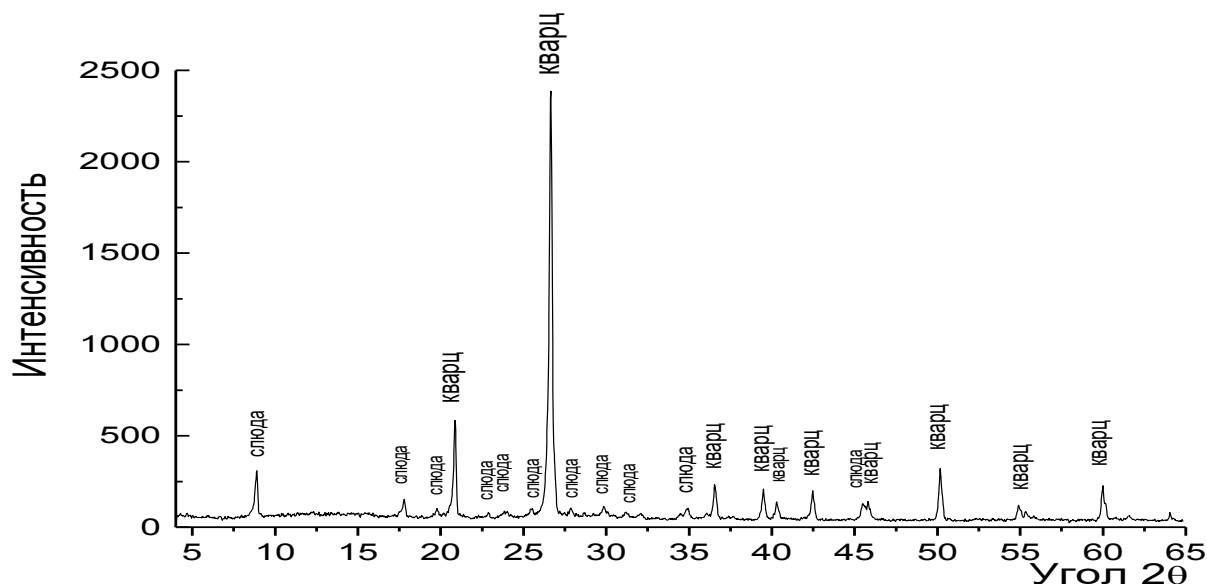
Сурет 4 – 1-ші үлгінің дифрактограммасы (Баласауқандық кен орнының ванадийлі концентраты)



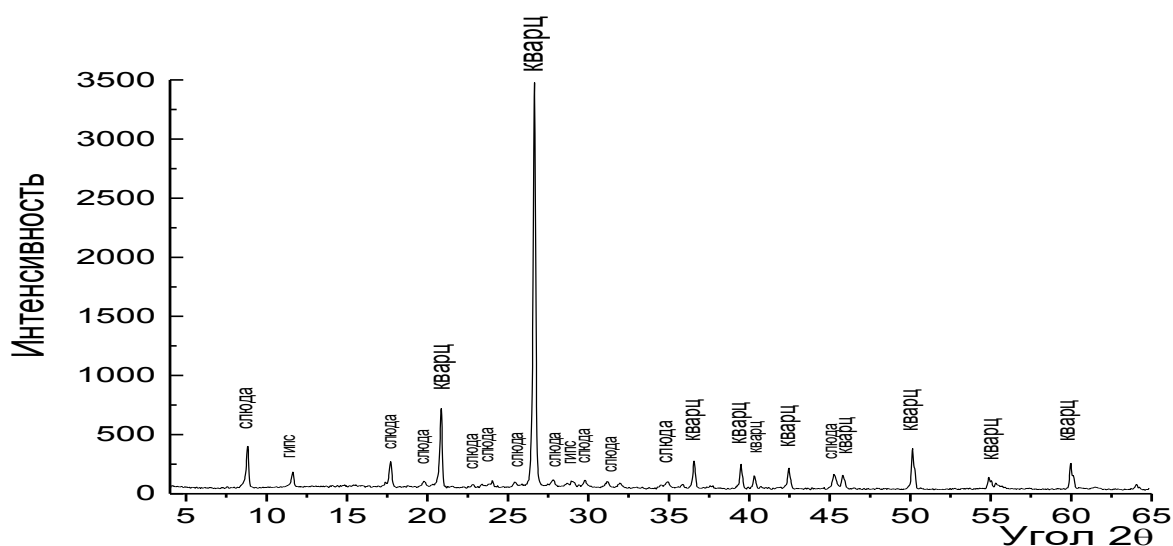
Сурет 5 – 2-ші үлгінің дифрактограммасы (Баласауқандық кен орнының ванадийлі концентраты)

Баласауқандық кендерінің жартылай сандық рентгендік фазалық талдауының нәтижелері кеннің көптеген бөліктерінде негізгі массасын (80-ден

100%-ға дейін) кварц SiO_2 құрайтынын көрсетті. Мысалы, 1-ші үлгідегі кендерде: кварц SiO_2 83%-ға дейін, доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 7%-ға дейін, барит BaSO_4 5%-ға дейін, гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ 4%-ға дейін және құрамында ванадий бар слюда $(\text{K,Ba})(\text{Al,Fe,Mg,V})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 1%-ға дейін анықталды (4-сурет).



Сурет 6 – 3-ші үлгінің дифрактограммасы (Баласаусқандық кен орнының ванадийлі концентраты)



Сурет 7 – 4-ші үлгінің дифрактограммасы (Баласаусқандық кен орнының ванадийлі концентраты)

2-ші үлгіде кварц SiO_2 негізінен 100%-ға дейін табылды, ал құрамында ванадий жоқ $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ слюдасының іздері 1%-дан аз болды (2-сурет).

3-ші үлгіде 89,5%-ға дейін кварц SiO_2 және ванадий бар слюда $\text{K(Al,V)}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 10,5%-ға дейін болды (6-сурет).

№4 үлгіде кварц SiO_2 87%-ға дейін, слюда $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, құрамында ванадий 9%-ға дейін, гипс $\text{Ca}(\text{SO}_4)$ 4%-ға дейін (7-сурет).

Баласауқандық кенінің 1-ші үлгісін химиялық талдау нәтижесінен бұл кенде V_2O_5 бойынша ванадийдің мөлшері 1,78-2,85% аралығында екенін көруге болады.

Баласауқандық кенінің үлгілерінің атомдық-эмиссиондық жартылай сандық спектральді талдауы 6-кестеде көрсетілген.

6 Кесте – Элементтердің мөлшері

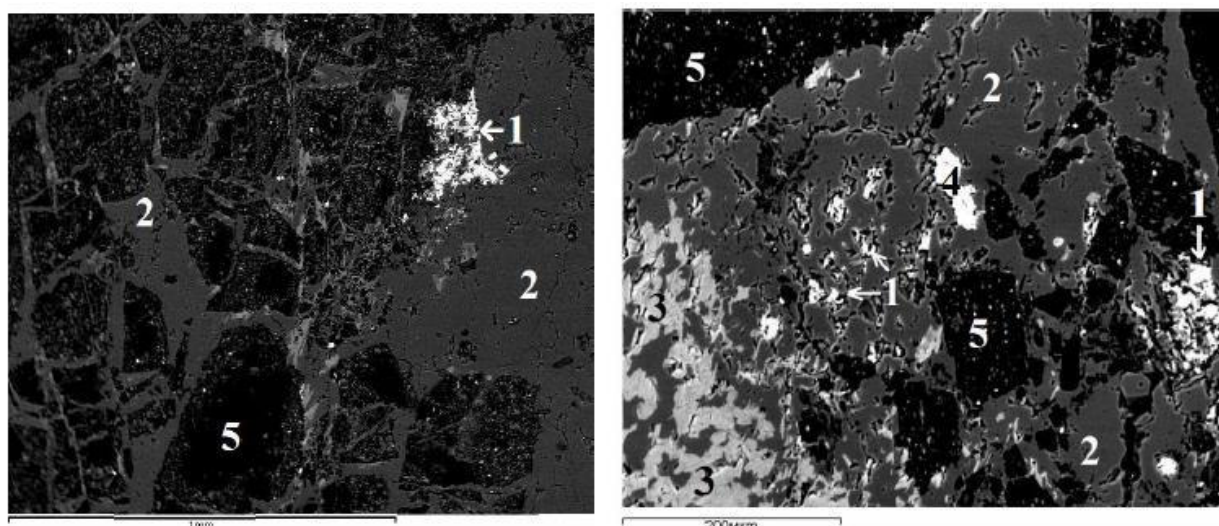
Элемент	Концентрация, %	Элемент	Концентрация, %
U	<0,03	V	0,62
Au	<0,0002	Ni	0,001
Ag	0,001	Mo	<0,03
Pt	<0,001	Pd	<0,0002
Rh	<0,0005	Ru	<0,001
Ir	<0,001	Os	<0,001
Al	1,0	P	<0,07
Si	>1,0 (≈ 10)	Ga	0,0007
Fe	>>1,0 (≈ 50)	Ge	<0,0002
Zr	0,001	Sr	0,03
Mg	0,5	Bi	0,0005
Na	0,03	Nb	0,001
Mn	0,1	Cd	0,01
Ti	0,03	Te	<0,003
Ca	>1,0 (≈ 3)	Tl	<0,0005
Cu	0,1	K	<1,0
Zn	>1,0 (≈ 3)	Y	0,001
Sn	0,002	Yb	<0,0001
Cr	<0,0007	Be	<0,0001
W	<0,002	Ba	<0,02
Pb	0,05	Ce	<0,005
As	0,1	La	0,005
Sb	0,005	Li	<0,002
Sc	<0,0005	Co	0,007

Кендегі ванадийдің негізгі мөлшері көміртекті-ванадийлі минералдардың ыдырауы кезінде түзілетін роскоэлит түрінде болып келеді. Роскоэлит - $(\text{K, Ba})\text{H}_2(\text{Al, V, Mg, Cr, Fe})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - тотығу аймағындағы ванадий кенінің негізгі минералы. Бұл жұқа талшықты жылтырлығы бар сұр-жасыл

түсті минерал. Кен құрамында ванадий басқа металдардың ванадиниті түрінде де болады $Pb_4(VO_4)_3$, ферванит, узбекит; карнотит $K_2(UO_2VO_4)_2$, уванит $2UO_3 \cdot 3V_2O_5 \cdot 15H_2O$. Кенде ванадий минералдарынан басқа уран, молибден және СЖЭ минералдары бар.

Ванадий кварциттерінің микро және наноөлшемді минералдары маннардит $BaTi_6(V^{+3})_2O_{16} \cdot H_2O$, уэкфилдит, митриваит, наноминералды коллоидты түзілімдерден: алсифоситтер $(Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O)$, алсифафоситтер $(Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O)$, каратауиттер $(Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot SO_3 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O)$, сонымен қатар көміртекті заттардан тұрады.

Баласауысқандық кен орнының кендерінде құрамында ванадий бар қабаттың кварц-роскоэлиттік торын зерттеу кезінде маннардит өлшемі 15–50 мкм-ден бастап 100 мкм-ге дейін жететін және одан астам жинақталған дене түрінде анықталды (7-сурет). Маннардитпен бірге кварцқа тығыз енген құрамында ванадий бар мусковит, барит, сондай-ақ құрамында ванадий бар сирек жер элементтердің фосфаттары: -(Ce), -(La), -(Nd), чёрчит-(Y), сонымен қатар ванадийлі титан оксиді, оның ішінде рутил (V мөлшері 1,25%) кездесетіні анықталды [8].



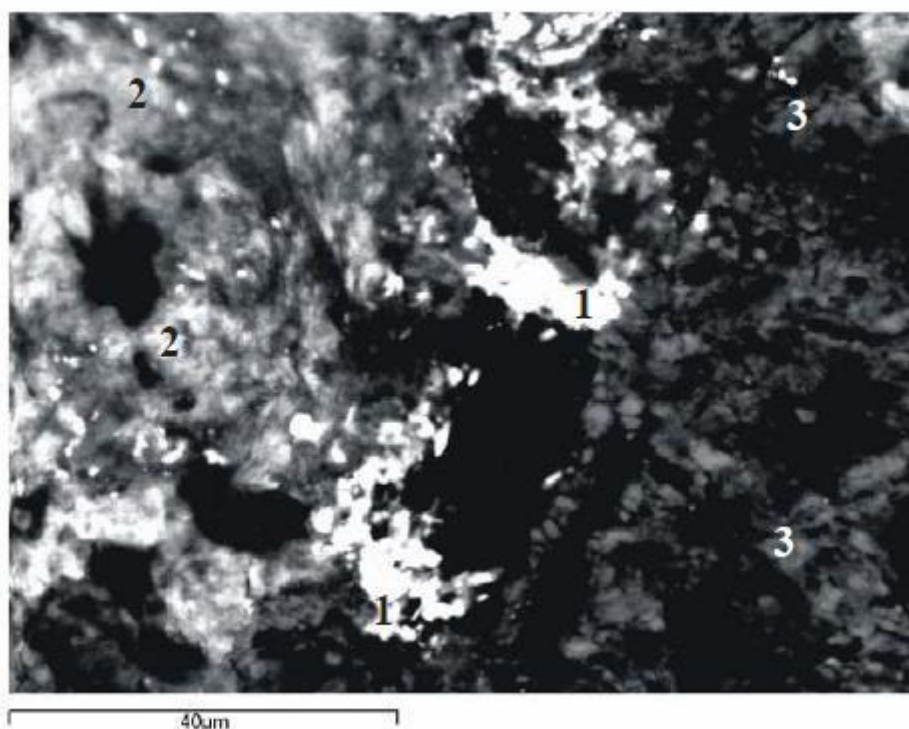
1- манардит; 2- кварц; 3- V^{4+} - Ва-фенгит;
4 –барит; 5- көміртекті зат

Сурет 7 – Баласауқандық кен орнының көміртекті-кремнийлі матрицасысындағы манардиттің микротүйіршіктері

Баласауқандық кен орнынан алынған маннардит үлгілерінің құрамында хром болған жоқ. Ванадийлі тақтатастарда маннардиттің бар болуы минералдың генезисі туралы қорытынды жасауға мүмкіндік береді, өйткені маннардит табылған кен шөгінділері гидротермиялық кен орындарының түзілуімен тығыз байланысты [6]. Үлкен Қаратаудың кен орындарындағы ванадийлі тақтатастардың айрықша ерекшелігі - оларда параллельді бағаналы

кварц пен роскоэлиттен құралған жұқа талшықтар желісінің көптігі. Минерологтардың пайымдауынша, көміртекті-кремнийлі тақтатастарда маннардиттің табылуы үш валентті ванадий тек слюдаларда (ванадийі бар мусковит, роскоэлит және черныхит) ғана емес, сонымен қатар маннардитте де бар екенін көрсетеді [10]. Зерттелген үлгілерде манардит, құрамында ванадий бар мусковит, сирек жер элементтерінің фосфаттарының көп екені байқалды.

СЖЭ анықтау бойынша Үлкен Қаратаудың ванадийлі тақтатастарында СЖЭ болуы спектрлік талдау арқылы үнемі расталды. СЖЭ негізгі тасымалдаушылары сирек жер элементтерінің фосфаттары болып табылады. Дегенмен, құрамында ванадий бар денені егжей-тегжейлі зерттеу СЖЭ пайда болуының мүлдем басқа түрін анықтауға мүмкіндік берді.



1- уэкфилдит; 2 - К-Zn-V-Fe-фаза; 3- сатпаевит

Сурет 8 – Баласауқандық кендеріндегі уэкфилдиттің микротүйіршігі

Барлық үлгілерде иттрийдің ванадатты уэкфилдит YVO_4 кварцпен және монтмориллонитпен тығыз байланыста екені байқалды, уэкфилдиттің микробөлшектерінің құрамы, мас. %: Са - 3,14; V^{5+} - 26,19; Y^{3+} - 36,09; Tb - 0,30; Ho - 0,52; Er - 0,54; Tm - 0,34; Yb - 0,25; барлығы 67,37. Минералдың эмпирикалық формуласы: $(Y_{0,79}Ca_{0,15}Ho_{0,01}Er_{0,01})_{0,96}V_{1,04}O_{3,97}$. Сатпаевит минералын зерттеу кезінде сатпаевитпен және К-Zn-V-Fe-фазамен байланысқан уэкфилдиттің микросегрегациялары да табылды. Оның есептелген эмпирикалық формуласы: $(Y_{0,78}Ca_{0,22})V_{1,09}O_{4,12}$. Микротүйіршіктердің өлшемдері 20 микроннан аспайды (8-сурет). Жалпы

алғанда, зерттелген ванадийлі варциттердің құрамында СЖЭ қосынды мөлшері ~0,04-0,08 масс.%. Мұндағы СЖЭ 60-70 пайызы иттрий тобындағы элементтер: иттрий Y, тербий Tb, гольмий Ho; эрбий Er; тулий Tm; иттербий Yb. СЖЭ кеннің құрамында фосфоры көп бөлігінде және карбонатты қабатында екені анықталды. апатиттің кейбір үлгідерінде 0,28 пайызға дейін СЖЭ кездеседі

Баласауқандық кендерінің үлгілеріндегі наноминералды коллоидты түзілімдер түрінде алсифоситтер ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), алсивафоситтер ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), каратауиттер ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) бар екені анықталды.

Минералогиялық жинақ бойынша көп химиялық талдау жүргізілді, олардың нәтижелері зерттелген үлгілерді «таза» аллофандардан бастап «таза» алюмофосфаттарға дейін бар екенін көрсетті. Химиялық талдаулардың нәтижесі (мас.%): SiO_2 1,00-5,1-ден бастап 29,82-ға дейін; P_2O_5 3,50-ден 25,10-ға дейін; Al_2O_3 18,00-ден 36,17-ға дейін; Fe_2O_3 өте аз іздерден бастап 9,31-ға дейін; V_2O_5 өте аз іздерден бастап 1,43-ға дейін; $\text{H}_2\text{O} \pm$ 33,05-ден бастап 41,8-ға дейін. Спектральды талдаулар келесі қоспалардың бар екенін көрсетті (в %): мыс – 0,03-1,00; мырыш – 0,05-0,30; хром – 0,01-0,10; молибден – 0,01-0,03; никель – 0,08-0,10.

Химиялық құрамы бойынша аллофандардың, ферриаллофандардың құрамындағы басты элементтер Al, Si, H_2O ; алфоситтерде – Al, P, H_2O ; алсифоситтер мен алсивафоситтерде – Al, Fe, Si, V, P, H_2O ; каратауиттерде – Al, Fe, S, P, H_2O . Зерттелген үлгілерде әртүрлі қатынастағы бұл минералдар жыныстың мүжілу денелеріндегі (коры выветривания) негізгі құраушылар екені байқалады. Пирит пен көміртекті зат ыдыраған кезде мүжілген денелерді $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{PO}_4)^{3-}$ иондарымен байытқан деп тұжырымдалды.

Электронды зондтық микроанализ арқылы зерттелген Баласауқандық кен орнының ванадийлі кендерінің кейбір наноминералды түзілістерінің химиялық құрамы әртүрлі химиялық элементтермен және олардың сандық арақатынастарының өзгеруімен сипатталады (7-8 кестелер).

