

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы
Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ш. Қ. Ақылбекова,
Г. М. Койшина

ЖЕҢІЛ МЕТАЛДАР МЕТАЛЛУРГИЯСЫ

Университеттің Ғылыми-әдістемелік кеңесі
оқу құралы ретінде ұсынған

Алматы 2015

ӘОЖ 669.7(075.8)

ББК 34.33я73

Ж 47

Пікір жазғандар:

Байконурова А.А., техн. ғыл. док., профессор, ҚазҰЗТУ

Сыздықов А.О., техн. ғыл. док., Ғылыми зерттеу департаментінің директоры, «Қазақстан Республикасының Минералдық шикізатты кешенді қайта өңдеу жөніндегі ұлттық орталық»

Шаяхметова Р.А., техн. ғыл. канд, жетекші ғылыми қызметкер, «Қазақстан Республикасының Минералдық шикізатты кешенді қайта өңдеу жөніндегі ұлттық орталық»

Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің 2015 жылғы басылым жоспары бойынша басылды

Ж 47 Ақылбекова Ш. Қ, Қойшина Г. М. Женіл металдар металлургиясы: Оқу құралы. – Алматы: Қ. И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТЗУ, 2015. – 172 б. Сурет 47. Кесте 13. Библиогр. – 13 атау.
ISBN 978-601-228761-5

Оқу құралы 4 бөлімнен тұрады. Женіл металдардың физика-химиялық қасиеттері мен қолдану аймақтары және оның маңызды қосылыстары мен балқымалары келтірілген. «Женіл металдар металлургиясы» тарауында – жеңіл металдардың технологиясы және қолданылуы. Оқу құралының мақсаты – жеңіл металдар металлургиясының өндіру технологиясын жете меңгеру.

Оқу құралы «Металлургия» мамандығы бойынша, сонымен қатар, тау-кен институттарының студенттері мен магистранттарының білімдерін жетілдіруге ықпал етеді.

ISBN 978-601-228-761-5

©. Ақылбекова Ш.Қ, Қойшина Г.М, 2015

© Қ. И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТЗУ, 2015

КІРІСПЕ

Жеңіл металдардың тығыздығы аз, сонымен қатар оларды технологиялық қатынаста біріктіретін басқа да физика-химиялық қасиеттерге ие. Бұл металдар үлкен химиялық активтілікке ие; олардың оттегімен, галогендермен, күкіртпен және көміртегімен қосылыстарының түзілу энергиясының мәні өте үлкен; кернеулік тізбегінде (стандартты электронды потенциал) олар неғұрлым электртеріс элементтер қатарында орналасқан.

Кернеулік тізбекте неғұрлым электртеріс элементтердің қатарында орналасқан жеңіл металдарды өздерінің тұздарының сулы ерітінділерінен электролиз процесі арқылы бөліп алыну мүмкін емес. Бұл жағдайда катодта сутегі бөлінеді және металл тотықтарының гидраттары түзіледі. Сондықтан жеңіл металдарды тек қана құрамында сутегінің бос иондары жоқ электролиттерден бос күйінде бөліп алуға болады (судың ыдырау потенциалы – 0,83 В). Мұндай электролиттердің қатарына балқытылған тұздарды жатқызуға болады, жеңіл металдарды алудың негізгі өндірістік әдісі (кейбір жағдайларда жалғыз) балқытылған тұздардың электролизі болып табылады.

Жеңіл металдар өндірісінің металлургиялық процестерінің теориялық негіздері ғалымдардың сәйкес ғылыми жұмыстарында қарастырылған. Бұл оқу құралында Қазақстан Республикасының жеңіл металдар металлургиялық процестерінің теориясы мен тәжірибесінің дамуы туралы зерттеу мағлұматтары қарастырылған.

1. ЖЕҢІЛ МЕТАЛДАР ТУРАЛЫ ЖАЛПЫ МАҒЛҰМАТ

A. Металдардың реттік нөмірі мен атомдық салмақтары:

	Be	Mg	Al	Ti
Реттік нөмірі	4	12	13	22
Атомдық салмағы	9,00	24,32	26,97	47,90

B. Металдардың тығыздығы, г/см³:

	Mg	Be	Al	Ti
Қатты	1,738	1,850	2,6996	4,510
Сұйық	1,590	-	2,289	4,110

C. Металдардың балку және қайнау температуралары, °C:

	Mg	Al	Be	Ti
Балку	650	660	1283	1665
Қайнау	1107	2497	2970	3572

D. Стандартты электродтық потенциалдары, В:

	Mg	Ti	Be	Al
	- 2,340	- 1,987	- 1,857	- 1,670

E. Жеңіл металдардың кейбір қосылыстарының түзілуінің стандартты Гиббс энергиясы, (ΔG_{298}° , ккал/моль):

Фторидтер	Тотықтар	Хлоридтер
TiF ₄ = - 372,661	Al ₂ O ₃ = - 378,170	TiCl ₄ = - 176,319
AlF ₃ = - 342,050	TiO ₂ = - 212,280	AlCl ₃ = - 150,234
MgF ₂ = - 256,005	BeO = - 136,122	MgCl ₂ = - 141,519
BeF ₂ = - 229,300	MgO = - 135,985	BeCl ₂ = - 106,659

Жеңіл металдардың физика-химиялық қасиеттері ұқсас болғандықтан оларды көміртегінен, сутегінен, металлотермиялық әдіспен олардың қосылыстарын қалпына келтіру қиын.

Жеңіл металдарды өндірісіндегі өндірістік әдісі ретінде балқытылған тұздардың электролизі болып табылады.

Жеңіл металдардың электрлік теріс мінездемесі электролизге түсетін материалдардың үлкен тазалығы керектігі

болып табылады. Электролитте жеңіл металдардан неғұрлым электрлігі теріс элементтердің (иондардың) қоспаларының аздаған болса да мөлшері болмау керек, себебі олар катодта бөлінеді және де ең бірінші алынатын металды ластайды.

Жеңіл металдарды алу кезіндегі өнімнің жоғарғы таза болуына талап қойылуы олардың өндірісі үшін өте күрделі және әртүрлі технологияларды қолдануды керек етеді. Сондықтан қазіргі кездегі жеңіл металдардың металлургиясы әрқайсысы жеке өндіріс болып табылатын химиялық және электрохимиялық комплексі ретінде көрінеді. Мысалы, алюминий металлургиясына негізгі төрт түрлі өндіріс кіреді: сазбалшық өндірісі, фтор тұздардың өндірісі, көмірлі электродтар өндірісі және электролиттік жолмен алюминий алу.

Жеңіл металдардың өндірісі электрометаллургиялық процестермен байланысты болғандықтан, бұл металдарды алу үшін негізгі маңызды шарт – арзан электр энергиясының мол көздері болып табылады.

2. АЛЮМИНИЙ МЕТАЛЛУРГИЯСЫ

2.1 Алюминийдің қасиеттері мен қолдану аймақтары және оның маңызды қосылыстары мен балқымалары

Алюминий жер бетінде кең тараған элементтердің бірі – оның үлесі 7,45%.

Металдың кейбір маңызды физикалық қасиеттері жоғарыда көрсетілген.

Алюминийдің басқа қасиеттері:

Балқу жылуы, Дж/г	386
Булану жылуы, Дж/г	8360
Жылу өткізгіштігі 0-100 °С кезінде, Вт/(см·°С)	2,17
Меншікті электркедергісі 20 °С кезінде, мкОм·м	0,0265
Сызықтың ұзарту коэффициенті	23×10^{-6}
Электрхимиялық эквивалент, г/(А·сағ)	0,3354

Алюминий ауада көп тотықпайды – ол жұқа және тығыз тотық қабықшасымен қапталған, ол металды тотығудан сақтайды. Неғұрлым алюминий таза болса, соғұрлым тотық қабықшасы жұқа және тығыз, және металдың коррозияға төзімділігі жоғары. Металдың тазалығына сондай-ақ оның созылғыштық қасиеті тәуелді – алюминий қаншалықты таза болса, соншалықты оны созу, сығу, прокаттау және кесу оңай.

Алюминий күкірт және тұз қышқылдарында, сілтілерде ериді, ал күшті азот қышқылында және органикалық қышқылдарда ерімейді.

Алюминий фтор, оттегі және хлормен әрекеттескенде сәйкес фторидтер, тотықтар, хлоридтер едәуір жылу болып түзіледі. Алюминийді көміртегі бар жерде қыздырғанда карбид Al_4C_3 түзіледі. Егер көміртегінің металмен әрекеттескенде балқытылған тұз (криолит немесе басқа тұздар) катысса, онда реакция шамамен 1000 °С-да басталады.

Алюминийдің ерекше қасиеттері: тығыздығы аз, электрөткізгіштігі жоғары, коррозияға төзімділігі, механикалық

төзімділігі оның қоспаларының және таза металл ретінде кеңінен қолданылуын қамтамасыз етеді.

Алюминий электротехникалық өндірісінде кабельдер, өткізгіштер, шиноөткізгіштер және т.б. дайындау үшін қолданылады. Алюминийді бұл мақсаттарда қолдану мысқа қарағанда өзін-өзі неғұрлым ақтайды, себебі алюминийдің электр өткізгіштігінің мыстың электрөткізгіштігіне қатынасы 65% тең, бірақ алюминий одан 3,3 есе жеңіл, сондықтан бірдей электрөткізгіштегі алюминий өткізгіштері мысты өткізгіштерден 2,16 есе жеңіл.

Алюминий түсті металлургияда металдарды қайта қалпына келтіру үшін, ал кара металлургияда болаттарды асылдандырғыш және бояғыш ретінде қолданылады.

Өте таза коррозияға төзімділігі жоғары алюминий химиялық машина жасауда, тұрмыстық құралдар жасауда және тамақ өндірісінде – тамақ өнімдерін сақтау үшін (қаптайтын материалдар) қолданылады.

Балқымалар алюминийдің негізіне карап деформациялық және құйма болып бөлінеді. Деформациялық балқымалар құрамында аздаған мөлшерде мыс, магний, мырыш, кремний және марганец болады. Құйма балқымалар – бұлар силуминдер, яғни мыс, магний, марганец және басқа элементтер қосылған алюминийдің кремниймен қоспасы (~13% дейін). Барлық алюминий өндірісінің 80%-ы – деформациялық балқымалар, 20%-ы құйма балқымалар өндірісі құрайды.

Алюминий балқымасы машина өндірісінде, көліктік машина өндірісінде, авиация құрылысында өндірістік және тұрмыстық құрылыста кеңінен қолданылады.

Қазіргі кезде пісірілген алюминий ұнтағы (САП) және пісірілген алюминий балқымасы (САС) үлкен маңызға ие.

Корунд кейбір түрлілі материалдардың түрлерін алу үшін қолданылады, саз балшықтан отқа төзімді және электрден оқшаулайтын заттар алынады.

