

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

О. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

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

**Мендеке Медет Алханұлы**

«Сильвинит өндірісінің технологиясын жасау»  
тақырыбына

**ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС**

5B070900 – Металлургия

Алматы 2019

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

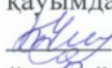
«Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдар  
технологиясы» кафедрасы

**ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ**

МГДЖ және АМТ кафедра  
меңгерушісі PhD докторы,

техн. ғыл. кандидаты,

қауымдас-ған профессор

 Чепуштанова Т.А.

« 13 » 05 2019 ж.

### ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС


«Сильвинит өндірісінің технологиясын жасау»  
тақырыбына

5B070900 – Металлургия

Орындаған:

Мендеке М.А.

Ғылыми жетекші Ph.D.

 Байгенженов Ө.С.  
« 13 » 05 2019 ж.



Алматы 2019

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Металлургиялық процестер, жылутехникасы және арнайы материалдар технологиясы» кафедрасы

5B070900 – «Металлургия»

**БЕКІТЕМІН**

МГДЖ және АМТ кафедра

менгерушісі PhD докторы,

техн. ғыл. кандидаты, қауымдас-ған

профессор

Чепуштанова Т.А.

«13» 05 2019 ж.



**Дипломдық жұмыс орындауға**

**ТАПСЫРМА**

Білім алушы Мендеке Медет Алханұлы

Тақырыбы «Сильвинит өндірісінің технологиясын жасау»

Университет ректорының «08» қазан 2018 ж. № 1113-б бұйрығымен бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі «30» сәуір 2019 ж.

Дипломдық жобаның (жұмыстың) бастапқы мәліметтері: титан өндірісінің қалдықтары, титан хлораторының қалдық балқымалары, карналлиттік электролизерлар, калий мен магний хлоридтері, натрий хлориді, шаймалау процесіне арналған құрылғылар.

Есеп-түсініктеме жазбаның талқылауға берілген сұрақтарының тізімі мен қысқаша диплом жұмысының мазмұны:

- кіріспе, жұмыстың өзектілігі және тәжірибелік маңыздығы көрсетілген;
- аналитикалық бөлім, жұмыс тақырыбы бойынша әдеби шолу көрсетілген;
- тәжірибелік жұмыс, өзекті ерітіндіден KCl кристалдарын бөліп алу кезінде қайта өзгерулер зерттелінді;
- қорытынды.



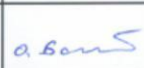

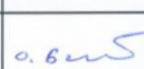
Графикалық материалдардың тізімі (міндетті түрде қажет сызбалар көрсетілген): жұмыстың тақырыбы бойынша қорытындыны қоса 15 слайд.

Ұсынылған негізгі әдебиеттер: 29 амау

**Дипломдық жұмысты (жобаны) даярлау  
КЕСТЕСІ**

№ п/п	Бөлім атаулары, дайындалатын сұрақтардың тізімі	Ғылыми жетекшіге, кеңесшілерге өткізу мерзімі	Ескерту
1	Кіріспе	8.02.2019	
2	Аналитикалық бөлім	22.02.2019	
3	Тәжірибелік бөлім	19.03.2019	
4	Экономикалық бөлім	6.05.2019	
5	Еңбекті қорғау	5.05.2019	
6	Қорытынды	6.05.2019	
7	Норма бақылау	7.05.2019	

Жұмыс (жоба) бойынша оларға қатысты бөлімдердің көрсетілуімен кеңес берушілердің қолтаңбалары

Бөлім атауы	Ғылыми жетекші, кеңесшілер (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қолтаңба қойылған мерзімі	Қолы
Аналитикалық бөлім	Байгенженов Ө.С. Ph.D докторы	22.02.2019	
Тәжірибелік бөлім	Байгенженов Ө.С. Ph.D докторы	19.03.2019	
Қорытынды	Байгенженов Ө.С. Ph.D докторы	6.05.2019	
Экономикалық бөлім	Байгенженов Ө.С. Ph.D докторы	6.05.2019	
Еңбекті қорғау	Байгенженов Ө.С. Ph.D докторы	5.05.2019	
Норма бақылау	Көккөзов Д.Қ. техника және технология магистрі		

Ғылыми жетекші  (Байгенженов Ө.С.)

Студент тапсырманы орындауға алды  (Мендеке М.А.)

Күні " 18 " 01 2019

## АНДАТПА

Дипломдық жұмыс тапсырмадан, кіріспеден, 4 бөлімнен, қорытындыдан, әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмысқа компьютерде терілген 26 бетте компьютерлі терумен жазылған, 10 суреттер, 17 кесте кіреді. Әдебиеттер тізімі 29 атаудан тұрады.

Негізінде калий тұздарын минералды тыңайтқыштар ретінде қолданады. Калий өнеркәсібінің негізгі өнімі калий хлориді болып табылады, оның шамамен 95 пайызы тыңайтқыш ретінде, ал қалған 5 пайызы КОН және басқа қосылыстар өндірісінде қолданады.

Калийді өндіру процесін зерттеу үшін титан өндірісінің қалдықтары қолданылды. Қалдықтардан калий тұздарын бөліп алу қазірге дейін өнеркәсіптік дәрежеде әлі жасалынбаған.

Дипломдық жұмыстың мақсаты калий тұздарын яғни силвинит өндірісін Қазақстан аумағында қолдану, қалдықтарды өңдеу технологиясын зерттеу болып табылады.

## АННОТАЦИЯ

Дипломная работа состоит из задания, введения, 4 раздела, заключения, списка литературы. В работу входят 10 фотографии, 17 таблиц, написанные компьютерным набором на 26 страницах, набранных на компьютере. Список литературы состоит из 29 наименований.

В основном калийные соли используют в качестве минеральных удобрений. Основной продукцией калиевой промышленности является хлорид калия, около 95 процент которого используют в качестве удобрений, остальные 5 процентов производстве КОН и других соединений.

Для изучения процесса производства калия использовались отходы титанового производства. Выделение калийных солей из отходов до сих пор не производилось в промышленной степени.

Целью дипломной работы является изучение технологии переработки отходов, использование калиевых солей силвинита на территории Казахстана.

## ANNOTATION

The work consists of tasks, introduction, 4 sections, conclusion, list of references. The work includes 10 photos, 17 tables written by a computer set on 26 pages typed on a computer. The list of references consists of 29 items.

Basically, potassium salts are used as mineral fertilizers. The main products of the potassium industry is potassium chloride, about 95 percent of which is used as fertilizers, the remaining 5 percent in the production of KOH and other compounds.

Titanium waste was used to study the process of potassium production. Isolation of potassium salts from waste has not yet been carried out in an industrial degree.

The aim of the thesis is to study the technology of waste processing, the use of potassium salts of silvinit in Kazakhstan.

## МАЗМҰНЫ

	Кіріспе	
	Әдебиеттің аналитикалық шолуы	8
1	Шикізат көздері және калий хлоридін алу тәсілдері.	11
1.1	Еріту және бөлек кристаллизациялау	12
1.2	Хлорлы калийді кристаллизациялау	14
1.3	Калий кендерін флотациялық байыту арқылы хлорлы калий алу	15
2	Титан хлораторларының қалдық балқымаларын өңдеу	18
2.1	Бастапқы шикізаттың сипаттамасы.	18
2.2	Шаймалау процесінің термодинамикалық заңдылықтары	18
2.3	Титан хлораторларының қалдық балқымаларын шаймалаудың технологиялық зерттеулері	19
2.3.1	Нәтижелер және оларды талқылау	20
2.4	Сильвин ерітінділерін қоспалардан тазарту	21
2.4.1	Ерітіндіні кальцийден тазарту.	22
2.4.1.1	Нәтижелер және оларды талқылау	22
2.4.2	Ерітінділерді сульфат иондарынан тазарту	24
2.4.2.1	Нәтижелер және оларды талқылау	24
2.4.3	Ерітінділерді темірден тазарту	26
2.4.3.1	Тотығу әдістемесі	26
2.4.3.2	Нәтижелер және оларды талқылау	26
2.4.4	Гидролитикалық тазалау әдістемесі	27
2.4.4.1	Нәтижелер және оларды талқылау	28
3	Экономикалық бөлім	29
3.1	Зерттеу жұмысын жүргізуге жұмсалған шығындарды есептеу	29
3.2	Негізгі және қосалқы материалдар шығынын есептеу	29
3.3	Электрэнергияға кеткен шығынды есептеу	29
3.4	Салқын суға кеткен шығынды есептеу	30
3.5	Жалпы шығын сомасын есептеу	30
4	Қауіпсіздік және еңбекті қорғау	31
4.1	Кәсіпорынның жалпы сипаттамасы	31
	Қорытынды	33
	Пайданылған әдебиеттер тізімі	34



## КІРІСПЕ

**Ғылыми техникалық проблемалардың заманауи күйі.** Қазіргі уақытта Қазақстан бұрынғы Кеңес Одағының шығысындағы фосфор тыңайтқыштары өнеркәсібінің маңызды шикізат базасы болып табылады. Маңызы жағынан Ресейдегі Қола түбегіндегі Апатит комбинатынан кейін екінші орын алады. Қоры бойынша Қаратау фосфорит бассейні Марокко, АҚШ және Тунис кен орындарымен бір қатарда тұр. Тараз суперфосфат зауытында республикамызда бірінші рет тыңайтқыштың күрделі түрі - құрамында азот

(12-13 пайыз) және фосфор ( $P_2O_5$  – 47 пайыз) бар тыңайтқыш алынды. Жаңатас, Ақсай, Көкжой, Шолақтау, Түйесай кендерінің карьерлерінде жүргізсе, қазір Ақтөбе облысындағы фосфориттер екінші фосфатты шикізат базасы болып отыр. Оның жалпы қоры 1,5 млрд т-ға жетеді.

Минералды тыңайтқыштар – құрамында өсімдікке қажет элементтері бар бейорганикалық заттар. Минералды тыңайтқыштар топырақтың құнарлылығы мен ауыл шауашылығы дақылдарының өнімі мен сапасын арттыру үшін қолданылады. Минералды тыңайтқыштарды дұрыс пайдалану дақылдардың өнімін арттырумен қатар, оның түсімінің сапасын жақсартады, топырақты қоректік элементтермен байытып, микробиологиялық процестерге әсер етеді.

Минералды тыңайтқыштар деп – ауыл шаруашылығы дақылдарының тұрақты өнімдерін алу мақсатында топыраққа енгізілетін құрамында өсімдіктердің қоректенуіне қажетті элементтері бар тұздарды айтады. Олар химия өндірісінің көп тоннажды өнімі, жыл сайын жүздеген миллион тыңайтқыш өндіріледі.