7 Кесте – Алсифоситті (Al, Si, P) құрамды ванадий минералдарының химиялық құрамы (масс. %)

Үлгі М-348 (көгілдір)												
O	Mg	Al	Si	P	S	Ca	V	Σ				
55,07	0,26	17,16	9,63	3,60	0,10	3,23	0,39	89,45				
54,10	0,33	18,29	10,23	3,82	0,09	3,44	0,48	90,79				
Үлгі М-266 (жасыл)												
O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	V	Fe	Σ
55,57	0,61	0,15	15,25	3,86	11,06	0,66	0,76	2,93	0,30	0,28	0,79	92,22
53,70	0,19	0,27	15,51	4,17	9,96	0,40	0,13	3,37	0,30	0,32	0,67	89,00
Үлгі 7 (мысты сары)												
O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ca	V	Fe	Σ	
49,64	1,18	0,20	17,58	3,24	13,59	1,03	1,27	1,75	0,87	0,20	90,55	

8 Кесте – Каратауитті (Al, Fe, P, S) минералдардың химиялық құрамы (мас.%)

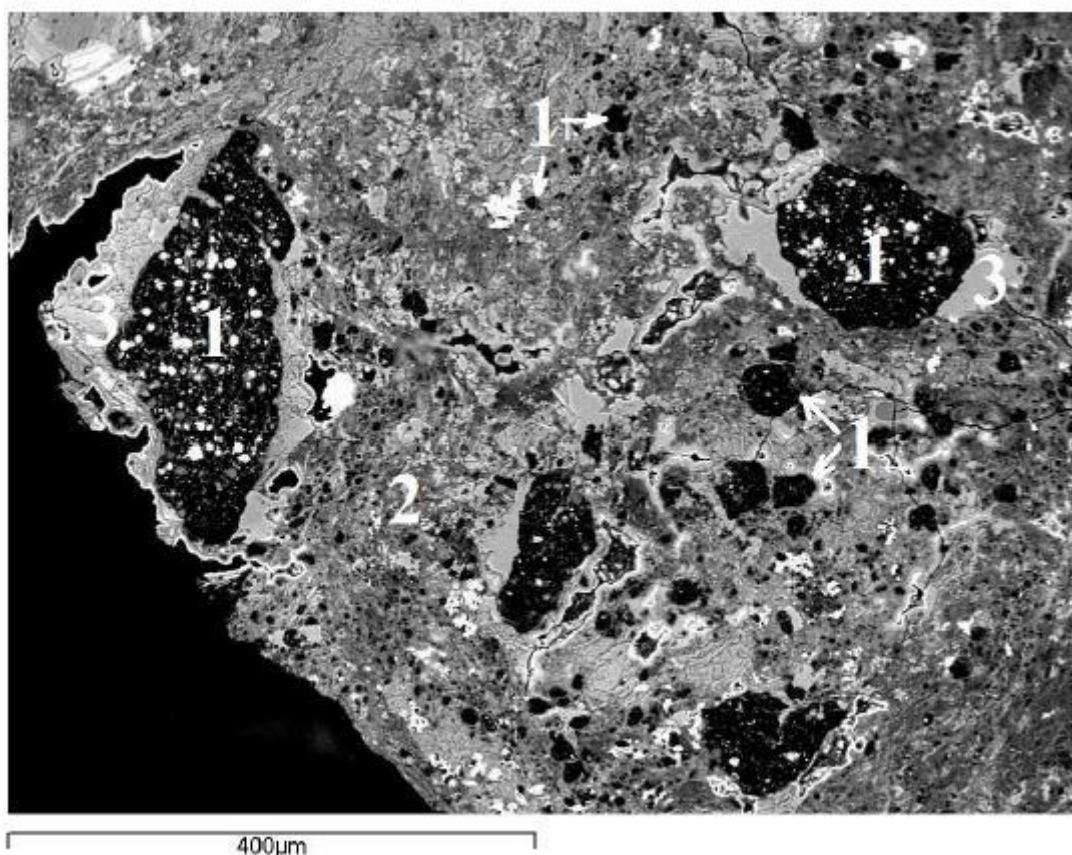
Үлгі 13 (жасыл жылтыр емес)													
O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ca	V	Cr	Fe	U	Σ
48,19	1,54	0,11	13,98	0,23	15,83	1,59	1,74	1,84	0,54	0,45	3,73	0,93	90,70
47,64	0,75	0,00	14,75	1,08	15,47	2,00	1,30	1,94	0,31	0,47	3,68	0,00	89,39
51,58	1,46	0,13	12,75	0,31	14,55	1,53	1,68	1,57	0,41	0,00	3,55	0,00	89,52
46,89	1,48	0,00	13,33	0,24	15,05	1,71	1,71	1,51	0,39	0,00	3,75	0,00	86,07
Үлгі М-269б (қоңыр)													
O	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ca	V	Fe	Σ			
23,07	0,12	7,43	1,29	2,73	0,43	1,36	1,72	0,67	18,10	56,92			

Үлгілердегі алсифоситті (М-266 үлгісі) және каратауиттің (М-13 үлгісі) құрамдарының түзілулеріне электронды микроскопиялық зерттеулер жүргіздік. «Құрғақ препарирлеу» әдісімен дайындалған препараттарды электронды микроскоппен зерттеу кезінде майда бөлшектердің пішінін, өлшемдерін және олардағы кристалдық құрылымның болуын анықтадық. Бастапқы үлгіде альсифосит құрамы әртүрлі мөлшердегі борпылдақ кесек бөлшектерден және дөңгелектенген «көпіршікті» түзілімдерден тұрады. Наноөлшемді сфералық бөлшектер бар. Каратауит құрамының түзілуінен алынған препарат (М-13 үлгісі) борпылдақ кесек және дөңгелектенген «көпіршікті» бөлшектерден, қабыршақ түріндегі, қатпарлы, кеуекті бөлшектерден тұратыны анықталды.

Ванадийлі көміртекті-кремнийлі кендердің өзгермеген тау жыныстарының негізгі құрамдас бөліктерінің бірі – құрамында 90%-ға дейін көміртегі бар, жанған кезде битумды ұшқыны жоқ және органикалық еріткіштерде ерімейтін көміртекті зат [2, 18]. Көміртекті заттардың негізгі жинаушысы пелитолитті көміртекті-сазды-кремнийлі құрамында ванадий бар тақтатастар болып табылады, мұнда «сазды» заттың орташа мөлшері 22–25% дейін жетеді, максималды мөлшері 15-тен 30%-ға жетеді. Алевропелиттік және алевролиттік тақтатастар үшін ол 10-16% дейін төмендейді. Аталған жыныстарды микроскопиялық зерттеу нәтижесінде оның пайда болуының бірнеше морфогенетикалық формалары анықталды [18], бұл біздің электронды микроскопиялық зерттеулерімізбен расталады. Көміртекті заттардың басым көпшілігі дисперсті шашыранды болып келеді (9-сурет) және кеннің минералдық бөлігімен тығыз байланысқан (кварцпен фтаниттердің құрамында, слюдалар және гидрослюдаларда пелитолиттермен). Фтаниттерде таралуы біркелкі, ал тақтатастарда жеке микроқабаттарда азды-көпті шоғырланған. Органикалық заттардың бұл бөлігі байытуға келмейді және флотациямен де бөлінбейді. Тек материалды өте майда етіп ұнтақтау, сонымен қатар тұз және фторлы қышқылдармен кезектестіріп өңдеу арқылы ғана центрифугада бөлу арқылы салыстырмалы түрде таза көміртекті зат алуға болады.

9 Кесте – Көміртекті заттардың химиялық құрамы (мас.%)

Компоненттері	Морфологиялық формасы		
	1	2	3
көміртегі	88.22	92.05	86,45
сутегі	1.15	0,92	1,60
азот+оттегі	} 8,48	} 5,37	} 9,25
күкірт	1,65	1,66	2,70
Ескерту: 1. Құрамында 96,6% көміртекті зат бар Баласаусқандық к.о. көміртекті-сазды-кремнийлі кендерінде, 2. Баласаусқандық к.о. кварцты талшықтарындағы көміртекті зат, 3. Баласаусқандық к.о. көміртекті заттары			



1- дөңгелек немесе сопақ түзілімдерде,
2- гидрослюдалы материалда, 3- кремнийлі материалда

Сурет 9 – Көміртекті заттың дисперті шашырандылары

Мұндай түзілімдердің өлшемдері 0,08-ден 0,5-0,6 мм-ге дейін, кей жағдайда 1,0-2,0 мм-ге жетеді. Зерттеушілердің көпшілігі көміртекті заттардың морфологиялық негізі балдырлардың қалдықтарынан және битумды заттың ұшырындыларының метаморфоздық өнімдерінен түзілген деп санайды [19].

Көміртекті заттардың химиялық талдауы ондағы сутегінің төмен екендігін көрсетті (H - 0,79–1,60%), бұл оны құрамында 3–5% дейін сутегі бар төменгі антраксолиттерден ерекше екенін көрсетеді. Баласаусқандық кен орнының көміртекті затын спектральды талдау (%) көрсеткіші: ванадий 2,6-3,5; молибден 0,05-0,1; мырыш 0,1-0,3; қорғасын 0,02-0,1; мыс 0,02-0,2; бор 0,002-0,003; фосфор >1,0; кальцит, стронций, барий іздері (6-кесте).

Макроскопиялық таза түзілімдерде көміртекті заттың түсі антрацит түсті қою қара, жартылай металдық жылтырлығы бар және шаян тәрізді сынуы болады. Морт сынғыш. Бірқатар анықтамалар бойынша тығыздығы 1,80–1,95 г/см³. Бензолда, спиртте, бензинде, хлороформда және эфирде ерімейді. Құрамында гумин қышқылдары жоқ. Барлық қарастырылған морфологиялық айырмашылықтарда ыдырау температурасының басы 520–580 °С, бұл

олардың графиттен ерекше екенін көрсетеді (графит 680–730 °C жана бастайды). Микроскопта жарық өткен кезде мөлдір емес. Шағылысқан жарықта кремді айқын рең береді, түсі қоңыр-сұр. Мүжілген жыныстарда көміртекті заттар тотығады, бұл кезде оның қаттылығы төмендегенін, күйе тәрізді борпылдақ массаға өткендігін және метадық жылтырлығын жоғалтқанын байқадық. Мүжілген жыныстардағы көміртекті заттардың жану температурасы 520–580-ден 300–400 °C дейін болды және құрамындағы көміртегінің мөлшері 76–81% дейін төмендейді, ылғалдылығы 16,5–20,0% дейін артады. Мүжілудің соңғы сатысында пелитолитті кендік тақтатастар толық ыдырап, жасыл-сұр түске ие болатыны анықталды [2].

Қорыта келгенде, Баласаусқандық кен орнынан алынған кен үлгілерін толық зерттеу үшін заманауи аналитикалық әдістер кешенін қолданып, сонымен қатар алынған нәтижелерді әдебиет көздерінен алынған мәліметтермен салыстыра отырып талдау жүргізілді. Бұл зерттеулердің теориялық және практикалық маңызы зор және металлургиялық өндеудің тиімді технологиясын жасауға ықпал ететін жоғары сапалы геохимиялық және минералогиялық ақпаратты алуға мүмкіндік берді.

3 Технологиялық зерттеулер

3.1 Ванадийлі кварциттерді автоклавпен шаймалау процесін зерттеу

3.1.1 Процеске әсер ететін факторларды зерттеу

Шаймалау процестерінің термодинамикасын зерттеу бойынша, еріген заттың химиялық потенциалы оның бастапқы қатты зат күйіндегі химиялық потенциалына тең болған кезде ғана жүйеде термодинамикалық тепе-теңдік орнайтыны белгілі. Кендегі уран немесе ванадийдің суда ерімейтін қосылыстары еріткіш реагентте қалай еритінін анықтау үшін Гиббс энергиясы мәнінің өзгеруі мен онымен байланысты реакцияның тепе-теңдік константасын анықтайды. Гиббс энергиясының өзгеруі үлкен теріс мәнде болса ($\geq 41,84$ кДж/моль⁻¹ немесе 10 ккал/моль), реакцияның константасы өте үлкен болады және мұндай реакциялар қайтымсыз болады. Минералды шикізаттан уран, ванадийдің көптеген қосылыстарында осындай.

Шаймалау процесінің кинетикасына тоқталсақ, шаймалау процесінің жылдамдығы кендегі минералдардың еріткіш реагентпен химиялық реакцияға түсу жылдамдығымен немесе диффузиялық массаалмасу процесінің жылдамдығымен анықталады. Себебі шаймалау гетерогенді процес. Бұл тұрғыда шаймалау процесін үш сатыға бөліп қарастырамыз:

- 1- сатыда – ерітіндінің түбінен минералдың реакциялық бетіне еріткіш реагенттің жетуі;
- 2- сатыда – минерал беті мен еріткіш реагенттің қатысуымен жүретін химиялық реакцияның өзі;
- 3- сатыда – реакцияның еріген өнімдерінің минерал бетінен ерітіндіге өтуі.

Осы 3 сатының ең баяу жүретіні шаймалау процесінің жылдамдығын анықтайтын лимиттеуші саты болып табылады. Қиын өңделетін кендерде кей жағдайда ғана 2-ші саты лимиттеуші бола алады. Басқа жағдайларда 1-ші саты, яғни еріткіш реагенттің кен бетіне жетуі лимиттеуші болады. Бұл тұрғыда процестің жылдамдығын анықтайтын диффузиялық теңдеу:

$$dv/dt = D \cdot F \cdot dC/dx, \quad (1)$$

мұндағы dv/dt – диффузия жылдамдығы немесе белгілі уақыт ішінде кен бетіне жеткізілетін еріткіш реагенттің мөлшері;

D – диффузиялық коэффициент;

F – фазалардың жанасу беті;

dC/dx – концентрациялық градиент.

Шаймалауға әсер ететін параметрлерді зерттегенде, диффузиялық коэффициентке температура қатты әсер ететінін байқаймыз:

$$D = (R \cdot T / N) \cdot (1 / 3 \pi \cdot \mu \cdot d), \quad (2)$$

мұндағы R – газ тұрақтысы;
 N – Авагадро саны;
 T – абсолютті температура;
 μ – ортаның тұтқырлығы;
 d – бөлшектің ірілігі (диаметрі).

Бұдан, шаймалау температурасы процесті жылдамдататынын көреміз. Кеннің ұнтақталу дәрежесі жылдамдыққа оң әсер еткенмен, ортаның тұтқырлығын арттыруы мүмкін. Әдетте қышқылдық ерітуге кеннің ірілігі 0,1-0,2 мм, ал сілтілік ерітуге 0,1-0,074 мм болуы тиімді.

Еріткіш концентрациясын таңдау кезінде ванадийлі кварциттерде қалдық қышқылдық 40-45 г/л болады, ал уранның кендеріне 5-15 г/л болады. Соған қарай еріткіштің бастапқы концентрациясын таңдайды.

Шаймалау кезінде тығыздықты азайту үшін араластыру жылдамдығы да маңызды. Сондықтан кенді қарқынды араластыруды ұйымдастыру қажет.

Шаймалау нәтижесіне әсер ететін негізгі факторларға Қ:С қатынасы да жатады. Оны кен құрамы мен реагенттің концентрациясына қарай таңдау жасайды. Бірақ ванадийлі кварциттерді шаймалауға әдетте Қ:С=1:1; 1:2 мөлшерінен, ал уран кендерін шаймалауда Қ:С=1:0,8; 1:2 артық болмайды. Себебі, сұйықтың мөлшері көп болған сайын құрамындағы бағалы компоненттердің концентрациясы аз, сұйытылған ерітінді алынады. Оны ары қарай өңдеу және қалдық ерітінділерді регенерациялау үлкен қиындық тудыруы мүмкін.

3.1.2 Шаймалау процесінің технологиялық параметрлерін зерттеу

Шаймалау процесінің технологиялық көрсеткіштеріне әсер ететін факторларды талдау барысында келесі тұжырым жасалды:

- кендегі ванадий, уран және т.б. бағалы компоненттердің ерітіндіге өтуін максималды жоғарылату;
- еріткіштің (күкірт қышқылының) шығынын азайту;
- тотықтырғыштың тиімді түрін таңдау;
- температура мен еріткіш концентрациясының тиімді мәндерін анықтау (негізгі бағалы компоненттердің ерітіндіге іріктеп бөлінуін қамтамасыз ететін етіп).

Шаймалау процесінің тиімділігін арттыру үшін аталған параметрлерге зерттеу жүргіздік.

Ванадийлі кварциттер құрамында кремнезем мөлшерінің жоғары (75-95% SiO₂) екені белгілі. Қазіргі таңда қышқылдық әдіспен өңделіп отырған уран кендерінің де басым бөлігі жоғарыкремнийлі (құрамында 85-90 % SiO₂) кендер екені белгілі.

Ванадий кендерінде де, уран кендерінде де тотықтырғыштың процестің көрсеткішіне әсерін зерттеу үшін, зерттеушілер ортаның тотығу-тотықсыздану потенциалына үлкен мән береді, оны Нернст теңдеуімен өрнектеуге болады:

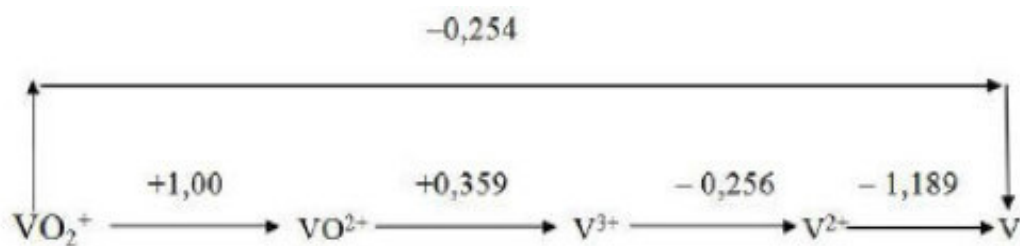
$$\varphi = \varphi^0 + (0,059/n) \cdot \lg [Ox]/[Red] , \quad (3)$$

мұндағы φ^0 – жүйенің стандартты тотығу-тотықсыздану потенциалы;

φ - $[Ox]$ тотықтырғыш пен $[Red]$ тотықсыздандырғыштың концентрацияларына байланысты еріткіштің тотығу-тотықсыздану потенциалы;

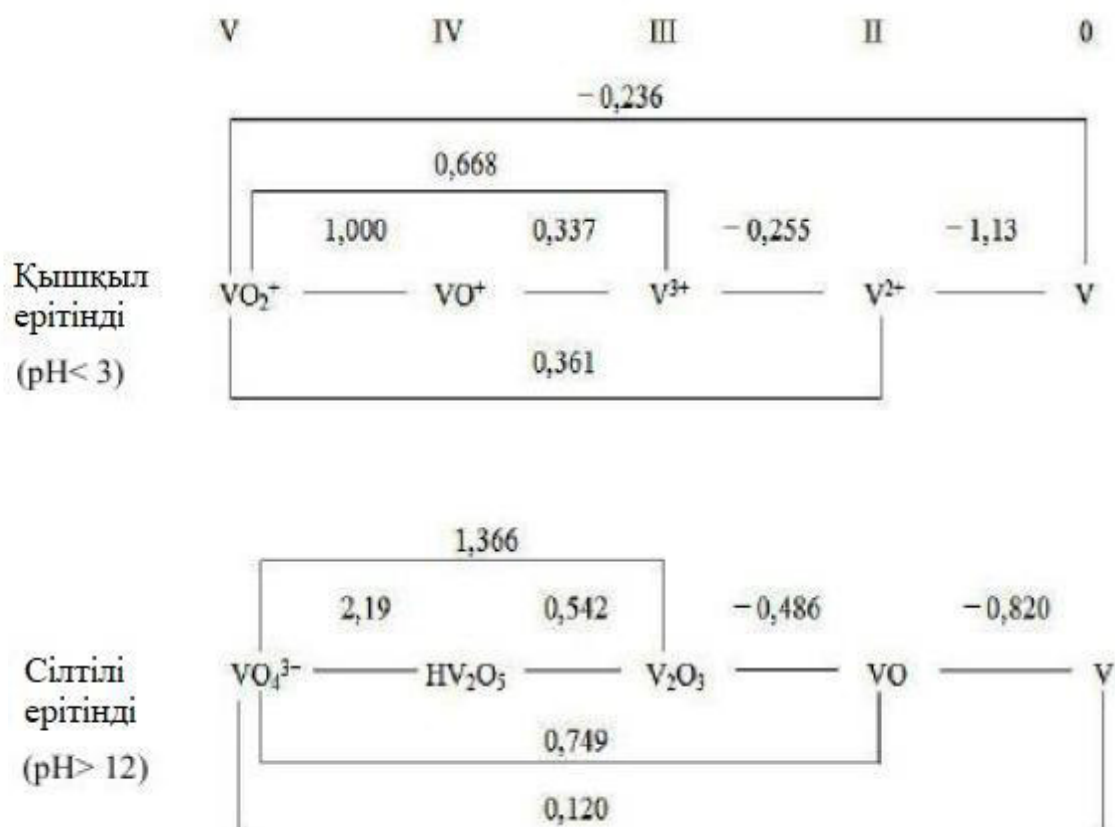
n – реакцияға қатысатын электрондар саны.

Ванадий ауыспалы валентті элемент болуына байланысты қосылыстарда комплексті байланыс түзеді. Сондықтан зерттелген кенде ванадийдің көптеген минералдардың құрамына кіретіні дәлелденді. Ванадийдің екі, үш, төрт, бес валентті қосылыстары бар екені белгілі. Олардың ішінде бес валентті ванадий тұрақты қосылыс болып есептеледі, себебі оның атомында элементтердің орналасуы 1, 8, 11, 2 көрсетеді. Соңғы қабаттағы 2 электроды және келесі қабаттағы 3 электроды бере отырып, ванадий аргон атомның тұрақты құрылымына ие болады. Ванадийдің төрт валентті қосылысы да салыстырмалы тұрақты. Ванадий бес валентті күйден төрт валентті күйге және керісінше тез ауысады. Латимер диаграммасын (10-сурет) қарастыра отырып, ванадийдің тотығу дәрежесі мен оның потенциалдарының арасындағы байланысты көре аламыз. Қышқылды ерітінділерде ол келесі түрде болады [79]:



Сурет 10 – Латимер диаграммасы

қышқылдық ($pH < 3$) және сілтілік ($pH > 12$) ерітінділерде келесі түрдегі диаграмманы қарастырамыз:



Сурет 11 – Қышқылдық және сілтілік ерітінділердегі ванадийдің төменгі валентті қосылыстарының еру диаграммасы

Келтірілген диаграммалардан бос күйіндегі ванадий қышқылдық және сілтілік ерітінділерде бес валентті күйде тез еритінін көреміз. Ал төменгі валенттіліктегі ванадий қосылысын ерітуге үшін тотықтырғышты қолдану қажет екенін көреміз.

Уран қосылыстарының ерігіштігін қарастырсақ, уран оксидтері мен металдық уран мен оның суда нашар еритін кейбір қосылыстары оттекті бейорганикалық қышқылдарда (мысалы, H_2SO_4 , HNO_3), сонымен қатар оттекті сілтілі (Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ және т.б.) еріткіштерде де жеңіл еритіні белгілі, тек қана кен құрамында кальций мен магний карбонаттары көп болса, қышқылдық ерітуде реагент шығыны артады. Сондықтан ондай кендерді тек карбонатты сілтілі еріткіштерде еріту тиімді. Үлкен Қаратау кварциттерінің құрамында сілтілік жер металдар (кальций, магний) карбонаттары мөлшері оншалықты көп емес.