Алюминий өндірісіндегі технологияда көп жағдайда оның келесі маңызды қосылыстары қолданылады: тотық (сазбалшық) Al_2O_3 , натрий алюминаты $NaAlO_2$ немесе $Na_2O \cdot Al_2O_3$, гидрототық $Al(OH)_3$.

Сусыз алюминий тотығы бірнеше полиморфтық түрге (α , β , δ , γ , θ , χ , η және басқа) ие, олардың химиялық құрамы бірдей, бірақ кристалдық тордың құрылысы әртүрлі және сәйкесінше, әртүрлі қасиетке ие. Саз балшық өндірісінде осылардың екеуі неғұрлым маңызды: α - Al_2O_3 (альфа – сазбалшық) және γ - Al_2O_3 (гамма – сазбалшық).

α - Al_2O_3 (корунд) – сазбалшықтың неғұрлым тұрақты түрі; табиғатта түссіз немесе қоспалармен боялған кристалдар түрінде кездеседі, сондай-ақ балқытылған сазбалшықты кристалдау немесе алюминий гидрототығын жоғары температураға дейін (1000 – 1200 °C) қыздырып жасанды жолмен алуға болады.

α - Al_2O_3 гексагональді жүйе бойынша кристалданады, қышқылдарға және сілтілерге химиялық тұрақты және өте қатты (Моос шкаласы бойынша 9), ылғалды гигроскопты емес, яғни сақтау кезінде ылғалды жұтпайды. α - Al_2O_3 тығыздығы 4 г/см³ балку температурасы 2050 °C, қайнау температурасы – 3400 – 3700 °C.

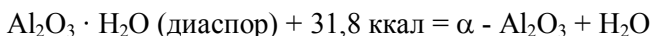
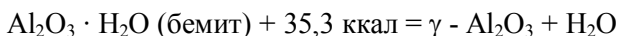
γ - Al_2O_3 кубтық жүйедегі кристалдық жүйеге ие. γ - Al_2O_3 температураға байланысты алғанда жабық кристалды (жоғары дисперсті) түрде кристалданады, нақты кристалдық түрде. Сазбалшықтың бұл модификациясы бір сутекті алюминий тотығын (бемит) 500 – 550 °C дейін қыздырғанда түзіледі. γ - Al_2O_3 одан әрі қыздырғанда α - Al_2O_3 -ке айналады (850 – 1050 °C). γ - Al_2O_3 -тің α - Al_2O_3 айналуы көлемнің 14,3 % азаюымен және 22 ккал/моль жылу бөлінумен жүреді.

α - Al_2O_3 -ке қарағанда γ - Al_2O_3 қышқылдар мен сілтілерде жақсы ериді. Жабық кристалды γ - Al_2O_3 өте ылғал жұтқыш (гигроскопиялық) тығыздығы 3,42 г/см³.

Техникалық сазбалшық – Al_2O_3 – α және γ – сазбалшықтың қоспасы болып табылады. Сазбалшықтың кристалдық торы – Al^{3+} және O^{2-} иондарынан тұрғызылған ионды құрылыс.

Алюминийдің сусыз тотығы сазбалшық өндірісі процесінің соңғы өнімі болып табылады. Процестің өзінде сулы тотықтармен жұмыс істеуге тура келеді: диаспор, бемит, гиббсит, гидрагиллит.

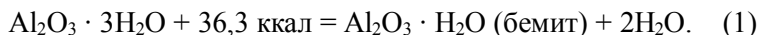
Диаспор мен бемит – бір сутекті алюминий тотығының полиморфты түрлері, табиғатта боксит құрамында кездеседі, ромбалық жүйеде кристалданады. Диаспор тығыздығы $3,3-3,5 \text{ г/см}^3$, ал бемиттікі – 3 г/см^3 . Диаспор мен бемитті $500-550^\circ\text{C}$ дейін қыздырғанда кристаллизациялық суды жоғалтып сусыз сазбалшыққа айналады. Бұл жағдайда диаспор $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ айналады, ал бемит – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ айналады:



Сілтілі ерітінділерді диаспор мен бемит тек жоғары температурада ериді, және де диаспор бемитке қарағанда едәуір нашар ериді.

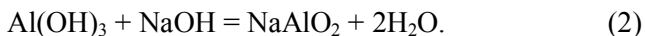
Гиббсит (гидраргиллит) табиғатта гиббситті бокситтен құрамында кездеседі және сазбалшық өндірісінде сілтілік әдістің аралық өнімі болып табылады. Гиббсит моноклинді жүйеде кристалданады. Оның тығыздығы $2,3-2,4 \text{ г/см}^3$.

Гиббсит – алюминий гидрототығының неғұрлым тұрақты түрі. 250°C дейін қыздырғанда ол кристаллизациялық судың екі молекуласын жоғалтады және бемитке айналады:

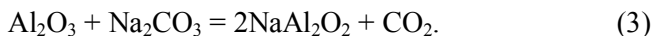


Температураны одан әрі жоғарлатқанда бемит біз білетіндей $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ке өтетін $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ түзіледі.

Алюминий гидрототығын сілтілерде еріткенде алюминат деп аталатын металл-алюминий қышқылының тұзы түзіледі, мысалы:



Алюминаттар сондай-ақ сілтілік немесе сілтілі жер металдармен қосылған алюминий тотықтары немесе гидрототықтарын 800°C -дан және жоғары температурада қыздырғанда түзіледі, мысалы:



Алюминат формуласын көбінесе келесі түрде жазады – $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Алюминаттардың судағы ерітінділері алюминатты ерітінділер деп аталады. Алюминатты ерітіндінің табиғаты туралы бірнеше теория бар.

Коллоидтық теория. Алюминат ерітіндісі коллоидты құрам ретінде күйдіргіш сілтідегі алюминий гидрототығы күлінен тұрады; натрий алюминаты химиялық қосылыс ретінде құрамында жоқ. Алюминатты ерітінділерден $\text{Al}(\text{OH})_3$ бөлінуі коллоидты ерітіндіде күлдің коагуляциясы түрінде қарастырылады.

Аралас теория. Алюминат ерітінді аралас, оның құрамында коллоидты алюминий гидрототығы және химиялық қосылыс ретінде алюминат натрий бар; сазбалшықтың коллоидты және ионды түрі арасындағы мөлшерлік қатынас оның жасына, концентрациясына, ерітінді температурасына және каустикалық қатынасқа тәуелді.

Осы теорияға байланысты ерітіндіден алюминий гидрототығы жағдайға байланысты коагуляция нәтижесінде сондай-ақ гидролиз нәтижесінде бөлінуі мүмкін.

Иондық теория. Алюминатты ерітінді алюминий гидрототығының көп бөлігі натрий алюминат түріндегі нақты (ионды) ерітінді болып табылады. Ерітіндіде сондай-ақ алюминий гидрототығының күлі кездеседі, бірақ аз мөлшерде. Алюминат ерітінділерінің табиғатына осы көзқарас қазіргі кезде кеңінен тараған.

Кейбір зерттеушілер алюминат ерітіндінің ыдырауын натрий алюминатының – негізгі күшті тұз және әлсіз қышқылға гидrolитикалық бөлінуі деп қарастырады. Мұның нәтижесінде ерітіндіде алюминий гидрототығының ұсақ бөлшектері пайда болады. Одан әрі кристаллизация жүреді, бөлшектер іріктеледі және қатты фазаға тұнады.

Алюминат ерітінділеріне тән қасиеттердің бірі – оның өздігінен алюминий гидрототығын тұнбаға бөліп ыдырау мүмкіншілігі. Сондықтан өндірістік алюминат ерітінділердің құрамында оларды неғұрлым тұрақты ететін артық мөлшерде бос сілті болады.

Алюминат ерітіндісінің құрамы сазбалшық Al_2O_3 және сілті Na_2O концентрациясымен сипатталады. Бұдан басқа алюминат ерітіндісі құрамында кремнезем, күкірт, хлор, темір, фтор, галлий, ванадийдің қоспалары түріндегі әртүрлі химиялық қосылыстар, органикалық заттар және т.б. болады.

Алюминат ерітінділерінде келесі сілті түрлерін бөледі:

- титрлі (Na_2O_T);
- карбонатты (көмірқышқыл, Na_2O_Y);
- каустикалық (Na_2O_K);
- сульфатты (Na_2O_C);
- жалпы ($Na_2O_{ж}$).

Титрлік сілті Na_2O_T концентрациясын ерітіндіні тұз қышқылымен титрлеу арқылы анықтайды. Бұл жағдайда ерітіндідегі каустик $NaOH$ түріндегі (натрий оксиді) натрий алюминаты $NaAlO_2$, сода Na_2CO_3 , натрий силикаты Na_2SiO_3 , натрий сульфиті Na_2SO_3 және аздап натрий фториді Na_2F және натрий тиосульфаты $Na_2S_2O_3$, титрленеді (анықталады). Карбонатты (көмірқышқыл) сілті Na_2O_Y алюминатты ерітіндіде соды түрінде кездеседі. Каустикалық сілті Na_2O_K концентрациясы титрлік және карбонатты сілтінің арасындағы айырмашылық бойынша анықталады. Сульфатты сілті Na_2O_C ерітіндіде натрий сульфаты түрінде кездеседі.

Алюминат ерітіндісін сипаттайтын тағы бір маңызды көрсеткіштердің бірі – ерітіндідегі Na_2O және Al_2O_3 концентрациясының молярлық қатынасын көрсететін оның модулі болып табылады. Ерітіндінің жалпы (x_0) және каустикалық (x_K) модулін анықтайды. Жалпы модуль титрлік сілті мен алюминий тотығының концентрацияларының молярлық қатынасымен, ал каустикалық – каустикалық сілті мен алюминий тотығының концентрациясының молярлық қатынасымен анықталады:

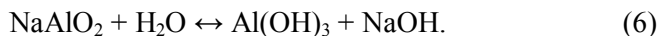
$$\alpha_0 = \frac{102(Na_2O)_T}{62(Al_2O_3)} = 1,645 \frac{(Na_2O)_T}{Al_2O_3}; \quad (4)$$

$$\alpha_0 = \frac{102(Na_2O)_k}{62(Al_2O_3)} = 1,645 \frac{(Na_2O)_k}{Al_2O_3}; \quad (5)$$

мұнда, 102 және 62 – сәйкесінше Al_2O_3 және Na_2O -ның молярлық массалары;

$(Na_2O)_T$, $(Na_2O)_K$, (Al_2O_3) – сәйкесінше Na_2O_T , Na_2O_K , Al_2O_3 -тің ерітіндідегі концентрациясы, г/л немесе %.

