

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

О. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты институты

Металлургиялық процестер және арнайы материалдар технологиясы

кафедрасы

Мәжит Ә.Е

«Титан өндірісі қалдықтарынан скандий концентратын алу»

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

050709 – Металлургия

Алматы 2019

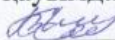
ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

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

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ
МГДЖ және АМТ кафедра
меңгерушісі PhD докторы,
техн. ғыл. кандидаты,
қауымдас-ған профессор

 Чепуштанова Т.А.

« 13 » 05 2019 ж.

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы «Титан өндірісі қалдықтарынан скандий концентратын алу»

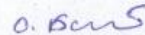
5B070900 – Металлургия мамандығы

Орындаған

Мәжит Ә.Е.

Ғылыми жетекшісі:

PhD докторы
Байгенженов Ө.С.



« 13 » 05 2019 ж.



Алматы 2019

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

СӨТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Металлургиялық процестер, жылутехникасы және арнайы материалдар технологиясы» кафедрасы

5B070900 – «Металлургия»

БЕКІТЕМІН

МПЖ және АМТ кафедра
менгерушісі PhD докторы,

техн. ғыл. кандидаты,
қауымдас-ған профессор
Челпантанова Т.А.

2019 ж.



**Дипломдық жұмыс орындауға
ТАПСЫРМА**

Білім алушы Мәжит Әсел Ерманқызы

Тақырыбы Титан өндірісі қалдықтарынан скандий концентратын алу
Университет ректорының «08» қазан 2018 ж. № 1113 бұйрығымен бекітілген
Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі «30» сәуір 2019 ж.

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері: титан өндірісінің қалдықтары,
титан хлораторының қалдық балқымалары, магний электролизерлары,
скандий оксиді, шаймалау процесіне арналған құрылғылар.

Дипломдық жұмыста қарастырылатын мәселелер тізімі

- а) кіріспе, жұмыстың өзектілігі және тәжірибелік маңыздығы көрсетілген
- в) аналитикалық бөлім, жұмыс тақырыбы бойынша әдеби шолу көрсетілген
- г) тәжірибелік жұмыс, құрылымдық-фазалық қайта өзгерулер зерттелінді
- д) қорытынды

Сызбалық материалдар тізімі

2) сызбалық материалдар 12 слайд

Ұсынылатын негізгі әдебиет 25 атау

Дипломдық жұмысты дайындау
КЕСТЕСІ

№ п/п	Бөлім атаулары, дайындалатын сурақтардың тізімі	Ғылыми жетекшіге, кеңесшілерге өткізу мерзімі	Ескерту
1	Кіріспе	8.02.2019	
2	Аналитикалық бөлім	22.02.2019	
3	Тәжірибелік бөлім	16.03.2019	
4	Экономикалық бөлім	5.04.2019	
5	Еңбекті қорғау	12.04.2019	
6	Қорытынды	19.04.2019	
7	Қалып бақылау	26.04.2019	

Дипломдық жұмыс бөлімдерінің кеңесшілері мен норма бақылаушының аяқталған жұмысқа қойған қолтаңбалары

Бөлім атауы	Ғылыми жетекші, кеңесшілер (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қолтаңба қойылған мерзімі	Қолы
Аналитикалық бөлім	Байгенженов Ө.С. ғылыми жетекші Ph.D	22.02.2019	<i>Ө.С.</i>
Тәжірибелік бөлім	Байгенженов Ө.С. ғылыми жетекші Ph.D	16.03.2019	<i>Ө.С.</i>
Еңбекті қорғау	Байгенженов Ө.С. ғылыми жетекші Ph.D	12.04.2019	<i>Ө.С.</i>
Экономикалық бөлім	Байгенженов Ө.С. ғылыми жетекші Ph.D	5.04.2019	<i>Ө.С.</i>
Қалып бақылау	Көккөзов Д.Қ. техника және технология магистрі	13.05.2019	<i>Д.Қ.</i>

Ғылыми жетекші *Ө.С.* Байгенженов Ө.С.

Тапсырманы орындауға алған білім алушы *М.Ә.* Мәжит Ә.Е.

Күні « 18 » 04 2019 ж.

АҢДАТПА

Дипломдық жұмыс тапсырмадан, кіріспеден, 4 бөлімнен, қорытындыдан, әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмысқа компьютерде терілген 33 бетте компьютерлі терумен жазылған, 9 сурет, 11 кесте кіреді. Әдебиеттер тізімі 25 атаудан тұрады.

Скандий сирек жер металл болып табылады. Басқа элементтерді бөліп алу кезінде жанама өнім болып табылады. Оның өзі табиғатта көп кездеспегендіктен өндіріс қалдықтарынан екінші ретті өнім ретінде бөлініп алынады.

Титан өндірісі қалдықтарынан скандийді бөліп алу зерттелді. Зерттеу жұмыстарында титан өндірісі қалдықтарын шаймалау кезінде процеске әсер ететін факторлар анықталды. Тиімді параметрлерді ескеріп шаймалау процесін жүргізу арқылы өнімді ерітінді алынып, құрамынан скандийді экстракция арқылы бөліп алу қарастырылды.

Скандийді өндірісте электроника жасауда және стоматологияда қолданылады. Скандий оксиді төмен жылуөткізгіштікпен және мықты беріктілігімен ерекшеленгендіктен, легирлеуге көп қолданылады.

Дипломдық жұмыстың мақсаты титан қалдықтарынан скандий концентратын бөліп алу болып табылады.

АННОТАЦИЯ

Дипломная работа состоит из задания, введения, 4 разделов, заключения, списка литературы. В работу входят 9 фотографии, 11 таблиц, написанные компьютерным набором на 33 страницах, набранных на компьютере. Список литературы состоит из 25 наименований.

Скандий является редкоземельным металлом. Извлекается как побочный продукт при производстве. Так как сам скандий редко встречается в природе, заимается от отходов других металлов.

Было исследовано отделение скандия от отходов производства титана. Выявлены факторы, влияющие на процесс при выщелачивании отходов производства титана. Принимая во внимание процесс выщелачивания, продукт был удален из раствора и отделен скандий экстракцией.

Скандий применяется в производстве электроники и в стоматологии. Оксид скандия используется в легировании, так как отличается высокой прочностью и меньшим теплопроводностью.

Целью дипломной работы является изучение технологии переработки отходов титана для получения концентрата скандия.

ANNOTATION

This thesis consists of tasks, introduction, 4 sections, conclusion, list of references. The work includes 9 photos, 11 tables written by a computer set on 33 pages typed on a computer. The list of references consists of 25 items.

Scandium is a rare earth metal. It is extracted as a by-product during production. Since scandium itself is rare in nature, it is charged from the waste of other metals.

The separation of scandium from titanium wastes was investigated. The factors affecting the process in the leaching of titanium production waste are identified. Taking the leaching process into account, the product was removed from the solution and separated by scandium extraction.

Scandium is used in electronics manufacturing and dentistry. Scandium oxide is used in alloying, as it is characterized by high strength and lower thermal conductivity.

The aim of the thesis is to study the technology of waste processing of titanium to produce scandium concentrate.

МАЗМҰНЫ

	Кіріспе	9
1	Әдеби шолу	11
1.1	Скандийдің ашылу тарихы	11
1.2	Титан-магний өндірісіндегі хлоридті қалдықтардан скандий алу технологиясы	11
1.3	Титаномагний өндірісіндегі қауіпті қалдықтарды басқару	15
1.4	Титан хлораторының өңделген балқымасынан скандийді экстракциялау	18
2	Тәжірибелік бөлім	20
2.1	Эксперименттік процедуралар	20
2.2	Шаймалауға әртүрлі факторлардың әсері	21
2.2.1	Шаймалау процесінің температураға әсері	21
2.2.2	Шаймалау процесінің қышқыл мөлшеріне әсері	22
2.2.3	Шаймалау процесінің уақытқа әсері	23
2.3	Фосфорорганикалық қышқыл экстрагенттермен скандийді экстракциялау	23
3	Экономикалық бөлім	27
3.1	Зерттеу жұмысын жүргізуге жұмсалған шығындарды есептеу	27
3.1.1	Шикізат пен реактивтер шығыны	27
3.1.2	Электр энергиясының шығыны	28
3.2	Жалпы шығындар саны	28
4	Қауіпсіздік және еңбекті қорғау бөлімі	29
4.1	Тұз қышқылының қоршаған ортаға зияны	29
4.2	Қолданылған экстрагенттердің зияндылық дәрежесі	29
	Қорытынды	31
	Пайданылған әдебиеттер тізімі	32

КІРІСПЕ

Қазіргі кезде минералды шикізатты қайта өңдеудің маңызды көрсеткіштері өндірістің кірістілігі, оны пайдаланудың күрделілігі мен экологиялық қауіпсіздігі болып табылады. Шикізатты кешенді өңдеу барлық пайдалы компоненттерді өндіруден тұрады, бірақ экономикалық шығындар қалдықсыз өндіруге әрдайым мүмкіндік бермейді. Мұндай жағдайда қоршаған ортаға зиянды өнімдер түсіп, оны ластайды. Бұған Қазақстан Республикасының көптеген металлургиялық кәсіпорындарында өнеркәсіптік қалдықтарды қайта өңдеу бойынша экономикалық тиімді технологиялық схемалардың болмауы, сондай-ақ осы тақырып бойынша ғылыми зерттеулерді қаржыландырудың шектеулі мүмкіндіктері әсер етеді. Алайда кейбір жағдайларда қалдықтарды өңдеу нақты экономикалық пайда әкеледі және кәсіпорындағы экологиялық жағдайды жақсартады.

Титан қалдықтарынан скандийді селективті қышқылмен шаймалау арқылы скандийді алу зерттелді және алдын-ала шаймалау сынақтары қалдықтардан скандиді сіңіру үшін сұйылтылған күкірт қышқылын қолдануға болатындығын көрсетті. Скандитті ерітіндісінің экстракциясын қолданумен ТХӨБ (титан хлораторларының өңделген балқымасы) ерітіндісінен қалпына келтіру зерттелді.

Жұмыстың өзектілігі -Қазақстанның бай табиғаты мен пайдалы қазбаларын тиімді пайдалану, яғни қалдық өнімдерден келесі өнімді бөліп алу процестері қазіргі таңда маңызды мәселелердің бірі. Металдар өңделу барысында қалдық құрамында металдар қалуы көп шығынға әкеліп соққандықтан, екінші ретті өңдеуді қажет етті.

Соңғы уақытта көптеген елдерде скандий мен оның қосылыстарының қолданылу салаларын іздестіріп қана қоймай, олардың жаңа шикізат көздерін қарастырып, скандийнің таза қосылыстарын алу тәсілдерін ойластыруда, бұл скандий қосылыстарының бағасының өзгеруіне әсер етті.