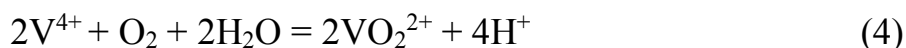
Сонымен қатар, еріткіш ретінде қолданылатын реагенттердің салыстырмалы бағасын салыстырсақ, %: H_2SO_4 – 100; HNO_3 ; Na_2CO_3 – 150; Na_2HCO_3 – 200; HCl – 250; $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ – 350, ең арзан еріткіш күкірт қышқылы екенін көреміз. Азот қышқылы сияқты салыстырмалы қымбат реагенттерді бай кендерді шаймалауға немесе ванадий мен уранның төменгі валентті қосылыстарын тотықтырғыш ретінде пайдалану тиімді. Сонымен қатар еріткіштерді таңдағанда шаймалау процесін жүргізетін аппараттардың

коррозиясына әсерін де ескеру қажет. Тұз қышқылына төзімді материалдар аз, сондықтан шаймалау процесіне тұз қышқылын сирек қолданады. Күкірт қышқылының концентрациясы 65 %-ға дейін болса, ол қарапайым болат пен шойынға онша әсер етпейді. Төменгі концентрациялы күкірт қышқылына аппараттың қаптамасы ретінде қорғасынды, керамикалық, резеңкелі, пластик заттарды қолдануға болады.

Жоғарыда келтірілген мәліметтерді ескере отырып, ванадийлі кварциттерді шаймалауға тиімді еріткіш ретінде күкірт қышқылын таңдадық. Ол салыстырмалы арзан және қол жетімді.

Тотықтырғыш түрін таңдау бойынша, кендегі ванадийдің және уранның төменгі валентті қосылыстарын тотықтыру бойынша көптеген зерттеушілер айналысты [81-87]. Олардың жұмыстарында тотықтырғыш ретінде оттегін, калий перманганатын, сутек асқын тотығын, хлорқұрамды тотықтырғыштарды және т.б. қолдануды ұсынады. Олардың ішінде оттегін қолдану ауаның қол жетімділігімен, арзандығымен және тотықтыру күшінің басымдығымен анықталады.

Төрт валентті ванадийді тотықтыру реакциясын келесі түрде жазуға болады:



Бұл реакцияның кинетикалық теңдеуін келесі түрде жазуға болады:

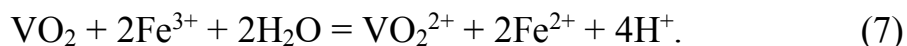
$$-d[V(IV)]/dt = k[V(IV)]*[O_2]/[H^+]. \quad (5)$$

Ванадий кендерін шайламау үшін арзан және қол жетімді күкірт қышқылы алынды. Күкірт қышқылында шаймалау барысында тотықтырғыш қолдану ванадийдің тотығу-тотықсыздану потенциалын үнемі тұрақты арттырып, ванадийдің ерітіндіге өтуіне мүмкіндік береді. Мысалы, ванадий диоксиді рН интервалы 3-5,5 аралығында оттегімен жақсы жүреді, ал рН 2-2,5 аралығында әсері аз екені байқалады. Дәстүрлі тотықтырғыштардың бірі марганец диоксиді немесе құрамында 40-70 пайыз MnO_2 бар табиғи пиролюзитті қолдану кезінде төрт валентті ванадий кен құрамынан кеелсі түрде тотығатыны белгілі:



Бұл реакция баяу жүретіні белгілі, себебі жүйедегі ванадийтің тотығу-тотықсыздану потенциалы күкірт қышқылында 0,34 В тең. Жалпы алғанда тотығу-тотықсыздану потенциалы ванадий қосылыстарының реалды жағдайда тотығуын және процестің жылдамдығын анықтайтын көрсеткіш емес, ол тек жүйедегі потенциалды мүмкіндіктерді ғана көрсететіні белгілі. Бірақ төрт валентті ванадий MnO_2 көмегімен тотығуы үшін жүйеде үш валентті темір болмаған жағдайда екі фазаның жанасуы болуы қажет. Реалды

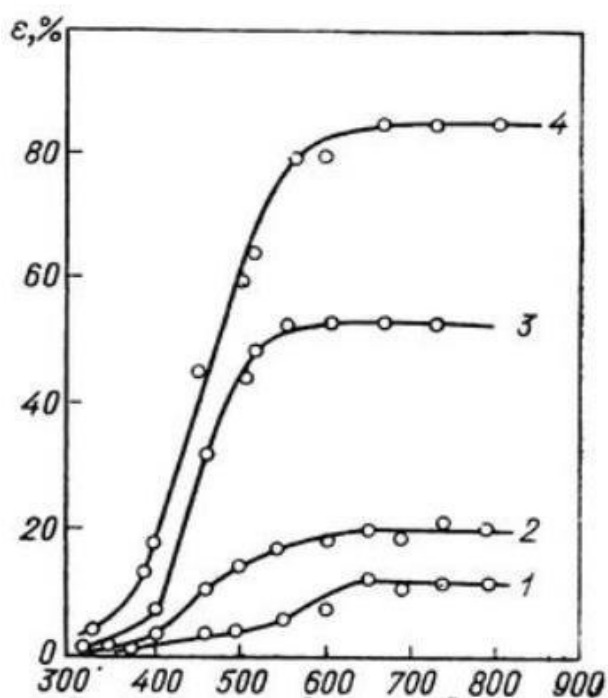
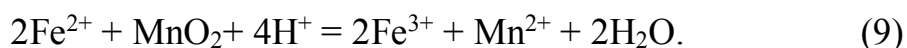
жағдайда мұндайды қамтамасыз ету қиын екені белгілі. Бірақ жүйеде үш валентті темір бар болса онда төрт валентті ванадийдің тотығуы және ванадийді ерітіндіге ауыстыру тезірек жүреді. Оның себебі үш валентті темір төрт валентті ванадийдің реакциялық бетімен үнемі жанасуда болады, мұны келесі реакциямен көрсетуге болады:



Бұл реакцияның жылдамдығы келесі теңдеумен өрнектеледі:

$$-d[\text{V(IV)}]/dt = k[\text{V(IV)}][\text{Fe(III)}]/[\text{H}^+]^{1,23}. \quad (8)$$

Температураны 10 градустан 30 градусқа көтергенде реакцияның жылдамдық константасы 25 есеге артады. Ал пиролюзиттің қатысуымен үш валентті темірдің ролын келесі реакциямен келтіруге болады:



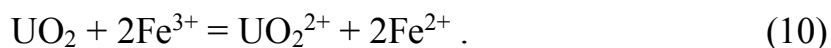
1 – 20 °C, 60 мин; 2 – 85 °C, 15 мин;
 3 – 20 °C, 60 мин, Fe²⁺ – 0,5 г/л;
 4 – 85 °C, 15 мин, Fe²⁺ – 0,5 г/л;

Сурет 12 – Уран диоксидінің пиролюзит қатысында тотығу дәрежесінің тотығу-тотықсыздану потенциалына тәуелділігі (еріткіш – 25%-тік H₂SO₄)

Ванадийді MnO_2 қатысында тотықтырып шайламау кезінде $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ иондарының концентрацияларының қатынасын 1-ден кем емес мөлшерде ұстау қажет. 85°C кезде VO_2 еруінде тотығу-тотықсыздану потенциалы кезінде 0,55 В-тан аспайды, сондықтан процеске MnO_2 -нің артық мөлшерін қосу ешқандай нәтиже бермейді. Қарастырылған мысалда үш валентті темір иондары төрт валентті ванадий қосылыстарын ерітуде катализатор ролін атқаратынын және төрт валентті ванадийден төрт валентті марганецке электрондар жеткізетінін байқаймыз. Дегенмен тотықтырғыш ретінде пиролюзитті немесе марганец кенін қолдану еріткіштің артық шығынын тудырады және өнімді ерітіндіні қосымша қоспалармен ластайды.

Кендерден уран қосылыстарын шаймалау кезінде де марганец диоксиді мен темір иондарының әсері дәл ванадийдің тотығу процесіндегідей, мұндағы уранның тотығу дәрежесіне тотығу-тотықсыздану потенциалының әсерін байқау үшін 12-суретті мысалға келтіреміз.

12- суреттен көріп отырғанымыздай, ерітіндіде темір иондары жоқ кезде (1-2 сызықтар) $20-85^\circ\text{C}$ кезінде тотығу-тотықсыздану потенциалының мәні 300-500 мВ (немесе 0,30-0,50В) аралығында уранның тотығу дәрежесі 12-13 пайыздан, ал 650 мВ кезінде 20 пайыздан аспайды. Ары қарай сызықтардың (1-2) абсцисса осіне параллель жүретіні тотығу-тотықсыздану потенциалының максималды мәніне жеткенде реакцияның жылдамдығына басқа факторлардың әсер ететінін көрсетеді. Екі валентті темір ионының қатысында төменгі температурада да (20°C) тотығу-тотықсыздану потенциалының мәні 350-400 мВ кезінде уранның тотығу дәрежесі жоғары екенін, ал температура 85°C кезінде және 550 мВ-та максималды шегіне жететінін көреміз, реакциясы төменде келтірілген:



Бұл келтірілген мысалдардан, ванадий мен уранның төменгі оксидтерін тотықтырып шаймалау процестерін ұйымдастырғанда тотықтырғыштың түрімен қоса, оның шығынын және ерітіндідегі тотығу-тотықсыздану потенциалына әсерін де бақылауда ұстау маңызды.

Хлорқұрамды тотықтырғыштар (калий немесе натрий хлораттары, HClO_3) қолдану барысында түзілген хлоридтер аппараттың коррозиясын тудыратындықтан және ары қарай өндеуде ванадийдің ерітіндіден бөліну процесіне әсерін тигізетіндіктен қарастырмадық.

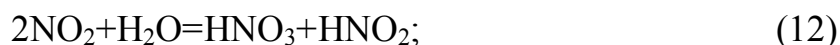
Сонымен қатар, пиролюзит, оттегі, хлорлы тотықтырғыштармен қоса асқын тотықты (пероксидные соединения) қосылыстар да тотықтырғыш ретінде кең қолданылатыны белгілі, олардың артықшылығы қоршаған ортаға зиянды әсері жоқ. Бірақ кейбір ауыспалы металдар иондарының қатысуында олар оттегін бөліп, тұрақсыз болуы асқын тотықты тотықтырғыштардың кең қолдануына кедергі болады.

Әдебиет көздерінде құрамында ванадий, уран, молибден, СЖЭ бар кремнийлі тақтатасты кендерді шайламау кезінде ерітіндінің тотығу-

тотықсыздану потенциалы 0,4-0,47 В-тан кем емес болатын тотықтырғыш ретінде оттекті газ қатысуымен азотты заттар (азот қышқылы) оң нәтиже беретінін анықтадық және ары қарай экспериментте соны қолдануды жөн көрдік. Тотықтырғышпен бірге оттекті газды беру кезінде автоклавта түзілген сулы ортада ерімейтін NO газы төменгі реакциямен тотығады:



Ары қарай түзілген азоттың диоксиді су буымен әрекеттесіп, азот қышқылын түзеді:



Осылайша автоклавта ванадийдің (2, 3, 4 валентті) төменгі оксидтерін күшті тотықтырғыш болып саналатын азот қышқылы үздіксіз түзіліп, тотықтыру процесіне қатысып отырады.

10 Кесте – Кейбір қосылыстардың компоненттердің күкірт қышқылында ерігіштігі

Реакциясы	Қосылыстардың ерітіндіге өтуі
$n\text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 [\text{H}_2 \text{SiO}_3] n$	1
$n\text{CaSiO}_3 + n\text{H}_2 \text{SO}_4 = n\text{CaSO}_4 + [\text{H}_2 \text{SiO}_3]n$	1
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	3-5
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	5-8
$\text{FeO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O})$	40-50
$\text{K}_2\text{O} * \text{V}_2\text{O}_5 * \text{UO}_3 * 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + (\text{VO}_2)_2\text{SO}_4 + \text{UO}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$	-

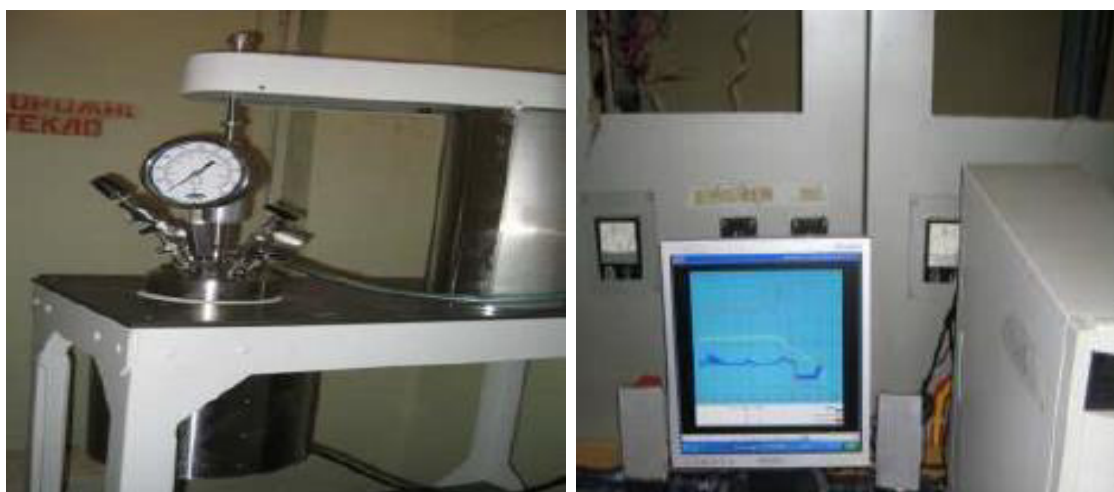
Ерітіндінің қышқылдығының (pH) маңызын анықтау үшін, әдетте шаймалаудың соңындағы pH мәніне көп көңіл бөледі. Ерітіндінің pH-ы 1,5-2 аралығынан көп болмауы керек. Себебі pH мәні 2-ден артқанда уранның көп бөлігі уранилдің арсенаты (pH=1,7-2,5), фосфаты (pH=2,5-3), карбонаты (pH=3,5 -6,0), гидрооксиді (pH=3,8-6,0) түрінде тұнбаға түсіп жоғалуы мүмкін. Ванадийлі кварциттерді шаймалауда күкірт қышқылының концентрациясы 9-14% аралығында болады. Кремнийлі кеннің құрамында қышқылға еритін қоспалар мөлшері көп емес болғанмен, зерттеушілердің пікірінше, қышқылдың шығыны орташа 140 кг 1 т кенге деп алынады.

Ванадийлі кварциттердің құрамындағы компоненттердің күкірт қышқылында ерігіштігін 10 – кестеден көруге болады.

Ванадийлі кварциттердің құрамында мыс, мырыш, никель, қорғасын, хром, марганец, титан, мышьяк, сурьма қосылыстары мен кальций және магнийдің карбонаттарының мөлшері өте аз.

3.1.3 Шаймалау процесінің тәжірбелік зерттеулері және нәтижелері

Автоклавты шаймалау процесін келесі әдістемемен жүргіздік: сыйымдылығы 2 дм³ болатын Parr Instrument Company (АҚШ) фирмасының зертханалық қондырғысы 12- суретте келтірілген.



Сурет 12 – Зертханалық автоклав басқару жүйесімен

Автоклав тот баспайтын болаттан жасалған, екісатылы механикалық жылдам араластыру құрылғысымен жабдықталған. Араластыру жылдамдығы реттеледі және электрлік қыздыру жүйесі бар.

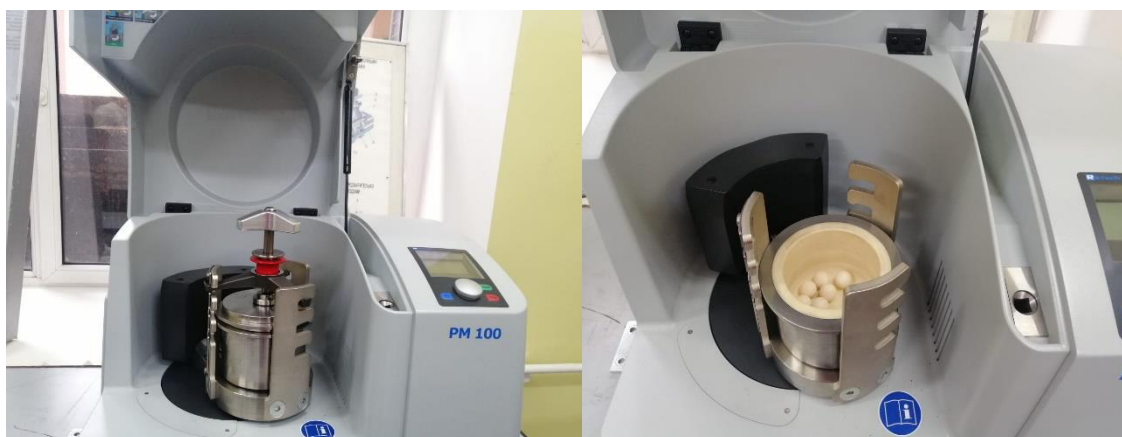
Шаймалауға түскен кеннің орташа құрамы 8-кестеде келтірілді. Автоклавты шаймалауға қажетті пульпаны дайындау үшін кенді алдын ала шарлы диірменде ұнтақтап (13-сурет, 12- кесте), өлшенген массаны (навеска) Қ:С қатынасы 1:1-1:1,5 болатындай етіп күкірт қышқылымен араластырады. Кен құрамы шамамен, мас.%; 0,53-0,88 V; ~0,02 U; 0,03 Мо и ~0,04-0,08 СЖЭ қосындысы, 8-12 % көміртекті зат бар. СЖЭ көбінесе иттрий тобындағы элементтер екенін атап кеткен болатынбыз.

11 Кесте- Баласауқандық кен орнының ванадийлі кварциттерінің химиялық құрамы

Компоненттер	Мөлшері, %
SiO ₂	69,8-72,3
C	9,8-10,2

11 кестенің жалғасы

Компоненттер	Мөлшері, %
V ₂ O ₅	0,9-1,1
MoO ₃	0,03
UO ₃	0,02-0,03
СЖЭ	0,04-0,06
Fe ₂ O ₃	5,1
Al ₂ O ₃	4,3
CaO	3,2
BaO	0,83
P ₂ O ₅	0,65
K ₂ O+Na ₂ O	0,3
MgO	0,4
S ²⁻ сульфид	1,9
SO ²⁻ ₄ сульфат	0,12
басқалары	0,5



Сурет 13 – Зертханалық шарлы диірмен

12 Кесте – 0,2-0,3 мм ірілікте ұнтақталған материалдың ірілік сипаттамасы

Ірілік шегі, мм	Құрамы, %
+0,315	-
-0,315+0,25	3,75
-0,25+0,16	11,00
-0,16+0,10	14,53
-0,1+0,074	10,85
-0,074+0,071	60,85

Автоклавта шаймалауды 140-150°C температурада 2 сағат жүргіздік. Күкірт қышқылының концентрациясы 140-180 г/л құрайды. Тотықтырғыш ретінде оттекті газ қатысуымен азотты заттар (90 пайыздық азот қышқылын) қолдандық. Шаймалау барысында түзілген азот оксиді катализатор ретінде қатысып, тотығу-тотықсыздану потенциалын 0,4-0,45 В жеткізеді.

Ары қарай автоклавтан шыққан пульпаны вакуум-сүзгіште сүзіп, шаяды. Өнімді ерітіндінің құрамында VOSO_4 түріндегі төр валентті ванадий, уран, молибден, СЖЭ бар. Кекті шайып, қалдыққа төгеді. Шаймалау көрсеткіштері 10- кестеде келтірілген.

13 Кесте – Автоклавты шаймалаудың негізгі көрсеткіштері

Тәжірибе түрі	Шарттары				Сұйық фазада					Қатты фазада	
	Қ:С	H_2SO_4 , г/дм ³	$t_{\text{с}}$, сағ	t , °C	ОВ П мВ	V, г/л	U, г/л	Мо, г/л	СЖЭ, г/л	Шығым, гр	vE %
Тотықтырғыш қосып автоклавта шаймалау	1:1	140	2	140	+440	2,5	0,1	0,19	0,2	251	0,56
	1:1,5	180	2	150	+465	2,9	0,18	0,2	0,26	240	0,68

Кестеден көріп отырғанымыздай, 140 °C кезінде 140 г/л қышқылымен Қ:С=1:1 кезінде (пульпаның тығыздығы 1510-1520 кг/м³) шаймалаудан алынған ерітіндінің құрамында, г/л: 2,5 V; 0,1 U; 0,19 Мо; 0,2 СЖЭ бар. 150 °C температурада 180 г/л концентрациялы күкірт қышқылымен Қ:С=1:1,5 кезінде (пульпаның тығыздығы 1420-1430 кг/м³) шаймалауда алынған ерітіндінің құрамында, г/л: 2,9 V; 0,18 U; 0,2 Мо; 0,26 СЖЭ бар. Алынған өнімді ерітіндінің құрамындағы сульфат-ионының концентрациясы 130 г/л шамасында. Қалдық кектің орташа құрамы, масс. %: 0,03 V; 0,002 U; 0,004 Мо; 0,01 СЖЭ. Сонымен қатар, кен құрамындағы көміртекті зат автоклавты шаймалауда ерімей, толығымен кекке өтуі мүмкін, немесе тотықтығышпен тотығып, газға өтуі мүмкін деп болжанады. Бағалы компоненттердің ерітіндіге өту дәрежесі, %: 91,2-91,8 V; 89,7-92,5 U; 85-91,5 Мо; ~75,2-78,5 СЖЭ. Автоклавтан шыққан азотты газдарды тазалап, алынған азотты затты қайтадан автоклавқа тотықтырғыш ретінде жүктеуге болады, азот қышқылының регенерациялану дәрежесі шамамен 70-80 пайыз.