Минералды тыңайтқыштар аз ғана гигроскопиялық сақтағанда бұзылмайтындай, оңай енгізілетіндей, топыраққа енгізгенде жақсы таралатындай болу керек. Мұндай талаптарға гранулденген тыңайтқыштар жауап береді. Минералдық тыңайтқыштардың құрамы, ондағы элементтермен сипатталады:

- а) азот тыңайтқышында — азот;
- ө) калий мен фосфор тыңайтқыштарында — калий мен фосфор

Өсімдіктер ұлпаларының түзілуіне, оның өсуіне және дамуына шамамен 70-ке жуық элемент қатысады. Олардың ішінде азот, фосфор және калий элементтері маңызды болып табылады, оларға өсімдіктің зат алмасуы және өсуі тәуелді. Азот белок пен хлорофилл құрамына кіреді және фотосинтез процесіне қатысады. Фосфор қосылыстары көмірсулар мен азот құрамдызаттардың айналу процестеріне қатысып, өсімдіктердің көбеюі мен тыныс алуында маңызды рөл атқарады. Калий өсімдікте ететін тіршілік процестерін реттейді, су режимін жақсартады, зат алмасу мен өсімдік ұлпасында көмірсулардың түзілуіне себепші болады [1].

Өсімдіктер оттек, көміртек және сутектің негізгі массаларын — ауа мен судан, ал қалған элементтерді топырақтан алады. Мәдени егін

шаруашылығының қазіргі масштабында табиғаттағы қоректік элементтердің табиғи айналымы бұзылған, өйткені олардың біраз бөлігі астықпен бірге кетіп топыраққа оралмайды.

Минералдық тыңайтқыштар өндірісі үшін әр түрлі шикізаттар қолданылады. Белгілі бір өнімді әр түрлі технологиялық процестерді пайдаланып, түрлі шикізаттан алуға болады. Минералдық тыңайтқыштар өндірісінде қолданылатын шикізаттар:

- а) табиғи минералдар (апатиттер, фосфориттер, сильвинит, карналлит);
- ө) атмосфера (ауадағы азот);

б) химиялық және өнеркәсіптің басқа салаларының өнімдері және жартылай өнімдері;

в) басқа өндірістің (фосфаттық қождар) қалдықтары. Минералдық тыңайтқыштарды алу үшін қолданылатын шикізаттар бірнеше компоненттерден тұрады, сондықтан шикізаттың барлық құрамды бөліктерін пайдалану үшін өндірісті кешенді түрде ұйымдастырады. Көптеген минералдық тыңайтқыштардың өндірісі минералдық тыңайтқыштарды өндіруде шикізат ретінде қолданылатын өнім шығаратын басқа химиялық өндірістермен қатар салынады. Мысалы, суперфосфат зауытын күкірт қышқылын өндіретін зауытпен қатар салады, аммоний нитратын өндіретін цехты аммиак пен азот қышқылын синтездейтін цехпен, карбамид өндірісін аммиак өндірісімен және тағы сол сияқты біріктіреді [2].

Кез келген өсімдікке калий өте қажет. Калий жетіспесе, фотосинтез қарқыны төмендейді. Калий жеткілікті болса, өсімдікте крахмал, қантты зат, май түзілуі жоғарылайды және картоп, күнбағыс, жоңышқа, қызылша сияқты есімдіктердің өнімділігі едәуір артады. Топырақта болатын калий, көбінесе органикалық тыңайтқыштар — қи, өсімдік күлі арқылы топыраққа түседі. Калий тыңайтқышының негізгі шикізаты шөптесін және ағаш типтес өсімдіктердің күліндегі карбонат  $K_2CO_3$  түрінде болады. Калий тыңайтқышының көндеріне сильвинит және карналит жатады. Сильвинит дегеніміз — калий хлориді мен натрий хлоридінің біріккен тұзы  $NaCl-KCl$ , сол сияқты карналлит те қос тұзы  $KCl-MgCl$ . Калий тыңайтқышына калий хлориді  $KCl$  және калий нитраты  $KNO_3$  жатады. Олар ақ түсті кристалл заттар.

**Жұмыстың өзектілігі.** Соңғы жылдары минералдық шикізаттарды кешенді қолдану және қоршаған ортаны қорғау бойынша шараларды тиімді өндіруге үлкен көңіл бөлінеді. Бұл әртүрлі жолдармен жасалады, оның ішінде өндіріс қалдығынан пайдалы өнімдерді қатар алу есебінен де орындалады. Зерттеу үшін "Өскемен титан-магний комбинатының" (ТХҚБ) титан хлораторларының қалдық балқымалары алынды.

**Дипломдық жұмыстың мақсаты** – титан хлораторларының қалдық балқымасынан калий қосылыстарын шаймалау және алынған ерітіндіден калий хлоридін бөліп алу.

**Зерттеу объектісі:** "Өскемен титан-магний комбинатының" (ТХҚБ) титан хлораторларының қалдық балқымалары алынды

## 1 Шикізат көздері және калий хлоридін алу тәсілдері.

Жер қыртысында калийдің құрамы шамамен 1,49 пайызды құрайды. Калий алюмосиликаттардың, далада жиналатын шпаттың, граниттің, лейциттің, гнейстың, қатты пайдалы қазба тұз шөгінділерінің және теңіздік пен континенталдық тұздықтардың құрамына кіреді. Топырақты құрайтын бөлігі, әсіресе сазды заттар, калийді белсенді ұстап қалады (сорбция арқылы), бұл өсімдіктердің өсуіне өте маңызды әсерін тигізеді. Топырақтың мұндай қасиетінің арқасында калийдің шайылуы баяу жүреді, нәтижесінде табиғи сулардағы оның құрамы, әдетте, натрий мен магний тұздарына қарағанда көп есе аз болады. Калий өнеркәсібі өнімдерінің негізгі түрі хлорлы калий болып табылады, оның 90-95 пайызы минералды тыңайтқыш ретінде пайдаланылады, ал қалған 5-10 пайызы күйдіргіш калийге және калийдің басқа қосылыстарына өңделеді. 2 кестеде хлорлы калийдің негізгі, кең таралған минералдары берілген [1].



1 сурет – Сильвинит

### 1 Кесте – Хлорлы калий табиғи минералдары

Минерал	Құрамы
Сильвин	KCl
Карналлит	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$
Каинит	$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$

Калий тұздары негізінен минералды тыңайтқыштар ретінде қолданылады. Калий кендері оларда қандай да бір минералдардың басым құрамы бойынша анықталады. Ангидрит,  $MgCO_3$  және сазды қоспалары бар сильвин (10-60 пайыз)

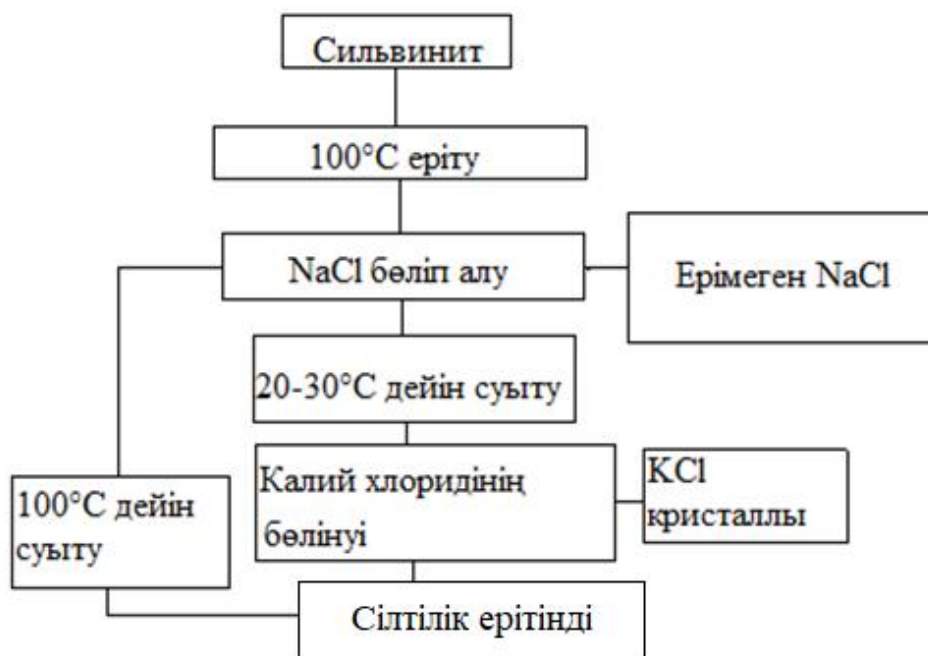
мен галиттен (25-70 пайыз) тұратын кенді сильвинит деп атайды. Карналлит қатпарлары бар немесе сильвиниттің карналитпен қоспасы кездеседі. Сильвинитті, карналитті кендерін KCl-ға өңдеу келесі әдістермен жүргізіледі:

1) кеннің құрамындағы тұздардың температуралық ерігіштік коэффициентінің әртүрлігіне негізделген еріту және бөлек кристаллизациялау (бұл әдісті жылулық немесе галургиялық деп те атайды);

2) кенді механикалық байыту, ең бастысы флотациялау; калий кендерін байыту кезіндегі гравитациялық сепарация әдісі кең таралмаған;

3) флотациялық байытуды еріту және кеннің ұсақ фракцияларын кристаллизациялаумен қиыстыру;

4) кенді жерасты шаймалап, тұздықты буландыру және кристаллизациялау арқылы өңдеу. Бұл әдіс тек қана терең терендікте кездесетін кенді өңдеу кезінде ғана Канадада қолданылады.



2 сурет – Хлорлы калийді өндіру технологиясы

### 1.1 Еріту және бөлек кристаллизациялау

Еріту және кристаллизациялау әдісімен KCl-ды алу негізінде KCl – NaCl – H<sub>2</sub>O жүйесінің қасиеттері жатыр. Қаныққан ерітіндіні салқындатқан кезде тұнбаға тек қана KCl түседі. KCl-мен қаныққан ерітіндіге қатты NaCl-ды

қосқанда, КСІ-дың бір бөлігі тұнбаға ығысады. Сильвиниттен КСІ-ды толық бөлу үшін оның циклға берілетін мөлшері айналымдағы сілтілік ерітіндінің мөлшеріне сәйкес болу қажет.