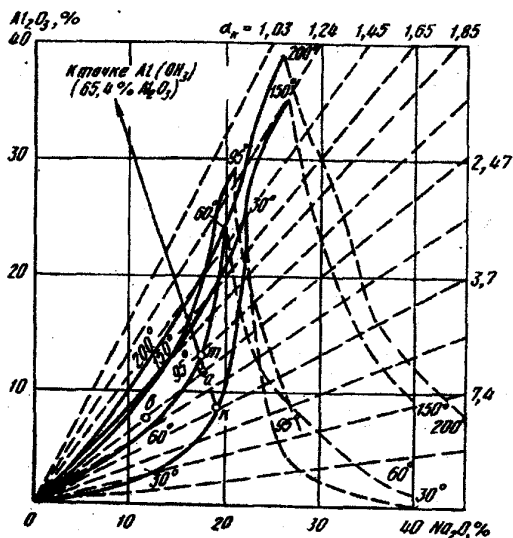
Натрий алюминатының гидролизі реакциясы қайтымды, яғни бір уақытта қарама-қарсы бағытта да реакция жүреді:



Егер тура реакцияның жылдамдығы қайтымды реакцияның жылдамдығынан жоғары болса, онда кристалдық алюминий гидрототығы бөлінуі натрий алюминатының ыдырайды. Егер қайтымды реакцияның жылдамдығынан жоғары болса, онда гидрототық натрий алюминатын түзіп ериді. Күшті сілті концентрациясының артуы сияқты, температураның жоғарылауы тепе-теңдікті оңнан солға жылжытады, яғни $Al(OH)_3$ еруіне, ерітінділердің араласуына және оларды суыту алюминат ерітіндісінің ыдырауын және алюминий гидрототығының тұнбаға түсуін қамтамасыз етеді. Екі реакцияның жылдамдығының теңдігі кезінде тұрақты жағдайда реакцияға түсуші заттың концентрациясының тұрақтылығымен сипатталатын химиялық тепе-теңдік орнайды. Бұл жағдайда алынған алюминат ерітінді тепе-теңдік деп аталады.

Белгілі температурада әрбір тепе-теңдік ерітінді үшін нақты белгілі ондағы Na_2O және Al_2O_3 концентрациясы сәйкес келеді. Осы концентрацияларды координат осьтеріне салып және алынған нүктелерді қоссақ, біз алюминат ерітіндісінің тепе-теңдік изотермиясын аламыз.

1-суретте 30, 60, 95, 150 және 200 °C температуралары үшін $Na_2O-Al_2O_3 - H_2O$ жүйесіндегі тепе-теңдік изотермиясы көрсетілген.



1-сурет. $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ жүйесінің изотермасы

2.2. Алюминий шикізаты туралы мәліметтер

250 минералдардан неғұрлым жиі кездеседі, % Al_2O_3 :

Корунд Al_2O_3	100
Диаспор, бемит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	85
Шпинель $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	71
Гидраргиллит, гиббсит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	65,4
Кианит, андалузит, силлиманит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	63
Каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	39,5
Серицит $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	38,4
Алунит $(\text{Na}_x, \text{K}_y)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$	37
Нефелин $(\text{Na}_x, \text{K}_y)_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	34
Лейцит $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	23,5
Альбит $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	19,3
Ортоклаз $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	18,4

Бокситтер — маңызды алюминий кені, олар күрделі жыныстары болып табылады. Алюминий гидрототықтар түрінде

– диаспор және бемит (бір сутекті тотықтар) және гидраргиллит және гиббсит (үш сутекті тотықтар) түрінде кездеседі.

Бокситтерде алюминий тотықтарынан басқа темір, кремний, титан бар. Аздаған мөлшерде сирек металдардың қосылыстары кездеседі: V, Ga, Zr, Nb және т.б.

Бокситтердің химиялық құрамы, сондай-ақ олардың физикалық қасиеттері әртүрлі. Құрамы, %:

Al_2O_3 – 35-тен 60-қа дейін;

SiO_2 – 0,1-ден 25-ке дейін;

Fe_2O_3 – 2-ден 40-қа дейін;

TiO_2 – ізден 11-ге дейін.

Бокситтердегі элементтер тізімінің мөлшерлері жүздік және кейде мыңдық үлес пайызбен өлшенеді. Мысалы, ванадий мөлшері 0,025 – 0,15%, галлий – 0,001 – 0,007 % тең болады.

Бокситтің сапасын сипаттайтын негізгі көрсеткіштері – Al_2O_3 мөлшері және Al_2O_3 мөлшерінің SiO_2 мөлшеріне масса бойынша қатынасы. Бұл қатынас бокситтің кремний модулі μ_{Si} деп аталады.

Мысалы:

$$\mu_{Si} = \frac{Al_2O_3, \%}{SiO_2, \%} = \frac{52}{10} = 5,2.$$

Бокситтерге құрамында алюминий гидрототығы бар, кремний модулі 2-ден кем емес тау жыныстары бар.

Шетелдердің алюминий өндірісі негізінен гиббсит түріндегі жоғары сапалы бокситтермен жұмыс істейді. Бұл бокситтердің үлкен кен орындары Гвинеяда, Ганада, Суринамда, Ямайкада, Индонезияда, Малайзияда орналасқан. Тек аз мемлекеттерде (Франция, Греция және т.б.) бемитті бокситтермен жұмыс істейтін зауыттар бар.

1-кестеде әртүрлі мемлекеттердегі үлкен кен орындарының бокситтердің сапалы сипаттамалары көрсетілген.

Солтүстік Қазақстанда (Торғай аумағында) гиббситті бокситтердің кен орындары белгілі: Торғай, Краснооктябрь, Белинск, Аятск және т.б. Солтүстік Қазақстан бокситтері негізінен орта мөлшерде темірі бар түрге жатады, сәйкесінше

каолиниттің мөлшері жоғары және кремний модулі төмен (3,6-4,8). Торғай бокситтерін ашық әдіспен қазып алады.

Қазақстан алюминий шикізаты – бокситтердің қоры бойынша әлемде 10-орынға ие (дүниежүзі қорының 15 %) және ТМД елдерінің ішінде екінші орында (Ресейден кейін), 1994 ж.

1-кесте

Бокситтердің сапалы сипаттамалары

Мемлекеттер	Мөлшері		Кремний модулі
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
Ямайка	49 – 50	2 – 3	15 – 25
Суринам	56	2 – 3	18 – 23
Гвинея (Гвинеялық Республикасы)	47 – 52	1 – 3,5	18 – 21
Австралия (Австралиялық Союзы)	55 – 58	3 – 5	11 – 20
Греция (Грециялық Республикасы)	53 – 57	3 – 6	10 – 19
Индонезия (Индонезиялық Республикасы)	55 – 56	3 – 4	14 – 18
Франция	54	3 – 5	11 – 17
Румыния	60	4	15
Венгрия	52 – 54	6 – 7	7,5 – 9
АҚШ	50 – 55	11 – 13	4 – 5

Қазақстан Республикасының мемлекеттік балансы 355 млн.т. бокситтердің қоры болады деп есептелгенде негізгі қор 388,6 млн.т. болды. Бокситтерді өндіруде Қазақстан дүниежүзінде сегізінші орынға және ТМД елдерінің арасында екінші орынға ие. 1994 жылы Қазақстанда 2495 мың т боксит өндірілді.

Алуниттер алунитті жыныс құрамына кіреді, ірі кен орындары – Азербайжан, Өзбекістан, Украинада.

Нефелиндер нефелинді сиениттер, уртиттер және т.б. жыныстар құрамына кіреді. Уртиттердің маңызды қоры Кольск аралында Хибинск тауында табылды (Ресей).

Сазбалшық шикізаты ретінде тас көмір күлі, байытылған тас көмір қалдықтары және кейбір темір кендерін тотықсыздандырып балқытқанда түзілетін сазбалшықты шлактарды қолдануға болады. Кейбір көмірлерді жаққандағы күлде сондай-ақ байытылған көмірде Al₂O₃ мөлшері 30-40 %-ға дейін жетеді, қалғаны негізінен кремнезем.

Бұрынғы Совет кезінде «Алюминий» – күшті өндірістік-тұрмыстық комплекс және сазбалшық, алюминий, кремний, галлий және т.б. өндіріс бойынша технологияны шығару саласының көшбасшысы болып есептелген концерн құрылған. Бұл концерн құрамына 35 өнеркәсіп және қазіргі ТМД құрамындағы 5 мемлекет кірген.

«Алюминий» концерннің іс-әрекетінің негізгі бағыты мыналар болып табылды:

– кенді өндіру, шикізатты комплексті пайдалану негізінде саз балшық және аралық өнімдер (цемент, сода, поташ және одан жасалған заттар) өндірісі;

– криолит және фтор тұздарының өндірісі;

– алюминийді өңдеу;

– ғылыми-техникалық зерттеулер;

– сыртқы экономикалық іс-әрекет.

Концерн құрамы:

Сазбалшық зауыттары мен комбинаттары:

- 1) Ачинск сазбалшық комбинаты;
- 2) Бокситогорск сазбалшық зауыты;
- 3) Николаев сазбалшық зауыты;
- 4) Павлодар алюминий зауыты;
- 5) Пикалев өндірісті сазбалшық қоғамы.

Криолит зауыты:

- 1) Полевск
- 2) Оңтүстік Урал

Алюминий зауыты (2-кесте).

ТМД елдерінде біріншілік алюминий өндірісі 1991 жылы 3660 мың т жетті, тек АҚШ-қа ғана жол берді.

Ресей әлемде біріншілік алюминийді экспорттауда Канададан кейінгі екінші орында.

«Қазақстан Алюминий» акционерлік қоғамы. 1996 ж. Қазақстан Республикасында «Қазақстан Алюминий» акционерлік қоғамы құрылды.

Алюминий зауыттары және олардың қысқаша сипаттамалары.
ТМД-дағы алюминий зауыттары

Зауыт	Зауыттың қосылған күні	Өнімділігі мың. т/жыл	Электрлизер түрі			Ток күші, кА
			Бүйір- лік	Жоғары тас өткіз.	Күйді- рылген анод	
Волховский	1932	20			+	50
Запорожский	1933	110	+			63-65
Уральский	1939	70	+			70-74
Новокузнецкий	1943	280	+	+		80-156
Богословский	1945	160	+			60-90
Канакерский	1950	100		+		60-65
Кандалакшский	1951	62	+			75-79
Надвоицкий	1954	68	+			74-78
Волгоградский	1959	170		+		130-155
Иркутский	1962	260		+		160
Красноярский	1964	760		+		160
Братский	1966	850		+		160
Таджикский	1975	520			+	160-255
Саянский	1979	270			+	175-255

Меншіктік түрі аралас, шет елдер қатысуымен. Бұл қоғамның құрамына кіретіндер:

- Торғай боксит кен орны;
- Краснооктябрь боксит кен орны;
- Керегетас әк кен орны;
- Павлодар жылу электр станциясы ЖЭС-1;
- Павлодар алюминий зауыты (ПАЗ).

Оның іс-әрекетінің негізгі бағыты: металлургиялық сазбалшық, металдық галлий, алюминий сульфатын алу мақсатында Қазақстан алюминий шикізатын өндіру және кешенді өңдеу.

АҚ «Қазақстан алюминий» шикізат базасы Солтүстік-Батыс Қазақстанның төмен сапалы бокситі болып табылады. Оларды өңдеу сәйкесінше тиімді тізбек бойынша құрастырылған Байер-пісіру технологиясы бойынша жүзеге асырылады. Бұл жоғары техника-экономикалық көрсеткіштерге және жоғары сапалы өнім алуды қамтамасыз етеді.