3.2 Өнімді ерітінділерден экстракциямен бағалы компоненттерді іріктеп бөліп алу процесін зерттеу

Экстракция процесінің ерітінді құрамынан бағалы компоненттерді іріктеп бөлу кезіндегі ролі кейде сорбция процесінен де артық болатыны белгілі. Экстракция процесі гетерогенді жүйеде өтеді. Фазалық тепе теңдік жағдайында экстракциялық процестерді зерттеуге Гиббстің фазалар ережесін қолданады:

$$F = K - \phi + 2, \quad (15)$$

мұндағы, F – бос дәреже саны;

K – жүйедегі тәуелсіз компоненттер саны;

ϕ – фазалар саны.

Екі фазалы, үш компонентті жүйе үшін бұл теңдеу : $F = 3 - 2 + 2 = 3$. Экстракция процесі әдетте атмосфералық қысымда жүреді. Процеске әсер ететін факторлар – температура мен фазалардың арасында таралатын компоненттің концентрациясы. Екінші фазадағы заттың концентрациясы тәуелді шама. Бұл шамалардың функционалды тәуелділігін экстракция процесінің термодинамикалық теңдеуі ретінде жазуға болады:

$$C_{\text{орг}} = f(C_{\text{сулы орт}} * T). \quad (16)$$

Температура мен қысым тұрақты болғанда бұл теңдеу экстракцияның изотермасын береді: $C_{\text{орг}} = f(C_{\text{сулы орт}})$, ал жүйе мононұсқалы болады, яғни, мысалы, сулы фазадағы компоненттің концентрациясын таңдай отырып, екінші органикалық фазадағы концентрациясын анықтауға болады. Осылайша, тұрақты температура кезінде $C_{\text{орг}} = K(C_{\text{сулы орт}})$ арасында белгілі тәуелділіктер орын алады. Нернст-Шиллов теңдеуіне сәйкес:

$$D = C_{\text{орг}} / C_{\text{сулы орт}}, \quad (17)$$

D – таралу коэффициенті еріткіш пен таралатын заттың табиғатына, температураға тәуелді, бірақ заттардың концентрациясына тәуелді емес. Бірақ, бұл таралу заңы заттар екі фазада да бірдей қосылыс түрінде болса және концентрациялары жоғары емес, сұйытылған болса ғана қолданыс табады. Реалды жағдайда, заттар бір фазадан екіншісіне өткенде гидролизденуі, сольваттануы, диссоциацияға ұшырауы мүмкін. Сондықтан, жоғары концентрациялы заттар үшін таралу коэффициентінің теңдеуі келесі түрде болады:

$$D = C_{\text{орг}} / C_{\text{сулы орт}} = a_1 * \gamma_2 / a_2 * \gamma_1 = K * (\gamma_2 / \gamma_1) \quad (18)$$

мұндағы, γ_1 және γ_2 – сулы және органикалық ортадағы заттардың активтілігі.

Ерітіндіні шексіз сұйылту барысында $\gamma_2/\gamma_1 = 1$ және $D \rightarrow K$ – таралу коэффициенті тұрақты шекті мәнге ұмтылады. Бұдан келесі тұжырымдамалар жасауға болады:

- экстрагенттің таралу коэффициенті жоғары болған сайын экстракцияның бір операциясында заттың көп мөлшерін бөліп алуға болады;
- бағалы компонент пен қоспалардың таралу коэффициенттерінің әртүрлі болуына қарай оларды жеке бөліп алуға мүмкіндік туады, бұл тұрғыда химиялық қасиеттері бір біріне жақын екі компоненттің таралу коэффициенттерінің әртүрлі болуы оларды селективті бөліп алуға мүмкіндік береді.

Экстракция процесін жүргізу кезінде таралу коэффициентіне әсер ететін факторларды анықтау қажет, мысалы:

1. Экстрагенттің табиғатының әсері – бөлінетін компоненттің концентрациясы төмен болса да таралу коэффициенті жоғары болуы қажет.

Экстрагентке қойылатын талаптарға олардың бағалы затқа қатысты бөліну коэффициенттері жоғары болуы, селективті әсері болуы, жанасу бетінде фазалардың тез әрі таза бөлінуі, сулы ортада ерімеуі, тығыздығының сулы ортамен салыстырғанда аз болуы, химиялық тұрақты болуы, ұшқыштығы, тұтқырлығы, улылығы аз болуы, жанғыш емес болуы, радиациялық тұрақтылығы, бағасының арзан болуы, қолжетімділігі, оңай синтезделуі, жеңіл регенерациялануы жатады.

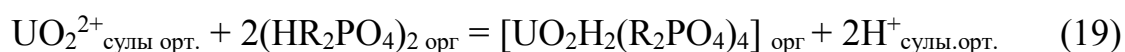
Экстрагенттің түріне, табиғатына және экстракция процесінің жүру шартына қарай экстракция және реэкстракция процестерінің механизмі әртүрлі болады. Зерттеушілердің пікірінше, қазіргі кезге дейін экстракция процесінің белгілі нақты механизмі мен оның ғылыми кластары жоқ. Экстрагенттің түрін таңдауда ерітінді құрамында экстракцияланатын компонент қандай комплекстің құрамына кіреді, соған қарай анықталады, мысалы ТБФ, диэтильді эфир сияқты экстрагенттер нитратты комплекстегі металл ионына (азот қышқылды ерітінділерде) қолданылады, ал фосфорқұрамды экстрагенттер (алкилфосфаттар) тұз, күкірт, азот, фосфор қышқылды орталарға қолданылады. Экстрагенттердің тағы бір түрі – аминдер (алкиламин), бұларды қолдану үшін металл ионы органикалық катиондармен комплексті анион түзуі қажет. Аминдермен экстракциялау процесінің кейбір қиындықтары бар: сулы фазада сутек ионының концентрациясы аминдерді аммоний тұзына айналдыруға жеткілікті болуы тиіс; аминдердің экстракциялау қабілеті олардың реті өскен сайын арта түседі, мысалы бірінші және екінші реттік аминдерге қарағанда үшінші және төртінші реттік аминдердің экстракциялау қабілеттері жақсырақ; сонымен қатар аминдермен (керосинмен – алифатикалық көмірсутекпен) экстракциялауда процестің қалыпты жүруін бұзатын үшінші фаза түзілуі мүмкін. Аталған экстрагенттердің сипаттамаларын қарастыра отырып, біздің жағдайда, күкірт қышқылды шаймалау процесінен кейін орта күкірт қышқылды болғандықтан, экстракция процесіне тиімді экстрагент ретінде қышқылды алкилфосфаттарды, оның ішінде ди-2-этилгексил-фосфорлы қышқылын

(Д2ЭГФҚ) таңдадық. 14-кестеде кейбір алкилфосфатты қышқылдық экстрагенттердің сипаттамалары келтірілген.

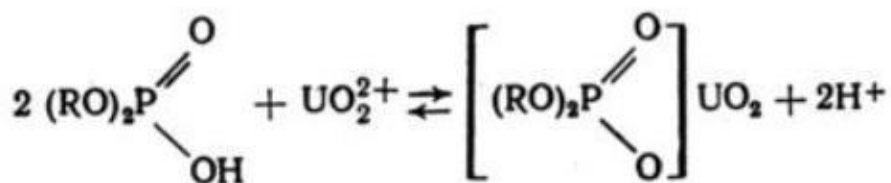
14 Кесте – Алкилфосфатты қышқылдық экстрагенттердің сипаттамалары

Экстрагент	$t_{\text{қайн.}}$, $^{\circ}\text{C}$	Суда ерігіштігі, $\text{г}/100 \text{ г}$	Тығыздығы, $\text{г}/\text{см}^3$	$T_{\text{тұтану}}$, $^{\circ}\text{C}$	Тұтқырлығы, сПз
ДДФҚ $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PO}_4\text{H}_2$	-	0,65	1	Жанб.	3-4
Д2ЭГФҚ	85	0,012	0,975	475	4,22
ОПФҚ (октилпирифосфор) $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2)\text{PO}_5\text{H}_2$	-	0,03	-	100	-

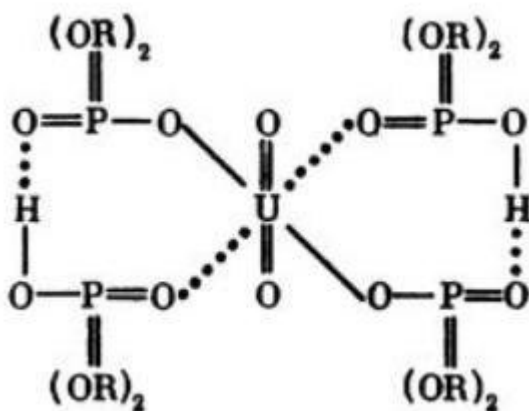
Д2ЭГФҚ қолдану кезіндегі уранның сулы ерітіндіден экстракциялану процесін келесі теңдеумен келтіруге болады:



немесе:



Түзілген комплекстің құрылымы келесі түрде болады:



2. Экстракцияланатын элементтің табиғаты. 15-кестеде ванадийлі кварциттерді шаймалау ерітіндісіндегі кейбір элементтердің әртүрлі топтағы экстрагенттердегі таралу коэффициенті келтірілген.

15 Кесте - Элементтердің әртүрлі топтағы экстрагенттердегі таралу коэффициенті

10%-дық ТБФ		Д2ЭГФҚ		Үштік аминдер	
U^{6+}	3,3	U^{6+}	250	U^{6+}	90
Fe^{3+}	0,0003	V^{5+}	2,1	Mo^{6+}	150
Al^{3+}	0,000001	Al^{3+}	1,6	Zr^{4+}	200
Ca^{2+}	0,0005	Fe^{2+}	0,1	Th^{4+}	0,1
PO_4^{3+}	0,000001			Mg^{2+} , Ca^{2+}, Al^{3+} , Fe^{3+}, Fe^{2+} , Ce^{4+} , СЖЭ	0,01
SO_4^{2+}	0,0065				
СЖЭ	0,005				

15-кестеден көріп отырғанымыздай, элементтердің экстракциялану қабілеттері әртүрлі экстрагенттерде әртүрлі және ванадий мен уранның Д2ЭГФҚ таралу коэффициенттерінің мәндері арасында үлкен айырмашылық барекенін көреміз.

3. Ортаның тотығу-тотықсыздану потенциалының және элементтің валенттілігінің әсері. Мұнда элемент ортада әртүрлі валентті қосылыс күйінде болады, мысалы V^{4+} және V^{5+} , U^{4+} және U^{6+} . Олардың таралу коэффициенттерінің мәндері әртүрлі болғандықтан, әртүрлі экстракцияланады. Бірақ бұл ортаның тотығу-тотықсыздану потенциалын өзгерте отырып, әртүрлі валентті металл иондарын экстракциялауға мүмкіндік береді.

4. Көмплекстүзушілердің әсері – мұнда процеске әртүрлі комплексті қосылыс түзгіштерді қосу арқылы таралу коэффициентінің мәнін арттыруға немесе төмендетуге болады.

5. Ортаның рН-ның әсері – мұнда ортаның рН-ын реттей отырып, қасиеттері бір біріне жақын элементтерді қышқылды алкилфосфаттармен (Д2ЭГФҚ) бөлуге болады. 3-ші суретте элементтердің ванадийдің және т.б. элементтердің ортаның рН-ына тәуелді экстракциялану дәрежелері келтірілген.

Реэкстракция процесін жүргізудің алдында экстракты (элементпен байытылған органикалық фазаны) сумен немесе әлсіз қышқылды сумен жуады. Оның мақсаты таралу коэффициенттері төмен қоспаларды сулы фазаға бөлу және рафинаттың ілескен эмульсисын жуу. Жуатын ерітіндінің көлемі экстракт көлемінің 10-15 пайызын құрайды және онымен бірге қоспалардың 80 пайызға жуығы бөлініп кетеді. Сондықтан экстракты жуу процесінің маңызы зор.

Реэкстракция процесінде экстракция кезіндегі таралу коэффициенті көп болған сайын реэкстракция процесі қиынға соғуы мүмкін. Қышқылды алкилфосфаттардың (Д2ЭГФҚ) экстракция кезінде тұрақты қосылыс түзуінен, олардың реакциясын кері бағытта қозғаушы күн тек қана H^+ иондарының

артық мөлшері болмақ. Сол үшін реэкстракциялау процесіне 10М HCl, немесе 8-10М HF, NH₄F қолдану тиімді. Күкірт және азот қышқылдары жақсы нәтижелер бермейді. Сонымен қатар сода немесе аммоний карбонаты органикалық қосылысқа қарағанда тұрақтырақ үшкарбонатты комплекс түзетіндіктен реэкстракциялауға жарамды күшті реагент болып есептеледі.

3.3 Экстракция процесінің тәжірибесі

Экстракция процесіне түсетін өнімді ерітіндінің құрамы 16-кестеде келтірілді.

16 Кесте – Өнімді ерітіндіні химиялық талдау

Компоненттер	V ₂ O ₅	UO ₃	MoO ₃	ΣСЖЭ	P ₂ O ₅	Fe ³⁺	Al ₂ O ₃	ОВП,мВ
Құрамдары г/дм ³	3,7	0,15	0,25	0,30	2,5	12,0	14,1	+450- 490

Экстракция процесінің әдістемесі. Алдын ала тазартылған, «х.ч.» маркалы Д2ЭГФҚ алынды, құрамындағы негізгі заттың мөлшері 99,9%. Сұйылтқыш ретінде таазартылған керосин алынды. Керосинді 2 сатыда концентрленген күкірт қышқылымен 3:1 қатынасында жуып, артынан катиондалған сумен 1:1 қатынасында шайдық.

Экстракция процесін 14-суретте келтірілген зертханалық 4-сатылы экстракциялық қондырғыда бөлме температурасында жүргіздік (25 °С). Экстрагент (1) ыдысқа құйылды, (2) рафинат құйылды. Экстрагент пен рафинат вентиль (3) арқылы көзбен бақыланатын (4) ыдысқа беріледі, (5) реттегішке (8) экстрактордың (11) араластыру камерасынан патрудка арқылы қарсы бағытта О:В=1:3 болатындай беріледі. (7) электр қозғалтқыш арқылы белгілі жылдамдықпен түтікшелі араластырғыш айналады. Электрқозғалтқыштың күші (10) түтікшелі араластырғыштың шкивіне (6) ЛАТР арқылы беріледі. Экстракцияны 2 сатыда жүргіздік. Ұзақтығы 90 минуттан.

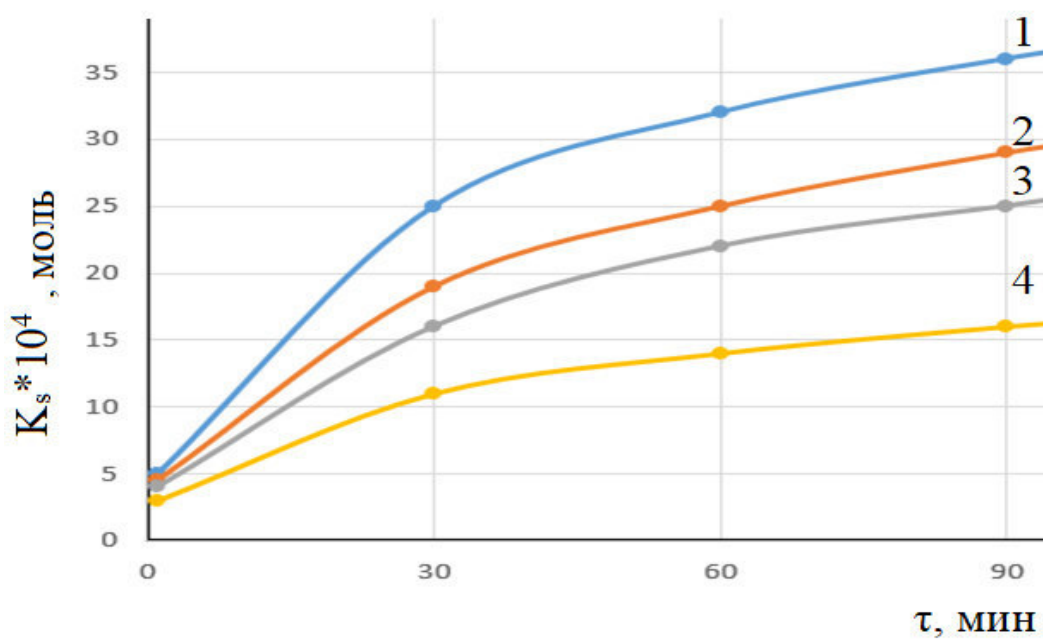


14 Сурет – Зертханалық 4-сатылы экстрактор

Экстракция процесі аяқталғаннан кейін алынған экстракты бөлгіш воронкада реэкстракция жүргіздік. Бұл кезде араластыруды ұзақтығы 5 минуттан 10 минутқа дейін қолмен жүргіздік. Реэкстрагент ретінде сутек асқын тотығы қосылған азот қышқылын алдық, экстракт: реэкстрагент қатынасы 1:1. Сосын суспензияны тік орнатылған стендте тұндырдық. Реэкстракция процесін 3 сатыда жүргіздік. Өңделген экстракты реэкстракттан толық бөліп алу уақыты 30 минутты құрады. Экстракт пен өнімді ерітіндіні бөлек құйып алғаннан кейін олардың құрамындағы компоненттерге талдау жасалды. Өңделген экстракты регенерациялауға жібердік. Ал құрамында ванадий, уран, СЖЭ бар ерітіндіні құрамындағы бағал компоненттерді бөліп алуға жібердік. Экстракция процесі кезінде күкірт қышқылды ерітіндіден ванадийдің экстракциялануына әртүрлі факторларды әсерін 17-18 кестелерден және 15-17 суреттерден көруге болады.

17 Кесте - Органикалық фазадағы Д2ЭГФҚ концентрациясының ванадий экстракциясына әсері, 25 °С, рН – 2,6

$C_{\text{Д2ЭГФҚ}}, \text{ моль/л}$	$dq/dt \cdot 10^7, \text{ моль/с} \cdot \text{см}^2$	$K_s \cdot 10^4, \text{ см/с}$
0,25	0,40	0,85
0,5	0,65	1,65
0,75	0,90	2,98
1,0	1,40	3,67

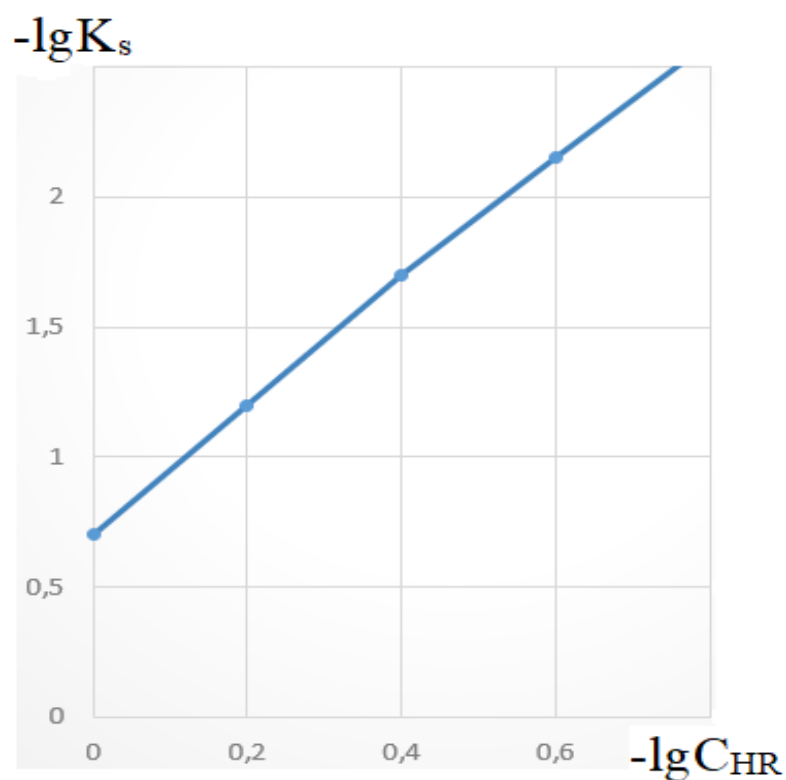


моль/л: 1- 0,25; 2- 0,5; 3- 0,8; 4- 1,0; $C_v = 3,6$ г/л

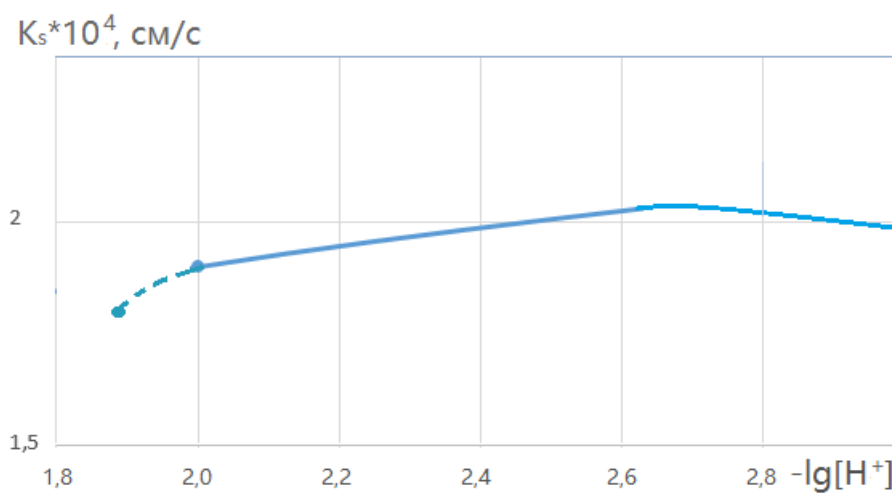
Сурет 15 – Ванадий экстракциясының экстрагенттің әртүрлі концентрациясына тәуелділігінің кинетикалық қисықтары