Сильвинитті кендерді өңдеудің принципіалды сызба-нұсқасы келесі негізгі операциялардан тұрады:

1) КСІ-ды кристаллизациялаудан кейін алынған ыстық өзекті ерітіндімен ұнтақталған сильвинитті шаймалау; бұл кезде сильвиниттен КСІ ерітіндіге өтеді, ал NaCl толығымен үйіндіде қалады;

2) үйіндіден ыстық сілтілік ерітіндіні бөліп алу және оны ұсақ қатты бөлшектерден (лай және тұзды шлам) тазалау;

3) КСІ-дың кристаллизациясымен жүретін сілтілік ерітіндіні салқындату;

4) өзекті ерітіндіден КСІ кристалдарын бөліп алу, кептіру;

5) сильвиниттің жаңа бөліктерінен КСІ шаймалауға қайтарылатын өзекті ерітіндіні қыздыру.

Еріту және кристаллизациялау әдісі бойынша сильвинит кенінен калий хлоридін өндіру негізінде осы принципіалды сызба-нұсқада жатыр. Технологиялық сызба-нұсқадағы және процестің режиміндегі кейбір айырмашылықтар шикізаттың құрамының өзгеруімен және әртүрлі конструкциялы аппараттарды қолданумен түсіндіріледі.

Айналымдағы сілтілік ерітіндіде сильвинді еріткен кезде үйіндіде калийдің құрамы минималды болып, КСІ бойынша қаныққан сілтілік ерітінді алу қажет. Сонымен қатар қарқындылығы жоғары еруді қамтамасыз ету керек. Басқа шарттары бірдей болғанда, кеннің ұнтақталу дәрежесін жоғарылатқанда еру қарқындылығы артады. Бір жағынан 0,2 мм фракциялардың болуы қажет емес, өйткені сильвиннің құрамындағы жұқа дисперсті бөлшектер еріткіштерден тұзды шлам түрінде сілтілік ерітіндімен шығып, үйіндіде қалады.

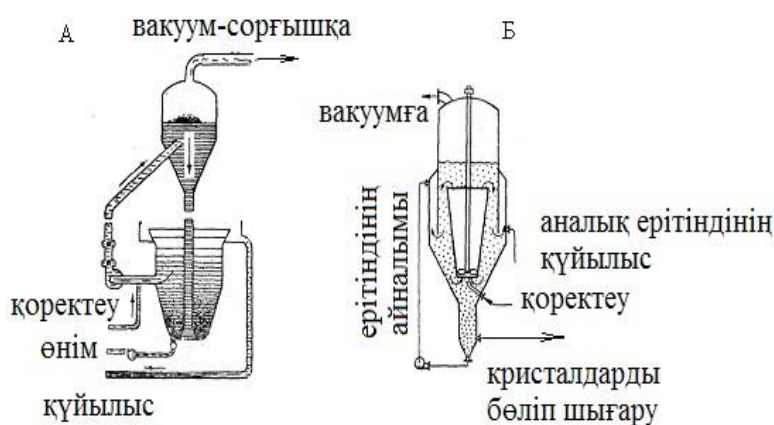
Ерітудің температуралық режимі маңызды рөл атқарады, себебі температура жоғарылаған кезде КСІ қанығу концентрациясы көтеріледі және еру жылдамдығы артады. Ерітуді атмосфералық қысым астындағы аппараттарда жүргізгендіктен ыстық сілтілік ерітіндінің шекті температурасы 100-103 °С, бұл температураға қанығу концентрациясы КСІ 270 г/л және NaCl 210 г/л сәйкес келеді. Ыстық сілтілік ерітіндінің температурасын 5-10 °С төмендеткенде КСІ мөлшері 245-250 г/л-ге дейін азаяды, бұл айналымдағы сілтілік ерітіндінің бірлік көлемінен калий шығынын төмендетеді.

Көптеген калий фабрикаларында сильвинитті кендерді шаймалау шнекті еріткіштерде іске асырады, ұзындығы 22-24 м горизонталды астау тәрізді араластырғыш, пульпаны араластыруды және тасымалдауды горизонталды білікте айналатын шнекті спираль арқылы іске асырады. КСІ еруінің эндотермиялық эффектісімен болған жылудың шығыны, салқын сильвинитті енгізу және аппараттың қабырғаларымен қоршаған ортаға жылудың берілуі, будың берілуімен немесе қысым астында еріген сілтінің қызуымен толықтырылады.

Кішігірім масштабтағы өндірістерде барабанды еріткіштерді қолданады, онда кен мен сілтілік ерітінді параллель жылжиды. Шнекті еріткіштерге қарағанда барабанды еріткіштердің меншікті өнімділігі 30-40 пайызға төмен, электрэнергия шығыны бірнеше рет жоғары (шнектіде 1 т/кенге ~ 0,25 квт·сағ орнына 1 т/кенге ~ 1 квт·сағ жұмсалады). Кемшілігі: қарсы ағынды ерітуді жүргізу мүмкіндігінің болмауы және сілтілік ерітіндімен сильвиннің жұқа фракцияларының шығуы.

## 1.2 Хлорлы калийді кристаллизациялау

Қазіргі калий өндірістерінде кристаллизациялауды ерітінді буының жылуын рекуперациялаумен көпсатылы вакуум-кристаллизациялық қондырғыларда жүргізеді. Мұнараларда суыту тозаңдатылған ерітіндінің өздігінен булануы кезінде жүреді, хлорлы калийдің бөлінген кристалдары мен сілтілік ерітінді мұнараның төменгі жағына жиналады және тұндырғыш станцияға жібереді. Сыртқы ауа мен салқындатылған ерітінді арасындағы температураның айырмашылығы жазда 10-15 °С, ал қыста 25-35 °С құрайды. Ал үздіксіз жұмыс істейтін көпсатылы вакуум-кристаллизациялық қондырғылар кенді шаймалау кезіндегі сілтілік ерітіндіні қыздыруға жұмсалатын 40-70 пайыз жылуды рекуперациялауға мүмкіндік береді. Ірі кристалдарды алу үшін екі типті аппараттар қолданады - «Кристалл-Осло» типтегі қатты аспалы қабаты бар кристаллизаторлар және «ДТВ» типтегі суспензия айналатын кристаллизатор (3сурет).



3 Сурет – Кристаллизацияны реттеуге арналған кристаллизатор «Кристалл» (А) және кристаллизатор ДТВ (Б)

### 1.3 Калий кендерін флотациялық байыту арқылы хлорлы калий алу

Қаныққан тұзды ерітінді ортада кеннің суда ерігіш минералдарының флотациялық немесе флотогравитациялық бөлуге негізделген флотация әдісі, бұл кезде көбіршік өнім ретінде әдетте сильвин немесе басқа калий минералдары болады. Бұл әдіс Бразилия, АҚШ және Канадада қолданылады. Ол қаныққан тұз ерітіндісі ортасындағы суда еритін кен минералдарының флотациялық немесе флотогравитациялық бөлінуіне негізделген. Өндірістік процестің негізгі кезеңдері келесі операцияларды қамтиды:

1) кенді құрғақ және ылғал ұнтақтау. Кеннің құрамына кіретін минералдардың механикалық қоспасының түзілуін қамтамасыздандыратын бөлшектердің өлшеміне дейін бастапқы кенді ұнтақтау. Сильвинитті флотациялау кезінде 1-3 мм-ге дейін ұнтақталғаны дұрыс, одан да ұсақ ұнтақтаса шламмен бірге жоғалуы артады және өнімнің сапасы нашарлайды. Бірақ, сильвин кесектерінің ашылу дәрежесі 90 пайыздан жоғары болу керек. Егер флотацияға өлшемдері 0,8-1 мм-ден төмен түйіршіктерді берсе, оны ұсақ түйіршікті, ал ірілігі 2 мм-ден жоғары болса ірі түйіршікті деп атайды. Сильвинитті кенді флотацияға дайындауға бөлшектердің өлшемін 15 мм-ге дейін кенді ұсақ және орташа құрғақ ұсақтау жатады. Олар роторлы ұсақтағыштарда (валды, балғалы және тағы басқа), құрғақ немесе ылғал (тұзды ерітінділердегі кеннің компоненттерімен қаныққан) тіректі немесе шарлы диірмендерде ұнтақтаумен іске асырылады. Кенді классификациялау үшін еңісті вибрациялы гүрсілдерді, доғалы електі, гидроциклондарды қолданады;

2) сазды қоспаларды кеннің бөлшектерінен арнайы араластырғыштарда «тазалау»;

3) сазды шламдарды гидроциклондарда және гидросепараторларда механикалық шламсыздандыру жолымен бөлу. Ұнтақталған кенді шламсыздандыру, яғни флотация үрдісіне кері әсерін тигізетін жұқа дисперсті сазды-карбонатты қоспаларын бөлу, ары қарай суспензияны ажыратуды флотациялық (негізгі флотацияның алдында), гидравликалық (сазды карбонатты және тұзды минералдардың тұну жылдамдығының әртүрлігіне негізделген ұнтақталған кеннің суспензиясын классификациялау арқылы), флотациялы-гидравликалық (алдыңғы екі әдісті біріктіру), гравитациялық немесе басқа да әдістермен іске асырады;

4) шламның көбіктенуін және сазды бөлшектердің бетіне флотореагенттердің сорбциялануын басу мақсатында тұзды пульпаларды арнайы депрессорлы реагенттермен өңдеу;

5) арнайы араластырғыштарға және бір бөлігі тікелей флотомашиналарға берілетін флотациялық реагенттермен тұзды пульпаны өңдеу. Флотация реагентінің құрамына кіреді: негізгі компонент – жинағыш, сильвинді флотациялау кезіндегі  $C_{16}-C_{20}$  көміртекті байланысқан алифатты аминдердің суда ерігіш тұздары, депрессорлар және деактиваторлар (кремний қышқылы, полиакриламид және т.б.) және көпірткіштер (қарағай майы, спирттер және т.б.).

Кейде рН ортаның тиімді мәнін ұстап тұру үшін реагенттер енгізеді. Кеннің минералдарын флотациялық бөлу. Коллекторлар ретінде – сильвин бөлшектерінің бетінің гидрофобизациялануына және олардың ауа көбіршіктеріне жабысуына мүмкіндік туғызатын заттарды, сонымен қатар катионоактивті және ионогенді емес (аполярлы) жоғарғы молекулалық қосылыстар – құрамында 10-22 көміртегі атомы бар біріншілік алифатты аминдердің хлоридтерін немесе ацетаттарын, және парафинді, нафтенді және басқа да көмірсутектерді қолданады;

6) механикалық немесе пневматикалық араластырғышы бар машиналарда жүргізілетін негізгі флотация. Көбіршікті флотация әдісі кеннің суда ерігіш минералдарын қаныққан тұзды ерітінді ортада флотациялық (немесе флотогравитациялық) бөлуге негізделген. Бұл жинағыш реагенттермен калий минералдары бөлшектерінің бетінің селективті гидрофобизациялау нәтижесінде жүзеге асады;

7) өнімдегі калий хлордың құрамын арттыру үшін негізгі флотациядан алынған концентратты қайта тазалау;

8) үйіндімен калийдің жоғалуын төмендету үшін негізгі флотация қалдықтарын қайта флотациялау;

9) қайта тазалау флотациясынан алынған концентратты сүзгіштерде немесе центрифугаларда сусыздандыру және кептіру;

10) қалдықтарды сусыздандыру және оларды үйіндіге жинау;

11) сазды шламды қоюландыру және қарсы ағынды шаю арқылы қайта өңдеу және ылғал концентратты дайын өнімге өңдеу. Сұйық қалдықтарды шығаруды жою үшін арнайы сүзгілерде немесе тұндырғыш типтегі центрифугаларда шламдарды сусыздандыру қажет.