ПАЗ экономикасы туралы кейбір мәліметтері

Көрсеткіштер	1994 жыл	1995 жыл	1996 жыл	1997 жыл
Жоғары маркалы Г-ОО және Г-О сазбалшық өндірісі, мың т	822,3	1024,5	1083,7	1094,2
Сыртқы сауда (экспорт) млн \$ АҚШ	-	178,5	157,0	149,5

Қазіргі кезде сазбалшықтың жылдық шығымы шамамен 1,2 млн т.

Тұтынушылар – Ресей элетролиз зауыттары АҚ «Қазақстан Алюминий» электронды өндірісте, күндік энергетикада және лазер техникасында қолданылатын металдық галлий өндірісі бойынша әлемдегі ең ірілерінің бірі болып саналады. Жоғары маркалы 6N (99,9999 %) және 7N (99,9999 %) галлийдің жылдық шығымы 20 т Еуропаға, Америкаға, Жапонияға шығарылады.

ПАЗ Қазақстандағы жалғыз алюминий күкірт қышқылын өндіруші. Алюминий күкірт қышқылы – ауыз су, техникалық және ағын суларды тазалаушы аса тиімді коагулянт. Негізгі тұтынушылар – Қазақстан және Ресей кәсіпорындары.

АҚ «Қазақстан алюминий» ТМД кәсіпорындарының ішінде техникалық деңгейі, өндірістің іскерлігі және өнім сапасы бойынша алдыңғы орындарға ие. Процестік технологиялар мен қазіргі кездегі жабдықтарды пайдаланады, технологиялық үрдістерді автоматтандыру және механизациялау деңгейі ЭЕМ қолдану және Жапония, Германия, Англия мемлекеттерінің қазіргі кездегі жетекші фирмаларының аналитикалық бақылаудың тиімді жүйесі бар жабдықтарын қолдануымен жоғары дәрежеде.

АҚ «Қазақстан алюминий» даму болашағына өзіміздің және шет елдер инвесторлары да үлкен көңіл бөлуде. Кен базасын дамыту, жұмыс істеп тұрған сазбалшық өндірісінің қуатын жылына 1,5 млн т артырып қайта құру, біріншілік металдық алюминий шығаруға арналған электролиз зауытының құрылысы, содан кейін осының негізінде прокат өндірісін құру жобалануда.

Павлодар алюминий зауыты. АҚ «Қазақстан алюминийінің» басты кәсіпорны Павлодар алюминий зауыты болып табылады. ПАЗ-ды 1955 жылдан бастап барлық союз (бұрынғы барлық ресейлік) ғылыми-зерттеу және жобалау институтында (алюминий, магний, электрод өндірісін) Ленинградта (ВАМИ) жобаланған.

Заводтың құрылысы жобаланған ғимарат бекітілгенге дейін 1956 жылы басталды, құрылыс базасы, тұрғын үйлер және басқа да қосымша объектілер салынды.

Бекітіліп жобаланған қуаттың 33 %-дық қуатпен жұмыс істейтін сазбалшық өндірісі бірінші рет 1964 жылы 31 қазанда пайдалануға берілді. Жобаланған толық қуатпен жұмыс істейтін завод 1972 жылы желтоқсанда іске қосылды.

Заводтың кендік қоры – негізінен ПАЗ-дан 1150 км қашықтықта жатқан Торғай және Краснооктябрь кен орындары.

Гидраргиллит түріндегі, жоғары кремнийлі, сидеритизделген бокситтердің құрамы, %:

Al_2O_3	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Cl	C_{org}	CO_2	TiO_2	O_3	Ылғал	Сазбалшықты жік
42-44	10-15	0,2-0,8	4-18	0,2-1,0	0,07-0,4	0,1-0,11	2,0	0,4	19,0	43-50

Пісіру пештеріне арналған шихтаны дайындау үшін Керегетас кен орнының әгі қолданылады, ол зауыдтан 120 км қашықтықта орналасқан әктің құрамы, %:

MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	P	SO_3	Fe_2O_3
1,0	0,7	2,5	53,0	0,098	0,7	0,6

Әктің 95-98 %-ы кальциттен тұрады; тығыздығы $2,5-2,7 \text{ т/м}^3$ құрғақ салмағы $1,5-1,7 \text{ т/м}^3$, ылғалдылығы 2-10 %, түйіршіктердің ірілігі 300 мм үлкен емес.

ПАЗ-дың негізгі тауарлық өнімі жоғары маркалы Г-ОО және Г-О сазбалшық, кристалдық ылғал жұтқыш ұнтақ, оның құрамында әртүрлі модификациялы алюминий тотығы бар. Сазбалшық жоғары маркалы (А-85, А-8, А-5Е) біріншілік

алюминий өндірісіне, арнайы керамика түрлері, отқа төзімді материалдар және электрон материалдары өндірісіне арналған. Сазбалшықтың сапасы келесідегі:

$\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (Na_2O есептегенде)	0,4 %
SiO_2	0,02 %
Fe_2O_3	0,03 %
$\text{TiO}_2 + \text{V}_2\text{O}_6 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$	0,01 %
ZnO	0,01 %
P_2O_5	0,002 %
CaO	0,03 %
SO_3	0,01 %
П.П.П.	0,6 %
Меншікті беті	60,0 м ² /г
Табиғи құлама бұрышы	33°
Ылғал	0,0 %
Құрғақ салмағы	1,0 г/см ³
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	30,0 %
32 мкм ірілікті бөлшектердің мөлшері	20,0 %

Жоғары маркалы 5N, 6N, 7N галлий өндірісіндегі цементацияға төменгі маркалы А-99, түйіршік өлшемі 8-10 мм, құрғақ тоттың қалдығынсыз біріншілік металдық алюминийден дайындалатын түйіршіктелген алюминий қолданылады.

Алюминий түйіршіктерінің сапасы, %:

Fe – 0,015

Si – 0,03

Cu – 0,03

Ni – 0,005

ПАЗ-да аралық өнім ретінде өндірілетін жоғары маркалы – 99,999 %-тен 99,99999 %-ке дейін металдық галлий ғылыми технологияда қолданылады. Ол 1000 г дейінгі салмақты құйма ретінде дайындалады, сатып алушының арнайы шарты бойынша түйіршік ретінде де дайындалуы мүмкін.

Тауарлық алюминий сульфаты $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ келесі шарттарға сай жасалады:

Тығыздығы ρ ,	2,5 т/м ³
Құрғақ салмағы кг,	1,3-1,6 т/м ³
Ылғалдың мөлшері кг,	1% дейін
Сыртқы түрі	Ашық сұр
Al ₂ O ₃	16,0 %
Ерімейтін тұнба	0,3 %
Fe ₂ O ₃	0,02 %
As ₂ O ₃	0,001 %

Тауарлық сазбалшық өндіру үшін шикізаттан басқа тағы да кальцинирленген сода, каустикалық сода, отын (көмір, мазут) қажет.

Кальцинирленген сода Na₂CO₃ пісірілетін шихтаны дайындау үшін қолданылады. Ол сапасы жағынан келесі шарттарға сәйкес келу керек (техникалық нефелинді шикізаттан):

Na ₂ CO ₃ мөлшері	90,6 %
H ₂ CO ₃ мөлшері	5,17 %
H ₂ SO ₄ мөлшері	4,07 %

Каустикалық сода NaOH пісіру тармағымен құрастырылмаған Байер тармағында жоғалған сілтіні жартылай толықтыру үшін процеске қосылады. Қатты күшті

натр құрамындағы негізгі компоненттер мөлшері болу керек, %:

NaOH	92-96 кем емес
Na ₂ CO ₃	2,0-2,5 көп емес
NaCl	1,0-3,75 көп емес
Тығыздығы	2,13 г/см ³
Балқу температурасы	328,4 °C

Қажеттілігіне қарай қатты каустик арнайы қондырғыда ерітінді және үрдіске беріледі. Пісіру пеші үшін отын ретінде тотықпаған маркалы СС (слабоспекающиеся – нашар пісірілетін) көмір қолданылады, ол келесі шарттарға жауап беру керек:

Күлділігі	18,5 % көп емес
Ұшқыш заттардың шығымы	30 % аз емес
Ылғалдығы	9,5 % көп емес
Минералды қоспалардың мөлшері	2 % көп емес
Тығыздығы	1,3-1,5 т/м ³
Құрғақ салмағы	0,8-1,0 т/м ³

Мазут кальцинация және аздап пісіру пештерінде отын ретінде қолданылады. Зауытқа түсетін күкіртті мазут келесі көрсеткіштерге сәйкес болу керек:

80 °С температурадаға шартты тұтқырлық	8,0 көп емес
Күлділігі	0,12 % көп емес
Механикалық қоспалар мөлшері	0,8 % көп емес
Судың мөлшері	1,5 % көп емес
Күкірттің мөлшері	2,0 % көп емес
Жану температурасы	+90 °С аз емес
Суу температурасы	+10 °С көп емес
Құрғақ отынның жану жылуы	9700 ккал/кг аз емес

2.3. Сазбалшық өндірісі

2.3.1. Алюминді шикізаттан сазбалшық алу әдістері

Табиғи алюминий кенінен таза сазбалшық алудың көптеген әртүрлі әдістері ұсынылған. Мұндай әртүрлілік, біріншіден, шикізаттың түрлі болуына (бокситтер, нефелиндер, алуниттер, каолиндер), екіншіден, осы кендердегі осы немесе басқа қоспалардың аз немесе көп болуына байланысты.

Сазбалшық алудың өндірістік әдістерін сілтілік, қышқылдық және қосарланған қышқылды сілтілік деп бөлуге болады. Әлемнің көптеген елдерінде қазіргі кезде барлығы дерлік сазбалшық сілтілік әдіспен алынады, ол өз ішінде

гидрохимиялық, термиялық және қосарланған сілтілік әдістер деп бөлінеді.

Өндірісте Байердің гидрохимиялық әдісі кеңінен қолданылады. Бұл әдіспен кремнеземнің мөлшері төмен немесе жоғары сапалы бокситтер өңделеді. Бұл әдіс бойынша боксит сілтілік ерітіндімен өңделеді, бұл кезде суда еритін натрий алюминаты түзіледі. Алюминат ерітіндісін ерімейтін темір, кремний және т.б. қосылыстардан (қызыл шлам) айырған соң, алюминий гидрототығын бөледі. Сілтілік гидрохимиялық әдіс сонымен қатар (тотықсызданған) қалпына келтірілген алунитті кендер үшін де қолданылады.