Титан сығындысының магнийлі жылу өндірісі қалдықтардың үлкен көлемімен, өндірілген өнімнің тоннасына шамамен үш тонна қатты хлорид қалдықтарымен (ҚХҚ) бірге жүреді. Қалдықтарды кәдеге жарату барлық немесе негізгі бөлігі үшін бірыңғай өңдеу принципі табылған жағдайда айтарлықтай жеңілдетіледі.

Дипломдық жұмыстың мақсаты – титан өндірісі қалдықтарынан скандий концентратын бөліп алу.

Зерттеу объектісі: Өскемен ТМК – ның скандий құрамдас қалдықтық балқымалары

Жұмыстың міндеттері - зерттеу жүргізу арқылы титан қалдықтарынан тиімді әрі шығынсыз таза өнім алу жолдарын анықтау:

- титан қалдықтарын сумен шаймалау процесінің тиімді параметрлерін анықтау;

- алынған ерітінділерді тазарту процесін зерттеу;
- ерітінді құрамынан скандийді бөліп алу мүмкіншілігін зерттеу.

Теориялық негізі – белгілі техникалық әдебиеттерге сүйене отырып, тақырыпқа байланысты аспектілерге шолу жасау.

Жұмысты жазу үшін негіз болды - дипломант осы дипломды жазу барысында орындаған тәжірибелер және зертханалық сынақтар, алынған нәтижелер ұсынылатын технологиялық процестердің жүзеге асырылуының мүмкін екенін көрсетті.

Дипломдық жұмыс Қ.И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТУ-дың «Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы металдарды алу технологиясы» кафедрасының зертханасында және «ҚР МШКҚӨ ҰО» РМК сирек металдар металлургиясы зертханасында жүргізілді.

1 Әдеби шолу

1.1 Скандийдің ашылу тарихы

Скандий(лат.Scandium) Sc —элементтердің периодтық жүйесінің III тобындағы химиялық элемент. Бір тұрақты табиғи изотопы ^{45}Sc бар. Радиоактивті изотоптары жасанды жолмен алынған. Д.И. Менделеев алдын ала болжаған элемент (1870). Скандийді 1879 жылы швед химигі Л.Ф. Нильсон (1840 - 1899) алғаш рет Скандинавиядан табылған гадолонит пен эвксенит минералдарынан бөліп алған, сондықтан элемент “Скандий” деп аталды. Табиғатта тау жыныстарының құрамында кездеседі. Жер қыртысындағы нағыз шашыранды элемент. Маңызды минералдары тортвейтит, истеретит. Скандийдің кристалдық торы гексагоналды (Sc , $1336\text{ }^\circ\text{C}$ -қа дейін) және көлемді центрленген кубтық (Sc). Кесек Скандий жұмсақ, сарғыш ренді, күмістей жылтыр, ақ металл; тығыздығы $3,020\text{ г/см}^3$, балқу $1541\text{ }^\circ\text{C}$, қайнау $2831\text{ }^\circ\text{C}$, әлсіз парамагнетик. Ауада оңай жанып, оксид пленкасын (Sc_2O_3) түзеді. Тотығу дәрежелері +3, кейде +2, сумен, сұйытылған сілті ерітінділерімен әрекеттеспейді. Сұйытылған HCl , H_2SO_4 , HNO_3 ерітінділерімен, $450\text{ }^\circ\text{C}$ -та сутекпен, ал $400\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ -та галогендермен әрекеттеседі. Металдармен қатты ерітінділер және интерметаллидтер түзеді. Скандийді алу үшін хлоридін немесе фторидін арнаулы пештерде термиялық әдіспен тотықсыздандырып, соңынан терең вакуумда (10–6 сынап бағанасы мм, $1700\text{ }^\circ\text{C}$) буландырады. Скандий сирек ұшырасатын, әрі қымбат элемент болғандықтан аз қолданылады.

1.2 Титан-магний өндірісіндегі хлоридті қалдықтардан скандий алу технологиясы

Көптеген институттар мен кәсіпорындар титан өндірісінің қалдықтарын өңдеу бағытындағы проблемаларды шешумен айналысты. Олар негізінен титан өндірісінің технологиялық процесіне қайтарылуы мүмкін хлоридтерді қалпына келтіру сұлбаларын дамытты.

Мұндай схеманың бірінші нұсқасы «магнезиалді» әдіс титан-магний өндірісінің қалдықтары еріген хлоридтер магний оксидімен өңделіп, ерітінділермен белгілі қышқылдықты құра отырып, III-VII тобы металл гидроксидтері тұнып, содан кейін кристалданып, скандий алды.

Бұл схеманы химиялық целлюлоза мен қағазды өндеуде пайдаланудың негізгі жетіспеушілігі - гидрогельдердің пайда болуына және целлюлозаны қыздыруға арналған энергия шығындарына байланысты фазалық бөліну кезінде целлюлозаның сүзу жылдамдығы өте төмен. Магнетит ($0,019\text{ г/л } 25\text{ }^\circ\text{C}$) және бруциттің ($0,0001\text{ г/л}$) ерігіштігі өте аз болғандықтан, бұл операция ұзақ уақыт бойы целлюлоза мен жылыту және қайнату үшін сүзуге арналған ерітінділермен

байланысты қиындықтармен байланысты үлкен энергия мен уақыт шығындарымен қоса жүреді. Бұл әдіспен түзілген поливалентті металдадрдың гидроксидтері, әсіресе темірдікі, титан хлораторының өңделген балқымасының құрамы 10-нан 15% дейін магнезитті немесе бруцит бөлшектерін сіңіретін гидрогельдерді қалыптастырады. Гидрогельдер пленкасы алмасу реакцияларының өтуіне жол бермейді. Әртүрлі флоккуляндарды қолдану, сондай-ақ «магнезиялық» әдіспен целлюлозаны ұзақ уақыт бойы қыздыру үлкен экономикалық шығындарға әкеп соғады, бұл процестің өзіндік құнын арттырады және соның салдарынан коммерциялық өнімдерді өндіру пайдасыз болады.

Негізгі калий немесе натрий тұздарын целлюлозаға енгізе отырып, тауарлық өнім алуға мүмкіндік бермейді, өйткені экономикалық негізделген үшін хлор мен магнийді скандий түрінде магнийге қайтару керек.

Ресейде «Ависма» АҚ (Березники) гидрометаллургиялық өңдеу технологиясын әзірледі, сынақтан өткізді және енгізді, атап айтқанда, ТХӨБ гидравликалық шығарылу технологиясы. Дегенмен, бұл технологияда тек бір міндет - улы қалдықтарды жою, бірақ кейбір мәліметтерге сәйкес, «Ависма» АҚ-да коммерциялық өнімдерді, әсіресе, скандий шығаратын химиялық өнімдерді өңдеудің технологиялық сызбалары қолданылып та келеді.

Гидрометаллургиялық әдіспен скандийге ҚХҚ өңдеу үшін экономикалық тұрғыдан тиімді технология жасалды. скандий ТХӨБ-ден дайындалды және магний карнолит электролизаторларының (МЭӨБ) балқытылуын зертханалық шарттарда өткізді. Титанның тетрахлориді алғаннан кейін, қалдықтардың көпшілігі ТХӨБ түрінде пайда болғандығын ескере отырып, бір тоннадан астам титан губкасы 1,2 - 1,5 тонна ТХӨБ құрайды, ал оны өңдеу кезінде бір қадамда 0,7 - 0,8 тонна скандий шығаруға болады. Сонымен қатар, скандийдің магний өндірісінің схемасының қалдықтары да осы процеске қатысады.

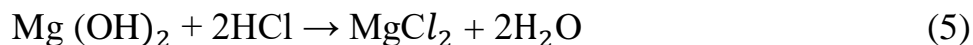
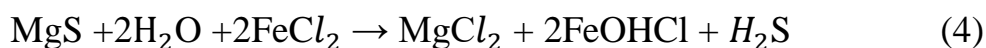
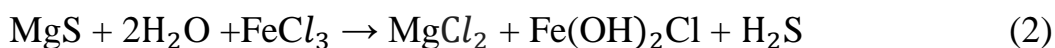
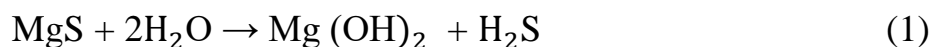
Электролитті магнийді скандий схемасы бойынша алғаннан кейін, 1 тонна металл үшін шамамен 9 тонна балқытылған скандий, салмағы бойынша, құрамында шамамен 5 тонна электролит қалдықтары бар, %:
65 - 70 KCl, 15-20 NaCl, 4 - 6 MgCl₂.

Осылайша, тек екі қоқыс шығаратын заттарды қолданып, сол зауытта пайдаланылуы мүмкін шартты скандий алуға болады. Демек, қалдықтардың жалпы көлемінде қоқыс өнімдерінің жартысынан астамын құрайтын ТХӨБ және МЭӨБ скандий шығаратын шикізат болып табылады.

Импорттық жасанды скандий сатып алу мен тасымалдаудың экономикалық шығындарын және зауытта хлор газын толтыру қажеттігін ескере отырып, өз скандий өндіру экономикалық тиімді болады. Хлор иондарының негізгі шығындары, ТХӨБ және МЭӨБ-нің натрий хлоридтері мен технологиялық процестеріне қайтарылатындығын ескерсек, бұл технология экономика мен экологияға оң әсерін тигізеді, өйткені бұл жағдайда зауытта өз өндірісімен айналысатын хлордың саны аз.

Ұсынылған технология қоқыс өнімдерінің мөлшерін екі есе азайтуға, қоршаған ортаға зиянсыз хлор, магний, калий, натрий, суда ерімейтін тотықты нысаны және скандийтің түрінде магний өндірісін қайтаруға мүмкіндік береді.

Біз белгілеген зертханалық эксперименттерде поливалентті металдарды тұндыру үшін магний сульфиді пайдаланылды. Қолдану кезінде темір кристалды түрде күйеді. Кектің термогравиметриялық және рентгендік фазалық талдаулары көрсеткендей, темір $Fe + 23.6 Fe + 30.9 (O, OH, Cl)$ 9 құрылымдық формуласымен хлоргидроксид ретінде таралады, бұл сүзу жылдамдығы сағатына $10 \text{ м}^3/\text{м}^2$ артық. Бұл фактіні келесідей түсіндіруге болады. Жеңіл магнезия өндірісінен белгілі болғандай, арнайы жағдайларға қарамай $Mg(OH)_2$ коллоидты формада бөлінеді. Магний сульфаты сумен әрекеттеседі, өте белсенді магний гидроксиді құрайды. Хлор ионымен магний гидроксиді өзара әрекеттесіп, магний хлориді және темір хлоргидроксиді құрайды. Мысалы, реакция бойынша:



Бөлінген сутегі күкірті – күшті тотықсыздандырғыш. Күшті тотықтырғыш заттардың әсерінен ол күкірт диоксиді немесе күкірт қышқылына тотықтырады, тотығу тереңдігі орта температураға, тотығу агентін концентрациясына байланысты.