Негізгі және тізбекті көбікті флотациясының көмегімен сазды қоспаларды алдын ала бөле отырып, сильвиниттерді флотациялық байыту схемасы пайдаланылады.

Көбікті флотациясының реагенттері ретінде уайт-спирттің тотығуы кезінде алынған карбон қышқылдарының қоспасы қолданылады. Тізбекті флотациядан кейін сазды шламдарды қоюлатуға және қарсы ағынды шаюға ұшырату талап етіледі, алайда шлам флотациясы кезінде пайда болатын көбіктің бұзылу процесімен байланысты қиындықтар осы операцияларды жүргізуді қиындатады, бұл сұйық фазасы бар хлорлы калийдің елеулі шығындарына әкеп соғады. Кейбір шетелдік кәсіпорындарда кенді қайта өңдеуді флотогравитациялық байытуды көбікті флотациясымен біріктіріп жүргізеді.

Калийді алу дәрежесін арттыру мақсатында сильвиннің кейбір мөлшері бар қалдықтарды термо өңдеу жүргізіледі. Ол үшін галит пульпасын 60-70 °С дейін қыздырады, қатты хлорлы калий ериді, өйткені ерітінді температура жоғарылаған кезде КСІ бойынша қанықпаған болады. Содан кейін ілеспелерді сусыздандыру және оларды үйіндіге тастау жүргізіледі, ал сілтілі ерітіндіні хлорлы калий бөле отырып салқындатады.



Қазіргі заманғы калий фабрикаларында термо-өңдеу кезінде хлорлы калийді салқындату және кристалдануды ірі кристалды өнім алуды қамтамасыз ететін реттелетін кристалдануы бар вакуум-кристалдатқыштарда жүргізеді.

Мұндай іріліктегі материалды флотациялау мүмкіндігі бірінші кезекте кендегі сильвин мен галиттің жекелеген түйіршіктерінің мөлшерімен және олардың өзара өсу дәрежесімен анықталады. Сильвин бөлшектерінің оңтайлы ірілігі ірі түйіршікті флотацияның көбікті өніміне бөлінген кезде 3,3 мм құрайды. Ірі түйіршікті флотацияны қолдану өнімнің сапасын айтарлықтай арттыруға мүмкіндік берді, себебі мөлшері – 1-3 мм хлорлы калий бақыланбайды, шанданбайды және топыраққа енгізген кезде жақсы себіледі; оның агрохимиялық тиімділігі стандартты ұнтақ тәрізді хлорлы калийге қарағанда топырақ пен дақылдар қатары үшін едәуір жоғары. Сонымен қатар, негізгі жабдықтың — ұсақтағыштардың, қоюландырғыштардың, сүзгілердің және кептіргіштердің меншікті өнімділігі ірі түйіршікті материалды алу кезінде өседі. Ірі түйіршікті флотацияның тиімділігі едәуір дәрежеде ұсақтау операциясының көрсеткіштерімен анықталады, себебі кенді құрғақ және сулы ұнтақтау сатыларында қайта ұсақтауды барынша азайту өте маңызды.

Тәуелсіз Мемлекеттер Достастығы елдерінде флотациялық байыту әдісімен хлорлы калий алу Верхнекамск және Беларус кен орындарының кендерін өңдеу кезінде жүзеге асырылады. Көбікті флотация тәсілімен шламдарды бөлу, шламдардың депрессиясы және гидроциклондарда кенді механикалық шламсыздандыру арқылы бөлу схемалары қолданылады. Процестің көрсеткіштері едәуір дәрежеде кендегі шламдардың болуымен анықталады. Сазды қоспалардың құрамының артуымен реагенттердің шығыны күрт өседі және калий шығару дәрежесі төмендейді.

## **2 Титан хлораторларының қалдық балқымаларын өңдеу**

Титан өндірісінің хлоридті қалдықтарын өнеркәсіптік қайта өңдеудің неғұрлым пысықталған тәсілі бағалы металдарды кейіннен бөле отырып, ерітіндіге ауыстыруға негізделген гидрометаллургиялық болып табылады. Титан-магний өндірісінің қалдықтарын өңдеу үшін әртүрлі институттар мен кәсіпорындар әртүрлі технологиялық схемаларды әзірлейді. Бұл схемалардың анықтаушы кемшіліктерінің бірі, олар пульпаны сүзудің технологиялық қажетті жылдамдығын қамтамасыз етпейді. Сүзудің төмен жылдамдығы титанды хлоратордың қалдық балқымаларын шаймалау кезінде құрамында 15-тен 25 пайызға дейін бар темір сияқты поливалентті металдардың гидроксидтері түзілетін және құрамында магний бар қоспалардың еруіне кедергі келтіретін және пульпаның сүзілу ұзақтығын арттыратын гидрогельдер түзілетін темірмен түсіндіріледі.

### **2.1 Бастапқы шикізаттың сипаттамасы.**

Калий хлоридінің көзі ретінде әртүрлі металдардың қатты хлоридтері бар реакциялық массаны білдіретін хлоратордың қалдық балқытпасы қолданылды. Зерттеу үшін "Өскемен титан-магний комбинатының" (ТХҚБ) титан хлораторларының қалдық балқымалары алынды. ТХҚБ, массаның химиялық құрамы. пайыз:  $MgCl_2$  – 9,4;  $KCl$  – 20,0;  $NaCl$  – 15,0;  $CaCl_2$  – 2,4;  $FeCl_2$  – 19,5;  $FeCl_3$  – 5,2;  $AlCl_3$  – 0,76;  $MnCl_2$  – 0,93;  $SiO_2$  – 0,8;  $Cr$  – 0,17;  $TiO_2$  – 1,1;  $C$  – 7,9. ТХҚБ-лары тұрақсыз құраммен сипатталады, бұл хлорлау және конденсацияның технологиялық режимдерінің ерекшеліктерімен байланысты.

### **2.2 Шаймалау процесінің термодинамикалық заңдылықтары**

Технологиялық схемаға сәйкес басында хлоратордың қалдық балқымалары сумен шайылады. Жеке элементтердің фазаларға таралуы (еру мүмкіншілігі) көбінесе олардың термодинамикалық қасиеттерімен анықталады. Алайда әдебиетте шаймалаудің қолайлы жағдайларын бағалау үшін қажетті кейбір хлоридтерді бірге еріту процесінің термодинамикасы туралы мәліметтер жоқ.

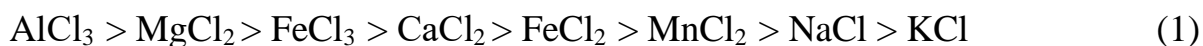
Еру процесін иондардың еріткіштің әсерінен ерітіндіге фазалық ауысуы ретінде қарастыруға болады. Бұл ретте ерітін заттың кристалды торының бұзылуы және иондардың гидратациясы орын алады.

Біз үйінді өнімдердің негізін құрайтын бірқатар металл хлоридтерінің фазаларға таралуын (еру мүмкіншілігі) зерттейміз, шаймалау процесінің термодинамикалық бағалаулары берілді. 2 кестеде титан өндірісінің хлоридті қалдықтары болып табылатын тұздардың еруінің термодинамикалық көрсеткіштерінің мәндері келтірілген.

## 2 Кесте – Металл хлоридтерінің еруінің термодинамикалық сипаттамалары

Реакция	Температура кезінде $\Delta G_0$ кДж / г·моль MeCl <sub>n</sub> , К		
	293	323	353
$MgCl_2 = Mg^{2+} + 2Cl^-$	-122.32	-118.6	-113.9
$KCl = K^+ + Cl^-$	-4.56	-6.67	-8.34
$NaCl = Na^+ + Cl^-$	-8.86	-10.0	-10.87
$CaCl_2 = Ca^{2+} + 2Cl^-$	-66.78	-64.9	-62.13
$FeCl_2 = Fe^{2+} + 2Cl^-$	-52.7	-49.0	-44.53
$FeCl_3 = Fe^{2+} + 3Cl^-$	-80.0	-71.89	-62.33
$MnCl_2 = Mn^{2+} + 2Cl^-$	-50.5	-47.80	-44.28
$AlCl_3 = Al^{3+} + 3Cl^-$	-252.6	-243.7	-233.3

Термодинамикалық сипаттамалар (2 кесте) титан хлораторларының пайдаланылған балқымаларын шаймалау кезінде кестеде көрсетілген қосылыстардың еру мүмкіндігін көрсетеді. Нәтижелері көрсеткендей, термодинамикалық есептеулер  $AlCl_3$  ериді, ал  $KCl$  аз ериді. Еру қабілеті қатарда көрсетілген:



### 2.3 Титан хлораторларының қалдық балқымаларын шаймалаудың технологиялық зерттеулері

Зертханалық технологиялық зерттеулер жабдықтар мен процесс кинетикасын зерттеу кезінде қолданылатын ұқсас әдістемелер бойынша жүргізілді. Шаймалауға берілетін су экзотермиялық реакциялар есебінен қыздырылған және температура шаймалау процесінде термостаттың көмегімен 323 К деңгейінде қолдау тапты. С÷Қ және ұзақтықтың шаймалау процесінің көрсеткіштеріне әсері зерттелді. Өнімді ерітінділерден калийді анықтау атомдық-эмиссиялық талдау әдісімен жүргізілді.

Калий, натрий, магний, кальций, алюминий, екі және үш валентті темір хлоридтері ерітіндіге өтеді, ал кремний және титан хлоридтері кекте қалады және ерімейтін гидраттар түзеді:



### 2.3.1 Нәтижелер және оларды талқылау

Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, Қ÷С 1÷2-ден 1÷5-ке дейін калий, магний, кальций және натрийдің ерітіндіге бөлінуіне әсер етпейді. Одан әрі зерттеу үшін Қ÷С тең 1÷2.