Сазбалшық өндірісіндегі термиялық әдістер: сілтілік пісіру, (тотықсыздану) қайта қалпына келтіріп балқыту, сілтісіз пісіру. Сілтілік пісіру әдісін кенді керекті қоспалармен пісіріп алюминий тотығын сілтілік алюминатқа ауыстырады. Алынған қатты натрий алюминатын пісіріндіні шаймалау ерітіндісіне ауыстырады. Сілтісіз пісіру кезінде кендегі алюминий тотығын кальций алюминатына айналдырады. Алынған алюмокальцийлі пісірінді сазбалшыққа өңделеді. Тотықсыздап балқыту электр пешінде немесе домна пештерінде кендегі темір тотығын және басқа да тотықтардың бір бөлігін тотықсыздандыруға негізделген аралық өнім ретінде ферросилиций немесе шойын және алюминий тотығы кальций алюминаты түрінде өтетін шлак алынады. Содан кейін шлактан сазбалшық алынады.

Сазбалшықты қосарланған сілтілік әдіспен алуды екі нұсқа бойынша – қатарлап және тізбектей жүргізуге болады.

Қатарлап жүргізу әдетте екі түрлі бокситті қатарлап өңдеуді қарастырады: жоғары сапалыны – Байер әдісімен және төмен сапалыны – сілтілі пісіру әдісімен. Бір өндірісте екі схеманың мұндай қатынасы оның техника-экономикалық көрсеткішін (жоғарлатады) жақсартады. Тізбектей жүргізу төмен сапалы бокситтерді өңдеу үшін арналған, мұнда алдымен сазбалшықтың бір бөлігі Байер әдісімен бөлініп алынады, ал соңынан қалған шлак сілтілі пісіру әдісімен өңделеді.

Қышқыл әдістерде алюминий шикізаты қышқылмен (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) өңделіп алюминий тұздарының ерітіндісін, ал одан сазбалшық аламыз. Қосарланған қышқылды – сілтілі әдісі

екі қышқылдық және сілтілік тармақтан тұрады. Қышқыл тармақта, «шикі» алюминий тотығын, яғни қоспалармен өте ластанған сазбалшық аламыз. «Шикі» тотық одан әрі аса таза сазбалшық алу үшін сілтілік әдіспен өңделеді.

Қазіргі кезде сазбалшық өндірісінде негізінен сілтілік әдістер қолданылады. Бұл қышқыл әдістердің ерекшеліктерімен түсіндіріледі. Олардың ішіндегі маңыздылары:

1) сазбалшықты темір қоспаларынан толық тазалау едәуір қиын;

2) аппараттар қышқылға төзімді болу керек (қорғасынды, керамикалық, фторпластикалық және т.б.), ал сәйкесінше, сілтілік әдістердегі темірге қарағанда неғұрлым қымбат;

3) қышқылдың регенерациясы қиындықтар және жоғалулармен байланысты, ал сілтіні оңай және неғұрлым толығымен процеске қайтаруға болады (регенерацияланады).

2.3.2. Байер әдісі бойынша сазбалшық алу

Химик Карл Иосиф Байер бокситтерде сазбалшық алу технологиясын зерттеумен айналысып, екі маңызды жаңалық ашты.

Осы жаңалықтардың біріншісі натрий алюминат ерітіндісінің жаңа тұндырылған $\text{Al}(\text{OH})_3$ ашытқысының қатысуымен алюминий гидроксидін бөліп өздігінен ыдырау үрдісі. Байердің екінші жаңалығы ол бокситтердің құрамындағы сазбалшық, оларды автоклавта күшті сілті ерітіндісімен өндегенде натрий алюминатын түзіп еруіне негізделген. Сондай-ақ сілті ерітінді ретінде жоғарыда көрсетілген әдіс бойынша алюминат ерітіндісін ыдыратқаннан кейін пайда болатын қалдық ерітіндіні қолдануға болады.

Осы екі үрдіс – алюминат ерітіндісін алу мақсатында бокситтен сілті ерітінділермен сазбалшықты алдын ала шаймалау және алюминат ерітіндісінің алюминий гидрототығын бөліп өздігінен ыдырауы 1887 жылы патент берілген Байер әдісінің негізін құрайды.

Әлемдік алюминий өндірісінде жоғары сұрыпты тригидратты және моногидратты бокситтер (сәйкесінше

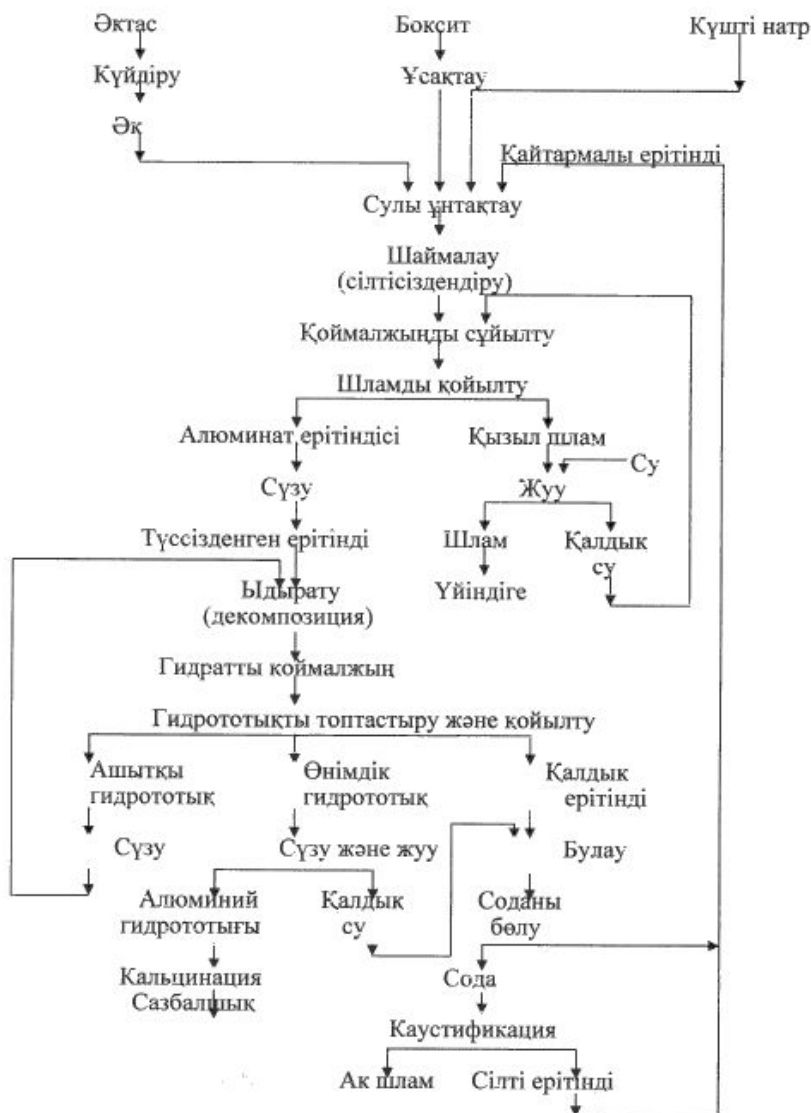
олардың құрамында сілті ерітінділерде еритін кремнезем мөлшері аз болады) Байер әдісі өңделеді. Мұндай бокситтерді өндеуде Байер әдісін қолдану неғұрлым экономикалық тиімді, өте қарапайым және өте таза сазбалшық алуды қамтамасыз етеді. Байер әдісі бойынша сазбалшық өндірісінің принциптік технологиялық схемасы 2-суретте көрсетілген.

Боксит ұсақтаудан кейін (40 мм дейін) концентрленген сілті ерітінді ортасында ұнтақтауға түседі. Алынған қойманың натрий алюминат ерітіндісінен және бокситтің ерімейтін қалдығы – қызыл шламнан тұрады. Алюминат ерітіндісінен шламды тұндыру (қойылту) арқылы бөледі, содан кейін сумен шаяды және үйіндіге жібереді, ал шайылған су пульпаны сұйылтуға қолданады.

Шламның қатты бөлшектерін неғұрлым толық бөліп алу үшін алюминат ерітіндісін сүзеді. Таза алюминат ерітіндісі ыдыратуға (декомпозиция) жіберіледі, оған алюминий гидрототығы ашытқысының едәуір мөлшерін қосып, алюминат ерітіндісін ұзақ араластырғанда қол жеткіземіз. Декомпозиция нәтижесінде алынған гидратты қоймалжың тұнбаға түскен алюминий гидрототығынан және қалдық сілті ерітіндіден құралған. Алюминий гидрототығы қалдық ерітіндіден қойылту арқылы айырылады; алынған алюминий гидрототығының бір бөлігі ашытқы ретінде декомпозицияға түсетін ерітіндінің құрамына қосылады, қалған гидрототықты (өнімдік) сүзу және жуудан кейін жоғары температурада кальцинелейді (кальцинация), нәтижесінде алюминий гидрототығы сусызданып және сазбалшыққа айналады.

Қалдық сілті ерітіндіні сілтінің концентрациясын арттыру үшін буландырады. Буланған қалдық ерітінді қайтарымды болып табылады және оны бокситтің жаңа бөлімін шаймалауға қолданады. Қалдық ерітіндіні буландырған кезде, әдетте одан аздаған мөлшерді кристалдық сода тұнады. Кристалданған сода (осылай аталатын сары сода) ерітіндіден айырылады, себебі оны қайтадан сілтіге өткізу үшін өртелген әкпен өңделеді (каустификация).

Құрамында ешқандай қоспа жоқ таза алюминат ерітіндісінің тұрақтылығына әсер ететін негізгі факторлар – температура, каустикалық қатынас және Al_2O_3 концентрациясы.



2-сурет. Байер әдісі бойынша сазбалшық өндірісінің
принциптік технологиясы

Бірақ алюминат ерітіндісінің тұрақтылығына жеке факторлардың әсері туралы бұл мәліметтер мүлдем жеткіліксіз, бұл ерітінділердің әртүрлі жағдайдағы өзгерісін алдын-ала білу үшін $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ жүйесін жан-жақты зерттеу қажет.

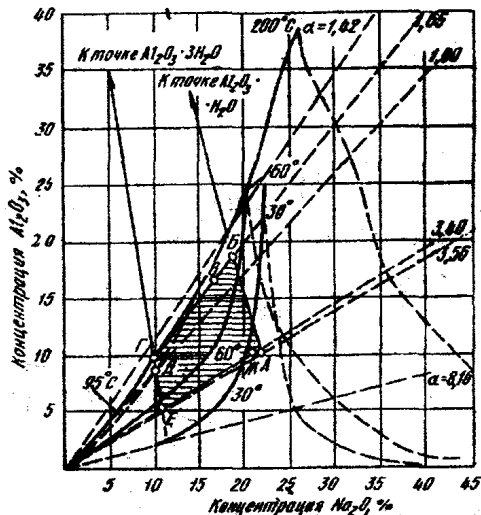
Алғаш бұл жүйе 30, 60, 95, 150 және 200 °C температураларда, яғни бокситтерді сілтілік әдіспен өңдеудегі жеке сатылардағы температураларда зерттелген:

- 30-60 °C температуралар аралығында алюминат ерітіндісін бұрайды;

- 95 °C кезінде қызыл шламды бөледі және жуады, кейде осы температурада гидраргиллитті бокситті шаймалайды;

- 150 °C пісіріндіні немесе оңай ашылатын гидраргиллитті бокситтерді шаймаланғаннан кейінгі алюминат ерітіндісін кремнийсіздендіреді;

- 200 °C температурада әдетте шаймалау кезінде қиын ашылатын бокситтерді автоклавта ұстайды (бірақ температураны 220-225 °C дейін көтерген тиімді, себебі сазбалшық шығымы және үрдістің жылдамдығы артады).