Кесте 18 – Бастапқы ерітінді рН-ының Д2ЭГФҚ ванадийді экстракциялауға әсері, $C_v = 0,1992$ г-атом/л

рН	$dq/dt \cdot 10^7$, моль/с*см ²	$K_s \cdot 10^4$, см/с
1,9	0,65	1,78
2,1	0,75	1,83
2,3	0,77	1,92
2,5	0,87	2,01
2,6	0,86	2,11
2,8	0,81	2,03



Сурет 16 – Ванадий экстракциясының жылдамдық константасының экстрагент концентрациясына тәуелділігі, $C_v = 3,6 \text{ г/л}$

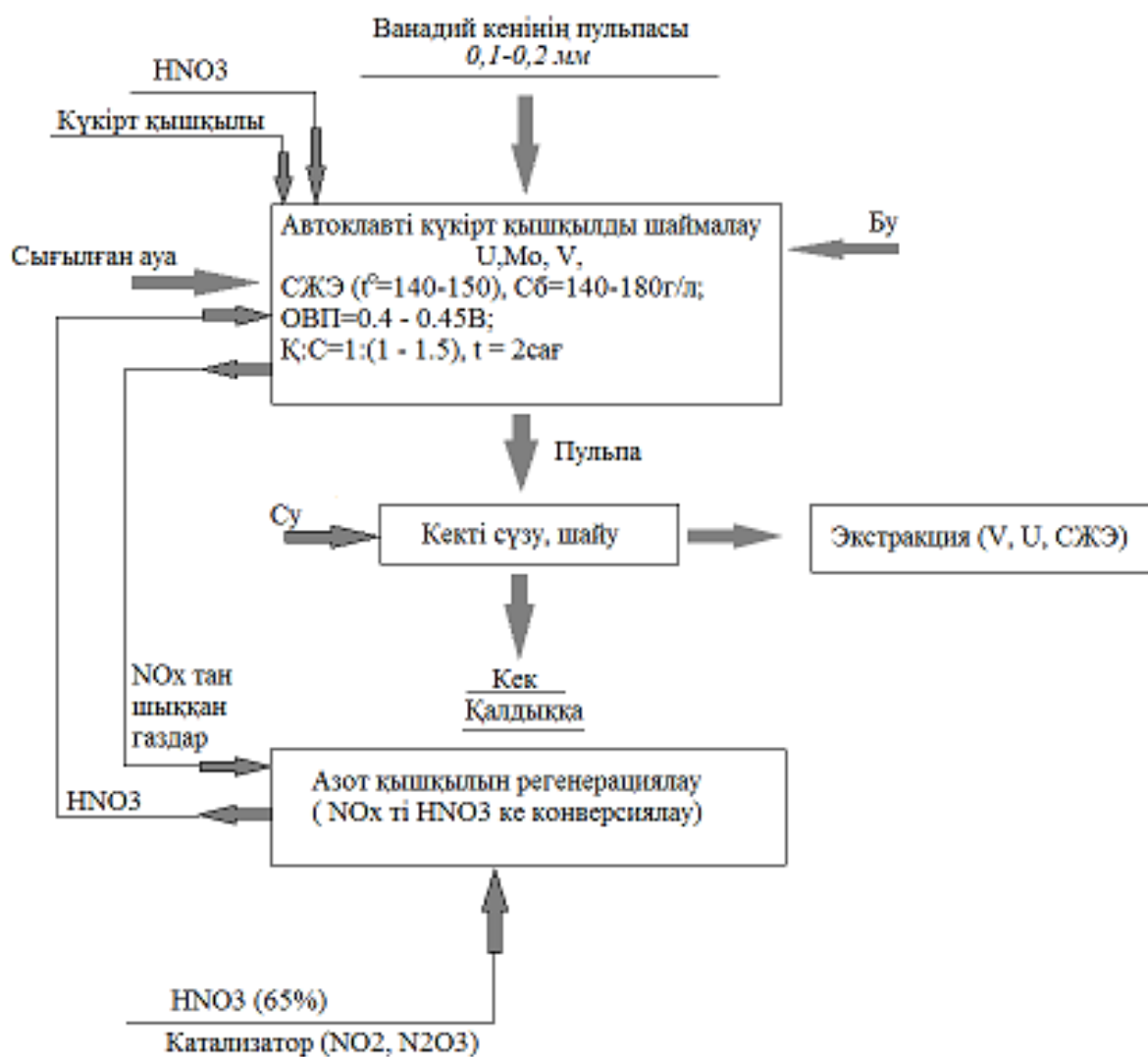


Сурет 17 – Ванадий экстракциясын реакциясының константасының ерітіндінің рН-ына тәуелділігі. $C_v = 3,6 \text{ г/л}$, $C_{\text{ДЭГФК}} = 0,75 \text{ моль/л}$

4 Ванадийлі кварциттерден бағалы компоненттерді гидрометаллургиялық әдістермен іріктеп бөліп алу әдісінің технологиясын жасақтау және тиімділігін анықтау

4.1 Гидрометаллургиялық әдістерді қолданып ванадийлі кварцит құрамындағы бағалы компоненттерді іріктеп бөліп алу әдісінің принципалды технологиясы

Автоклакта шаймалау процесінің принципалдық схемасы 14- суретте келтірілген.



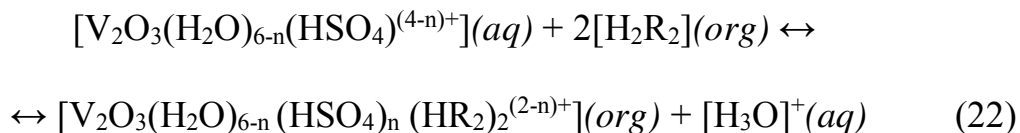
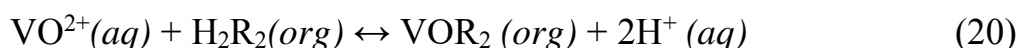
Сурет 18 – Автоклакта шаймалау процесінің принципалды схемасы

Экстракция процесінің схемасы 19- суретте келтірілген.

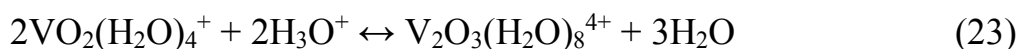


Сурет 19 – Экстракциялық процестің схемасы

Ванадий (V) және ванадий (IV) Д2ЭГФҚ рН 2,0-2,6 кезінде бірлескен экстракция әдісі әзірленді. Жоғарыда сипатталған оңтайлы жағдайларда процесс кезінде ванадийдің экстракция реакциясын келесі теңдеулер арқылы көрсетуге болады.:



Күкірт қышқылының концентрациясы жоғары болғанда ванадий (V) максималды экстракция аймағында оксованадийдің димерлі комплексті катионын түзеді:



Бірақ, экстракцияланатын кешеннің құрамы қышқыл концентрациясының барлық диапазонында өзгеріссіз қалады.

Д2ЭГФҚ-мен комплексті реэкстракциялауға күкірт қышқылы, азот қышқылы жарамайды. Себебі алкилфосфатты қышқылдар (Д2ЭГФҚ) өте тұрақты қосылыс түзеді, оларды кері реакциямен ыдырату үшін тек H^+ иондарының артық мөлшері қажет. Біз реэкстракция процесін сутек асқын тотығы қосылған азот қышқылымен жүргіздік. Реэкстракция процесінің жүру реті: 2 мл экстрактқа (30 көл.% Д2ЭГФҚ) 2 мл 0,1-0,5 моль/л азот қышқылын қостық. Азот қышқылына алдын ала сутек асқын тотығы қосылған. Сосын пробирканы қарқынды араластырдық, 3-5 минуттай. 5-10 минут арасында бөліну жүрді. Эксперименттердің нәтижесі 16- кестеде келтірілген.

19 Кесте – Ванадийді сутек асқын тотығы қатысында реэкстракциялау процесінің нәтижесі

Көрсеткіштер	Мәндері		
H_2O_2/V қатынасы, моль/моль	4	3	2
Ванадийдің бөліну дәрежесі, %	92,8	90,5	82,3

19-кестеден көріп отырғанымыздай, ванадийдің бөліну дәрежесі толық (90 пайыздан жоғары) болуы үшін реэкстрагенттегі H_2O_2 мен ванадий мольдық қатынасы 3-тен кем болмайтындай етіп қосу қажет.

20-кестеде азот қышқылының концентрациясына байланысты органикалық фазадан ванадий алудың нәтижелері мен ерітінділердегі сулы және органикалық фазалар арасындағы СЖЭ таралу коэффициенттері берілген. Пероксид пен ванадийдің молярлық қатынасы 4 кезінде азот қышқылы концентрациясының барлық диапазонында ванадийді реэкстракциялауға болады. СЖЭ тазарту 15-20 есе, ең жоғары тазарту 0,5 моль/л төмен қышқылдықта қол жеткізіледі.

20 Кесте – ванадий мен СЖЭ реэкстракциясының азот қышқылының концентрациясына тәуелділігі

Көрсеткіштер	Мәндері		
HNO_3 концентрациясы, моль/л	0,5	0,25	0,1
Ванадийдің бөліну дәрежесі, %	100	100	100
СЖЭ таралу коэффициенті	15	23	21

Д2ЭГФҚ ванадийді экстракциялау әдісінің кемшілігі реэкстракциялау процесі күрделі.

Уранды экстракциялау. Күкірт қышқылы ерітінділерінен уранды алу үшін керосиндегі Д2ЭГФҚ 0,1 моль/л ерітіндісі қолданылады. Бұл ерітіндінің уранмен қанығу шегі 7-8 г/л. Д2ЭГФҚ ерітінділері UO_2^{2+} және U^{4+} екеуін де жақсы шығарады. рН төмендеуімен Д2ЭГФҚ ерітінділерінің UO_2^{2+} және U^{4+} қатысты экстракция тиімділігі төмендейді, сондықтан экстракция рН = 1–2 аралығында жүргізіледі. Д2ЭГФҚ ерітінділерімен экстракциялау кезіндегі

темір (І) қоспалары екі валентті темірге қарағанда әлдеқайда жақсы экстракцияланады, сондықтан экстракция алдында оны Fe^{2+} дейін темір жоңқаларын қосу арқылы азайту қажет.

Реэкстракциялауды 0,05-0,1 моль/л азот қышқылымен жүргіздік. Уран қосылыстары жақсы реэкстракциялануы үшін температураны 60°C дейін көтеру ұсынылады. Біз бөлме температурасында жүргіздік, сондықтан уранның бөліну дәрежесі 75%-дан аспады. Температураны 70°C -ға көтергенде бөліну дәрежесі 90 пайыздан асты. Бірақ кендегі қоспалар (фосфор, темір) уранды ластайды.

СЖЭ экстракциясы технологияда кеңінен қолданылатыны белгілі. Бірақ олардың әртүрлі лигандтармен толық ерітінділерде комплекс түзілу қабілеті көп жағдайда сәйкес экстракция процестерін қиындатады. Мысалы, күкірт қышқылы ерітінділерінде ортаның құрамына байланысты СЖЭ катиондық және аниондық сульфатты комплекстері түзіледі, оларды алкилфосфор және полиалкилфосфонитрил қышқылдары сияқты өндірістік экстрагенттермен экстракциялау қиын.

Күкірт қышқылды ортада экстракцияны жақсартуға экстрагент ретінде алкилфосфор қышқылдары мен бастапқы аминдер қоспасын қолдану арқылы қол жеткізуге болатынын анықтадық. СЖЭ таралу коэффициенттері мен $\lg D - \text{pH}$ тәуелділігіндегі көлбеудің тангенс бұрышының жоғарылауы және олардың қышқылдырақ аймаққа ауысуы СЖЭ таралу және бөлудің ең жоғары коэффициенттері қышқыл:амин = (1-4):1 қатынасында байқалады. СЖЭ экстракциялауда жоғары нәтижеге қол жеткізу үшін Д2ЭГФҚ-на көмірсулы радикалы ұзын ($\text{C}_{12}-\text{C}_{12}$) АНП-1, АНП-2 немесе ПАФНК қосады.

ПАФНК:АНП = 4:1 қатынасында Д2ЭГФҚ:АНП = 4:1 қоспасымен салыстырғанда әлсіздеу нәтиже береді. pH шамасы 1,8 - 2,0 кезінде және сульфат ионының концентрациясы 1,2 моль/л болғанда Д2ЭГФҚ $a_{Y/La} = 3,78$, ал Д2ЭГФҚ:АНП = 4:1 болғанда $a_{Y/La} = 39,67$. Бұдан иттрийді таралу коэффициенті жоғары екенін көреміз. СЖЭ қышқылды ортада таралу коэффициенттері ерітіндінің иондық күші азайғанда 20 еседен 40 есеге дейін өсетінін байқаймыз.

4.2 Жасақталған әдістің тиімділігін анықтау

Шел елдердегі (АҚШ, Франция, Италия) көптеген уран зауыттары осы уақытқа дейін құрамында 0,2%U, 0,2% V, 0,02 % Mo, СЖЭ бар кендерді өндірісітік жағдайда қолданып келді. Олардың өнімділігі 7000 т/тәул кен. Шаймалап, ары қарай экстракция тәсілімен өңдеу нәтижесінде кен құрамындағы бағалы компоненттерді іріктеп бөліп алуға мүмкіндік туды. Оның ішінде уранның концентратқа бөліну дәрежесі 93-95 пайыз, қосымша құрамында 99,9 пайыз ванадийдің пентаоксиді бар өнім алынады. Сонымен қатар, СЖЭ сияқты құнды қоспаларды бөліп алуға мүмкіндік жасалады.

Бұл технологияға қажетті күкірт қышқылы шығыны 80 кг-нан 140 кг дейін барады. Күкірт қышқылы ең арзан әрі қол жетімді еріткіш екенін білеміз. Сондықтан оны көп пайдаланса да, бұл технологияның құны салыстырмалы арзан болып келеді.

Біз ұсынған технологияда, автоклавта шаймалау процесіне еріткіш ретінде күкірт қышқылын қолданамыз, ал тотықтырғыш ретінде оттектің қатысуымен азот қышқылын қолданамыз. Процесте азот қышқылы жойылмайды, сыртқа төгілмейді. Оны регенерациялап, процеске қайта әкеліге мүмкіндік бар.

Сонымен қатар, экстракция процесіне Д2ЭГФҚ қолдандық. Тәжірибелер көрсеткендей, бұл экстрагенттің біз бөліп алатын бағалы компоненттер – ванадий, уран, СЖЭ қатысты таралу коэффициенті жоғары болғандықтан экстракциялау процесінде жоғары көрсеткіштер алуға мүмкіндік береді. Реэкстракция процесін азот қышқылымен аздаған сутегінің асқын тотығын қоса отырып жүргіздік. Бірақ, айта кететіні, Д2ЭГФҚ экстракциялау процесі жақсы көрсеткіштер бергенімен, оны реэкстракциялауда реэкстракт ретінде барлық бағалы компоненттерді бөліп алуға мүмкіндік беретін бір типті затты таңдау қиынға соқты. Дегенмен, осы аздаған қиындықтарды жою мақсатында зерттеулерді жалғастыру жақсы нәтиже беретінін айта кету керек.

Сонымен, қорыта келгенде таңдалған процестің тиімділігі;

1. Үлкен Қаратаудың ванадийлі кварциттерін кешенді өңдеп, құрамындағы бағалы компоненттерді (ванадийді, уранды, молибденді, СЖЭ, және т.б.) бөліп алатын тиімді технология әлі күнге дейін жоқ екенін ескере отырып, біз зерттеген автоклавты шаймалау – экстракция процестерін қамтитын гидрометаллургиялық технология осы мәселені шешуі мүмкін.

2. Автоклавты шаймалау процесіне еріткіш ретінде ең арзан және қол жетімді күкірт қышқылын пайдалануды ұсынамыз және тотықтырғыш (азот қышқылы) ретінде қолданған реагентті процес барысында өздігінен регенерациялауға мүмкіндік бар.

3. Экстракция процесін жүргізуде таралу коэффициенті жоғары алкилфосфатты қышқыл (Д2ЭГФҚ) қолданылды. Бұл кендегі уран, ванадий, СЖЭ толық және іріктеп бөліп алуға және сонымен қатар, уран мен ванадийдің төменгі валентті қосылыстарын да экстракциялауға мүмкіндік береді.

4. Реэкстракция процесін азот қышқылды ерітіндімен жүргіземіз. Жалпы технология бойынша бұл қышқыл автоклавты өндеуде регенерацияланатын болғандықтан оған шығын кетпейді деп санауға болады. Тек азот қышқылының реэкстракциялау көрсеткіштерін жақсарту үшін қосымша сутек асқын тотығын қосамыз.

Осылайша, кеннен алдымен уран, сосын ванадий, соңынан СЖЭ іріктеп бөліп алуға мүмкіндік туады.

Зерттелген процес қазіргі күнге дейін толық өңделмей тұрған қиынбайытылатын, күрделі құрамды ванадийлі кварциттерді тиімді өндеуге мүмкіндік береді.

ҚОРЫТЫНДЫ

Диссертациялық жұмыста Үлкен Қаратаудың ванадийлі кварциттерінен бағалы компоненттерді гидрометаллургиялық әдістермен, соның ішінде кенді автоклавпен шаймалау арқылы өңдеп, алынған өнімді ерітіндіден ванадий, уран, СЖЭ бөліп алу мүмкіндігін анықтау мақсатында жүргізілген зерттеулердің нәтижелері берілген.

Үлкен Қаратаудың ванадийлі кварциттері күрделі құрамды, қиын байытылатын кен. Кен құрамында ванадиймен бірге бағалы заттар: уран, көміртегі, СЖЭ бар. Қазіргі кезде оның құрамынан тек ванадийді бөліп алып, басқа бағалы компоненттердің жоғалуына әкеліп соғуда. Осы мәселені зерттеп, кеннен ванадиймен қоса басқа да бағалы компоненттерді бөліп алу мүмкіндігін қарастырдым.

Жүргізілген зерттеулерде алдымен Үлкен Қаратаудың ванадийлі кварциттерінің минералогиялық және заттық құрамы зерттелді, ванадий кварциттерінен бағалы компоненттерді іріктеп бөліп алу үшін автоклавты шаймалау, одан кейін экстракциялау процестерін қолдану мүмкіндігін анықтау үшін, әдебиет көдеріндегі мәліметтерге талдау жасалды. Таңдалған процестердің технологиялық зерттеулерін жүргізіп, тиімділігі анықталды.

Қиын байытылатын ванадийлі кварциттерді өндіріске тартуға орай оларды өңдеудің жаңа технологияларын әзірлеу өзекті мәселенің бірі болып отыр. Кварциттен бағалы компоненттерді іріктеп бөліп алуға мүмкіндік беретін автоклавты шаймалау мен экстракциялау әдістері жаңа ғылыми мәліметтер алуға мүмкіндік берді.

Зерттеу нәтижесінде келесі нәтижелерге қол жеткізілді:

- ванадийлі кварциттердің минералдық және заттық құрамдарын зерттеу барысында ондағы ванадий көбінесе силикатты, тотықты минералдардың құрамында екені анықталды; ванадийдің сульфидті, сульфатты және фосфатты минералары көп емес; көптеген ванадийлі микро және нано минералдардың құрамына уран және СЖЭ кіреді, мысалы уэкфилдит $(Y_{0,79}Ca_{0,15}Ho_{0,01}Er_{0,01})_{0,96}V_{1,04}O_{3,97}$; K-Zn-V-Fe-фазалы сатпаевит - $(Y_{0,78}Ca_{0,22})V_{1,09}O_{4,12}$; каратауит; карнотит $K_2(UO_2VO_4)_2$; уванит $2UO_3 \cdot 3V_2O_5 \cdot 15H_2O$; құрамында ванадий бар СЖЭ фосфаттары: -(Ce), -(La), -(Nd); чёрчит-(Y); зерттеулер көрсеткендей, олардың анықталған мөлшері өндіріске жарамды, мас.%; 0,53-0,88 V; ~0,02 U; 0,03 Mo и ~0,04-0,08 СЖЭ қосындысы, 8-12 % көміртекті зат;

- автоклавты шаймалау процесінің теориясын зерттеу барысында, құрамында ванадий, уран, молибден, СЖЭ бар кремнийлі тақтатасты кендерді шайламау кезінде ванадий мен уранның ерітіндіге бөліну дәрежесін арттыру үшін ортаның тотығу-тотықмсыздану потенциалы 0,4-0,47 В-тан кем болмауы және процес барысында жойылмайтын белсенді тотықтырғыштың қатысуы оң нәтиже беретіні анықталды, жүргізілген эксперименттер бойынша мұндай тотықтырғыш ретінде оттекті газдың қатысындағы 90%-дық азот қышқылын

пайдалану ортаның тотығу-тотықсыздану потенциалын 0,4-0,45В-қа көтеруге және азот қышқылының үнемі қайта қатпына келіп отырыуына жағдай жасауға мүмкіндік беретіні анықталды; нәтижесінде ванадийдің ерітіндіге өтуі 92%, уранның өтуін 91,5%, СЖЭ 78% болды; сонымен қатар уранның ерітіндіге өткен бөлігі қайтадан тұнбаға түсіп кетпеуі үшін шаймалаудың соңындағы рН мәні 1,5-2 аралығынан көп болмауы керек;

- экстракция процесімен бағалы компоненттерді іріктеп бөлудің теориялық зерттеулері Д2ЭГФҚ-да уран мен ванадийдің таралу коэффициенттерінің мәні жоғары екені анықталды: U^{6+} -250, V^{5+} - 2,1, және бұл өнімді ерітіндідегі тотығу дәрежесі әртүрлі уран мен ванадий иондарын (V^{4+} және V^{5+} , U^{4+} және U^{6+}) іріктеп бөліп алуға мүмкіндік береді; эксперименттік зерттеулердің нәтижесінде уранның экстрагентке бөлінуі ортаның рН-ы 2-ден көп болмауы кезінде, ал ванадийде 2,5-2,6-дан көп болмауы кезінде жоғары көрсеткіштерге қол жеткізілді, уранды реэкстракциялау кезінде 0,1 моль/л азот қышқылымен ортаның температурасы 60 °С-да 90%-дан асты, ванадийді реэкстракциялау процесінде құрамына H_2O_2/V мольдік қатынасы 3-тен кем емес сутек асқын тотығы қосылған концентрациясы 0,5 моль/л азот қышқылымен жүргізу ванадийдің бөліну дәрежесін 90 %-дан арттыруға және СЖЭ-нен толығырақ бөлуге мүмкіндік берді; СЖЭ экстракциялауда жоғары нәтижеге қол жеткізу үшін Д2ЭГФҚ-на 4:1 қатынасындай көмірсулы радикалы ұзын ($C_{12}-C_{12}$) АНП-1, АНП-2 немесе ПАФНК қосу оң нәтиже беретіні анықталды.