Кристаллизация кезінде және скандий өндірісінде энергия шығынын азайту үшін, процесті бірнеше кезеңге бөлу ұсынылады.

Бірінші кезең - ТХӨБ-тен 4,5-5 рН-нің массасының (темір, алюминий, марганец және т.б.) негізгі массасының тұндырылуы және Қ:С 1 - 2,5 ÷ 3 қатынасында MgS көмегімен сүзілуі.

Екінші кезең - бұл фильтратқа тұнбалаушыны (MgS) $t = 90-95 \text{ }^\circ\text{C}$ кезінде сүзгішке қосып, барлық қалған қоспаларды тұнбалау үшін 9,0 - 9,5 дейін реттелген целлюлозаның рН мәнімен және қайтадан сүзгілеу. Алынған кекті тұндырудың бірінші кезеңіне жіберуге болады.

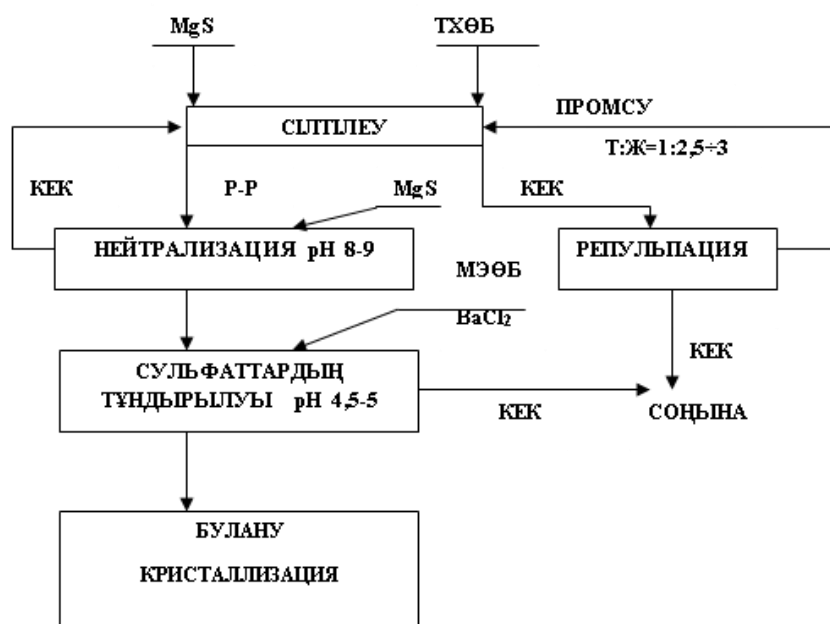
Үшінші кезең $MgCl_2/KCl = 1.285$ коэффициентін алу үшін сүзгіге қажетті МЭӨБ мөлшерін қосу болып табылады, қалған микро-суспензені тұндыру үшін тұзды алып тастайды және қажет болған жағдайда $SO-24$ ионын кальций немесе барий хлоридтерімен тұндырады.

Төртінші кезең - магний гидроксидін хлоридке және алтысулы скандийге кристаллизациялауға арналған 4.5-5 ерітіндісіндегі рН-ға тұз қышқылымен немесе хлормен қышқылдау.

Бесінші кезең – алтысулы скандийді екі сулыға дейін сусыздандыру.

Бірінші кезеңде Қ:С 1-2,5 ÷ 3 тең болғандықтан, алғашқы сүзгіленуден кейін қалған хлоридтерді толығымен толық алу үшін, кекті қалпына келтіру керек, бірінші тұнба үшін қалпына келтірілгеннен кейін сүзгіні қолдану ұсынылады.

Процесс схемасы суретте көрсетілген.



1 Сурет – Скандийді қатты магний өндірісі қалдықтарынан өндіруге арналған технологиялық схема

Кестеде жоғарыда сипатталған схемаға сәйкес жүргізілген төрт тәжірибенің жалпы нәтижелерін 50 г әрбір эксперимент үшін ТХӨБ қосымша арқылы көрсетіледі.

1 Кесте – ТХӨБ және МЭӨБ-тен алынған скандий алу бойынша эксперимент нәтижелері

Өнім аты	Түседі, г	Шығады, г	Құрамы, %					
			Mg	K	Na	Cl	Fe	Mn
ТХӨБ	200	-	4,9	8,2	6,7	35	10,3	1,3
МЭӨБ	40	-	2,1	33,5	7,5	34	-	0,005
MgS	30	-	30	-	-	-	-	-

Кек	-	84	2,1	0,41	0,17	2	19,2	2,05
Скандий	-	160	10,6	18,5	6,2	60,6	-	0,02
Жоғалым	-	26	-	-	-	-	-	-
Барлығы:	270	270	-	-	-	-	-	-

Кестеде келтірілгендей, ұсынылған технологияны ТХӨБ 1 тоннасы бойынша 0,7-0,8 тонна скандийден алуға болады. Әлбетте, бұл қарапайым қарапайым технологиялық схема титан-магний өндірісінің қалдықтарын ТХӨБ өңдеу тізбегінде хлоридті ерітінділер түрінде қосу мүмкіндігін береді және магний оксиді магний сульфиді өндірісіне жіберілуі мүмкін, яғни барлық титан-магний өндірісінің қалдықтары бір принципке сәйкес қайта өңделуі мүмкін. Оксидте поливалентті металдар қосылыстарының қоспаларының болуы теріс фактор болмайды және I-II топтағы металдардың хлорид ерітіндісінде қоспалардың тұнбаның үрдісіне әсер етпейді.

Хлоридтерді шаймалау процесінде босатылған сутегі сульфидіне қатысты төмендегілерді атап өту керек. Уыттылық дәрежесіне қарай, сутегі сульфиді сутегі хлориді және күкірт диоксиді - қарапайым металлургиялық газдармен кездеседі. Жабық араластырғыштардағы сутегі сульфиді жабық түтіктер арқылы жабылған сіңіргіштерге жіберілуі және сілтімен сіңірілуі немесе белгілі тотығу процесінде күкірт пен су бөлінуі мүмкін. 20 мың тонна титан губкасын өндіруде 13-14 мың тонна скандий алынуы мүмкін. Қазіргі уақытта жасанды скандийдің бағасы 1 тоннаға 25 мың теңге. Күтілетін экономикалық әсер шамамен 300 млн. теңгені құрайды. Бұл процестің басты шығындары магний сульфидін алуға мүмкіндік береді. Шамамен оның құны натрий сульфидінің құнымен салыстыруға болады. Нарықтағы бағасы 1 тоннаға 30 мың теңгені құрайды. Магний сульфидінің нәтижесінде алынған өнімнің шамамен 15% қажет, ол 45 миллион.

Аппараттық конструкцияға келетін болсақ, бұл күрделі салымдарды қажет етпейді, себебі ол әлсіз қышқылдық немесе сілтілі ортада жұмыс істейді.

Осылайша, ұсынылатын технологиялар өтемақы санатына еніп, зауытта жартылай өнеркәсіптік сынақтар өткізген кезде есептелетін белгілі бір экономикалық тиімділікке әкелуі мүмкін.

1.3 Титаномагний өндірісіндегі қауіпті қалдықтарды басқару

Минералды шикізатты қайта өңдеудің маңызды көрсеткіштері өндірістің табыстылығы, оны пайдаланудың күрделілігі мен экологиялық қауіпсіздігі болып табылады. Шикізатты кешенді өңдеу барлық пайдалы компоненттерді өндіруден тұрады, бірақ экономикалық шығындар қалдықсыз өндіруге әрдайым мүмкіндік бермейді. Мұндай жағдайда қоршаған ортаға зиянды өнімдер түсіп, оны ластайды. Бұл металлургиялық кәсіпорындарда өнеркәсіптік қалдықтарды

өңдеудің экономикалық тиімді технологиялық схемаларының жоқтығынан, бірақ кейбір жағдайларда қалдықтарды қайта өңдеу нақты экономикалық пайда әкеледі және экологиялық жағдайды жақсартады.

Титан сығындысын өнеркәсіптік өндіруде Kroll әдісі негізінен пайдаланылады (титанның тетрахлоридін алу үшін титан бар шикізатты хлорлау және оны кейінгі металл магниймен азайту), оның көмегімен титан бар рудалар мен концентраттар, соның ішінде ванадий, ниобий, тантал, скандий, құрамында бағалы элементтер бар. Ол титан бар өнімдерді хлорлау кезінде алынатын өнімнің бір тоннасы үшін екі тонна қатты хлорид қалдықтарының пайда болуымен сипатталады және соның салдарынан олардың пайда болуы мәселесі туындайды. Қалдықтардың барлық түрлеріне немесе оның негізгі бөлігіне коммерциялық өнімдерді өндіру үшін бірыңғай рециклинг принципі табылған жағдайда қалдықтарды кәдеге жарату оңай болуы мүмкін. Осыған байланысты титан мен магний өндірісінің технологиялық үрдісіне қайтарылуы мүмкін хлоридтерді қалпына келтіру сұлбалары әзірленуде.

Титан және магний өндірісінен қатты хлорид қалдықтарын пайдалану проблемасын шешуге көптеген зерттеулер жүргізілді. Мұндай жою схемасының бірінші және негізгі нұсқасы магнезиялық әдістер деп аталды. Қатты хлорид қалдықтарын өңдеуге арналған осындай схеманы пайдаланудың негізгі жетіспеушілігі гелеоздың арқасында қатты және сұйық фазалардың бөліну проблемасы болып табылады. Атап айтқанда, Ресейде (VSMPO-AVISMA, Березники), скандийті қоса алғанда, тауарлы өнім шығарумен қалдықтарды өңдеудің күрделі және көп сатылы магнезия гидрометаллургиялық технологиясы әзірленді, сыналды және енгізілді.

Біз гидрометаллургиялық әдіспен қатты хлорид қалдықтарын скандийке қайта өңдеу бойынша тиімділігі жоғары сульфидті технологияны әзірледік. Оның қолданылуы қалдықтарды шаймалау кезінде гелінуге кедергі келтіреді және магний әдісіне тән сүзу мәселесін шешеді. Зертханалық жағдайда, скандий, ол талаптарға жауап береді.

Қазақстан Республикасында Kroll әдісімен титан өнімдері «UK MC TMK» АҚ (Өскемен қаласы) өндіреді. 2007 жылы компания шамамен 25 мың тонна титан губкасын өндірді, 38 мың тонна қатты хлорид қалдықтары алынды. Қатты хлорид қалдықтары (қалдық электролиттер, шламдар, балқытулар және т.б.), әдетте, өндірістік қалдықтар полигоны - кәсіпорынның полигонына алдын-ала өңделусіз жойылады. Қалдықтардың сандық және сапалық құрамы 2-3 кестелерде келтірілген.