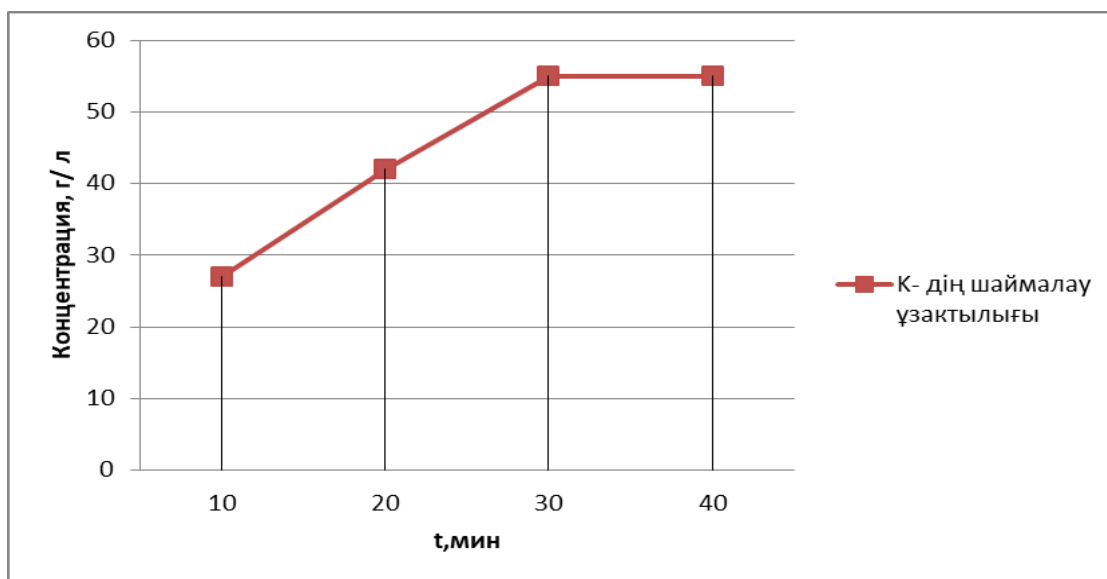
3 Кесте – Шаймалау процесінің көрсеткіштеріне Қ÷С арақатынасының әсері (t = 30 мин)

	Алынған өнімді ерітіндінің құрамы және металдарды ерітіндіге шығару									
	К		Mg		Ca		Na		Fe <sub>жалпы</sub>	
	Қ÷С	БАД, %	Құр. г/л	БАД, %	Құр. г/л	БАД, %	Құр. г/л	БАД, %	Құр. г/л	БАД, %
1÷2	55	99	11,0	98	4,0	97	27,0	99	47,5	98
1÷3	37	99	7,4	98	2,7	97	18,0	99	31,7	98
1÷4	28	99	5,5	98	2,0	97	13,5	99	23,8	98
1÷5	22	99	4,4	98	1,6	97	10,6	99	19,0	98

Шаймалау процесінің ұзақтығын арттыру (6 кесте) калийдің бөлінуіне қолайлы әсер етеді. Шаймалау ұзақтығы 10-нан 30 минутқа дейін ұлғайған кезде ерітіндіге калий шығару 50-ден 99 пайызға дейін өседі. Бір мезгілде магнийді шығару 62 -ден 98 пайызға дейін, ал ерітіндідегі магний мөлшері 11 г/л-ге дейін артады. Артық кальцийден кейін ерітінділерді магний сульфатымен тазалау кезінде босатуға болады, ерітіндідегі натрий мөлшері рұқсат етілген шекті мәннен аспайды.

4 Кесте – Шаймалау процесінің ұзақтылығының әсері (Қ÷С=1÷2)

τ, мин	Ерітінді өнімі									
	К		Mg		Ca		Na		Fe <sub>жалпы</sub>	
	Конц. г/л	БАД, %	Конц г/л	БАД, %	Конц г/л	Конц г/л	БАД, %	Конц г/л	БАД, %	Конц г/л
10	27,0	50	7,0	62	2,7	67	16,0	57	34,4	71
20	42,0	76	9,0	81	3,3	84	21,0	79	41,2	85
30	55,0	99	11,0	98	4,0	97	27,0	99	47,5	98
40	55,0	99	11,0	98	4,0	97	27,0	99	47,5	98



5 сурет – Шаймалау процесінің ұзақтылығының әсерінің диаграммасы  
( $K \div C = 1 \div 2$ )

ТХҚБ - ны ерітіндіге шаймалау кезінде ондағы темірдің барлығы дерлік алынады және оның ерітіндідегі құрамы шаймалаудан 47,5 г/л-ге жетуі мүмкін (3,4 кестелер). Темірдің мұндай жоғары концентрациясы алынатын ерітіндінің сапасына әсер етпейді, өйткені технологиямен сильвин ерітінділерін темірден тазарту қарастырылады. Темірден дейін, іс жүзінде, бұрын айтылғандай, екі валентті темірдің үш валентті дейін алдын ала тотығуы бар гидролиз арқылы жүзеге асырылуы мүмкін. Осылайша, оңтайлы ретінде ТХҚБ-ын шаймалау шарттары қабылдануы мүмкін:  $C \div K = 2 \div 1$  және ұзақтығы – 30 мин.

Пульпаны шаймалап, декантациялағаннан кейін қойылтылған өнім үйіндіге жіберіледі, ал декантат тазалау сатысына түседі.

#### 2.4 Сильвин ерітінділерін қоспалардан тазарту

Бұрын айтылғандай, магний электролизі үшін қолданылатын карналлиттегі кальций мен темірдің мөлшері тиісінше 1,5 және 0,03 пайыздан аспауы тиіс. Сондықтан сильвин ерітінділерін тазалау қажет. Ерітіндіні қоспалардан тазарту кальцийді гипс түрінде тұндыру процесінің көмегімен және рН 7,5-8,5 кезінде ерітінділерді темірден гидролитикалық тазартумен жүргізіледі.

Ерітінділерді кальцийден, сульфат иондардан және темірден тазарту процестерін термодинамикалық бағалау.

## 2.4.1 Ерітіндіні кальцийден тазарту.

Кальцийден ерітінділерді тазарту сильвин ерітіндісіне  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  қосу арқылы жүргізілді. Зерттеу құрамында қолданылған ерітінді құрамы, г/л: калий – 55, магний – 11,0, натрий – 27,0, кальций – 4,0. Шөгінді ретінде химиялық таза маркалы  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  қолданылды. Процесс 298 К температурада жүргізілді.

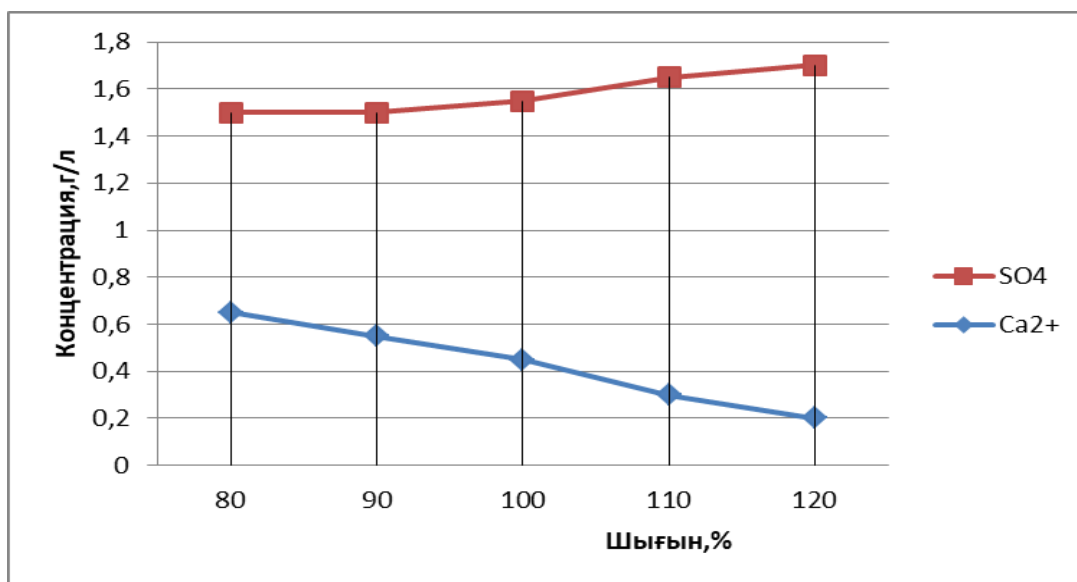
Магний сульфаты шығыны мен ұзақтықтың тазалау процесінің көрсеткіштеріне әсері зерттелді. Тазартылған ерітінділер талданды.

### 2.4.1.1 Нәтижелер және оларды талқылау

Эксперимент нәтижелері (5 кесте), ерітінділерді кальцийден тазарту дәрежесі магний сульфатының шығынына байланысты екенін көрсетті.

5 Кесте – Магний сульфаты шығынының ерітінділерді кальцийден тазарту процесіне әсері (t = 45 мин)

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ стехиометриядан %	Тазартылған ерітінді		
	$Ca^{2+}$ , г/л	$SO_4^{2-}$ , г/л	$Mg^{2+}$ , г/л
80	0,65	0,85	12,8
90	0,55	0,95	13,2
100	0,45	1,10	13,4
110	0,30	1,35	13,7
120	0,20	1,50	14,0

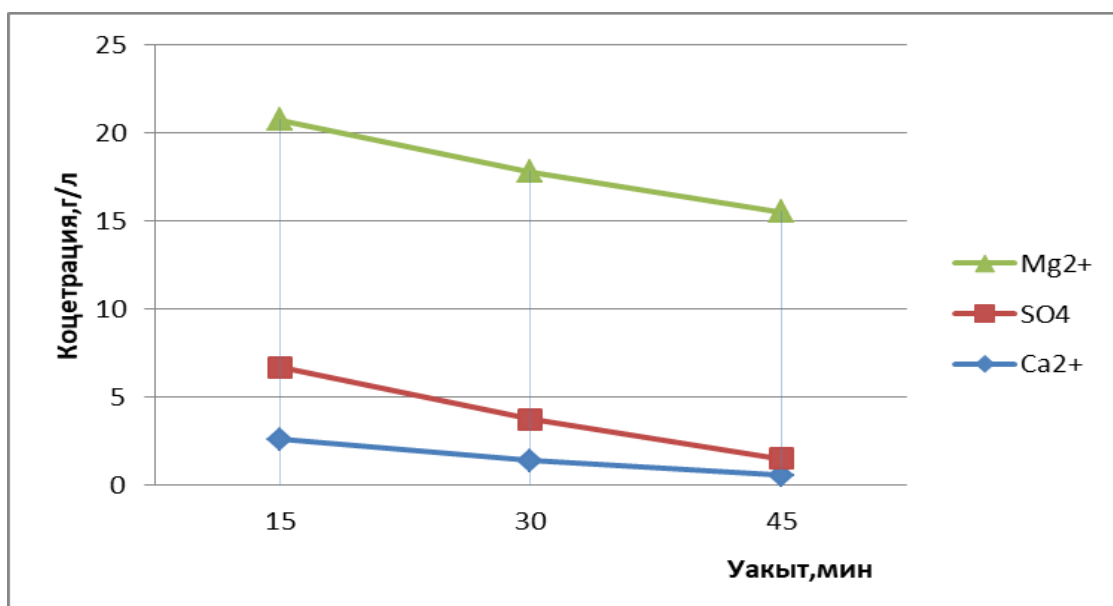


6 сурет – Магний сульфаты шығынының ерітінділерді кальцийден тазарту процесіне әсерінің диаграммасы