Зерттелген әдістер кешенді өңделмей тұрған қиынбайытылатын, күрделі құрамды ванадийлі кварциттерді тиімді өндеуге мүмкіндік береді. Зерттеу нәтижелері бойынша халықаралық ғылыми-техникалық конференцияда 2 баяндама жарияланды.

ПАЙДАЛАНҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Борисенко Л. Ф., Делицын Л.М. Перспективы развития сырьевой базы ванадия в России //Журнал "Горная Промышленность" №2 1997 <http://mining-media.ru/ru/article/ekonomich/1759-perspektivy-razvitiya-syrevoj-bazy-vanadiya-v-rossii>
2. Бекенова Г.К., Алыбаев Ж.А., Левин В.Л., Бошкаева Л.Т., Джуманкулова С.К. Микро- и наноразмерные минералы ванадиеносных углеродисто-кремнистых сланцев Северо-Западного Каратау (Южный Казахстан). – Известие НАН РК, – №3, – Алматы.-2016.
3. Анкинович Е.А. Минералогия и условия формирования ванадиеносного горизонта среднего кембрия северных отрогов Тянь-Шаня и Юго-Западных районов Центрального Казахстана; Автореф. дис. докт. геол.-мин. наук. – Алма-Ата, 1964. – 30 с.
4. Бекенова Г.К. Микро- и наноминералы дисперсных руд ванадиеносного бассейна Большого Каратау: Дис. д. г.-м. н. Алматы, 2007. – 314 с.
5. Карпенко В.Ю. Ванадиевая минерализация, связанная с углеродисто - кремнистыми сланцами Южной Ферганы // Автореферат диссертации. - Москва-2010. С. 5-10.
6. Месторождение Баласаускандык. Описание. Сайт Комитета геологии и недропользования Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан. <http://geology.gov.kz/ru/pomosh-biznesu/reference-fields-in-kazakhstan/solid-minerals/item/%D0%B1%D0%B0%D0%BB%D0%B0%D1%81%D0%B0%D1%83%D1%81%D0%BA%D0%B0%D0%BD%D0%B4%D1%8B%D0%BA-4>
7. Подвальная Н.В. Физико-химические основы синтеза и свойства поливанадатов систем $MVO^3-VOSO^4-(M_2SO_4) \cdot H_2O$, (M=K, Rb, Cs) // Автореферат. -Москва-2002. С. 5-10
8. Опытнo-промышленные испытания по выплавке высокоуглеродистого феррохрома с использованием в качестве флюса ванадийсодержащих кварцитов // КИМС. – Алматы, 1995, № 3. С. 25-28.
9. Опытнo-промышленные испытания по совместной переработке ванадийсодержащих кварцитов и фосфоритов Каратау в процессах производства агломерата и желтого фосфора на Новоджамбульском фосфорном заводе. Акт испытание Всесоюзного объединение «Союзфосфор». 19.12.1985 г.
10. Научно-техническое обеспечение - краеугольный камень устойчивого развития горно-металлургического комплекса Казахстана// Газета Деловая неделя. №: 14 (1088), от 11.04.2014. М.Битимбаев.
11. Рождение новой отрасли: черная металлургия – в черных горах // Обл.газета Кызылординские вести, от 07.07.2012. И. Титенюк.

12. Способ комплексной переработки углерод-кремнеземистых черносланцевых руд. Патент на изобретение №2477327. Опубликовано: 10.03.2013.
13. Способ переработки ванадийсодержащего сырья // Патент RU 2374344. опубликовано 27.11.2009. Авторы: Батракова Л.Х., Бриджен Н.Д., Кузнецов А.Ю. и др.
14. Способ извлечения и восстановления ванадия // Патент RU 2561554. опубликовано 27.08.2015. Авторы: Коннели Д.Э., Лам Сай Вей, Ян Д.С.
15. Способ извлечения ванадия из кислых растворов // Патент RU 2492254. опубликовано 10.09.2013. Авторы: Касиков А.Г., Петров В.Н., Петрова А.М.
16. Касикова Н.И., Касиков А.Г. Использование экстракционного метода при утилизации отработанных ванадиевых катализаторов // Хим. технология. 2000. № 5. С. 28–31.
17. Блинов В.А., Короленко Н.В. Минеральное сырье. Титан. М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1998. 49 с.
18. Резниченко В.А., Морозов А.А. Нетрадиционное железоредкометалльное сырье – комплексное его использование // Хим. технология. 2000. № 5. С. 16–27.
19. Калинин В.Т., Николаев А.И., Захаров В.И. Гидрометаллургическая комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья. Апатиты: Кольский научный центр РАН, 1999. 225 с.
20. Копкова Е.К., Склокин Л.И. Варианты гидрохлоридной экстракционной технологии высокочистого оксида железа из магнетита // Хим. технология. 2005. № 11. С. 22–25.
21. Курбатова Л.Д., Медведева Н.И., Курбатов Д.И. Хлоридные комплексы оксованадия (V) // Журн. неорганической химии. 2002. Т. 47. № 12. С. 2023–2026. Вестник МИТХТ, 2013, т. 8, № 2 73
22. Букин В.И., Лысакова Е.И., Резник А.М., Цыганкова М.В. Химическая технология ванадия. М.: Изд-во МИТХТ, 2012. 88 с.
23. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 269 с.
24. Щелокова Е.А., Копкова Е.К., Громов П.Б. Хибинский титаномагнетитовый концентрат и его взаимодействие с растворами хлороводородной кислоты. ФГБУН ИХТРЭМС им. И.В. Тананаева КНЦ РАН. Апатиты, 2012. 30 с. Деп. в ВИНТИ 23.03.2012. № 97-B2012
25. Przyborowski, L. Die EDTA-komplexe des vanadiums(V) // L. Przyborowski, G. Schwarzenbach, Th. Zimmermann // Helv. chim. acta. 1965 - B. 48, № 169.-S. 1556-1565.

26. Howarth, O. W. Protonation of the decavanadate(6-)ion: a vanadium-51 nuclear magnetic resonance study / O.W. Howarth, M. Jarrold // J.C.S. Dalton. 1978 - P. 503 - 506.
27. Naumann, A. W. A study of the chemistry of the polyvanadates using salt cryoscopy / A. W. Naumann, C. J. Hallada // Inorg. Chem. 1964. -Vol. 3, № 1.- P. 70-77.
28. Chauveau, F. Les anions d'eriv'es du vanadium pentavalent / F. Chauveau // Bull. soc. chim. France. 1960. - № 5. - P. 810 - 818.
29. Назаренко, В. А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В. А. Назаренко, В. П. Антонович, Е. М. Невская. М. : Атомиздат, 1979. - 192 с.
30. Schwarzenbach, G. Die raschacidifizierung und -alkalisierung von vanadaten / G. Schwarzenbach, G. Geier // Helv. Chim. Acta. 1963. - B. 46. - S. 907 -926.

**"СӘТБАЕВ ОҚУЛАРЫ-2022. ҚАЗІРГІ ҒЫЛЫМИ ЗЕРТТЕУЛЕРДІҢ
ТРЕНДТЕРІ" ХАЛЫҚАРАЛЫҚ ҒЫЛЫМИ-ПРАКТИКАЛЫҚ
КОНФЕРЕНЦИЯ ЕҢБЕКТЕРІ**

12 сәуір 2022 ж.

III Том

**ТРУДЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ
КОНФЕРЕНЦИИ «САТБАЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ – 2022. ТРЕНДЫ
СОВРЕМЕННЫХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ»**

12 апреля 2022 г.

Том III

**PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND PRACTICAL
CONFERENCE "SATBAYEV CONFERENCE - 2022. TRENDS IN MODERN
SCIENTIFIC RESEARCH"**

12 April 2022

Volume III

Алматы 2022

Қали А.Ә., Бошқаева Л.Т., Ақубаева Д.М., Айдарханов Д.А., Маратов С.К.
Satbayev University, Металлургия және Өнеркәсіптік инженерия институты,
Қазақстан, Алматы қ.
ainurkali99@mail.ru

Үлкен Қаратаудың ванадийлі кварциттерін өңдеуге арналған белгілі әдістерді талдау

Аңдатпа: Бұл мақалада әдебиет көздеріндегі мәліметтердің негізінде Үлкен Қаратаудың ванадийлі кварциттерін өңдеуге арналған белгілі әдістерге шолу жасалған. Белгілі әдістерге талдау жасалып, оның ішінде автоклавта шаймалау әдісінің артықшылықтары көрсетілген. Үлкен Қаратаудың ванадийлі кварциттері құрамында бағалы компоненттер – ванадий, уран, молибден және сирек кездесетін металдардың болуымен сипатталады. Ванадийлі кварциттерді өңдеудің қазіргі кезге дейінгі белгілі технологиялары нарықта сұранысқа ие болатын ванадийдің пентаоксидін, уранды және молибденді қосылыстарды, құрамында сирек және сирек жер металдары, көміртегі бар өнімдерді өндіруге мүмкіндік береді. Автоклавта күкірт қышқылды шаймалау процесінің оңтайлы технологиялық режимдері: күкірт қышқылы – 140-150 г/дм³; процесс температурасы – 150°C; бағандағы қысым – 1,0-1,1 МПа; шаймалау ұзақтығы – 2 сағ болған кезде бағалы компоненттердің ерітіндіге өтуі бойынша жоғары көрсеткіштер алынған (94% V, 98% U, 85% Mo және 80% сирек металдар).

Түйін сөздер: ванадийлі кварциттер, бағалы компоненттер, автоклавты шаймалау, ванадий, уран, молибден, сирек металдар, технология, өңдеу әдістері, технологиялық режим.

Мақала мәтіні:

Ванадий табиғатта көбінесе кварциттердің, көміртекті сланецтердің, титаномагнетиттердің құрамында ілеспелі металл күйінде кездеседі [1-2]. Аталған табиғи шикізаттардың ішінде өндірісте кең қолданылатыны титаномагнетитті кендер. Бірақ титаномагнетиттерге қарағанда ванадийлі кварциттер мен көміртекті сланецтердің құрамында көбірек болатыны белгілі [3-4]. Ванадийлі кварциттер мен көміртекті сланецтердің құрамында ванадийден басқа бағалы компонент ретінде уран, молибден, сирек металдар және сирек жер элементтері, көміртегі кездеседі. Кеннің көп бөлігі (95%-ға жуығы) SiO₂ тұрады. Көміртекті сланецтердегі көміртегінің мөлшері 13-15 %-ға жетеді. Осы уақытқа дейін ванадийлі кварциттер мен көміртекті сланецтерді өңдеп, құрамындағы кварцит, ванадий және көміртегін пайдалану үшін оларды тек ферроқорытпалар өндірісіне флюс ретінде қосу және одан алынған ванадийлі шлактарды ферроқорытпалар өндірісіне қолдану технологиялары ғана өндірістік масштабта сынақтан өтіп, ары қарай өндірісте қолдануда тиімділігі дәлелденген болатын [5]. Бірақ бұл аталған пирометаллургиялық технология ванадийлі кварциттердің құрамындағы барлық бағалы компоненттерді (уранды, сирек және сирек жер металдарын) толық бөлуге мүмкіндік бермейді. Аталған кендер қиын байытылатын, күрделі құрамды болуына байланысты, оларды жеке өңдеу технологиялары зерттелгенмен, өндіріске толықтай енгізілмей келеді. Шет елдік өндірістерде ванадийлі кварциттерден ванадиймен қоса уран, молибден, сирек және сирек жер металдарын бөліп алу үшін көбінесе экстракция, сорбция процестері қолданылады.

Елімізде ванадийлі кварциттер мен көміртекті сланецтер Үлкен Қаратау өңірінде орналасқан Баласауысқандық, Құрымсақ және Жабағлы кен орындарында кездеседі [2-4]. Оның ішінде Баласауысқандық кен орнына 2015 жылдан бері сырақ-өндірістік кәсіпорын салынып, құрамындағы ванадийді аммонийдің параванадаты және басқа да тауарлы өнімдер ретінде өндіру қолға алынып келеді [6]. Дегенмен, аталған кәсіпорын түбегейлі ірі өндіріс

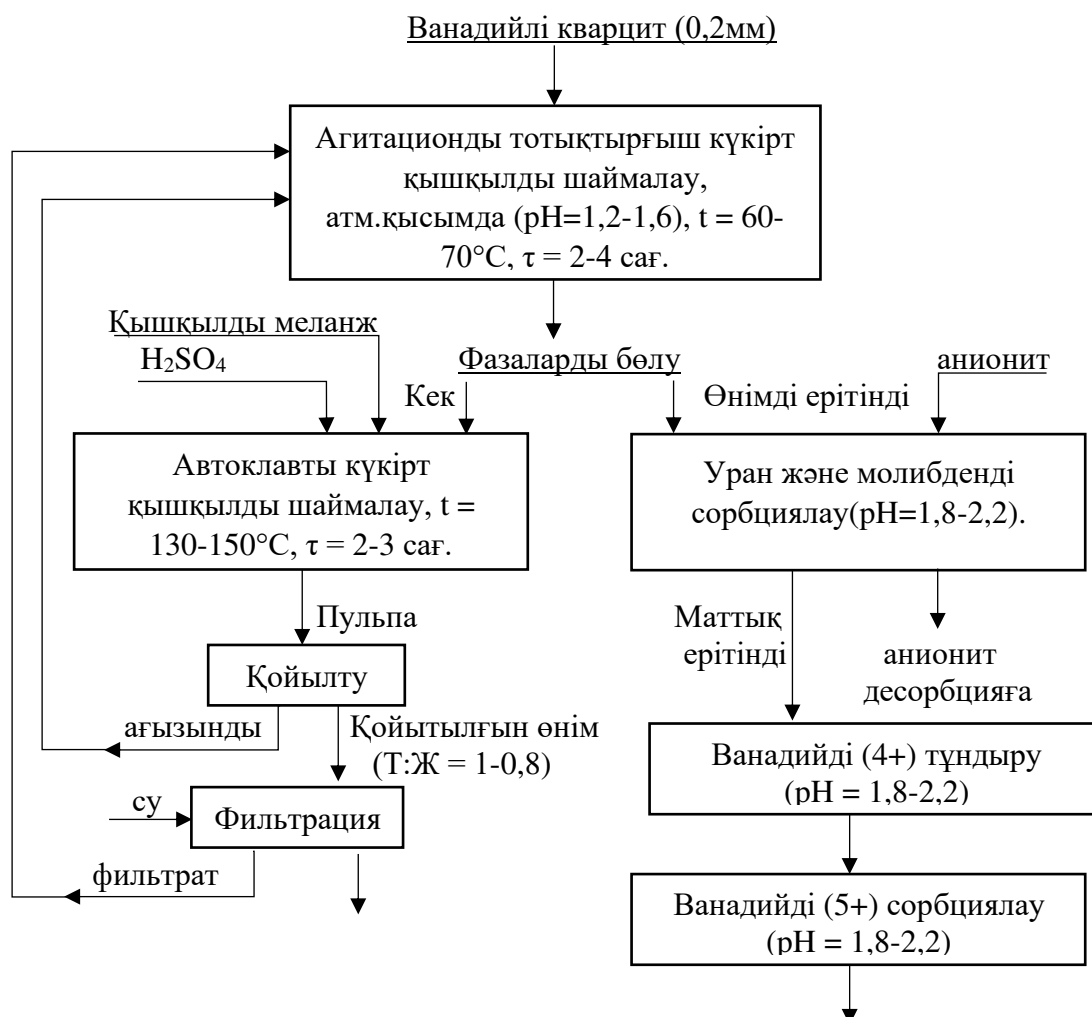
орнына айналған жоқ. Оның себебі, қазірше технологиялық көрсеткіштер аса жоғары деңгейге жетпеген.

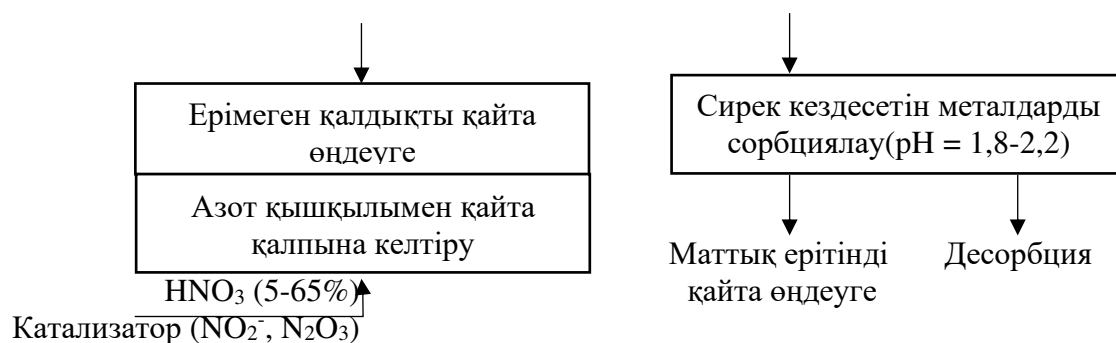
Әдебиет көздеріне шолу барысында, ванадийлі кендерді өңдеу үшін гидрометаллургиялық және пиро-гидрометаллургиялық әдістердің жиі қолданылатынын байқауға болады [7-10]. Гидрометаллургиялық әдіс кенді қышқыл немесе сілтілі ерітінділерімен өңдеу, ерітіндіні тазалау және одан құрамында ванадий бар қосылыстар – поливанадаттар түрінде немесе сілтілі-сульфидті ерітінділерден сульфид түрінде ерітілген ванадийді тұндырады. Кейде гидрометаллургиялық өңдеудің тиімділігін арттыру үшін алдын ала кендерді тотықтырып күйдіруден өткізеді, бұл пиро-гидрометаллургиялық аралас әдіс [7].

Ванадий кварциттерін гидрометаллургиялық өңдеу бойынша алғашқы жұмыстар үймекті шаймалау әдісімен жүргізілді. Көптеген технологиялық схемалар: үймекті шаймалау, жоғары температуралы күйдіру, әр түрлі тотықтырғыштар қосу арқылы араластырып шаймалау олардың техникалық және экономикалық мүмкіндіктерінің шегіне жетті [10].

Қазіргі уақытта ванадий кварциттерін қайта өңдеудің неғұрлым қолайлы әдісі – автоклавты шаймалау болып отыр. Автоклавтық әдістің бірқатар артықшылықтары бар: кенді ашу толық, металдардың алуының жоғары нәтижесі [10].

Ванадийлі кварциттерді өңдеудің аралас әдісі белгілі, оның ішінде екі сатылы шаймалау болып табылады, онда шаймалаудың бірінші кезеңінде атмосфералық қысым кезінде жүзеге асырылады, ал шаймалаудың екінші кезеңінде автоклавта жоғары қысыммен O_2 , HNO_3 тотықтырғыштарын қолдана отырып, жүзеге асырылады [7-8]. Әдістің кемшіліктеріне тотықтырғыштарды қосу – бұл процестің аппаратуралық тізбегін қиындатады. Төменде 1-суретте ванадийлі кварциттерді шаймалау процесінің технологиялық сұлбасы және әр процестің режимдік параметрлері келтірілген.





1 Сурет – Шаймалау процесінің технологиялық сұлбасы [10]

1-суреттен екі сатылы шаймалау әдісімен ванадийлі кварциттердің құрамындағы бағалы компоненттерді талдап бөліп алуға мүмкіндік туатыны көреміз. Авторлардың пікірінше, көрсетілген технология бойынша автоклавта күкірт қышқылды шаймалау процесінің оңтайлы технологиялық режимдері: күкірт қышқылы – 140-150 г/дм³; процесс температурасы – 150°C; бағандағы қысым – 1,0-1,1 МПа; шаймалау ұзақтығы – 2 сағ болған кезде бағалы компоненттердің ерітіндіге өтуі бойынша жоғары көрсеткіштер алынған (94% V, 98% U, 85% Mo және 80% сирек металдар) [10].

Осылайша, ванадийлі кварциттерді өңдеудің қазіргі кезге дейінгі белгілі технологиялары нарықта сұранысқа ие болатын ванадийдің пентаоксидін, уранды және молибденді қосылыстарды, құрамында сирек және сирек жер металдары, көміртегі бар өнімдерді өндіруге мүмкіндік береді.