Бұл қалдықтар құрамында титан, ванадий, ниобий, тантал, скандий (1-кесте) оксидтерінің 3 % астамы бар. Қазіргі уақытта әлемдік нарықта осы қалдықтардағы скандийден басқа металдардың жалпы құны шамамен 10 миллион АҚШ долларын құрайды. Соңғы бес жылда әлемдік нарықтағы металл

скандий бағасы 1 кг-ға 12-ден 20 мың АҚШ долларына дейін түсті. Төгінді өнімде шамамен 40 миллион АҚШ доллары бар.

Қатты хлорид қалдықтары титан сығындысын өндіру процесінде пайдаланылатын пайдалы элементтердің (магний, калий, натрий хлоридтері) шамамен 50 % (барлығы) бар . Осы қалдықтарға келер болсақ, шамамен 10 мың тонна скандий ($KCl \cdot MgCl_2$) шығаруға болады. Қазіргі уақытта скандийтің құны шамамен 1 мың АҚШ долларын құрайды, яғни 1 тоннаға жуық АҚШ доллары, яғни шамамен 10 миллион АҚШ доллары.

2 Кесте – Қатты хлорид қалдықтарындағы жоғары құндылығы бар компоненттердің мазмұны (2007 ж)

Аты	Саны (мың. т)	Құрамы	Компоненттері				
			TiO ₂	Sc ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅
Титан хлораторының өңделген балқымасы	23	%	3	0.016	0.02	0.008	0.03
		т	676	3.7	4.5	1.8	6.8
Возгондар	3.8	%	3	0.006	0.02	0.016	0.19
		т	112	0.234	0.75	0.6	7.2
Ванадий хлораторының өңделген балқымасы	1.6	%			0.26		
		т			4.2		
Тұзды камераның пеш балқымасы	2.1	%	3	0.008	0.02	0.007	0.13
		т	676	0.163	0.41	0.133	2.55
Барлығы	≈ 29.5	т	800	4.1	10	2.6	16.6

3 Кесте – Титан сығындысын алу барысында пайдаланылатын қатты хлорид қалдықтарындағы құрамдас бөлігі (2007 ж)

Аты	Саны (мың. т)	Құрамы	Компоненттері				
			NaCl	KCl	MgCl ₂	Mg	Cl
Үздіксіз магний рафинирлеу пешінің шламы	1.7	%	18	52	16	7	
		т	306	884	204	120	
Басты миксер шламы	0.7	%	29	47	15.7	8.2	
		т	203	330	439	60	
Хлоратор миксеры шламы	1.6	%	5.5	20	27	24	
		т	88	320	432	346	
Миксер кристаллизация шламы	1.2	%			9.6	8	
		т			115	96	
Титан хлораторының өңделген балқымасы	23	%	12.1	19.7			
		т	2739	4478			3200
Возгондар	3.8	%	12.1	19			

Аты	Саны (мың. т)	Құрамы	Компоненттері				
			NaCl	KCl	MgCl ₂	Mg	Cl
		т	2739	715			1600
Ванадий хлораторының өңделген балқымасы	1.6	%	6.3	40			
		т	247	640			
Тұзды камераның пеш балқымасы	2.1	%	25	18.7			
		т	400	377			800
Барлығы	35.7	т	4100	7800	1200	600	5600

Бұл деректер титанның шикізатын қолданудың күрделілігі коэффициентінің 70-80 % екенін көрсетеді және негізінен титан өндіру арқылы анықталады. Бұл көрсеткіш титанның шикізаттың негізгі құрамдас бөлігі ретінде алынуын арттыру және титан сығындысының сапасын жақсарту есебінен ғана емес, сондай-ақ өндірісте қолданылатын қосылыстар мен элементтерді өндіріс қалдықтарынан шығару жолымен айтарлықтай артуы мүмкін. Осыған байланысты, титан шикізатын пайдаланудың күрделілігін арттыру мәселесі қоршаған ортаны қорғау мәселесімен тығыз байланысты, себебі титанмен бірге жүретін бағалы элементтердің көпшілігі улы болып табылады.

Тек қана қатты хлорид қалдықтарын өндеуде тек скандий шығарумен экономикалық тиімділік 1 тоннаға титан губкасына 400-500 АҚШ долларын құрайды.

Титан, тантал, ниобий, скандий және басқа да элементтерді алу үшін жоғары мөлшердегі компоненттер сомасының 5 % құрайтын кекті қолдануға болады.

Титан-магний өндірісін қайта өңдеу бойынша ұсынылатын технология бойынша кәсіпорын құрылысы скандий өндірісінің 2-3 жыл ішінде пайда есебінен өтеледі. Аппараттық конструкцияға келетін болсақ, бұл күрделі салымдарды қажет етпейді, себебі ол әлсіз қышқылдық немесе сілтілі ортада жұмыс істейді.

1.4 Титан хлораторының өңделген балқымасынан скандийді экстракциялау

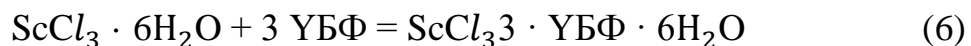
Титан шлактарын тұзды балқымада хлорлауда скандийдің көп бөлігі (75-80 %) өңделген балқымада қалады, Sc₂O₃ концентрациясы 0,01-0,03 % шамасында болады. ТХӨБ-де скандий (K,Na)₃, ScCl₆ комплексті тұздар құрамында кездеседі.

Қазіргі кезде УКМТМК-да ТХӨБ-ның бір бөлігін Sc₂O₃ бөліп алу үшін өндеуден өткізеді. Ол үшін тұз қышқылының әлсіз ерітіндісімен қатты балқыманы сілтіледі (20 – 40 г/л).

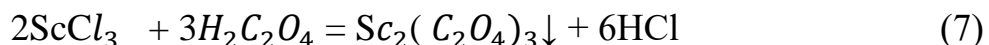
Скандий ерітіндіде сольват ScCl₃ түрінде бөлінеді. 6H₂O -мен KCl, NaCl, CaCl₂, MgCl₂, FeCl₃, AlCl₃ және басқа хлоридтермен. ScCl₃

ерітіндісінен экстракциямен үшбутилфосфат бөледі (ҮБФ керосиндегі 70 % ерітіндісі немесе қатты экстрагенті).

Скандий экстракцияланады



FeCl_3 қатысуы скандий экстракциясын жүргізеді, бірақ скандий экстрактының ластануын және үшінші фазаның бөлінуін алдын алу үшін оның құрамы 12 г/л аспауы қажет. FeCl_3 артық мөлшерін металдық магниймен тотықсыздандырады. Концентрленген тұз қышқылымен (220-240 г/л) жуғаннан кейін экстракттан 7 % скандий қайта экстракцияланады. Реэкстрактты оксалат түрінде тұнбаға жібереді:



Оксалатты кептіруден және кальцинирлеуден (300-600 °С) кейін техникалық скандий үшоксиді(40-60 % Sc_2O_3) алынады. Радиоактивті қоспалардан йодатты тазалаумен қоса, экстракция, еру және тұндыру операцияларын қайталап, құрамында 99,9 % негізгі зат бар Sc_2O_3 алынады. Скандийдің ТХӨБ-тен техникалық Sc_2O_3 алу 80 % құрайды. Скандий өндірісінің рафинатын (тығыздығы 1,30 - 1,34) әк сүтімен нейтралдап, шлакжинағышқа салады, сонымен қымбат компоненттер қайтымсыз жоғалады.

Қалдық балқымадан скандийді экстракциялық және тұнбалық әдістерді қолданып гидрометаллургиялық әдіспен алынады. Органикалық сұйық заттар - экстрагенттердің көмегімен металдардың бөлек қосылыстарының сулы ерітіндіден селективті алынуы экстракциялық процесс деп аталады.

Құрамында 0,01-0,03 % Sc бар қалдық балқыманы тұз қышқылының әлсіз ерітіндісінде (20 – 40 г/л) сілтілейді. Қалдық балқымада скандий түрінде жатқан скандийді фильтрациядан өткізіп, темір құрамындағы хлоридтерді реттеп, кейін экстракцияға жібереді. Скандий экстракциясын үшбутилфосфаттың 70 % ерітіндісінде керосинде жасайды; алынған скандиймен байытылған органикалық фазаны күшті тұз қышқылымен (220 – 240 г/л HCl) қоспалардан жуады; одан соң скандийді 7 % тұз қышқылы ерітіндісінің көмегімен экстракттан сулы фазаға жібереді. Щавель қышқылының реэкстратынан скандий және басқа металдардың оксалатын тұндырып, алынған пульпаны фильтрлеп, оксалаттардың қатты қалдығын кептіріп, 700 °С күйдіріп, құрамында 40-60 % Sc_2O_3 бар скандийдің техникалық оксидін алады.

Хлорлы ерітіндіден скандий экстракциялау процесі үшін ерітінді құрамы өте маңызды. Қатты заттардың мөлшерден тыс көп болуы трубалардың, аппаратуралардың бітелуіне, экстракция кезінде эмульсия пайда болуына әсер

етеді, ал ол скандийдің жоғалуына және жабдықтардың шығынына әкеліп соғады.

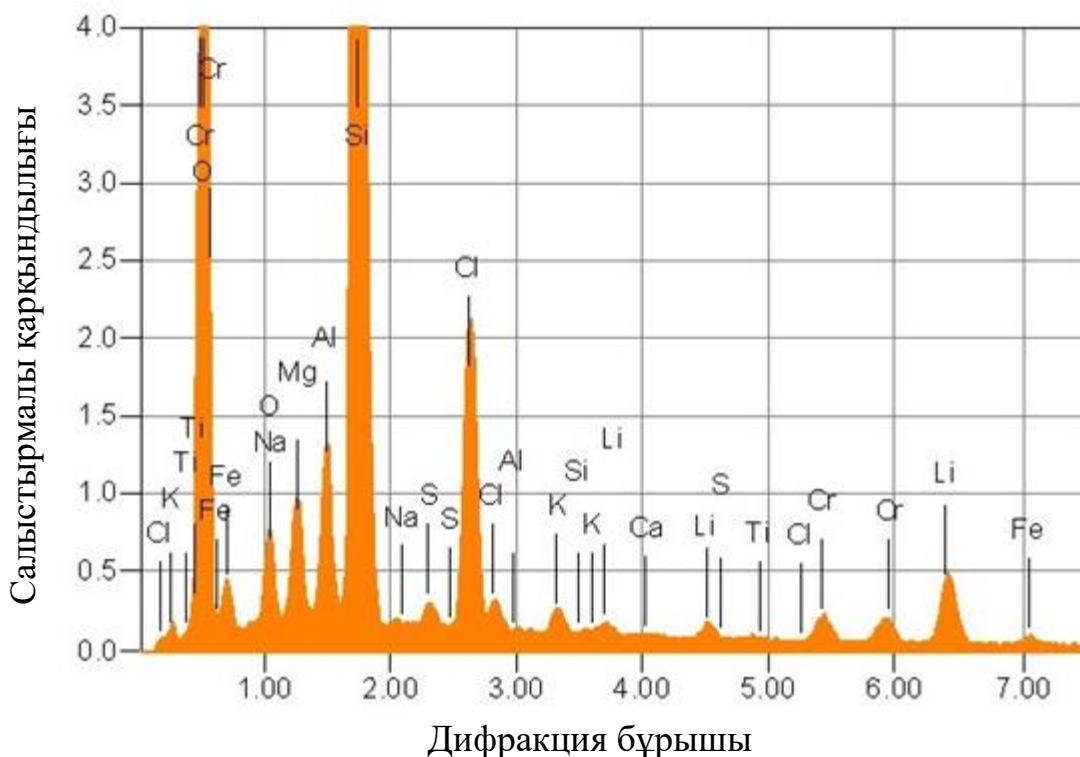
2 Тәжірибелік бөлім

2.1 Эксперименттік процедуралар

Қазақстандағы титан өндірісінің ТХӨБ-нің құрамы 4-кестеде көрсетілген. Оның негізгі компоненттері құрамында шамамен 0,15 % скандий мөлшері бар С, Fe, Al, Si, Ti болады.