3-сурет. $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ жүйесіндегі
Байер үрдісінің айналымы
Байер әдісінің негізгі химиялық реакциясы:



Шаймалау үрдісінде осы реакцияның тепе-теңдігі оңға жылжиды, яғни алюминий гидрототығы бокситтен ерітіндіге натрий алюминаты түрінде өтеді. Декомпозиция (алюминат ерітіндісінің тұрақтылығын бұзу) кезінде тепе-теңдік қарама-қарсы бағытқа жылжиды, яғни алюминат ерітіндісінің гидролизі жүріп, кристалдық алюминий сулытотығы тұнбаға түседі. Шаймалау кезінде жұмсалған сілті декомпозиция кезінде айырылады және үрдістің басына – жаңа бокситтер тобын шаймалауға қайтарылады. Осындай әдіспен Байер әдісінде сілті айналымы тұйық.

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ жүйесіндегі Байер үрдісінің жобалық айналымы 3-суретте көрсетілген. Айналым бокситті қайтымды сілті ерітіндімен шаймалаудан басталады. Бұл ерітіндінің құрамына ерітіндінің сазбалшықпен қаныққан аймағында орналасқан А нүктесі жауап береді. Шаймалау кезінде сазбалшық бокситтен ерітіндіге өтеді, нәтижесінде ерітінді

құрамы А нүктесінен Б нүктесіне ауысады. Бұл жағдайда ерітіндінің каустикалық модулі төмендейді (берілген жағдайда 3,56-дан 1,65-ке дейін). Шаймалау кезінде ерітінді концентрациясы өзгертін АБ сызығын шаймалау сызығы деп атайды. Ол тригидратты бокситтерді шаймалағанда $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ нүктесіне бағытталған және моногидратты бокситтерді шаймалағанда $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ нүктесіне бағытталған. Б нүктесіндегі ерітінді диаграммада көрсетілгендей 200 °C сазбалшықпен қанықпаған, бірақ 30 және 60 °C-да өте қаныққан.

Шаймалаудан кейін ерітіндіні (қоймалжың) сұйылтады. Бүмен сұйылту шаймалау үрдісі кезінде-ақ басталады. Бұл кезде ерітінді құрамы Б нүктесімен В нүктесіне орын ауыстырады. Одан кейін қоймалжыңды жуылған сумен сұйылтамыз. Сұйылту кезінде каустикалық модуль өзгермейтін болғандықтан, сұйылтудан кейінгі ерітінді құрамын анықтайтын Г нүктесі тұрақты каустикалық модуль сызығына орналасу қажет. Г нүктесіндегі ерітінді температурасы 95-100 °C және мүмкіндігінше тұрақты.

Алюминат ерітіндісін ашытқымен араластырғанда оның каустикалық модулі өзгереді, себебі ашытқымен бірге каустикалық модулі жоғары аздаған мөлшерде қалдық ерітінді қосылады. Бұл кезде ерітінді құрамы Г нүктесінен Д нүктесіне орын ауыстырады. Сызық ашытқымен араластыру сызығы деп аталады.

Декомпозиция кезінде ерітінді шамамен 50 °C-ға дейін суытылады және ерітіндінің сазбалшықпен аса қаныққан аймағында орналасады. Мұндай аса қаныққан ерітінді гидликалық ыдырайды, ондағы сазбалшық концентрациясы төмендейді және каустикалық модуль артады. Декомпозициядан кейінгі қалдық ерітінді құрамы Е нүктесіне сәйкес келеді. ДЕ сызығы декомпозиция сызығы деп аталады. Ол $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ нүктесіне бағытталған.

Қалдық ерітінді одан әрі булайды. Бұл кезде ерітінді концентрациясы артып, каустикалық модуль тұрақты болып қалады, сондықтан ерітінді құрамы тұрақты каустикалық модуль сызығы бойымен Ж нүктесіне орын ауыстырады. Ж сызығы булау сызығы деп аталады. Жаңа сілті тобын қосқаннан

кейін қайтымды ерітінді құрамы А нүктесіне ауысады, айналым осы нүктеде аяқталып, жаңасы басталады.

Бокситті дайындау. Байер әдісінде боксит дайындауға келесі негізгі операциялар кіреді: бокситті ұсақтау, оны орташалау және ұнтақтау.

Байер әдісі бойынша бокситті ұнтақтау үшін сулы ұнтақтау қолданылады. Ол үшін шарлы диірмендер және онымен қатар механикалық классификатор немесе гидроциклондардан тұрады. Ұнтақтауда қайтарымды сілті ерітіндіде жүргізеді.

Шаймалау. Шаймалау мақсаты – бокситтегі алюминий тотығын ерітіндіге натрий алюминаты түрінде өткізу. Бұл ұнтақталған бокситті қайтымды сілті ерітіндімен өндегенде жүзеге асырылады:



Алюминий тотығының әртүрлі минералогиялық түрлері шаймалау кезінде әртүрлі өзгереді. Бокситтерде кездесетін Al_2O_3 -тің минералогиялық түрлерінің сілті ерітіндімен әрекеттескенде химиялық белсенділігінің жойылу дәрежесі бойынша келесі ретпен орналастыру болады: гиббсит – бемит – диаспор – корунд.

Бокситті шаймалау ретін алюминий сулы тотығының әртүрлі модификациясының ерігіштігіне, сондай-ақ бокситтегі басқа компоненттер және де ең алдымен құрамында кремний бар минералдар қатысуымен жүретін әрекеттерге сәйкес таңдалып алынады. Шаймалау шарты сазбалшықтың шағым мөлшеріне ғана емес, сонымен қатар зауыттың толық экономикалық жағдайына байланысты. Мысалы, жоғары температурада (240 °C және жоғары) шламды және өнімдік алюминий сулытотығын жуу үшін айналымға берілетін судың көп бөлігі автоклавты қоймалжыңның өздігінен булануы кезіндегі булау үрдісінің әсерілігін қамтамасыз етеді. Сонымен қатар, бұл үрдіс қызыл шламның седиментациялық және фильтрациялық қасиетін жақсартады және ерітіндінің

кремнийсізденуін жылдамдатады. Қазіргі кезде Байер әдісінің технологиясы бірнеше түрге бөлінеді: американдық, еуропалық және диаспорлық.

Американдық нұсқа құрамындағы алюминий сулытотығы гиббсит түрінде болатын бокситтерді өңдеу үшін қолданылады. Бұл әдіс бокситтегі кремнийдің бір бөлігі реактивті емес (мысалы, кварц) болса тиімді. Шаймалау реті салыстырмалы «жұмсақ»: ерітіндідегі Na_2O концентрациясы $80\text{--}130\text{ г/см}^3$, температура $100\text{--}145\text{ }^\circ\text{C}$. Көрсетілген жағдайда бокситтегі кездесетін алюминий моносұлытотығы және кварц сілтімен әрекеттеспейді. Сондықтан қондырғыларға жұмсалатын шығынның азаюымен қатар каустикалық соданың шығыны да едәуір азаяды. Американдық зауыттарда алюминат ерітінділерін бұрау «күм түріндегі» сазбалшық алу үшін $30\text{--}50$ сағат бойы жүргізіледі.

Еуропалық нұсқаны моносұлытотықты кендерді өндегенде қолайлы. Ол үшін неғұрлым «қатты» параметрлер тән: шаймалау температурасы $200\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$, ерітіндідегі $\text{Na}_2\text{O}_\text{к}$ мөлшері $170\text{--}260\text{ г/дм}^3$. Бұл жағдайда бемит ғана емес кварц та ериді, бұл сазбалшық пен сілтінің ГАСН түзіп жоғалуына әкеледі, сондықтан бұл әдіс тек төменгі кремнийлі бокситтерді өңдеу үшін қолданылады. Декомпозицияның ұзақ жүруі және ұнтақ кристалды құрылысты «ұнтақ» деп аталатын сазбалшық өндірісінде осы жүйеге тән.

Диаспорлы нұсқа алғаш рет Совет Одағында талданып жүзеге асырылған. Бокситті шаймалауға жоғарғы температура $225\text{--}260\text{ }^\circ\text{C}$ қолданылады және ерітіндідегі $\text{Na}_2\text{O}_\text{к}$ концентрациясы $240\text{--}280\text{ г/дм}^3$, сонымен қатар алғашқы кенді ұнтақтайды, бокситтің салмағының $3\text{--}5\%$ -ды мөлшерінде әк қосады. Соңғы екі әдіс диаспорлы бокситтен ашылуын арттырады, ол Совет Одағында шығарылып, шетелдің өндірісінде гректік және басқа да бокситтерден сазбалшық алу үшін пайдаланылды.

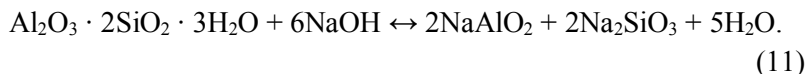
Бокситтің басқа қалған компоненттері және қоспалар шаймалау кезінде өздерін келесідей жағдайда ұстайды.

Темір қосылыстары (гематит, магнетит және т.б.) алюминат – сілті ерітіндісінен химиялық әрекеттеспейді және шаймалау кезінде оған өтпейді.

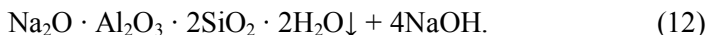
Кремнезем 100 °С шамасында концентрленген сілті ерітіндісінде оңай ериді, нәтижесінде натрий силикаты түзіледі: аморфты кремнезем (опал):



каолинит:

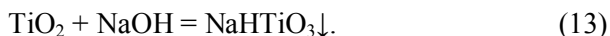


Түзілген натрий силикаты натрий алюминаты ерітіндісімен әрекеттесіп тұнбаға түсетін натрийдің гидроалюмосиликаты (ГАСН) түзіледі, бұл жағдайда ерітінді кремнийден тазарады (кремнийсіздендіру).



Бірақ ГАСН түзілуінен сазбалшық та, сілті де жоғалады.

Титанның екитотығы аз еритін натрий метатитанат түзеді:

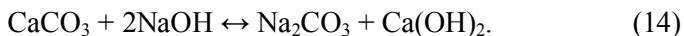


бұл сілтінінің қосымша жоғалуына әсер етеді.

Күкірт бокситте негізінде пирит FeS_2 түрінде кездеседі. Шаймалау кезінде күкірттің бір бөлігі Na_2S түрінде ерітіндіге өтіп, содан кейін Na_2SO_4 , Na_2SO_3 және $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ке дейін тотығады.