Магний сульфатының шығыны 80-ден 120 пайызға дейін ұлғайған кезде кальций құрамы 4,0-ден 0,20 г/л-ге дейін төмендейді, алайда шығындар стехиометриялық көп ұлғайған кезде ерітіндіде электролизге теріс әсер ететін  $\text{SO}_4^{2-}$  иондарының құрамы артады. Сондықтан технологиялық қолдану үшін кальций сульфатының пайда болуына қажетті стехиометриялық 90 пайыз шығынын таңдаймыз. Кальций сульфаты тұнған кезде ерітіндідегі магний мөлшері 11,0 г/л-ден 14,0 г/л-ге дейін артады.

6 Кесте – Ерітінділерді кальцийден тазарту деңгейіне ұзақтықтың әсері

τ, мин	Тазартылған ерітінді		
	$\text{Ca}^{2+}$ , г/л	$\text{SO}_4^{2-}$ , г/л	$\text{Mg}^{2+}$ , г/л
15	2,6	4,1	14,0
30	1,4	2,35	14,0
45	0,55	0,95	14,0



7 сурет – Ерітінділерді кальцийден тазарту деңгейіне ұзақтықтың әсерінің диаграммасы

Ұзақтықтың ұлғаюы ерітінділерді тазалау процесіне қолайлы әсер етеді. Өйткені, сильвин ерітінділеріндегі кальций құрамы карналлитті алу кезінде реагенттерге қойылатын талаптарға сәйкес келеді, процесс ұзақтығын одан әрі ұлғайту орынсыз. Талдау нәтижелері көрсеткендей, магний сульфатын еріту үшін 15 минут жеткілікті, ал одан әрі ұзақтықты арттыру гипстің пайда болу реакциясының толық өтуі үшін қажет.

Құрамында 0,5-0,6 г/л  $\text{SO}_4^{2-}$  бар кальцийден тазартылған ерітінділер сульфат-иондардан тазарту процесіне түседі.

## 2.4.2 Ерітінділерді сульфат иондарынан тазарту

Кальцийден тазалау кезінде ерітінділер сульфат иондарымен ластанғандықтан, технология  $\text{SO}_4^{2-}$  ионынан тазартуды көздейді.

Сілтілік ерітінділерді ион  $\text{SO}_4^{2-}$  - ден тазалау кезінде барий хлоридінің дигидраты ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) қолданылды. Эксперименттер әдістемесі асбест қалдықтарын өңдеу хлор-магний ерітінділерін  $\text{SO}_4^{2-}$  ионынан тазарту әдістемесіне ұқсас (2.4.2.1-бөлімді қараңыз.). Бастапқы ерітінділер құрамында  $\text{SO}_4^{2-}$  - 0,95 г/л,  $\text{Mg}^{2+}$  - 14,0 г/л,  $\text{Ca}^{2+}$  - 0,5 г/л бар.

Барий хлоридінің дигидраты шығынының және процестің ұзақтығы тазалау дәрежесіне әсері зерттелді. Зерттеу 298 К және 60 мин ұзақтықта жүргізілді.

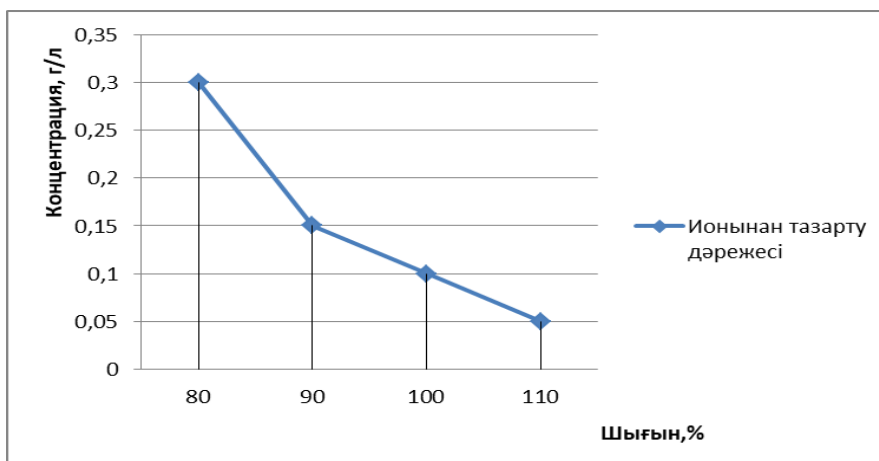
### 2.4.2.1 Нәтижелер және оларды талқылау

Қойылған эксперименттер нәтижесінде ерітінділерді тазарту дәрежесі барий хлоридінің дигидратының шығынына байланысты екені анықталды (7 кесте).  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  шығысының стехиометриядан 80-нен 110 пайызға дейін ұлғайған кезде иондардың сульфаты 0,05 г/л дейін азаяды.

7 кесте – Барий хлоридінің дигидраты шығысының ерітінділерді  $\text{SO}_4^{2-}$  ионынан тазарту дәрежесіне әсері (ерітіндідегі  $\text{SO}_4^{2-}$  - 0,95 г /л)

Шығын $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , стехиометриялық, %	Тазартылған ерітіндідегі $\text{SO}_4^{2-}$ кұрамы, г/л
80	0,30
90	0,15
100	0,10
110	0,05



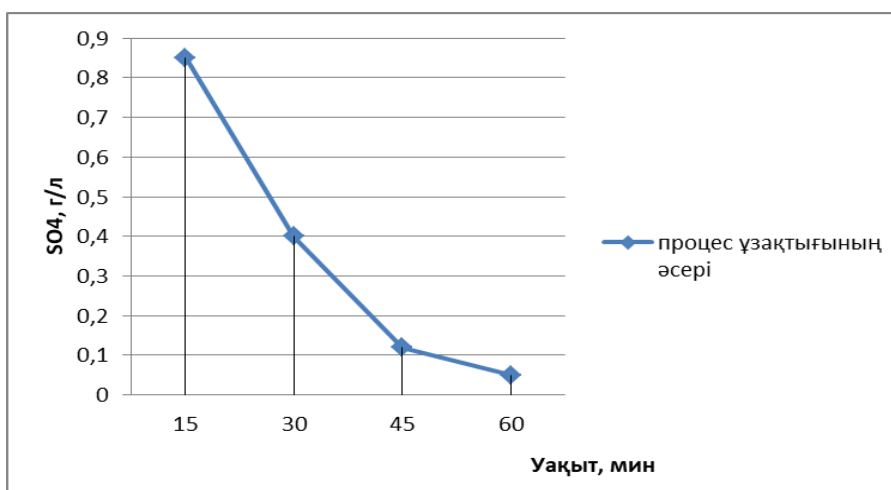


8 сурет – Барий хлоридінің дигидраты шығысының ерітінділерді  $\text{SO}_4^{2-}$  ионынан тазарту дәрежесіне әсерінің диаграммасы

Процесс ұзақтығының әсері 298 К және  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  110 пайыз стехиометриялық қажетті шығында зерделенді.

8 Кесте – ерітінділерді  $\text{SO}_4^{2-}$  - тен тазарту процесіне ұзақтықтың әсері (ион ерітіндісінде  $\text{SO}_4^{2-}$  - 0,95 г/л)

$\tau$ , мин	$\text{SO}_4^{2-}$ -тазартылған ерітіндіде, г/л
15	0,85
30	0,40
45	0,12
60	0,05



9 сурет – Ерітінділерді  $\text{SO}_4^{2-}$  - тен тазарту процесіне ұзақтықтың әсерінің диаграммасы

Ұзақтықтың ұлғаюы ерітінділерді сульфат иондардан неғұрлым терең тазартуға әкеледі (8 кесте). Процестің ұзақтығы 15-тен 60 минутқа дейін ұлғайған кезде  $\text{SO}_4^{2-}$  құрамы 0,95 г/л-ден 0,05 г/л-ге дейін азаяды.

Осылайша, жүргізілген эксперименттер нәтижесінде ерітінділерді кальцийден тазартудың оңтайлы шарттары белгіленді: температура 298 К, процесс ұзақтығы 60 мин барий хлоридінің дигидратының шығыны 110 пайыз стехиометриялық қажетті болды.

### 2.4.3 Ерітінділерді темірден тазарту

Бөлімінде көрсетілгендей, хлорлы магний ерітінділерін темірден тазарту процесі екі сатыда жүзеге асырылады. Бірінші кезеңде темірдің сутегінің тотығымен тотығуы, ал екінші кезеңде – магний оксидін пайдалана отырып, үш валентті темірдің гидролитикалық шөгуі жүргізіледі.

#### 2.4.3.1 Тотығу әдістемесі

Калий хлоридінің сілтілі ерітінділерінде темірдің тотығуы үшін сутегі тотығы қолданылды. Эксперимент жүргізу әдістемесі хлор-магний ерітінділерінде темірдің тотығу процесінің ұқсастығы бойынша жүргізілді. Біздің мақсатымыз екі валентті темірдің үш валентке дейін тотығу процесінің оңтайлы технологиялық параметрлерін белгілеу болып табылады. Процесс температурасының әсері және тотықтырғыш шығыны темірдің тотығуының толықтығына зерттелді.

Темірдің тотығуы бойынша зерттеулерде құрамында 40,0 г/л  $\text{Fe}^{2+}$  және 7,5 г/л  $\text{Fe}^{3+}$  бар ерітінділер қолданылды.

#### 2.4.3.2 Нәтижелер және оларды талқылау

Зерттеу нәтижелері 9 және 10 кестелерде көрсетілген.