4 Кесте – ТХӨБ химиялық құрамы.

Негізгі элементтер, (%)					Екінші ретті элементтер, (%)				
Fe	C	Al	Mg	K	Ti	V	Si	Cr	Sc
22	17	7,9	5,6	5,5	2,2	0,4	0,2	0,3	0,15



2 Сурет – ТХӨБ рентгенографиясы

Сілтісіздендіру сынақтары барысында ТХӨБ үлгісі ұсақталды, белгілі бір уақыт кезеңі ішінде 25 °С атмосфералық қысымда қатты және сұйық арақатынасын пайдалана отырып, 120 тордан тұратын елек және сілтісіздендіру арқылы өткізілді. Барлық сынақтар терморегуляцияланатын су моншасына салынған көлемі 250 мл шыны банкада жүргізілді. Араластыру үшін сандық ауа араластырғыш және диаметрі 30 мм жұмыс дөңгелегі қолданылды. Қатты қалдықтар мен сілтілер талданды. Металдың изотермасының сынауларында

органикалық ерітінді сандық жер үсті шевелилкасы және диаметрі 30 мм турбины бар су моншасында бақыланатын температурада 250 мл алты бұрышты шыны батырылған буландырғышта Қ:С 5:1 коэффициентін пайдалана отырып шаймалаудың шешімімен араластырылды. Су және органикалық фазалар сүзгі қағаз арқылы бөлінген. Барлық су сынамаларында металдардың шоғырлануы атомдық-эмиссиялық спектроскопия әдісімен анықталды.

Шаймалауға алдын ала сынау скандийді күкірт қышқылымен шаймалау тиімділігі азот және тұз қышқылдарына қарағанда жоғары екенін көрсетті. Мысалы, 1,0 м H_2SO_4 , 1,0 м HCl және 1,0 м HNO_3 Қ:С (В/в) 1:3 және 25 °С кезінде скандийді 30 минут ішінде сілтілеу 78%, 75% және 76,5% құрады (2-кесте), бұл сұйылтылған күкірт қышқылымен реакция жақсы орындалғанын көрсетеді. Айырмашылық екі ТХӨБ-ның минералогиялық айырмашылығымен байланысты болуы мүмкін. Бұдан басқа, HCl және HNO_3 H_2SO_4 салыстырғанда арзан және коррозиялану дәрежесі төменірек. Осылайша, ағымдағы зерттеуде күкірт қышқылы одан әрі сілтісіздендіру сынақтары үшін таңдалды. ТХӨБ 5 г үлгісі 25 °С кезінде 30 минут ішінде 50 мл 1 м H_2SO_4 сілтісіздендіреді, нәтижесінде 0,1 % Sc бар 78 % Sc ерітіндісін сілтісіздендіреді. Темір мен титанның көп бөлігі тұнбада қалды, бұл темір мен титаннан скандийдің бөлінуі белгілі бір дәрежеде селективті сілтілеу арқылы қол жеткізілуі мүмкін екенін көрсетеді. Скандийді шаймалау тиімділігі, егер шаймалау шарттары ТХӨБ минералогиялық құрылымын және қалдықты зерттеу жолымен оңтайландырылған болса, ұлғайтылуы мүмкін; араластыру әсері, бөлшектер мөлшері және шекті қадамды анықтау үшін температура; хлоридтер және т. б. сияқты қоспалардың әсері.

5 Кесте – Күкірт, тұз және азот қышқылдарымен шаймалау

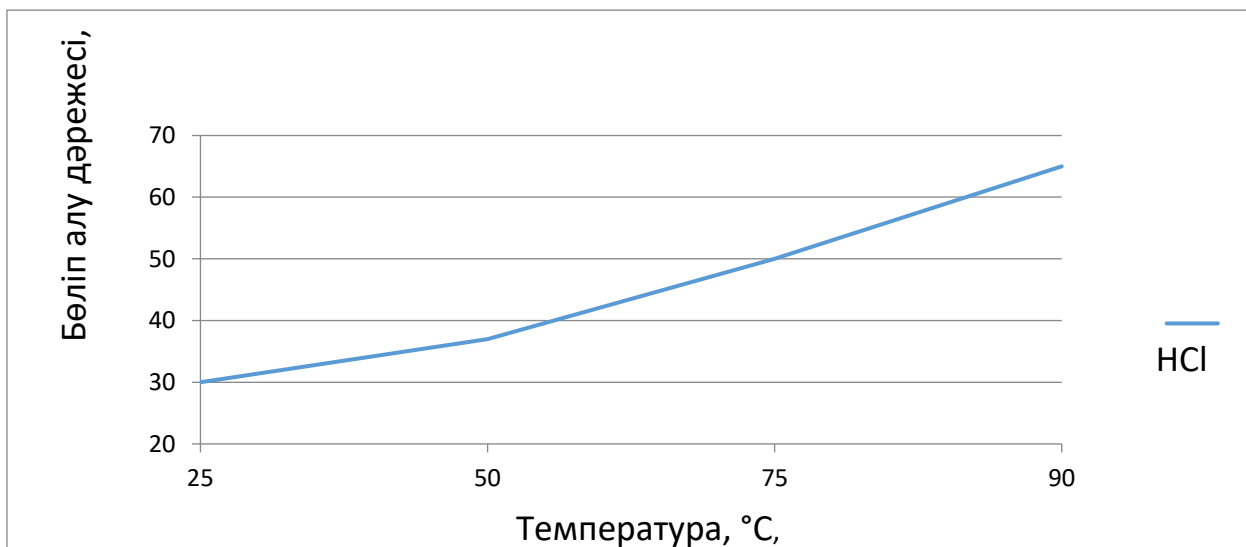
Қышқыл	Конц. (М)	Қ:С қатынасы	Темп.°С	Уақыт, мин	Эффективтілік, %					
					С	Ti	V	Si	Cr	Sc
H_2SO_4	0,1	1:3	25	30	0,4	3,0	82	7,0	65	78
HCl	0,1	1:3	25	30	0,2	1,1	80	5,0	57	72
HNO_3	0,1	1:3	25	30	0,0	2,0	76	2,1	55	68

5-кестеде келтірілген сілтісіздендіру нәтижелерін ескере отырып, күкірт қышқылы ТХӨБ сілтісіздендіру үшін ең жақсы нәтиже берді. Сілтісіздендіру сұйықтығы еріткішпен экстракцияға кейінгі сынақтар үшін қолданылды.

2.2. Шаймалауға әртүрлі факторлардың әсері

2.2.1 Шаймалау процесінің температураға әсері

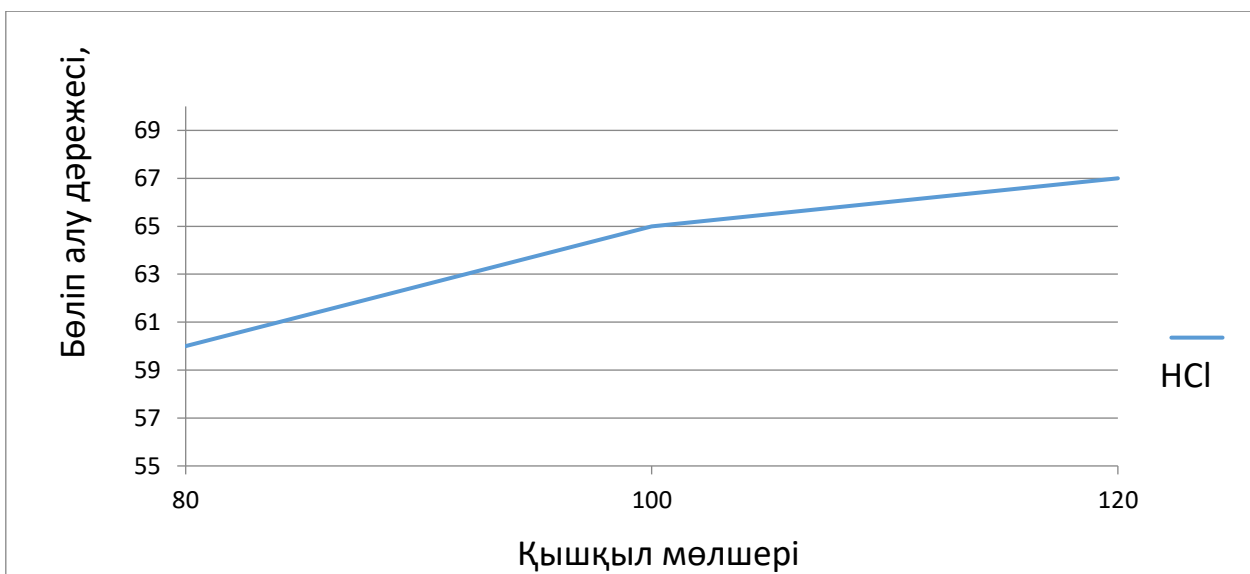
Шаймалау кезінде температураның көтерілуі пульпаның тұтқырлығының азаюына және шаймалау жылдамдығының өсуіне байланысты скандийдің ерітіндіге өтуіне қолайлы жағдай жасайды. Температураның жоғарылауы скандийдің еру дәрежесіне қолайлы әсер етіп, қышқылдың толық жұмсалуына, өнімді ерітіндідегі скандий құрамының артуына ықпал етеді. Талдау нәтижесінде белгілі болғандай никельдің ең максималды ерітіндіге өту дәрежесі (65 %) 90 °С температурада қол жеткізіледі.