Бокситте күкірттің мөлшері 0,5-0,7 % - тен артық болса, онда алюминат ерітіндісін күкірттен арнайы тазалау қажет (қоймалжыңда немесе ерітіндіде күкірттің ауамен тотығуы немесе мырыш тотығымен байланыстырып ерімейтін ZnS түзу).

Карбонаттар бокситте CaCO_3 , FeCO_3 , MgCO_3 түрінде шаймалау кезінде ерітіндіге өтетін сода түзеді (декаустификация реакциясы):



Соданың концентрациясы белгілі бір шамаға дейін артады, содан кейін тұнбаға түсе бастайды, бұл қалдық ерітіндіні булау үрдісін қиындатады. Сонымен қатар соданы каустикалық сілтіге айналдырып үрдіске қайтару үшін каустификация жүргізу қажет болады.

Сәйкесінше, карбонаттар – Байер әдісінен өңделетін бокситтерденгі зиянды қоспалар.

Бокситтегі органикалық заттар битум және гумин түрінде кездеседі.

Алюминат ерітінділерде органикалық заттардың кездесуі қызыл шламды қойылуға, алюминат ерітінділерінің декомпозициясына, сондай-ақ буландыруға теріс әсер етеді.

Сондықтан органикалық заттардан арнайы тазарту шаралары жүргізіледі.

Галлий – бокситтегі Ga_2O_3 мөлшері 1 тоннаға 0,5-0,2 кг. Алюминат ерітіндісінде NaGaO_2 0,2-0,3 г/л дейін жиналады (Ga_2O_3 есептегенде). Сазбалшық өндірісіндегі ерітінділер – галлийдің негізгі көздері.

Фосфор – бокситте шамамен 0,5 – 0,6 % (P_2O_5 есептегенде). Шаймалау кезінде фосфордың бір бөлігі Na_3PO_4 түрінде ерітіндіге өтеді. Температураны төмендеткенде ерітіндідегі натрий фосфаты тұнбаға түседі.

Ванадий – бокситте шамамен 0,1 % (V_2O_5 есептегенде). V_2O_5 ерітіндіге Na_3VO_4 түрінде өтеді. Ерітіндідегі V_2O_5 концентрациясы біртіндеп 0,7 г/л-ге дейін жетеді, содан кейін Al(OH)_3 -пен бірге декомпозиция кезінде тұнбаға түседі.

V_2O_5 –тен тазалау үшін қайтымды ерітіндінің бір бөлігін 25 - 30°C – дейін суытады. Ванадий шикізат көзі болып табылатын ванадий шламы тұнбаға түседі.

Фтор кейбір бокситтерде елеусіз мөлшерде кездеседі. Ерітіндіге NaF түрінде өтуі мүмкін. Егер әк кездессе фтордың көп бөлігі ерімейтін CaF байланысып қызыл шламда қалады.

Бокситті шаймалауға әртүрлі факторлардың әсері. Шаймалау кезінде ерітіндідегі Al_2O_3 -тің концентрациясы артады, ал каустикалық модуль – кемиді. 3 сағат ішінде Al_2O_3

бөліп алу шамамен 90%-ға жетеді және әрі қарай өзгермейді. Al_2O_3 -тің бөліну дәрежесіне және шаймалау ұзақтығына әсер етеді (4-сурет):

- боксит ұтақтарының тұнуы;
- температура;
- ерітіндінің (қайтымды және алюминат) концентрациясы және каустикалық модулі;
- әк қосу.

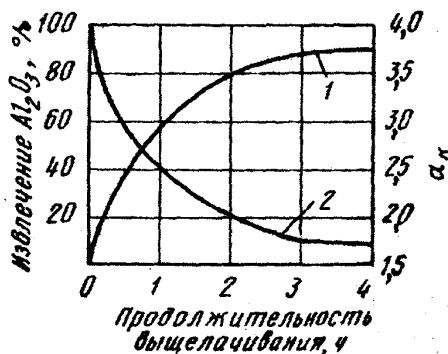
Боксит ұтақтарының тұнуы басқа тең жағдайда боксит табиғатына байланысты және әрбір арнайы жағдай үшін тәжірибе арқылы анықталады.

Шаймалау температурасы – өте маңызды фактор, бокситтің минералогиялық құрамымен анықталады:

– тригидратты бокситтер – гиббсит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 105 °C температурда шаймалауға болады;

– моногидратты – диаспор, бемит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ неғұрлым жоғары температурда – 180-240 °C шаймаланады.

280-300 °C – дейін жоғарылағанда бөліну 1-2 %-ға дейін артады, бірақ шаймалау аппараттарын жасауда қиындықтар туындайды.



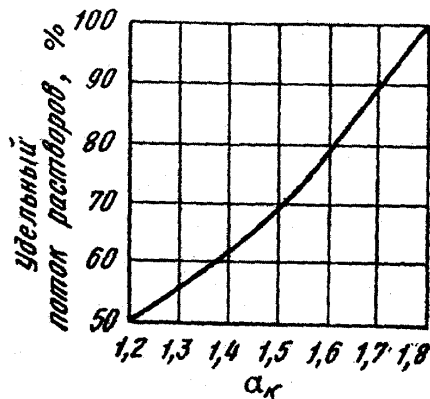
4-сурет. Бокситті шаймалау сызықтары:
1 – бөліп алу Al_2O_3 -ті; 2 – каустикалық модуль

Қайтымды ерітіндінің концентрациясы мен каустикалық модулі. $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ жүйесінің изотермиясына сәйкес қайтымды ерітіндідегі сілтінің концентрациясы артқандағы

сияқты, каустикалық модульдің артуы да ерітіндіні сазбалшықпен неғұрлым қанықпауына әсер етеді. Сондықтан қайтымды ерітінді неғұрлым сілті бойынша концентрленген және де олардың каустикалық модулі неғұрлым жоғары болса, соғұрлым шаймалау үрдісі жылдам жүреді. Тригидратты бокситтерді шаймалау үшін 200-240 г/л Na_2O_k , моногидратты – 310 г/л дейін Na_2O_k қолданылады. Қайтымды ерітіндінің каустикалық модулі $3,0 \div 3,8$ тең болады.

Алюминат ерітіндінің каустикалық модулі $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ жүйесінің изотермиясында көрсетілгендей ерітіндінің x_k төмендейді оның неғұрлым сазбалшыққа қаныққанын көрсетеді, яғни тепе-теңдік жағдайға жақындайды. Сондықтан неғұрлым алюминат ерітіндінің x_k кемісе, соғұрлым бокситті шаймалау жылдамдығы аз. Бірақ алюминат ерітіндіні төмен x_k алу Байердің барлық айналымдағы ерітіндінің материалдық ағынын азайту үшін өте маңызды. Бұл көзқарас бойынша сазбалшықпен қаныққан алюминат ерітіндісін алу тиімді, яғни каустикалық модулі төмен.

5-суретте x_k 1,7-ден 1,5-ке дейін төмендетсек меншікті ағынды 20 %-ға дейін кеміткені көрсетілген. Бірақ x_k төмендесе ерітіндінің тұрақтылығы кемиді, аз модульді ерітінді сұйылту үрдісінің өзінде-ақ ыдырай бастайды және Al_2O_3 жоғалатын қызыл шламнан ажырайды. Алюминат ерітінділерді әдетте x_k $1,5 \div 1,7$ тең ғылып алады, мұндай ерітінділер оларды сұйылту және қызыл шламды қоюлату жағдайында тұрақты.

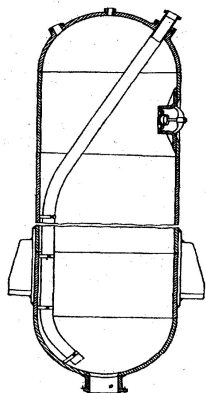


5-счета. Ерітіндінің меншікті ағынының α_k байланысты өзгеруі

Әк қосу моногидратты бокситтерді шаймалағанда көп әсер етеді – сазбалшықты жоғары дәрежеде бөліп алуға жағдай жасайды. Күйдірілген әктасты бокситтің салмағының (СаО есептегенде) 2,5-5,0 %-дейін қосады.

Шаймалаудың аппараттық – технологиялық жүйесі. Гиббситті бокситтер жеткілікті жылдамдықта алюминат ерітіндінің қайнау температурасынан аспайтын температурада шаймаланады, сондықтан мұндай шикізатты атмосфералық қысымда араластырғыштарда өңдеуге болады. Диаспор – бемитті бокситтерді шаймалау үшін неғұрлым жоғары температура қажет, бұл жағдайда ерітіндінің қаныққан бу қысымы атмосфералық қысымнан едәуір жоғары. Сондықтан диаспор – бемитті бокситтерді қысыммен жұмыс істейтін арнайы аппараттар – автоклавтарда шаймалайды.

Автоклавтар механикалық өте төзімді дәнекерленген немесе жымдастырылған болат цилиндрден тұрады (6-счета).

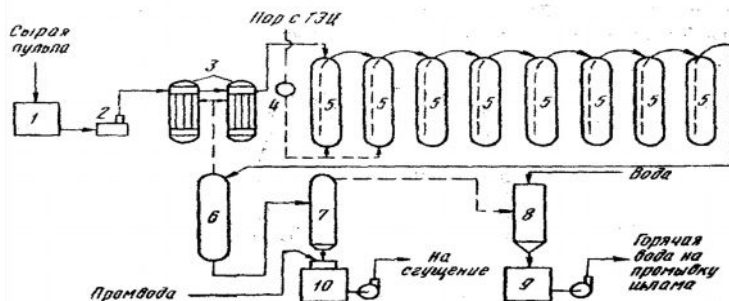


6-сурет. Бокситтерді шаймалатын автоклавтар

Өндірістік автоклавтардың өлшемдері: жұмысшы көлемі 27 м^3 биіктігі 9,6 м және диаметрі 2,3 м.

Шаймалау тұратын автоматтандырған батареяларда (сәйкесінше автоклавтардың қосындысынан) үздіксіз үрдіс ретінде жүзеге асырылады.

7-суретте екі рет қоймалжыңды өздігінен буландырғышы бар батареяда да шаймалаудың мысал жүйесі көрсетілген.



7-сурет. Бокситті автоклавты шаймалау

Сулы ұнтақтау бөлімінен ішкі қоймалжың қабылдағыш араластырғышқа (1) түседі. Бұнда қоймалжың құрамының орталануы және ерімейтін натрий алюмосиликаты түзілуі

нәтижесінде ерітіндінің аздап кремнийсізденуі үшін 4-8 сағат бойы ұсталады. Араластырғыштан (1) қоймалжың поршеньді сорғымен жоғары қысымда (2) түтікті қыздырғыштарға (3) айдалады, мұнда 140-150 °С-ға дейін қыздырылады. Қыздырғыштар қоймалжыңды қыздыру үшін сеператорлық бу қолданылады.