9 Кесте – Температураның  $\text{Fe}^{2+}$  тотығу процесіне әсері + сутегі асқын тотығымен ( $t = 5$  мин;  $\text{H}_2\text{O}_2$  шығыны = 100 пайыз стехиометриядан)

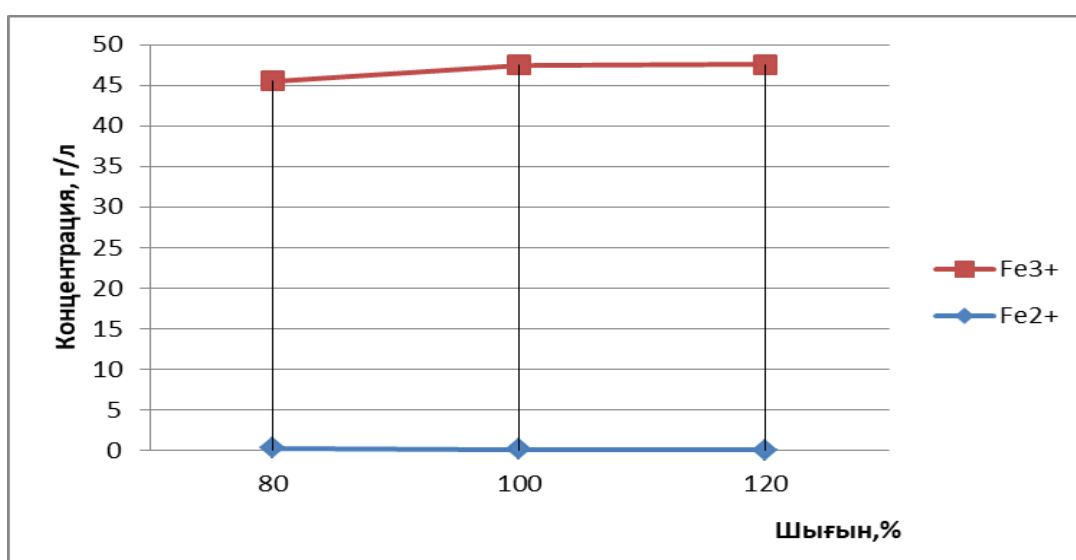
Т, К	Тотығудан кейінгі ерітінді	
	$\text{Fe}^{2+}$ , г/л	$\text{Fe}^{3+}$ , г/л
298	0,1	47,4
323	0,1	47,4
358	0,1	47,4

Зерттеу нәтижелері процестің температурасынан тотығу толықтығының тәуелсіздігін көрсетеді, бұл бөлме температурасында 298 К температурада екі

валентті темірдің тотығуы бойынша одан әрі зерттеулер жүргізуге себепші болды.

10 Кесте – Сутегі тотығы шығынының  $Fe^{2+}$  ( $t = 5$  мин;  $T = 298$  К)

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> шығыны, стех. %	Тотығудан кейінгі ерітіндінің құрамы	
	Fe <sup>2+</sup> , г/л	Fe <sup>3+</sup> , г/л
80	0,29	45,2
100	0,10	47,4
120	0,04	47,5



10 сурет – Сутегі тотығы шығынының диаграммасы  $Fe^{2+}$  ( $t = 5$  мин;  $T = 298$  К)

Осылайша, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> шығыны екі валентті темірдің тотығу дәрежесіне әсер етеді. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> шығысының 80-ден 120 пайызға дейін артуы кезінде екі валентті темірдің қалдық құрамы 0,29-дан 0,04 г/л-ге дейін төмендейді.

#### 2.4.4 Гидролитикалық тазалау әдістемесі

Ерітінділерді темірден гидролитикалық тазарту ерітіндіні рН 7,5-8,5-ке дейін бейтараптандырумен жүзеге асырылады. Ерітіндіні бейтараптандыру 298-358 К температурада және 30 минут ұзақтықта магний оксидімен жүзеге асырылды.

Алынған пульпаны гидролитикалық тазалау процесінен кейін ақ ленталы сүзгіште вакуум-сүзгіште (Бунзен колбасы, Бюхнер воронкасы) сүзеді.

#### 2.4.4.1 Нәтижелер және оларды талқылау

Жүргізілген зерттеулердің нәтижелері 298-ден 358-ге дейін көтерілген кезде екі валентті темірдің қалдық концентрациясы 0,1-ден 0,03 г/л-ге дейін төмендегенін көрсетеді (11 кесте).

MgO шығыны ұлғайған кезде екі валентті темірдің қалдық құрамы 0,1-ден 0,02 г/л-ге дейін азаяды, ал ерітіндінің рН 1,2-ден 9,3-ке дейін артады (12 кесте). MgO пайдалану арқылы ерітінділерді гидролитикалық тазалау процесінде ерітіндідегі магний құрамы 14,0-ден 22,0 г/л-ге дейін артады.

11 кесте – Температураның темірден гидролитикалық тазарту дәрежесіне әсері (t = 0,5 сағат; стехиометриядан 100 пайыз MgO шығыны, ерітінді 0,1 г/л Fe<sup>2+</sup> және 47,4 г/л Fe<sup>3+</sup>, рН 1,2)

Т, К	Тазартылған ерітіндінің құрамы				Сүзгілеу жылдамдығы, м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ·час
	Fe <sup>2+</sup> , г/л	Fe <sup>3+</sup> , г/л	Mg <sup>2+</sup> , г/л	рН	
298	0,1	13,6	16,0	3,9	0,3
323	0,06	0,2	18,0	5,3	1,0
358	0,03	0,0	20,0	8,0	2,5

12 Кесте – Магний оксидінің шығысының темірдің гидролитикалық шөгуінің дәрежесіне әсері (t = 0,5 сағат; T = 358 К, ерітінді құрамында 14 г/л магний, 0,1 г/л Fe<sup>2+</sup> және 47,4 г/л Fe<sup>3+</sup>, рН 1,2)

MgO Шығыны, стех. %	Тазартылған ерітіндінің құрамы				Сүзгілеу жылдамдығы м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ·час
	Fe <sup>2+</sup> , г/л	Fe <sup>3+</sup> , г/л	Mg <sup>2+</sup> , г/л	рН	
80	0,05	2,2	18,0	5,0	0,8
100	0,03	0,0	20,0	8,0	2,5
120	0,02	0,0	22,0	9,3	4,0

Температураның 298-ден 358-ге дейін артуы кезінде ерітіндінің рН 3,9-дан 8,0-ге дейін өседі және бір мезгілде сүзу жылдамдығы 0,3-тен 2,5 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·сағатқа дейін артады.

Осылайша, жүргізілген зерттеулер нәтижесінде ерітінділерді темірден гидролитикалық тазартудың оңтайлы жағдайлары анықталды:

- процесс температурасы 358 К;
- стехиометриялық қажетті 100 пайыз магний оксиді шығыны;
- процесс ұзақтығы 30 мин;
- үнемі араластыру.

### 3 Экономикалық бөлім

#### 3.1 Зерттеу жұмысын жүргізуге жұмсалған шығындарды есептеу

Зерттеу жұмыстарын жүргізуге жұмсалған шығындарды келесі формуламен есептейміз:

$$Ш_{зөк} = Ш_{жкш} + Ш_{эш} + Ш_c \quad (4)$$

$Ш_{зөк}$  – зерттеудің өзіндік құны;

$Ш_{жкш}$  – негізгі және қосалқы материалдар шығыны;

$Ш_{эш}$  – электрэнергия шығыны;

$Ш_c$  – салқын су шығыны;

#### 3.2 Негізгі және қосалқы материалдар шығынын есептеу

Эксперимент жасауға, тәжірибе жүргізуге арналған қосымша және негізгі материал шығынын есептейік. Есептеу нәтижелері 13 кестеде келтірілген.

13 Кесте – Негізгі және қосалқы материалдар шығыны

Материалдардың атауы	Материал шығыны	Бірлік бағасы, теңге	Жалпы бағасы, теңге
Титан өндірісінің қалдығы, кг	0,5	500	250
Су, м <sup>3</sup>	0,01	70	0,7
Магний оксиді, кг	0,2	3600	720
BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, кг	0,1	3000	300
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, кг	0,1	1300	130
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , л	0,05	1400	70
Барлығы:	0,96	9870	1470,7

Негізгі және қосалқы материалдарға кеткен шығын бір айда 9870 теңге құрайды.

#### 3.3 Электроэнергияға кеткен шығынды есептеу

Электр тоғын қолданатын аспаптар:

– қызуы бар магнит араластырғыш 1,4 кВт · сағат, 3 тәжірибе жүргізу үшін 6 сағат кетті, сондықтан 1,4 · 6 = 8,4 кВт · сағат электр энергиясы қажет.

Бір күнде шығындалған электр шығыны бір тәжірибе жасау кезінде, қажет

ететіндер:

– 1 кВт электр тоғы 24,32 теңге құрайды. Сонда 8,4 кВт электрэнергиясы  $8,4 \cdot 24,32 = 204,3$  теңге болады.

Демек, 1 айға электрэнергиясына 204,3 теңге шығындалады.

### 3.4 Салқын суға кеткен шығынды есептеу

Орта есеппен бір тәжірибе жүргізгенде 0,5 литр су шығындалады. Сонда 3 тәжірибеге 1,5 литр су шығындалады. 1 м<sup>3</sup> салқын судың бағасы 14,50 теңге, сонда 0,015 м<sup>3</sup> суымыз:  $0,015 \cdot 14,50 = 0,2175$  теңге тұрады.

### 3.5 Жалпы шығын сомасын есептеу

Шығындардың жалпы сомасы шикізатқа, электрэнергиясына, жабдыққа кеткен амортизациялық алынымдар және жалақыны енгізеді. Барлық шығындар 14 кестеде келтірілген.

14 Кесте – Ғылыми - зерттеу жұмысына кеткен жалпы шығындар

Шығындау атауы	Шығын сомасы, теңге
Негізгі және қосалқы материалдар	9870
Электр көзі	204,3
Салқын су	0,2175
Барлығы:	10074,5

Сонымен зерттеуге кеткен шығын сомасы 10074,5 теңге құрайды.

#### **4 Қауіпсіздік және еңбекті қорғау 4.1 Кәсіпорынның жалпы сипаттамасы**

Дипломдық жұмыстың зерттеу жұмыстары Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ Ұлттық Техникалық Университетінің «Металлургиялық процестер, жылу техника және арнайы материалдар технологиясы» кафедрасындағы зертханада орындалды. Ол зертханада адамның денсаулығы мен жұмыс істеу қабілетіне ықпал етуші факторларға жататындар:

- өндірістік микроклимат – ауаның температурасының, ылғалдығының және жылдамдығының ұштасуы, сонымен қатар жылулық сәулелену;
- өндірістік көздерден туатын сәулелену (иондаушы және иондамаушы), энергетикалық өріс (электромагниттік, гравитациялық және т.б.), акустикалық және дірілді тербелістер;
- ұжымдағы әлеуметтік-психологиялық климат.