3 Сурет – Шаймалау процесінің температураға әсері диаграммасы

2.2.2 Шаймалау процесінің қышқыл мөлшеріне әсері

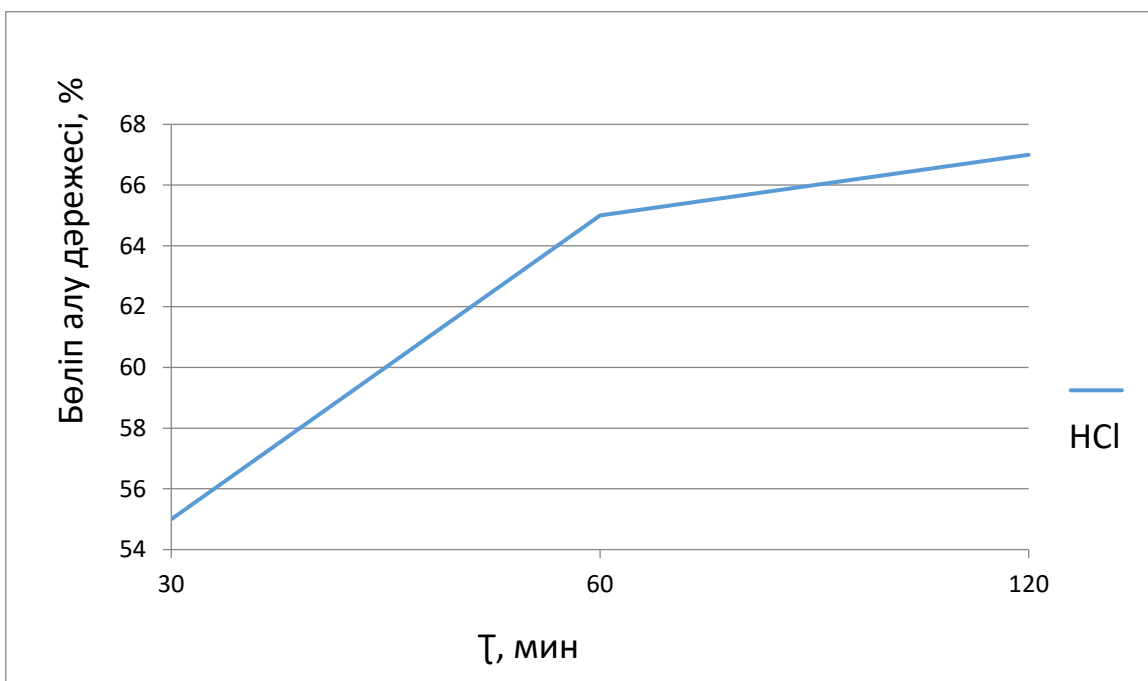
Бұл процестің негізгі міндеті магнитті фракциядан скандийді ерітіндіге өткізуге қажетті қышқыл мөлшерін таңдау болып табылады. Процестің тиімділігін бағалау критерийі ерітіндідегі скандийдің құрамына және бастапқы материалдағы никельдің ерітіндіге өту дәрежесі бойынша бағаланды.



4 Сурет – Шаймалау процесінің қышқыл мөлшеріне әсері

2.2.3 Шаймалау процесінің уақытқа әсері

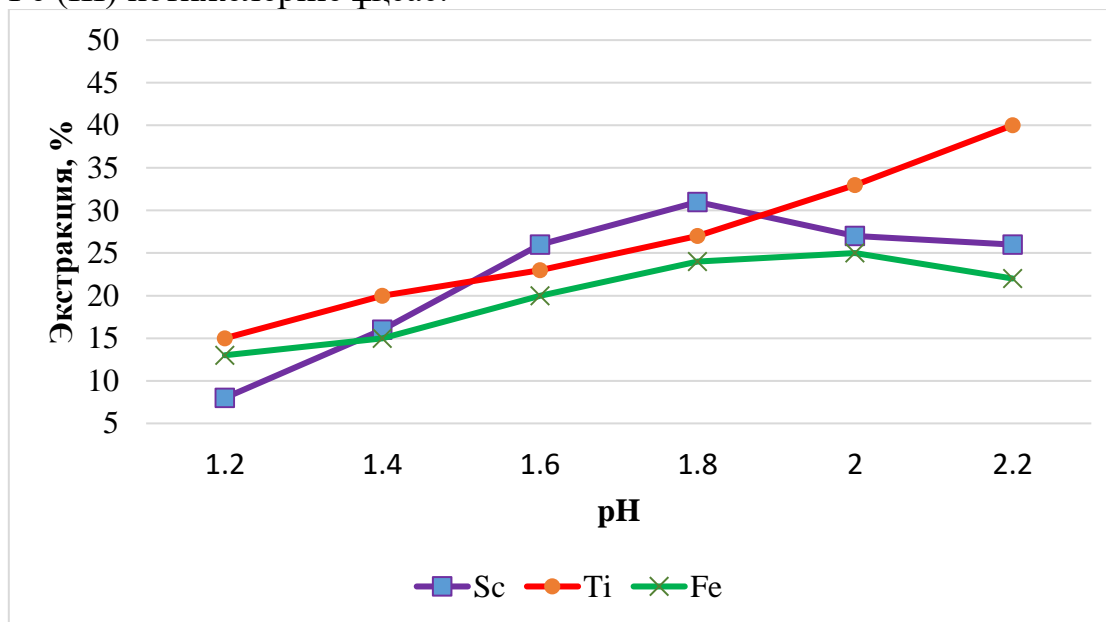
Қалдықтар құрамынан скандийді ерітіндіге өткізу процесіне уақыттың әсерін зерттеу мақсатында шаймалау процесі 30 минут пен 120 минут аралығында жүргізілді. Зерттеу нәтижесінде белгілі болғандай 30 минутта скандийдің 55 % мөлшері ерітіндіге өтеді. Скандийді ерітіндіге максимальды түрде бөліп алу бойынша көрсеткіш 120 мин шаймалау кезінде алынды.



5 Сурет – Шаймалау процесінің уақытқа әсері

2.3 Фосфорорганикалық қышқыл экстрагенттермен скандийді экстракциялау

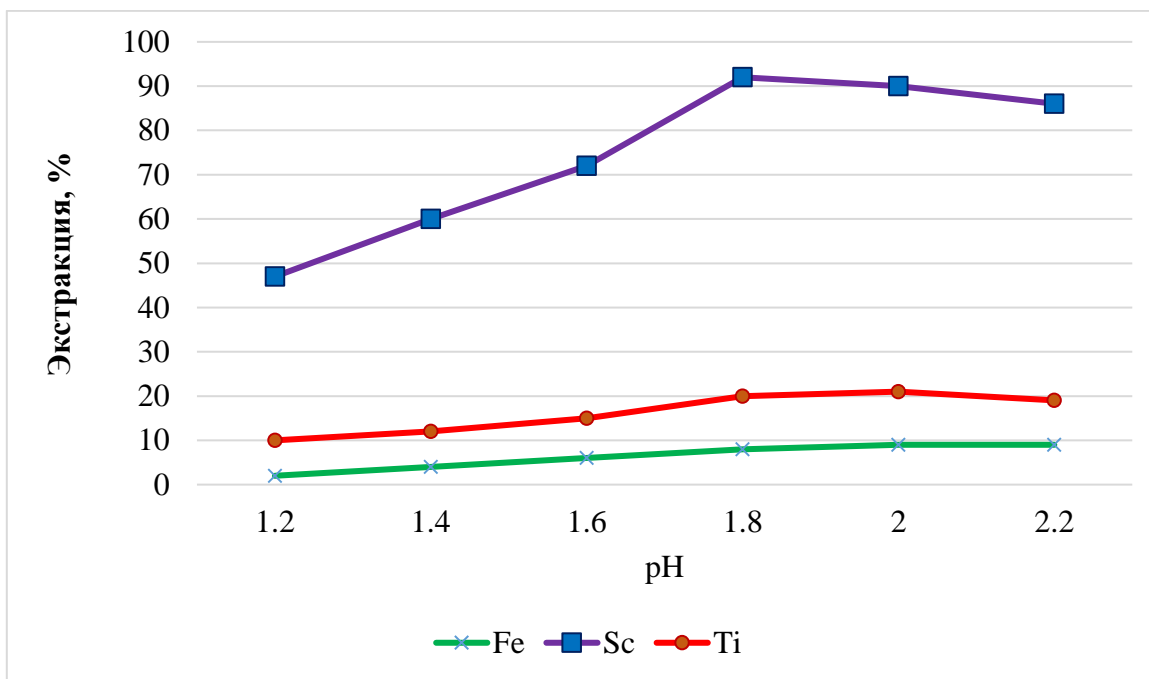
Алдын ала зерттеулер көрсеткендей, фазалардың бөлінуі тек үш бөлек фосфорорганикалық экстрагенттермен ғана нашар өтті. Бұл мәселені шешу үшін, фаза модификатор ретінде және жақсы жұмыс жасау үшін ҮБФ қосылды. Алайда, бұл органикалық экстрагенттердің селективтілігіне және металл бөліп алуға әсер етуі мүмкін. Металдың рН изотермасы 0,1 М қышқыл фосфорорганикалық экстрагентпен және Д70 қаптамасында 0,05 М ҮБФ Қ:С 5:1 қатынасымен 2-3 суреттерде көрсетілген. Бұл бақылауда тек скандий мен Fe, Ti және Zr секілді металдар ғана қарастырылды. Суанех 272 ҮБФ жүйесі бойынша, металл алу кезегі рН 1,2-2,2 диапазонында Zr (IV) ~ Ti (IV) ~ Li > Fe (III) > құрайды. Осы нәтиже Варшавский Суанех 272 көмегімен алынған Zr (IV) > Li > Fe (III) нәтижелеріне ұқсас.



6 Сурет – Қ:С 5:1 қатынасындағы 0,1 М Суанех 272-пен 40 °С-тағы металдың рН экстракциясының изотермалары диаграммасы

Ди2ЭГФҚ/ҮБФ жүйесінің көмегімен металл алу рН 1,2-2,2 диапазонында Li > Ti (IV) > Zr (IV) > Fe (III) болып табылады. Алдымен скандий алу дәрежесі рН <1,0 диапазонында өте жоғары болды, алайда Fe (III) бәсекелес экстракциясының әсерінен рН көбеюінен кейін азая түсті. рН 1,8 дәрежесінде 97 % Sc, бірақ тек 20 % Ti, 14 % Zr и 4,6 % Fe экстракцияланды. Бұл скандийдің рН 0°С деңгейінде Ди2ЭГФҚ көмегімен 90 %-дан көп экстракциялануымен

байланысты. Ағымдағы зерттеулерде рН 1,2 кезінде де темірдің алынуы өте аз болды. Бұл органикалық экстрагенттің шектеулі қасиетіне байланысты темір мен Ti, Zr и Li металдарының арасындағы экстракция бәсекелестігімен түсіндіріледі. Бөлу коэффициенті металдың бөлу қоспасының қалдық қоспасына қатынасы ретінде анықталады, ал бөлу коэффициенті - органикалық және су фазаларында металл концентрациясының қатынасы. Скандийдің Ti (IV), Zr (IV) и Fe (III) бөлу коэффициенті рН оптималды белгісінде 3 - диаграммада көрсетілген. Скандийдің 3 металға бөлу факторы Ди2ЭГФҚ жүйесі арқылы ең жоғары екені айқын. Скандийдің бұл металдардан бөлінуі ары қарай да қосымша оптималдануы мүмкін.