Библиографиялық тізім:

- 1 Ванадий, его геохимия, минералогия и генетические типы месторождений в осадочных породах. –М.: Наука, 1968. Холодов В.Н.
- 2 Анкинович С.Г., Анкинович Е.А. Углеродисто-кремнисто-ванадиевый тип // В кн. Металлогения Казахстана. Алма-Ата: Изд. АН Каз. ССР. 1978. С.101-131.
- 3 Бекенова Г.К. Микро- и наноминералы дисперсных руд ванадиеносного бассейна Большого Каратау. Автореф. на соиск. д.г.-м.н. 2007. 314 с.
- 4 Анкинович Е.А., Зазубина И.С., Орлова О.С. Специализированные исследования в пределах Баласаускандык-Курумсаковского рудного поля// Отчет КазПТИ.1986. –87 с.
- 5 Опытнo-промышленные испытания по выплавке высокоуглеродистого феррохрома с использованием в качестве флюса ванадийсодержащих кварцитов // КИМС. – Алматы, 1995, № 3. С. 25-28.
- 6 Патент №2374345, RU. МПК C22B34/22, C22B60/02, C22B3/08, C22B3/24, Способ переработки ванадийсодержащего сырья, Козлов В.А., Батракова Л.Х., Кузнецов А.Ю., Бриджен Н.Д., Сактаганов М.А., ТОО «Научно-производственное объединение «Ванадий-катализатор», ТОО «Фирма «Балауса», опубл. 27.11.2009
- 7 Козлов В.А., Комекова (Сейдахметова) Н.М. Комбинированная комплексная технология переработки черносланцевых руд / Промышленность Казахстана, № 6(99). – Алматы. – 2016. С. 49-51
- 8 Сейдахметова Н.М., Козлов В.А., Шаяхметова Р.А., Сейсанова Г.Р. Ванадиевая минерально-сырьевая база Казахстана/ Промышленность Казахстана. - № 2(89). – Алматы. – 2015. С. 16-18
- 9 Козлов В.А., Комекова (Сейдахметова) Н.М. Роль углекислого газа в формировании структуры черных сланцев Каратау / Промышленность Казахстана, № 6(99). – Алматы. – 2016. С. 64-69

10 Komekova (Seidakhmetova) N.M., Kozlov V.A., Shayakhmetova R.A. Acid leaching of vanadium from black shales of Big Karatau / Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, 2016. – vol. – 5. India, p. 1973 – 1982.

Резюме

Кали А.А., Бошкаева Л.Т., Акубаева Д.М., Айдарханов Д.А., Маратов С.К.
Анализ известных способов для переработки
ванадиевых кварцитов Большого Каратау

Аннотация: В данной статье сделан обзор известных способов переработки ванадиевых кварцитов Большого Каратау на основе литературных данных. Выполнен анализ известных способов, в том числе показаны преимущества автоклавного выщелачивания. Ванадиевые кварциты Большого Каратау характеризуются с наличием в них ценных компонентов, как ванадий, уран, молибден, редкие и редкоземельные металлы. Известные до настоящего времени технологии переработки ванадиевых кварцитов позволяют извлекать из них пентаоксид ванадия, соединения урана и молибдена, продукты, содержащие редкие и редкоземельные металлы, углерод, которые обладают большим спросом на мировом рынке. Оптимальные технологические режимы процесса сернокислотного автоклавного выщелачивания: концентрация серной кислоты – 140-150 г/дм³; температура процесса – 150°C; давления в столбе – 1,0-1,1 МПа; продолжительность выщелачивания – 2 ч, показывают высокие показатели по извлечению ценных компонентов в раствор (94% V, 98% U, 85% Mo и 80% редких металлов).

Ключевые слова: ванадиевые кварциты, ценные компоненты, автоклавное выщелачивание, ванадий, уран, молибден, редкие металлы, технология, способ переработки, технологический режим.

Resume

Kali A.A., Boshkaeva L.T., Akubaeva D.M., Aidarkhanov D.A., Maratov S.K.
Analysis of known methods for processing
vanadium quartzites of Bolshoy Karatau

Abstract: This article reviews the known methods of processing vanadium quartzites of the Greater Karatau based on the literature data. The analysis of known methods is performed, including the advantages of autoclave leaching. Vanadium quartzites of Greater Karatau are characterized by the presence of valuable components such as vanadium, uranium, molybdenum, rare and rare earth metals. Known technologies for processing vanadium quartzites allow extracting vanadium pentoxide, uranium and molybdenum compounds, products containing rare and rare earth metals, and carbon, which are in great demand on the world market. Optimal technological modes of the process of sulfuric acid autoclave leaching: the concentration of sulfuric acid-140-150 g/dm³; process temperature-150°C; column pressure-1.0-1.1 MPa; the duration of leaching is 2 hours, showing high rates of recovery of valuable components in the solution (94% V, 98% U, 85% Mo and 80% rare metals).

Key words: vanadium quartzites, valuable components, autoclave leaching, vanadium, uranium, molybdenum, rare metals, technology, processing method, technological regime.

КҮРДЕЛІ ҚҰРАМДЫ ВАНАДИЙЛІ КЕНДЕРДІ ӨНДЕУ ӘДІСТЕРІ
А.Ә. Қали , **Л.Т. Бошкаева** , **С.К. Джуманкулова** , **Д.М. Акубаева** ,
Д.А. Айдарханов

Satbayev University, Қазақстан, Алматы қаласы
ainurkali99@mail.ru, layli76@mail.ru

Аңдатпа. Бұл мақалада күрделі құрамды қиын байытылатын ванадийлі кендерді өңдеуге арналған ғылыми және өндіріске енгізілген әдістерге шолу жасалды. Қазақстандағы ванадийлі ірі кен орындарының кендеріне сапалық талдау жасалып, құрамы соған сай келетін кендерді өңдейтін әлемдік өндірістердің тәжірибесі қарастырылды. Зерттеулер нәтижесінде Үлкен Қаратаудың қиын байытылатын күрделі құрамды ванадийлі кендерінің құрамында ванадийден басқа уран, СЖМ және т.б. бағалы компоненттер бар екені анықталды. Баласаусқандық кен орындарының ванадийлі кендеріне рентгенодифрактометриялық және атомды-эмиссиялық жартылай спектрлік талдау жасалып, нәтижесінде кеннің көптеген бөлігін кварцит құрайтыны және де бағалы компоненттердің концентрациясы анықталды. Кен құрамындағы бағалы компоненттерді селективті бөліп алу үшін экстракция процесін қолданудың тиімділігі көрсетілді. Процесс соңында құнды компоненттердің бөлінуінің жоғары көрсеткіштері келтірілген.

Негізгі сөздер. экстракция, ванадий, күрделі құрамды кендер, уран, бағалы компоненттер, талдау, селективті бөліну, әдістер.

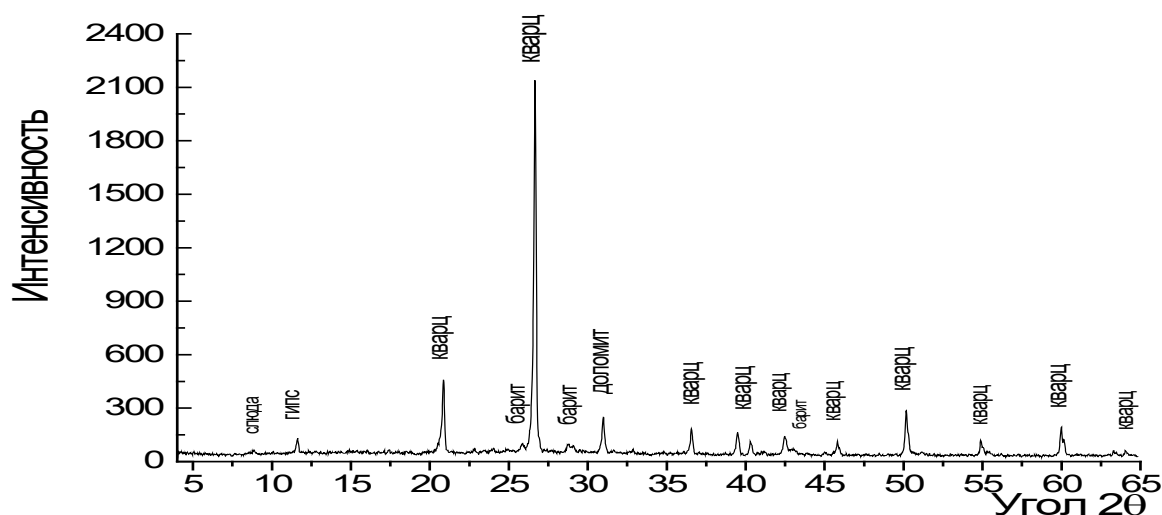
Табиғатта ванадий темір, титаномагнетит және фосфорит кендерінің құрамында жиі кездесетіні белгілі. Осы уақытқа дейін өндірістік ауқымда ванадий негізінен пирометаллургиялық тәсілмен темір және титаны бар кендерден өндірілді [1-2]. Қазақстанда ванадийдің ең ірі кен орындарының бірі (қоры 2 млн.т астам) үлкен Қаратаудың ванадийлі бассейні болып табылады. Оның құрамына Баласауысқандық, Жабағылы және Құрымсақ барланған кен орындары кіреді. Қазіргі уақытта Баласауысқандық кен орнының кендері автоклавты сілтiсiздендiру әдiсiмен кейiннен аммоний метаванадаты түрiнде ванадий алу және сорбциялау арқылы ғана өнделеді [6-7]. Баласауысқандық кен орны базасында ванадий өндірісімен айналысатын "Балауса" фирмасы әзірге тәжірибелік-эксперименттік өндіріс болып табылады.

Зерттеулер нәтижесінде көптеген авторлар [3-5] аталған кен орындарындағы ванадийлі кендер заттық және минералды құрамы жағынан қиын және күрделі деп санайды.

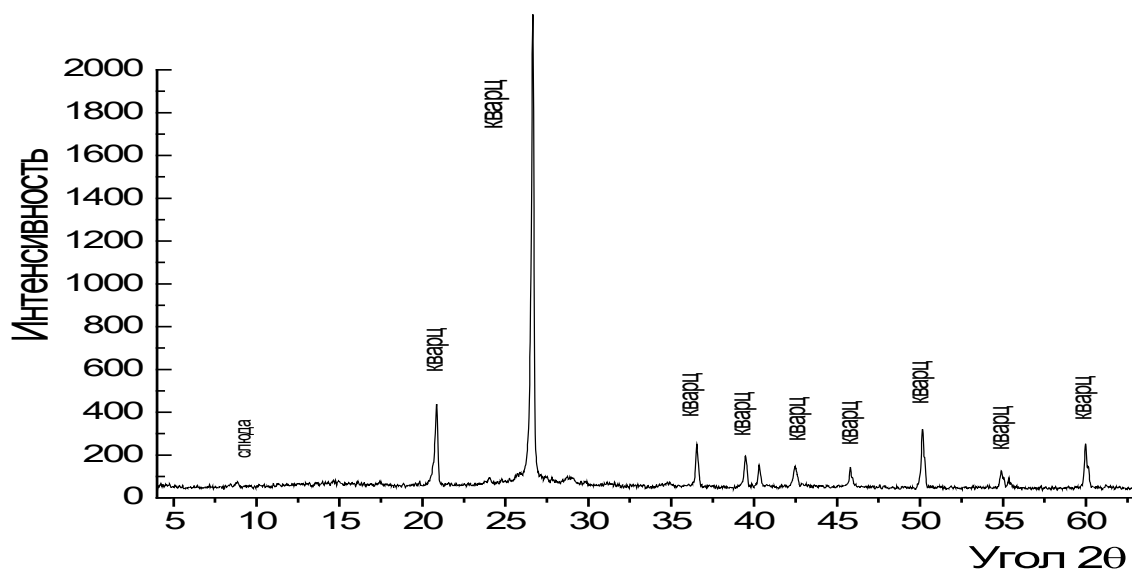
Бұл тақтатастардың құрамы негізінен жұқа түйіршікті кремнийлі, едәуір кварцты материалмен араласқан сазды және көміртекті (8,0-15,0 %) заттарға жатады [5]. Ванадий минералдануының негізгі тасымалдаушысы көміртекті-сазды-кремнийлі тақтатастар болып табылады, ванадий құрамының біршама төмен мәні көміртекті-кремнийлі-сазды тақтатастарда байқалады, ал басқа тау жыныстарында ванадий концентрациясы төмен. Сыртқы түрі ұқсас көміртекті-сазды-кремнийлі тақтатастардағы ванадий бес тотығының құрамы тұрақты емес: V_2O_5 құрамының ауытқуы 0,64-тен 4,0-4,5% - ға дейін жетуі мүмкін. Ванадийдің бастапқы, тотығуға ұшырамаған тақтатастардағы негізгі минералды тасымалдаушылары: сульванит (Cu_3VS_4), патронит ($V^{4+}(S_2^{2-})_2$), барий роскоэлиті $((K,Ba)(V^{3+},Al,Mg,Fe)_2[(Si_{4-n}Al_n)_4O_{10}](OH)_2)$, черныхит $((Ba,K,NH^{+4})(V^{3+},Al,Mg)_2[(Si_{4-n}Al_n)_4O_{10}](OH)_2)$, құрамында ванадий бар мусковит және фенгит $((K,Ba,Ca)(Al,Mg,V^{3+},Fe)(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2)$.

Баласауысқандық кен орындарының ванадийлі кендерінің сынамалары талданды. Зерттеулер геологиялық ғылымдар институтында жүргізілді. Рентгенодифрактометриялық талдау Si_{α} -сәулеленуі бар ДРОН – 2 автоматтандырылған дифрактометрінде, β -сүзгіде жүргізілді. Дифрактограммаларды түсіру шарттары: $U=35$ кВ; $I=20$ мА; шкаласы: 2000 имп.; уақыт тұрақтысы 2 с; $\theta=2\theta$ түсіру; детектор 2 град/мин. Жартылай сандық негіздегі рентгенофазалық талдау тең аспалар мен жасанды қоспалар әдісін қолдана отырып, ұнтақ сынамаларының дифрактограммалары бойынша орындалды. Кристалдық фазалардың сандық қатынасы анықталды. Дифрактограммаларды интерпретациялау ICDD картотекасының деректерін: PDF2 (PowderDiffractionFile) ұнтақты дифрактометриялық деректер базасын және

қоспалардан таза минералдардың дифрактограммаларын пайдалана отырып жүргізілді. Негізгі фазалар үшін мазмұнды есептеу жүргізілді. Жалпы химиялық құрам дәстүрлі "дымқыл" химия әдістерімен де, JСХА-733 электронды зонд микроанализаторымен де зерттелді. Спектрлік талдау $400-4000\text{ см}^{-1}$ диапазонында Spессord-75IR спектрофотометрлерінде ИК спектрлері алынған қоспалар элементтерін анықтады. Баласауысқандық кен орынының кендерін жартылай сандық рентгенофазалық талдау нәтижелері кеннің көптеген бөліктерінде негізгі масса (80-ден 100% - ға дейін) SiO_2 кварцынан тұратынын көрсетті. Мысалы, №1 кендерде: SiO_2 кварцы 83% - ға дейін, доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ -ден 7% - ға дейін, барит BaSO_4 -тен 5% - ға дейін, гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ 4% - ға дейін және құрамында ванадий (K,Ba) бар слюда $(\text{Al,Fe,Mg,V})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ -ден 1% - ға дейін (1-сурет).

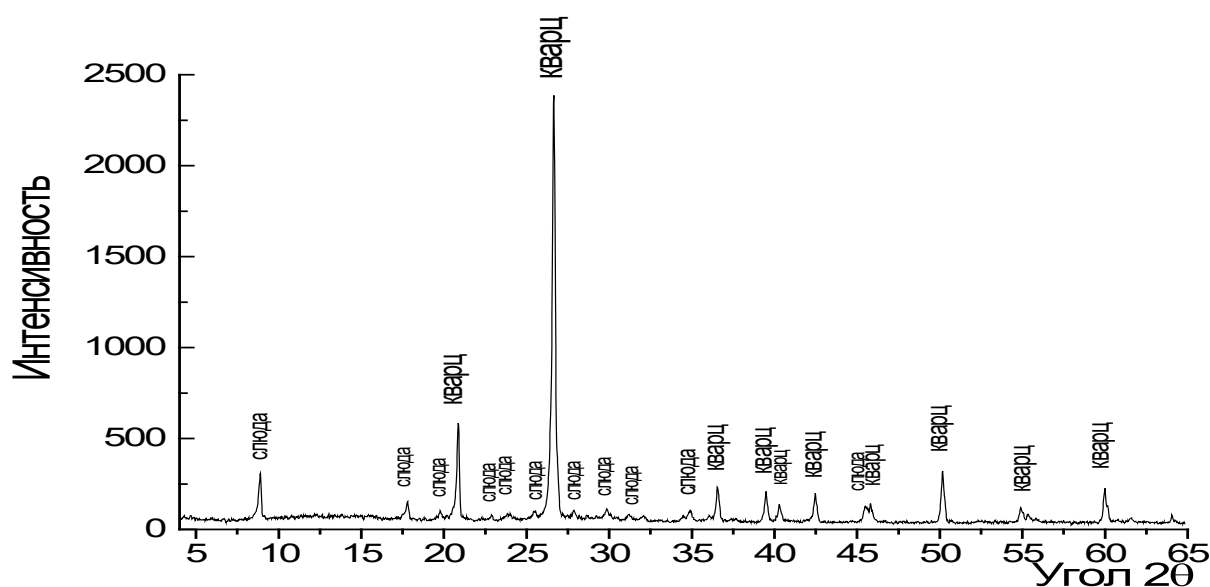


Сурет 1 – Дифрактограмма ванадийлі концентрат 1

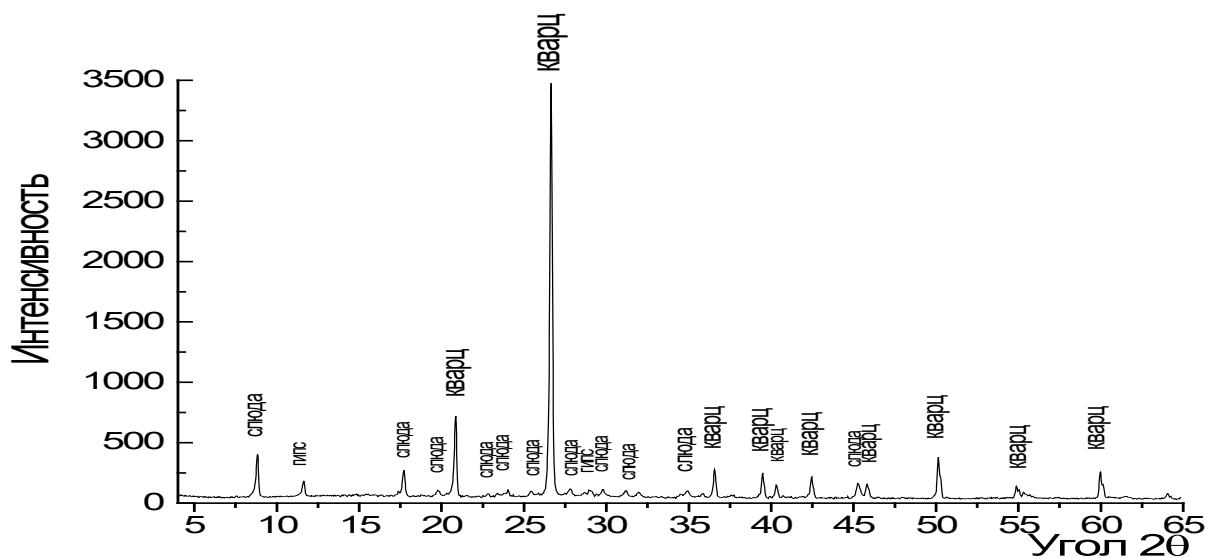


Сурет 2 – Дифрактограмма ванадийлі концентрат 2

№2 сынамада негізінен SiO_2 кварцы 100% - ға дейін және слюда іздері табылды, $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 1% - дан аз (2-сурет), құрамында ванадий табылған жоқ. №3 сынамада құрамында ванадий бар SiO_2 кварцы 89,5% - ға дейін және $\text{K}(\text{Al,V})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ -ден 10,5% - ға дейін (3-сурет) слюда табылды. №4 сынамада SiO_2 кварцы 87% - ға дейін, $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ құрамында 9% - ға дейін ванадий жоқ, сондай-ақ $\text{Ca}(\text{SO}_4)$ гипсі 4% - ға дейін (4-сурет) табылды [5].



Сурет 3 – Дифрактограмма ванадийлі концентрат 3



Сурет 4 – Дифрактограмма ванадийлі концентрат 4

Баласауысқандық кен орынының №1 сынамасын химиялық талдау нәтижесінен осы кендегі ванадий құрамы V_2O_5 -ке қайта есептегенде 1,78-ден 2,85% - ға дейін ауытқитынын көруге болады (1-кесте).

1-кесте – Атомды-эмиссиялық жартылай спектрлік талдаудың нәтижесі

Элемент	Концентрация, %	Элемент	Концентрация, %
U	<0,03	V	0,002
Au	<0,0002	Ni	0,001
Ag	0,001	Mo	<0,0001
Pt	<0,001	Pd	<0,0002
Rh	<0,0005	Ru	<0,001
Ir	<0,001	Os	<0,001
Al	1,0	P	<0.07

I кестенің жалғасы

Элемент	Концентрация, %	Элемент	Концентрация, %
Si	>1,0 (≈ 10)	Ga	0,0007
Fe	$\gg 1,0 (\approx 50)$	Ge	<0,0002
Zr	0,001	Sr	0,03
Mg	0,5	Bi	0,0005
Na	0,03	Nb	0,001
Mn	0,1	Cd	0,01
Ti	0,03	Te	<0,003
Ca	>1,0 (≈ 3)	Tl	<0,0005
Cu	0,1	K	<1,0
Zn	>1,0 (≈ 3)	Y	0,001
Sn	0,002	Yb	<0,0001
Cr	<0,0007	Be	<0,0001
W	<0,002	Ba	<0,02
Pb	0,05	Ce	<0,005
As	0,1	La	0,005
Sb	0,005	Li	<0,002
Sc	<0,0005	Co	0,007

Осылайша, жүргізілген зерттеулер ванадий кендерінің күрделі құрамын көрсетті. Сондай-ақ, зерттеулер нәтижесінде ванадийден басқа кен құрамында уран, СЖМ және т. б. сияқты құнды компоненттер бар екені анықталды.