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

- жабдықтарға химиялық активті орта әсері мүмкіндігінен туындайтын, жоғары қауіптіліктің салдарынан электр тогынан түсіп қалу .

Жоғарыда айтылғандармен байланысты кейбір қолайсыз факторларды атап айту қажет:

- қышқылдар және сілтілер ерітінділерімен дұрыс жұмыс істемеген кезде терінің және дем алу жолдарының күйіп қалуы.

Еңбек және өндірістік процестердің, организмге бірден зиян келтіретін, оңтайсыз факторлары өндірістік қауіптер деп аталады.

Өндірістік жағдайда кейбір факторлардың тұрақты немесе ұзақ уақыт жұмыскерлердің денсаулығына әсер ететін жағдайы болуы мүмкін, және де бұл ықпалдың нәтижесі бірден білінбейді, ал бірнеше уақыттан соң ғана айқындалады. Кәсіптік зияндардан организмге әсер ету нәтижесінде пайда болған денсаулықтың бұзылуы кәсіптік аурулар деп аталады.

Өндірістік қауіптер мен кәсіптік зияндар келесідей жағдайларда пайда болады:

- машиналар мен механизмдердің қозғалыстағы бөлшектерімен, көлік құралдарымен;
- электр тогымен;
- оңтайсыз метеорологиялық жағдайлармен (ыңғайсыз температурамен және ауа ылғалдығымен, желдетумен, қалыпсыз атмосфералық қысыммен);
- қыздырылған жабдықтармен және материалдармен, жалынмен;
- жылулық, ультракүлгін, иондаушы және иондаушы емес сәулелермен, электромагниттік өріспен, көз ашқызбас жарықпен;
- ауаның зиянды заттармен ластануынан;
- шуммен және сілкініспен, ультрадыбыспен;
- жанатын және жарылатын материалдармен және заттармен;



Еңбек жағдайын тексеру және бағалау үшін зерттеу мен сынақтың техникалық әдістері қолданылады. Оларға жататындар: әртүрлі талдағыштар көмегімен ауадағы қажетсіз қоспаларды, температураның өзгерісін, ылғалдықты, ауаның қозғалу жылдамдығын анықтау.

Бұл зерттеу үшін қолданылатын аппаратура әр түрлі. Зерттеудің көптеген әдістері Мемлекеттік стандарттармен регламенттеледі.

Еңбек жағдайын жан-жақты талдау, жарақаттану мен аурудың пайда болу мүмкіндігін жоятын жабдықтар конструкциясы және технологиялық процестер мен еңбекті ұйымдастыру сипаты бойынша ұсыныстар беруге мүмкіндік береді.

## ҚОРЫТЫНДЫ

Қалдық материалдарды гидрометаллургиялық өңдеу кезінде магний мен калий хлоридтерін алудың термодинамикалық мүмкіндігі расталды.

Хлоридті қалдықтарды еріту процесі диффузиялық факторлармен шектеледі. Сумен шаймалау кезінде 0,11 кДж/моль процесін активтендірудің көрінетін энергиясының шамасы.

ТХҚБ-ның шаймалау шарттары:

Қатты фазаның ірілігі -1,0 – 0,1 см , температура – 298 К, ұзақтығы – 30 минут.

Осы жағдайларда калий мен магнийді ерітіндіге алу дәрежесі тиісінше 99 және 98 пайызға - ға жетеді;

Сильвин ерітінділерін кальцийден магний сульфатымен тазалау 0,55г/л  $\text{Ca}^{2+}$  ерітіндісінде кальций бар ерітінділерді алуға мүмкіндік береді.

Барий хлоридінің дигидратымен сульфат-иондардан тазарту кезінде  $\text{SO}_4^{2-}$  ионының құрамы 0,95 г/л-ден 0,05 г/л-ге дейін төмендейді;

Ерітінділерді  $\text{pH} = 7,5-8,5$  кезінде ерітінділерді шаймалаудан гидролитикалық тазарту кезінде темірдің үш валентті күйге дейін алдын ала тотығуымен темірдің құрамы ( $\text{Fe}_{\text{жалпы}}$ ) – 47,5 г/л-ден 0,03 г/л-ге дейін азаяды.

Біріктірілген – зертханалық зерттеулер зертханалық масштабта орындалған титан-магний өндірісінің қалдықтарын шаймалау процесінің технологиялық көрсеткіштерін растады.

## ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Бетехтин А.Г. Курс минералогии.- М.: Государственное Издательство геологической литературы, 1951 - 197 с.
- 2 Печковский В.В., Александровский Х.М., Пинаев Г.Ф. Технология калийных удобрений. - Минск: изд. Высшая школа, 1968. – С. 154-168.
- 3 Валяшко М.Г. Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей, монография, М.: Изд-во Моск. ун-та, 1962, С. 397
- 4 Щелконогов А.А., Гулякин А.И., Ширев М.Ю. Новая технология получения синтетического карналлита // Цветная металлургия. Non-ferrous metallurgy. – 2011. - №6. - С. 25-31.
- 5 Вернадский В.И. Химическое строение биосферы земли и ее окружения. - М.: Наука, 2001. - 160 с.
- 6 Позин М.Е. Технология минеральных солей. - Л: Химия, 1974. – Ч. 2. – С.270-275.
- 7 Kalliopi Anastasiadou, Dimosthenis Axiotis, Evangelos Gidarakos. Hydrothermal conversion of chrysotile asbestos using near supercritical conditions // Journal of Hazardous Materials. – 2010, july 15. – Vol. 179, issues 1–3. – P. 926-932.
- 8 Сергеев В.В., Галицкий Н.В и др. Металлургия титана – М.: Металлургия, 1971 - 115-121 с.
- 9 Войтович Б.А., Барабанова А.С. Физико-химические основы разделения продуктов хлорирования титаносодержащих материалов. - Киев: Наукова думка, 1969. - С. 152-163.
- 10 Нисельсон Л.А., Голубков Ю.В., Худайбергенов Т.Е. Сравнительная оценка различных способов очистки четыреххлористого титана // Цветные металлы. - 1971.- № 11. - С. 41-46.
- 11 Худайбергенов Т.Е. Титаномагниевоe производство. - Алматы: ИПФ S&K, 1996. – С. 49-64.
- Baigenzhenov O.S., Kozlov V.A., Luganov V. A. Theoretical basis and development of production technology of artificial carnallite from wastes by using chemical methods// International journal of Chemical Sciences. – 2013. - № 1. – P. 129 - 140.
- 13 Xiaopeng Gao, Ramona M. Mohr, Debra L. McLaren, Cynthia A. Grant Grain cadmium and zinc concentrations in wheat as affected by genotypic variation and potassium chloride fertilization // Field Crops Research. – 2011, may -18. – Vol. 122, issue 2. – P. 95-103.
- 14 Иванов А.И., Ляндрес М.Б., Прокофьев О.В. Производство магния. - М.: Металлургия, 1979. - 22 с.
- 15 Titkov S. Flotation of water-soluble mineral resources // International Journal of Mineral Processing. – 2004, november 19. – Vol. 74, issues 1–4. – P. 107-113.

- 16 Kovin Oleg. Mapping of evaporite deformation in a potash mine using ground penetrating radar: Upper Kama deposit, Russia // *Journal of Applied Geophysics*. -2011, July – Vol. 74, issues 2–3. – P. 131-141.
- 17 Павлюченко М.М., Коршук Э.Ф. Калийные соли и методы их переработки. - Минск, 1963. – С. 56-65.
- 18 Barba D., Brandani V., Giacomo G. Di, Foscolo P.U. Magnesium oxide production from concentrated brines // *Desalination*. – 1980, June – Vol. 33, issue 3. – P. 241-250.
- 19 Электронная версия на сайте // <http://www.74rif.ru/market-Mg.html>.
- 20 Позин М.Е. Технология минеральных солей. - Л.: Химия, 1974. – Ч. 2. – С. 270-275.
- 21 Madeddu S., Priestnall M., Kinoshita H., Godoy E. Alkaline digestion of dunitite for Mg(OH)<sub>2</sub> production: An investigation for indirect CO<sub>2</sub> sequestration. - *Minerals Engineering*, 2013. – P. 31-38.
- 22 Krause J., Brüggemann G.E., Pushkarev E.V. Accessory and rock forming minerals monitoring the evolution of zoned mafic–ultramafic complexes in the Central Ural Mountains // *Lithos*. -2007, April. – Vol. 95, issues 1–2. – P. 19-42.
- 23 Khuyen Thi Trana, Tri Van Luonga, Jeon-Woong Anb, Dong-Jun Kangb, Myong-Jun Kima, Tam Trana. Recovery of magnesium from Uyuni salar brine as high purity magnesium oxalate // *Hydrometallurgy*. – 2013, June. – Vol. 138. – P. 93–99.
- 24 Степаненко А.С., Алжанбаева Н.Ш., Уласюк С.М.. Технология получения синтетического карналлита из хлоридных отходов титаномагниевого производства // *Промышленность Казахстана*. – 2007. – № 6 (12). – С. 23-25.
- 25 Urena C., Azanon J.M., Corpas F., Nieto F., Leon C., Perez L. Magnesium hydroxide, seawater and olive mill wastewater to reduce swelling potential and plasticity of bentonite soil // *Construction and Building Materials*. - 2013, August. – Vol. 45. – P. 289-297.
- 26 Bianxia Liu, Apostolos Giannis, Jiefeng Zhang, Victor W.-C. Chang, Jing-Yuan Wang. Characterization of induced struvite formation from source-separated urine using seawater and brine as magnesium sources // *Chemosphere*. - 2013, November. – Vol. 93, issue 11. – P. 2738-2747.
- 27 Hongyang Zhao, Pei Bian, Dongying Ju. Electrochemical performance of magnesium alloy and its application on the sea water battery // *Journal of Environmental Sciences*. – 2009. - Vol. 21, supplement 1. – P. 88-91.
- 28 Carson R.C., Simandl J. Kinetics of magnesium hydroxide precipitation from seawater using slaked dolomite // *Minerals Engineering*. – 1994, April. – Vol. 7, issue 4. – P. 511-517.
- 29 Свит Т.Ф. Исследование продуктов переработки рапы минеральных озер алтайского края // *Ползуновский вестник*. – 2011.- № 4-1. - С. 265-267.