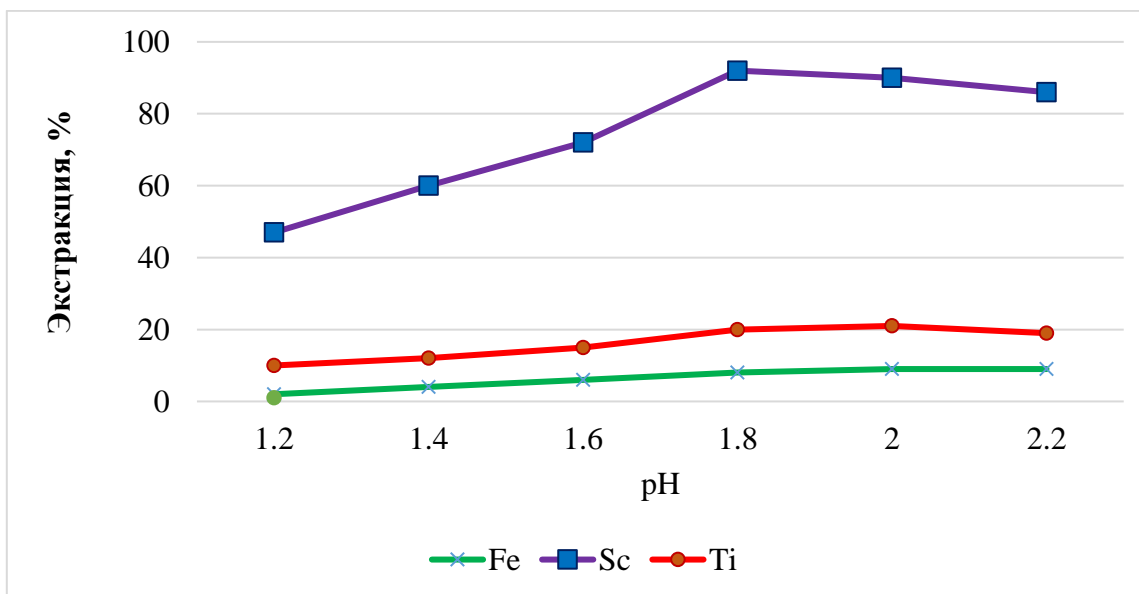


7 Сурет – 20 пайыздық Ди2ЭГФҚ –мен экстракциялау

Ди2ЭГФҚ/ҮБФ жүйесі арқылы V, Cr және Ca-ді қоса алғанда, басқа металдардан скандийдің селективтілігін зерттеу үшін Shellsol D70-де 0,05 М Д2ЭГФҚ және 0.05 М ҮБФ бар органикалық жүйе қосымша металдардан тұратын синтетикалық ерітіндімен сыналды. Ди2ЭГФҚ концентрациясы басқа металдардан скандийдің селективтілігін арттыру үшін 0,1 М-ден 0,05 М дейін төмендетілді. РН 0,25 кезінде скандий экстракциясы 86 % -дан жоғары, 25 % Zr, 15 % Ti және 2 % V бірге шығарылады. Fe, Ca, Al-ның экстракциясы нөлге тең болды. 1,8 рН-де экстракцияның реттік реті анықталды: Sc >> Zr (IV) > Ti (IV) > V (V) > Fe (III) ~ Al (III).

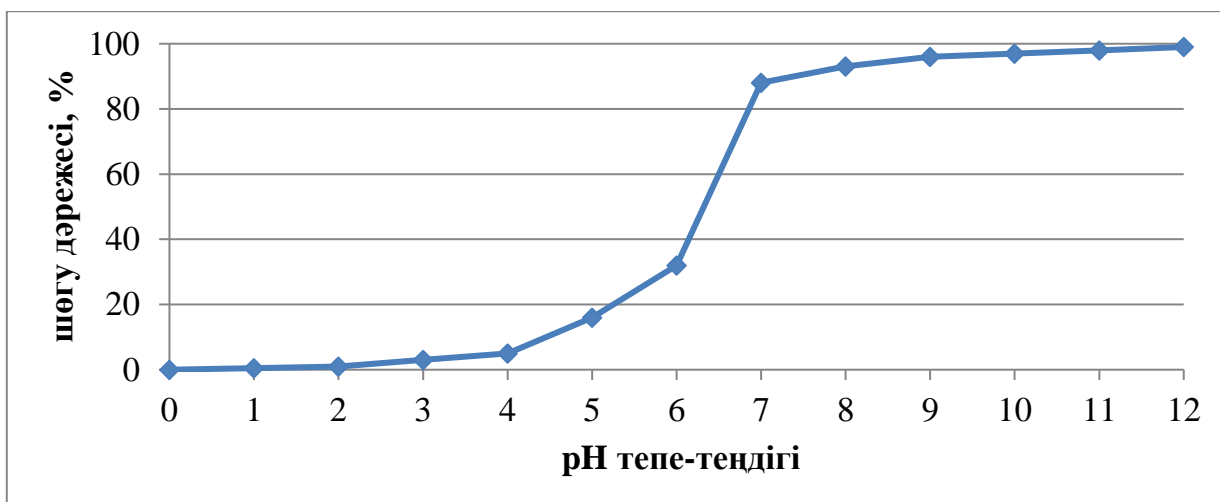
Скандийді Ди2ЭГФҚ-нан тазалау тиімділігі экстрагентпен берік бірігуінен тіпті өте күшті минералды қышқылдармен де төмен болды. Скандий

гидроксидінің тұндырылуы жүктелген Д2ЭГФҚ 2 М NaOH-пен дистилляциялаумен жүрді. Мұны растау үшін, 1,84 г / л Sc бар су ерітіндісімен тұндыру сынағы өткізілді. Скандий гидроксидінің маңызды тұндыру мөлшері шамамен 4 рН-дан басталды және 2 М NaOH ерітіндісін қосу арқылы шамамен 6 рН кезінде аяқталды (5-сурет). Бұл органикалық фазада жүктелген скандийдің сілтілі ерітіндісімен Sc(OH)₃ ретінде алынып тасталуы мүмкін екендігін көрсетеді. Дегенмен, жүктелген органикалық ерітіндіден металдардың тұндыру мөлшері фазалық бөлінудегі қиындықтар мен шикі бөлшектер қалыптасу қаупінің салдарынан SX операциясында қолданылмайды.



8 Сурет – 40 ° С кезінде 5: 1 қатынасында Қ:С қатынасын пайдаланып, Shell D70 ішінде 0,05 М Д2ЭГФҚ және 0,05 М УБФ металы экстракцияланатын рН изотермалары

Еритін скандий гидроксидінің бөлшектерінің пайда болуына байланысты алдын-ала сынау органикалық фазасы 5 М NaOH ерітіндісімен тазартылған кезде жақсы фазалық бөлінудің алынғандығын көрсетті. Жүктелген жолақты ерітінді судың тең көлемімен сұйылтылды және скандий гидроксиді ретінде тұндыру жүргізілді. Сүзіндіктен кейін сілтілі сүзінді дистилляциялау арқылы шоғырлануы және тазартуға қайтарылуы мүмкін. Литий өнімінің тазалығын одан әрі жақсарту үшін тұнба күкірт немесе тұз қышқылында қайта ерітіліп, содан кейін тұндыруы мүмкін. Темір, алюминий және титан тәрізді металдар оксол қышқылымен тұнбайды және скандийдеен бөлінеді.



9 Сурет – Скандий тұндыруға рН-тың 2 М NaOH қышқылын қолдануға әсері диаграммасы

3 Экономикалық бөлім

3.1 Зерттеу жұмысын жүргізуге жұмсалған шығындарды есептеу

Зерттеулер жүргізу кезінде көптеген реактивтер, әртүрлі шикізаттар қолданылды.

6 Кесте – Негізгі жабдықтар шығыны

Қондырғылар аты	Қуаты, кВт.сағ	Жұмыс сағат саны	Вт/сағаттағы мөлшері	Шығыны, тг 1кВт = 4
Аналитикалық таразы	0,05	6	0,3	5,832
Араластырғыш	1,60	26	41,6	808,704
pH-метр	0,41	20	8,2	159,408
Экстрактор	0,78	20	9,1	814,536
Барлығы				1788,48

1 кВт сағатқа тариф – 19,44 тг.

3.1.1 Шикізат пен реактивтер шығыны

Эксперимент жасауға, тәжірибе жүргізуге арналған шикізат пен реактивтер шығынын есептейік. Есептеу нәтижелері 7 - кестеде келтірілген.

7 Кесте – Шикізат пен реактивтер шығыны

Аты	Мөлшері, м ³ , кг	Шартты баға, тг/м ³ , тг/кг, тг/л	Шығындары, тг
Тұз қышқылы	0,4	700	280
MgO	0,01	500	5
Ауа	1,0	200	200
Экстрагент	0,8	50	40
Барлығы			525

Лабораториялық зерттеу жұмыстарында титан өндірісі қалдықтарын шаймалау процесінде тұз қышқылы қолданылды. Алынған ерітінді құрамындағы қышқылдың артық мөлшерін бейтараптандыру үшін магний оксиді қолданылды. Қажет мәндегі pH мөлшеріне қол жеткізілгеннен кейін құрамында

скандий бар ерітінді экстракция процесіне жіберілді. Осы зерттеулер бойынша шикізат пен реактивтер шығыны 525 тг.

3.1.2 Электр энергиясының шығыны

8 Кесте – Электр энергиясының шығыны

Қондырғы аты	Қуаты, кВт.сағ	Жұмыс сағат саны	Вт/сағаттағы мөлшері	Шығыны, тг 1кВт = 4
Аналитикалық таразы	0,05	6	0,3	1,05
Араластырғыш	1,60	26	41,6	808,704
Экстрактор	2,4	20	48	933,12
Барлығы				1742,874

Аспаптардың электр энергиясына кеткен шығын 1742,874 тг.

3.2 Жалпы шығындар саны

9 Кесте – Жалпы шығындар

Шығындар аты	Шығын саны, тг	Салмақ үлесі, %
Негізгі жабдықтар шығыны	1788,8	35,4
Шикізат пен реактивтер шығыны	525	11,31
Электр энергия шығыны	1742,874	34,5
Қосымша шығындар	940	18,6
Барлығы:	4996,674	100

Сонымен, зерттеуге кеткен жалпы шығын соммасы 4996,674 тг құрады.