Әрі қарай біз құнды компоненттерді іріктеп алуға мүмкіндік беретін күрделі құрамдағы ванадийлі кендерді өңдеудің тиімді әдістерін іздедік.

Уран-ванадий кендері көптеген елдерде өндіріледі, бірақ өнеркәсіптік ауқымда олар тек АҚШ-та бар. 50-ші жылдары бірнеше американдық зауыттар (қазіргі уақытта кейбірі жабылған) уран-ванадий кендерін (0,2% U, 1% V_2O_5 дейін) өңдеп, уран мен ванадий концентраттарын өндірумен айналысты. Зауыттарда негізінен кенді ас тұзын қоса отырып күйдіру, ары қарай ванадий тұздарын сумен шаймалау, қалдық құрамында уран бар ерітіндіден уранды экстракция арқылы бір-екі сатыда бөліп алу, ары қарай қышқылмен шаймалау және рафинаттан ди-2-этилгексилфосфор қышқылымен (Д2ЭГФК) ванадий өндіру схемалары қолданылды. Уран натрий карбонатының ерітіндісімен, ал ванадий - күкірт қышқылының ерітіндісімен тотықсыздандырылып, бөлінеді [8-9].

Қазіргі уақытта кендегі ілеспе металдарды бөліп алу мақсатында уран-ванадийді кендерді экстракциялау жолымен өңдеу «Юнион карбайд» және «Моаб» зауыттарында жалғасуда. Кенде жеткілікті мөлшерде молибден бар болған жағдайда, оны бөліп алатын цехтың өнімділігі тәулігіне 500 т кенді құрайтын Эджмонт зауытының жұмысын қарастыруға болады. Онда уран-ванадий кендерін (U_3O_8 - 0,2%, V_2O_5 - 0,25%) ғана емес, сонымен қатар құрамында 0,35% U_3O_8 және 0,5% Mo бар кендерді де күйдіргеннен кейін өңдейді. Зауыт гидроциклондар мен жіктеуіштерде құмдар мен шламдарды бөле отырып, күкірт қышқылды шаймалау схемасымен жұмыс жасайды. Ары қарай қойыртпақтан уранды сорбциялап, регенератты 10% Д2ЭГФК және 5% ТБФ қоспасының ерітіндісімен экстракциялау арқылы тазартады. Ванадий мен уранды сорбциялаудан қалған қалдықтарды күкірт қышқылмен шаймалап, алынған ерітінділерден экстракциямен (3-10% Д2ЭГФК + керосиндегі 2-5% ТБФ) басқа да бағалы компоненттерді бөлуге болады. Бұл қондырғыларда ванадийлі шлактарды да өңдеуге болады. Алдымен оны күйдіреді, алынған күйіндіні сумен шаймалап, одан түзілген ерітіндіні құрамында ванадий бар ерітінділерімен біріктіріп, экстракциялайды. Нәтижесінде уранның өнімдерге бөлінуі 90-95 %, ванадий - 75-80 %, молибден – 50 % құрайды [10-11].

ӘДЕБИЕТТЕР

- 1 Ванадий, его геохимия, минералогия и генетические типы месторождений в осадочных породах. –М.: Наука, 1968. Холодов В.Н.
- 2 Анкинович Е.А., Зазубина И.С., Орлова О.С. Специализированные исследования в пределах Баласаускандык-Курумсакаского рудного поля//Отчет КазПТИ.1986. –87 с.
- 3 Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород Земной коры // Геохимия. 1962. №7. С. 555-571.
- 4 Бекенова Г.К., Алыбаев Ж.А., Левин В.Л., Бошкаева Л.Т., Джуманкулова С.К. Микро- и наноразмерные минералы ванадиеносных углеродисто-кремнистых сланцев Северо-Западного Каратау (Южный Казахстан)// Известие НАН РК. №3. – Алматы.-2016.
- 5 Патент №2374345, RU. МПК C22B34/22, C22B60/02, C22B3/08, C22B3/24, Способ переработки ванадийсодержащего сырья, Козлов В.А., Батракова Л.Х., Кузнецов А.Ю., Бриджес Н.Д., Сактаганов М.А., ТОО «Научно-производственное объединение «Ванадий-катализатор», ТОО «Фирма «Балауса», опубл. 27.11.2009
- 6 Алыбаев Ж.А., Бошкаева Л.Т., Джуманкулова С.К., Толеген Д., Турсунжанов С.А. Исследование электроокисления и выщелачивания ванадиевых руд Казахстана //Вестник КазНУ, -Алматы, -2017, №1
- 7 Патент №2437946, RU. МПК C22B34/22, C22B3/08, C22B3/24, Способ переработки ванадийсодержащего сырья, Козлов В.А., Аймбетов И.О., Карпов А.А., Васин Е.А., Вдовин В.В. и др., опубл. 27.12.2011
- 8 Патент №2266343, RU. МПК⁷ C22B34/22, C22B7/04, Способ переработки конверторных ванадийсодержащих шлаков, Козлов В.А., Каменских А.А., Карпов А.А., Вдовин В.В., НПО «Ванадий-катализатор», опубл. 20.12.2005
- 9 Патент №2172789, RU. МПК⁷ C22B34/22, C01G31/02, C22B3/12, Способ получения пентаоксида ванадия, Кудрявский Ю.П., Колесников В.А., Трапезников Ю.Ф., Шундилов Н.А., Шаламов А.В., Леханов В.Ф., ОАО «АВИСМА титано-магний комбинат», опубл. 27.08.2001
- 10 Патент №2497964, RU. МПК C22B34/22, C22B3/12, C01G31/02, Способ получения пентаоксида ванадия, Тетерин В.В., Леханов В.Ф., Бездоля И.Н., Рымкевич Д.А., ОАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА», опубл. 10.11.2013
- 11 Патент №2515154, RU. МПК C22B34/22, C22B1/04, C22B3/24, C22B7/04, Способ получения пентаоксида ванадия из ванадийсодержащего шлака, Свиридов А.В., Ординарцев Д.П., Свиридов В.В., Юрьев Ю.Л., опубл. 10.05.2014

Способы переработки ванадиевых руд сложного состава

А.Ә. Қали^{ORCID}, Л.Т. Бошкаева^{ORCID}, С.К. Джуманкулова^{ORCID},

Д.М. Акубаева^{ORCID}, Д.А. Айдарханов^{ORCID}

Аннотация. В данной статье дан обзор научных и внедренных в производство методов обработки труднообогатяемых ванадиевых руд сложного состава. Проведен качественный анализ руд крупных ванадиевых месторождений Казахстана, рассмотрен опыт мировых производств по переработке руд соответствующего состава. В результате исследований установлено, что в труднообогатяемых ванадиевых рудах большого Каратау кроме ванадия содержатся ценные компоненты, как уран, РЗМ и др. Проведен рентгенодифрактометрический и атомно-эмиссионный полу-спектральный анализ ванадиевых руд Баласаускандыкских месторождений, в результате которого установлено, что большую часть руды составляет кварцит, а также концентрация ценных компонентов. Показана эффективность применения процесса экстракции для селективного выделения ценных компонентов руды. В конце процесса приведены высокие показатели извлечения ценных компонентов.

Ключевые слова. экстракция, ванадий, руды сложного состава, уран, ценные компоненты, анализ, селективное разделение, методы.

Methods of processing vanadium ores of complex composition

A.A. Kali^{ORCID}, L.T. Boshkayeva^{ORCID}, S.K. Jumankulova^{ORCID}, D.M. Akubayeva^{ORCID}, D.A. Aidarkhanov^{ORCID}

Abstract. This article provides an overview of scientific and introduced into production methods for processing refractory vanadium ores of complex composition. A qualitative analysis of the ores of large vanadium deposits in Kazakhstan was carried out, the experience of world productions for processing ores of the corresponding composition was considered. As a result of the research, it has been established that in addition to vanadium, the hardly enriched vanadium ores of the Big Karatau contain valuable components such as uranium, REM, etc. X-ray diffractometric and atomic emission spectral analysis of vanadium ores of the Balasauskandyk deposits was carried out, as a result of which it was found that most of the ore is quartzite, as well as the concentration of valuable components. The efficiency of the extraction process for the selective separation of valuable ore components is shown. . At the end of the process, high recovery rates of valuable components are given.

Keywords. extraction, vanadium, ores of complex composition, uranium, valuable components, selective separation, methods

Протокол

о проверке на наличие неавторизованных заимствований (плагиата)

Автор: Қали Айнұр Әзімханқызы

Соавтор (если имеется):

Тип работы: Магистерская диссертация

Название работы: Үлкен Қаратаудың ванадийлі кварциттерін гидрометаллургиялық әдістермен өңдей отырып, құрамындағы бағалы компоненттерді селективті бөліп алу мүмкіндігін зерттеу

Научный руководитель: Лайла Бошқаева

Коэффициент Подобия 1: 5.5

Коэффициент Подобия 2: 1.8

Микропробелы: 30

Знаки из здругих алфавитов: 33

Интервалы: 0

Белые Знаки: 0

После проверки Отчета Подобия было сделано следующее заключение:

- ☒ Заимствования, выявленные в работе, является законным и не является плагиатом. Уровень подобия не превышает допустимого предела. Таким образом работа независима и принимается.
- ☐ Заимствование не является плагиатом, но превышено пороговое значение уровня подобия. Таким образом работа возвращается на доработку.
- ☐ Выявлены заимствования и плагиат или преднамеренные текстовые искажения (манипуляции), как предполагаемые попытки укрытия плагиата, которые делают работу противоречащей требованиям приложения 5 приказа 595 МОН РК, закону об авторских и смежных правах РК, а также кодексу этики и процедурам. Таким образом работа не принимается.
- ☐ Обоснование:

Дата

06-06-2022 г.

Заведующий кафедрой

МНОПИ
Бариевнишнова М.Б.

Бариевнишнова

Протокол

о проверке на наличие неавторизованных заимствований (плагиата)

Автор: Қали Айнұр Әзімханқызы

Соавтор (если имеется):

Тип работы: Магистерская диссертация

Название работы: Үлкен Қаратаудың ванадийлі кварциттерін гидрометаллургиялық әдістермен өңдей отырып, құрамындағы бағалы компоненттерді селективті бөліп алу мүмкіндігін зерттеу

Научный руководитель: Лайла Бошкаева

Коэффициент Подобия 1: 5.5

Коэффициент Подобия 2: 1.8

Микропробелы: 30

Знаки из здругих алфавитов: 33

Интервалы: 0

Белые Знаки: 0

После проверки Отчета Подобия было сделано следующее заключение:

☒ Заимствования, выявленные в работе, является законным и не является плагиатом. Уровень подобия не превышает допустимого предела. Таким образом работа независима и принимается.

☐ Заимствование не является плагиатом, но превышено пороговое значение уровня подобия. Таким образом работа возвращается на доработку.

☐ Выявлены заимствования и плагиат или преднамеренные текстовые искажения (манипуляции), как предполагаемые попытки укрытия плагиата, которые делают работу противоречащей требованиям приложения 5 приказа 595 МОН РК, закону об авторских и смежных правах РК, а также кодексу этики и процедурам. Таким образом работа не принимается.

☐ Обоснование:

Дата

6.06.2022 г. Бошкаева Л.Б.  проверяющий эксперт

СЫН-ПІКІР

магистрлік диссертацияға
(жұмыстың аталуы)

Қали Айнұр Әзімханқызы
(білім алушының аты-жөні)

7M07204 – Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту
(шифр және мамандық атауы)

Тақырыбы: Үлкен Қаратаудың ванадийлі кварциттерін гидрометаллургиялық әдістермен өңдей отырып, құрамындағы бағалы компоненттерді селективті бөліп алу мүмкіндігін зерттеу

Орындалды:

а) графикалық бөлім _____ 15 бет
б) түсіндірме жазбасы _____ 60 бет

ДИССЕРТАЦИЯНЫҢ СИПАТТАМАСЫ:

1. Жұмыстың мамандыққа және ғылымның саласына сәйкестігі

Рецензияға ұсынылған магистрлік диссертация 7M07204-Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту мамандығына сәйкес келеді және күрделі құрамды ванадийлі кварциттерді гидрометаллургиялық тәсілдермен өңдеп, құрамындағы бағалы компоненттерді іріктеп бөліп алу мүмкіндігін зерттеуге арналған.

2. Зерттеу тақырыбының өзектілігі және оның жалпы ғылыми және жалпы мемлекеттік бағдарламалармен байланысы (практика сұраныстары және ғылым мен техниканы дамыту)

Дүние жүзінде ванадийді тұтыну деңгейі құрылымдық, тот баспайтын және арнайы болаттар өндірісінің артуына байланысты, сонымен қатар катализаторлар мен аккумуляторлардың жекелеген түрлерін өндірудегі ванадийдің таптырмас рөліне байланысты үнемі өсіп келеді. Қоры 2 миллион тоннадан асатын Үлкен Қаратаудың ванадийлі кен бассейні ірі ванадий кен орындарының бірі болып табылады, мұндағы кендер темір және титаномагнетит кендеріне қарағанда құрамындағы ванадийдің мөлшері жағынан «технологиялық» ең тиімді болып саналады. Үлкен Қаратаудың ванадийлі кварциттерін өңдеудің өндіріске енгізілген технологиялары мен қолданыстағы әзірлемелері олардан тек ванадийді бөліп алуды ғана қамтамасыз етеді, сөйтіп кеннің ванадийден басқа да құнды компоненттері жоғалуда. Осыған байланысты, экологиялық таза болып есептелетін гидрометаллургиялық әдістерді пайдалана отырып, осы шикізаттың барлық құнды компоненттерін іріктеп бөліп алу мүмкіндігін анықтау үшін зерттеулер жүргізу өзекті мәселелердің бірі болып табылады.

3. Магистрлік диссертацияда тұжырымдалған әрбір нәтижелер мен (ғылыми ереженің) қорытындылардың дәйектілігі мен негізділік дәрежесі

Магистрлік жұмыста ұсынылған нәтижелер, тұжырымдар мен қорытындылар жеткілікті негізделген және сенімді, өйткені жұмыста заманауи зерттеу және талдау әдістері қолданылады. Сонымен қатар, нәтижелердің сенімділігі зерттеу жұмыстарын орындауға қойылатын талаптардың сақталуымен расталады.

4. Диссертацияда тұжырымдалған ғылыми нәтиженің (ереженің) қорытындылар мен түйіндемелердің ғылыми жаңалығының дәрежесі

Магистрлік диссертация Үлкен Қаратаудың ванадийлі кварциттерінің құрамындағы бағалы компоненттерді бөліп алу мүмкіндігін зерттеуге арналған. Автор бастапқы кеннің минералогиялық, заттық құрамын зерттей отырып, ванадийлі кварциттерді автоклавты шаймалаудың өнімді ерітінділерінен экстракция процесінің көмегімен бағалы компоненттерді селективті бөліп алу мүмкіндігін зерттеген. Әртүрлі экстрагенттердің әсерін зерттей отырып, Д2ЭГФҚ қолдану барысында ерітіндіден бағалы компоненттерді селективті экстракциялау мүмкіндігі анықталған. Эксперименттік зерттеулер негізінде экстракция процесінің оңтайлы параметрлері анықталған.

5. Алынған нәтижелердің теориялық немесе қолданбалы міндеттердің тиісті өзекті мәселелерін шешуге бағытталғандығы мен ішкі бірлігін бағалау

Берілген жұмыс ванадийлі кварциттердің құрамындағы бағалы компоненттерді бөліп алуға бағытталған ғылыми және қолданбалы міндеттерді шешуге бағытталған және ішкі бірлігі бар деп есептеледі, себебі келтірілген бөлімдерде ойдың баяндалуы жүйелі және бір бірін толықтыра отырып жалғастырылған.

6. Диссертацияның негізгі тұжырымдарын, нәтижелерін, қорытындыларын жариялаудың жеткілікті толықтығын растау

Жұмыстың тақырыбы, зерттеу нәтижелері бойынша халықаралық ғылыми-техникалық конференцияда 2 баяндама жарияланған. Жарияланымдар саны «магистр» академиялық дәрежесін ізденушілер үшін толығымен жеткілікті деп есептеледі.

7. Жұмысқа ескертулер

Бұл жұмыста дөрекі кемшіліктер анықталған жоқ. Кейбір бөлімдерде маңызды емес кемшіліктер бар, мысалы: иллюстрациялық материалдарды нөмірлеуде қателер бар және әдебиет көздеріне сілтемелер аз. Алайда табылған кемшіліктер осы мәселе бойынша зерттеу сапасына әсер етпейді.

ҚОРЫТЫНДЫ ЖӘНЕ ЖҰМЫСТЫ БАҒАЛАУ

Аталған ескертулер мен кемшіліктерге қарамастан, А.Ә.Қалидің диссертациялық жұмысы магистрлік диссертацияларға қойылатын талаптарға сәйкес келетін болғандықтан, 7M07204 - Metallurgia және пайдалы қазбаларды байыту мамандығы бойынша техникалық ғылымдар магистрінің академиялық дәрежесін алу үшін қорғауға ұсынуға болады.

Сын-пікір беруші

PhD докторы, «ҚР МШКҚӨ ҰО» РМК

Сирек металдар металлургиясы зертаханасының

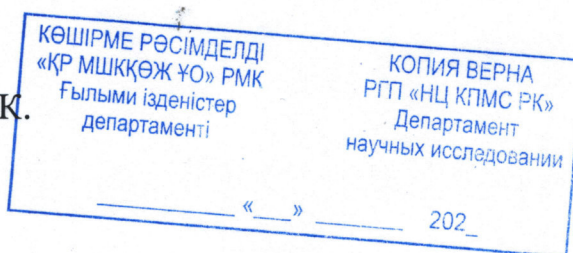
аға ғылыми қызметкері

(қолымен) ғылыми дәрежесі, атағы)

Малдыбаев Ғ.К.



«06» маусым 2022 ж.



**ҒЫЛЫМИ ЖЕТЕКШІНІҢ
ПІКІРІ**

магистрлік диссертацияға
(жұмыстың атауы)

Қали Айнұр Әзімханқызы
(Ф.И.О. обучающегося)

7M07204 – Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту
(мамандық шифрі мен атауы)

Тақырыбы: «Үлкен Қаратаудың ванадийлі кварциттерінен бағалы компоненттерді гидрометаллургиялық әдістермен іріктеп бөліп алу мүмкіндігін зерттеу»

Үлкен Қаратаудың ванадийлі кварциттері құрамы күрделі, қиын байытылатын кендерге жатады. Кен құрамында ванадиймен бірге уран, көміртегі, сирек жер элементтері (СЖЭ) және т.б. бағалы компоненттер бар. Аталған кварциттен дәстүрлі әдістермен тек ванадийді бөліп алу оның құрамындағы басқа да бағалы компоненттердің жоғалуына әкеліп соғады.

Берілген магистрлік диссертацияны орындау барысында Қали А.Ә. осы мәселені теориялық және технологиялық зерттеу жұмыстарын жүргізіп, кварцитті кеннен ванадиймен қоса басқа да бағалы компоненттерді бөліп алу мүмкіндігі қарастырды және алынған нәтижелердің негізінде технологиялық сұлба жасақтады.

Жұмысты орындау барысында магистрант ванадий өндірісінің шикізат базасының жай-күйі және Үлкен Қаратаудағы ванадийлі кендерді өндеудің қолданыстағы технологиялары, таңдалған автоклавты шаймалау және экстракциялық әдістердің теориясы туралы ақпарат пен патенттік көздерге сыни талдау жасап, соның нәтижесінде жұмыстың міндеттері мен мақсатын анықтады.

Магистратурада оқыған жылдары және зерттеу жұмыстарын жүргізу барысында Қали А.Ә. өзінің ғылыми зерттеушілік тәжірибесін жетілдіріп, әдебиетке шолу, эксперименталдық зерттеу жұмыстарын өз бетімен орындап, белсенділік танытты. Зерттеулерді орындау кезінде зертханалық эксперименттік жұмыстарды жоспарлау, техникалық талаптарды орындау, эксперименттік жұмыстарды жүргізу және нәтижелерін өңдеу, мақалалар жазу бойынша тәжірибе жинақтады. Зерттеушінің алдына қойылған талаптарды орындау жөнінен табандылығын көрсетті.

Аталған тақырыпта зерттеу жұмыстарының нәтижесі бойынша халықаралық ғылыми-практикалық конференциялардың еңбектерінде 2 баяндама жарияланды. Мақалаларды жазуда белсенділік танытып, ғылыми тұжырымдамаларды қолдану және нәтижелерді қорытындылау бойынша тәжірибе жинақтады.

Жүргізілген жұмыстарда Қали А.Ә. жеке еңбегін ескере отырып, магистрлік диссертациясын қорғауға ұсынамын.

Магистрлік диссертацияның көлемі, мазмұны қойылған талаптарға сай деп бағалай отырып, Қали Айнұр Әзімханқызы 7M07204 – Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту мамандығы бойынша «техника ғылымдарының магистрі» академиялық дәрежесіне лайық деп санаймын.

Ғылыми жетекшісі
техн.ғылым.канд., сениор-лектор
«08» маусым 2022 ж.



Бошкаева Л.Т.