4 Қауіпсіздік және еңбекті қорғау бөлімі

4.1 Тұз қышқылының қоршаған ортаға зияны

Тұз қышқылы (хлорлы сутегі қышқылы) – хлорлы сутегі өткір иісі бар мөлдір түссіз сұйықтық. Техникалық қышқыл хлор мен темір тұздарының қоспалары әсерінен сарғыш-жасыл түсті болып өзгереді. Тұз қышқылының ең жоғары концентрациясы 36 % HCl; мұндай ерітіндінің тығыздығы 1,18 г/см³.

Тұз қышқылы адам денсаулығына өте қауіпті. Теріге тиген кезде қатты күйік тудырады. Көзге түсу өте қауіпті. Тұз қышқылы тері жабындарына түскен кезде оны тез арада судың мол ағысымен жуу қажет. Қоюландырылған қышқылдың ауасымен өзара әрекеттесуі кезінде пайда болатын тұман мен хлорлы сутегі булары өте қауіпті. Олар шырышты қабықтар мен тыныс жолдарын тітіркендіреді. HCl атмосферасында ұзақ жұмыс тыныс алу жолдарының қатарлары, тістердің бұзылуы, көздің мөлдір қабығының тұнбауы, мұрынның шырышты қабығының жарасы, асқазан-ішек бұзылыстары тудырады. Қатты улану дауыстың салқындауымен, тұншықтырумен, мұрынмен, жөтелмен жүреді.

Тұз қышқылы ағып немесе төгілген жағдайда қоршаған ортаға елеулі залал келтіруі мүмкін. Біріншіден, бұл санитарлық-гигиеналық нормативтерден асатын мөлшерде атмосфералық ауаға зат буының бөлінуіне әкеледі, бұл бүкіл тірі улануға, сондай-ақ топырақ пен судың химиялық қасиеттерінің өзгеруіне әкелуі мүмкін қышқыл тұнбаларының пайда болуына әкеп соқтырады. Екіншіден, ол жер асты суларына ағып кетуі мүмкін, соның нәтижесінде ішкі су ластануы мүмкін.

Тұз қышқылы төгілген жағдайда, қышқылды бейтараптандыратын көп мөлшерде су немесе сілтілі ерітіндіден шайылады.

10 Кесте – Жұмыс аумағында ауадағы зиянды заттар концентрациясы

Заттар	ШРК, мг/м ³	Қауіптілік класы	Агрегаттық жағдай
Хлор газ	0,1	1	А
Тұз қышқылы	0,5	1	А

Мұндағы А – аэрозольдер

4.2 Қолданылған экстрагенттердің зияндылық дәрежесі

Зерттеуде қолданылған экстрагенттердің зияны айтарлықтай дәрежеде. Кантрогенділігі бойынша қатерлі ісік тудыруы әдбен мүмкін. Сонымен қатар, улылығына байланысты жұтып қойған жағдайда адам өміріне айтарлықтай қауіп алып келеді. Оған қоса, теріге тию кезінде аллергия тудырып, ал көзге түсуде жастану мен қызару байқалады. ҮБФ қоршаған ортаға да әсері зор, сулы ортаға қауіп төндіреді.

11 Кесте – Қолданылған экстрагенттердің қоршаған ортаға зияны

Қауіптілігі	
Кангерогенділік	Қатерлі ісік тудырады
Улылық	Жұтқанда қатер төндіреді
Көзге түсу кезінде	Көз қызару, жастану, ауыртпалықтар
Теріге түсу кезінде	Сезімтал теріге тигенде аллергия туындауы мүмкін
Қоршаған ортаға әсері	Сулы орта организмдеріне қауіп төндіреді

ҚОРЫТЫНДЫ

Скандий негізінен сирек кездесетін жер, тантал және ниобий сияқты басқа металдарды өндіруде қалдықтардан, қалдықтардан және қалдықтардан алынған қоспадан алынған қосымша өнім ретінде қалпына келтіріледі. ТХӨБ TiO_2 хлорлау процесінің қатты қалдықтары болып табылады және қомақты көлемде жинақталғанда зиянды қалдықтар болып саналады. 2000 жылға қарай Қазақстандағы титан өнеркәсібі шамамен 15 млн тонна ТХӨБ өндірді және 2025 жылға қарай оның ағымдағы өнімділігі бойынша 30 млн. Тоннаға жетеді. Қоқысқа тастау үлкен көлемді ескере отырып, экологиялық тәуекелді тудырады. Екінші жағынан, ТХӨБ-да скандий тәрізді металды құндылықтардың айтарлықтай көлемі бар және оны тиісті технологиямен қалпына келтіруге болады. Мысалы, 0,12-0,18 % Sc Қазақстандағы өндірілген ТХӨБ-да және Ресейде шығарылған ТХӨБ-да 0,15-0,20 %. Осылайша, ТХӨБ кен өндіру және шаймалау үшін оның үлкен мөлшеріне байланысты скандийдің маңызды көзі болуы мүмкін. Темір, алюминий және титан тәрізді негізгі компоненттерден әлдеқайда төмен құрамдас болғандықтан, ТХӨБ-дан скандийді тікелей қалпына келтіру қиын. Мысалы, әртүрлі учаскелердегі темір, алюминий және титанның мазмұны сәйкесінше 15,0-22,5 %, 7,6-9,0 % және 3,1-8,0% аралығында. Ерітінділерді шығару технологиясы скандийді ерітінділерден қалпына келтіру үшін пайдаланылды. Дианды 2-этилексил фосфор қышқылы (Ди2ЭГФҚ) сияқты қышқыл органофосфор экстрагенттерін қоса алғанда, скандийді алу үшін бірнеше экстракторларды қолдануға болады. Дегенмен, қышқыл органофосфор экстракторларын пайдаланған кезде, ТХӨБ-да темір, титан жоғары концентрациядағы басқа металдар бірлесіп шығарылуы мүмкін. Осы мақалада Қазақстанның ТХӨБ-нан селективті шаймалау, ерітінділерді шығару және жауын-шашынмен скандиді қалпына келтіру туралы мәлімделді, сондай-ақ ТХӨБ-нан скандиді қалпына келтіруге арналған тұжырымдамалық үдерістердің жоспары ұсынылды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Каплан Г.Е., Силина Г.Ф., Остроушко Ю.И. Электролиз в металлургии редких металлов. М.: Металлургиздат, 1963. - 360 с.
2. Лебедев В.А., Кобер В.И., Ямщиков Л.Ф. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов. Челябинск: Металлургия, 1989.-336 с.
3. Яценко С.П., Федорова Е.Г. Редкоземельные элементы. Взаимодействие с р-металлами. М.: Наука, 1990. - 280 с.
4. Коршунов Б.Г., Резник А.М., Семенов С.А. Скандий.- М.: Металлургия, 1987. 184 с.
5. Баймаков Ю.В., Ветюков М.М. Электролиз расплавленных солей. М.: Металлургия, 1966. - 560 с.
6. Делимарский Ю.К. Химия ионных расплавов. Киев: Наукова думка, 1980.-328 с.
7. Ничков И.Ф. Кинетика выделения редких тугоплавких металлов на жидких катодах. В сб.: Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Киев: Наукова думка, 1969. - Т.3, с.76-103.
8. Гольдштейн М.Л., Гольдштейн С.Л., Ракипов Д.Ф., Распопин С.П., Шепелев Ю.П. Импульсное электроосаждение циркония на жидком висмуте//Изв.ВУЗ. Цветная металлургия, 1977. № 1. С. 93-96.
9. Морачевский А.Г. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. М.: Металлургия, 1987. - 240 с.
10. Ю.Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. -М.: Наука, 1973.-247 с.
11. П.Ивановский Л.Е., Илющенко Н.Г., Плеханов А.Ф., Зязев В. Л. Разделение редкоземельных металлов электролизом расплавленных солей. В сб.: Тр. Ин-та электрохимии УФ АН СССР, 1961. - Вып.2, с.131-134.
12. Коган Б.И., Названова В.А. Скандий. М.: Изд. АН СССР, 1963. - 46 с.
13. Скандий: сб. переводов/Под ред. Л.Н.Комиссаровой. М.: И.Л., 1958. -238 с.
14. Кноп, А. Фенольные смолы и материалы на их основе / А. Кноп., В. Шейб.- М.: Химия, 1983.- 280 с.
15. Семенов, С.А. Комплексообразование скандия с азотсодержащим пар-алкилфенол-формальдегидным олигомером / С.А. Семенов, И.В. Слю-сарь, А.М. Резник, И.В. Дуденков // Координационная химия.- 1999.- Т.25, №3.- С.192-197.
16. Семенов, С.А. Экстракция скандия фенолформальдегидными ре-зольными олигомерами / С.А. Семенов, Е.М. Валкина, А.М. Резник // Журнал неорганической химии.- 1994.-Т.39, № 4.- С.670-674.
17. Букин, В.И. Использование экстрагентов фенольного типа в технологии галлия и скандия / В.И. Букин, А.М. Резник, С.А. Семёнов, Е.И. Лы-сакова, А.Г. Смирнова // Вестник МИТХТ.- 2006.- Т.1, №6.- С.16-25.

18. Гладикова, Л.А. Экстракция скандия 1М-(2-гидрокси-5-нонилбензил)-Р,Р-дигидроксиэтиламиноом из хлоридных растворов: дис. . канд. хим. наук / Л.А. Гладикова. М., 2002. 138 с.
19. Зиновьева; А.Е. Экстракция скандия фенолформальдегидным олигомером марки ВС-70 «А» из хлоридных растворов сложного солевого состава: дис. . канд. хим. наук/ А.Е. Зиновьева. М., 2005. — 137 с.
20. Геологический справочник по сидерофильным и халькофильным редким металлам/ под ред. Н.П.Лаверова. -М.: Недра; 1989. -462 с.
21. Борисенко, Л.Ф. Минерально-сырьевые источники скандия и технология его извлечения / Л.Ф.Борисенко, Л.Н.Комиссарова. М.: ВИ-ЭМС, 1989.-60 с.
22. Борисенко, Л.Ф. Скандий. Минеральное сырье / Л.Ф.Борисенко, Л.Н.Комиссарова, Н.С.Поликашина. -М.: ЗАО "Геоинформмарк", 1999. 42 с.
23. Архангельская, В.В. Новые виды скандиеносного сырья / В.В.Архангельская, Л.З.Быховский, Б.С.Розов, И.И.Четырбоцкая // Разведка и охрана недр. 1963. -№ 6. - С. 5-11.
24. Яценко, С. Новые горизонты скандия / С.Яценко, В.Диев, Б.Овсяников // Металлы Евразии. 2004. - № 4. - С. 60-62.
25. Кравченко, С. Скандиево-редкоземельно-иттриево-ниобиевые руды новый тип редкометалльного сырья / С.Кравченко, А.Ю.Беляков, А.И.Кубышев и др. // Геология рудных месторождений. — 1990. - Т. 32, № 1. -С. 105-109.