Қыздырылған қоймалжың сәйкесінше тізбектей қосылған автоклавтар батареясына түседі (5). Қоймалжыңды керекті температураға дейін соңғы қыздыру алғашқы екі автоклавқа берілетін (күшті) «өткір» бумен қыздырылады. Батареяны осы екі автоклавын қыздырушы қалғанын – реакционды деп атайды. Қоймалжың бір автоклавтан екіншісіне ағын түтік бойымен ағып сәйкесінше барлық батарея автоклавынан өтеді, бір мезгілде шаймаланады және араласады. Батареяның соңғы автоклавынан қоймалжың реттегіш арқылы түсетін қоймалжың қысымынан неғұрлым төмен қысымды ұстайтын бірінші сатылы сеператорға (6) үздіксіз жүктеледі. Қоймалжың қысымының күрт төмендеуі нәтижесінде сеператорда қайнайды. Осы кезде түзілетін бу сеператорлық деп аталады. Қоймалжыңның өздігінен булануы екі сатыда жүргізіледі, бұл қоймалжың жылуын неғұрлым рационалды жұмсау қолдануға мүмкіндік береді. Бірінші сатылы сеператорда (6) түзілетін жоғары температуралы бу қыздырғыштарды (3) қоймалжыңды қыздыруға пайдаланылады. Екінші сатылы сеператорда (7) қыздырғыштардағы (8) суды қыздыруға қолданылатын төмен температуралы бу түзіледі. Шамамен 100 °С температураға дейін қыздырылған су бакқа түседі, одан – шламды жууға жіберіледі. Екінші сатылы сеператордан пісірілген қоймалжың деп аталатын, алюминат ерітінді және қызыл шламнан тұратын қоймалжың сұйылту араластырғышында (агитатор) (10) орнатылған сұйылту араластырғышына түседі. Өндірістік сумен сұйытылған қоймалжың агитаторда неғұрлым толық кремнийсіздену үшін 0,5-1 сағат ұсталады, содан кейін қойылту және қызыл шламды жуу бөліміне жіберіледі.

Бокситтерді шаймалау кезіндегі қоймалжыңды екі рет өздігінен буландырғышы бар автоклав батареясының жұмысының технологиялық көрсеткіштері:

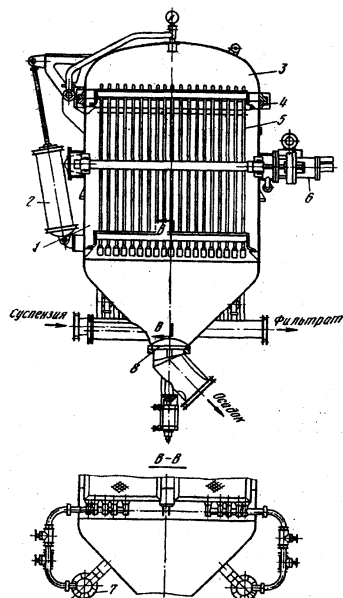
- қыздырғыштарда қоймалжыңды 140-150 °C-ға дейін қыздыру;
- қыздырушы автоклавтарда 230-240 °C дейін (артық қысым 27-37 ат);
- 1-сатылы сеператордағы артық қысым 5-7 ат, екінші сатыда 0,5-0,7 атм;
- автоклакта қоймалжыңды ұстау уақыты 2 сағат батареядағысы қысымның төмендеуі 1,5-2 атм.

Алюминат ерітіндісін қызыл шламнан бөліп алу. Алюминат ерітіндісін қызыл шламнан бір камералы немесе көп камералы қойылтқыштарда қоюлату арқылы бөледі. Алюминат ерітіндінің құрамында қойылтқыштан кейін 0,1 г/л дейін шламның ұнтақ бөлшектері болады, сондықтан ол үздіксіз жұмыс істейтін парақшалы тік сүзгілерде (8-сурет) бақылау сүзілу қажет. Ол түбі конус болат тік цилиндрлік ыдыстан және ашылатын қақпақтан тұрады. Сүзгінің қаңқасына металдық рамкаға тор тартылған сүзуші плиталар орнатылған. Тордың екі жағынан сүзуші мата немесе сүзуші тор тартылады. Сүзуші қабат ретінде тығыз сүзуші мата немесе металдық торға салынатын целлюлоза – қағаз масса қабаты қолданылады.

Сүзуші қабат арқылы өткен таза алюминат ерітіндісі сүзуші элементтерден шығарылып декомпозицияға бағытталады.

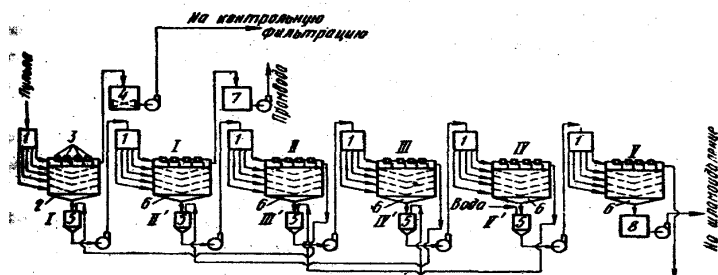
Қойылтқыштан шығарылған қызыл шлам құрамында алюминат ерітіндісінің аздаған мөлшері бар, сондықтан оны сумен көп рет жуады. Жуылған шлам соңғы шайғыштан шлам (қоқыс) айырғыш араластырғышқа (8) түседі, сумен қосымша сұйытылғаннан кейін қоқыс алаңына шығарылады. 9-суретте қойылту және шламды жуу жүйесі көрсетілген.

Шламды қоюлату үрдісіне оның бөлшектерінің ірілігінен басқа мына факторлар да әсер етеді: шламның минералогиялық құрамы, алюминат ерітіндінің тұтқырлығы, оның концентрациясы, қоймалжың температурасы, коагулянттың кездесуі және т.б.



8-сурет. Парақшалы тік сүзгі

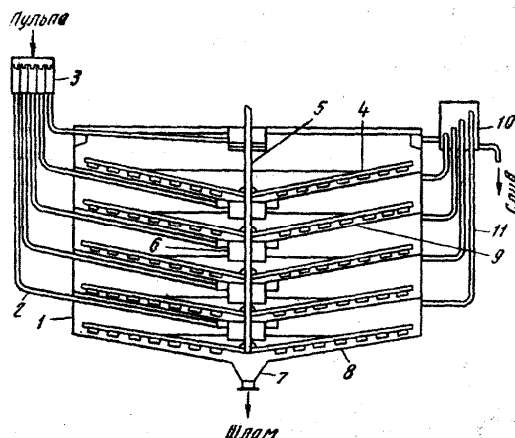
- 1 – қанқа; 2 – қақпақ көтеретін цилиндр; 3 – қақпақ;
4 – бастонетті сақина; 5 – сүзуші плиталар; 6 – сумен жуу механизмі;
7 – фильтрат коллекторы; 8 – түп тығыны



9-сурет. Қойылу және шламды жуу жүйесі

- 1 – коректендіргіш қорап; 2 – көп камералы қойылтқыш; 3 – біріктіру қораптары; 4, 8 – араластырғыштар; 5 – сулы араластырғыштар;
6 – шайғыштар; 7 – өндірістік су бағы

10-суретте бес камералы қойылтқыш жүйесі көрсетілген.

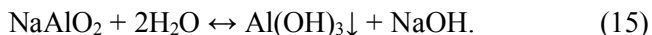


10-сурет – Бес камералы қойылтқыш жүйесі

- 1 – цилиндрлік резервуар; 2 – қоректендіргіш құбырлар;
3 – қоректендіргіш қорап; 4 – саңырауқұлақты қондырғы; 5 – білік; 6 – туралағыш стакандар; 7 – жүктегіш конус; 8 – конустың түбі; 9 – конусты диафрагма; 10 – ағызғыш қорап; 11 – біріктіргіш қорап

Коагулянттар – шлам бөлшектерін ірілендіруші зат. Коагулянт ретінде қара ұн кеңінен қолданылады. Сұйытылған қоймалжыңға шламның барлық массасының 0,15 – 0,25% мөлшерінде қосады. Осы мақсат үшін сондай-ақ синтетикалық флокулянт – поликрилоид, сепаран және т.б. қолдануға болады.

Алюминат ерітіндісін декомпозициямен ыдырату. Бұрау немесе декомпозиция – алюминий сулы тотығы тұнбаға түсіп алюминат ерітіндісінің өздігінен ыдырау үрдісі.



Декомпозицияны (бұрауды) жылдамдату үшін ашытқы – алдыңғы айналымда алынған алюминий сулы тотығын қолданады.

Ашытқы алюминат ерітіндісінде кристаллизация орталығын туындатады.

Декомпозиция үрдісіне келесі факторлар әсер етеді: температура, алюминат ерітіндінің каустикалық модулі мен концентрациясы, ашытқы мөлшері мен сапасы, ерітіндідегі қоспалар мөлшері.

Бұрау жылдамдығына және алынған алюминий сулытотығының ірілігіне ашытқының мөлшері мен сапасы үлкен әсер етеді. Бұрауға түсетін ашытқының мөлшері сазбалшық мөлшерінің ашытқыға оның алюминат ерітіндідегі мөлшеріне қатынасымен сипатталатын ашытқы қатынасымен анықталады. Ашытқы сапасы ең алдында оның ірілігі мен бөлшектерінің формасына байланысты ашытқы сулы тотықтан меншікті бетімен сипатталады.

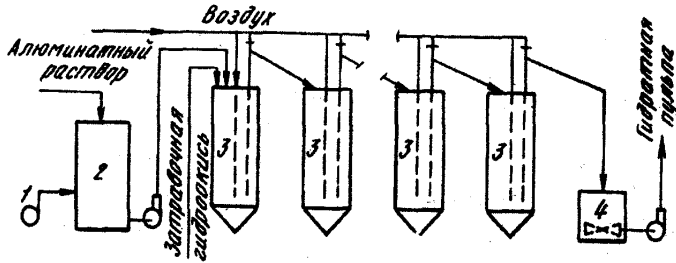
ТМД-ң сазбалшық зауыттарындағы декомпозицияның орташа көрсеткіштері:

Бастапқы ерітіндідегі Al_2O_3	138-144 г/л;
концентрациясы	1,65-1,75;
Бастапқы ерітіндінің каустикалық модулі	55-65 °С;
Ыдыраудың алғашқы температурасы	43-50 °С;
Ыдыраудың соңғы температурасы	1,5-2,5;
Ашытқы қатынасы	40-75 сағ.;
Декомпозиция ұзықтығы	3,1-3,7.
Алынған ерітіндінің каустикалық модулі	

Декомпозицияның аппараттық – технологиялық жүйесі. Бақылаушы сүзгіден кейін алюминат ерітіндінің температурасы шамамен 90 °С. Оны бастапқы ыдырату температурасына дейін суыту үшін скруббер – суытқыштар, түтікті және парақшалы жылу алмастырғыштар мен вакуум-суытқыш қондырғылар қолданылады.

Суытылған ерітінді үздіксіз жұмыс істейтін декомпозерлер батареясы аппаратының басына сырылып алынады осы жерге ашытқы сулытотық беріледі. Декомпозердің басынан соңына дейін қозғалу нәтижесінде алюминат ерітінді ыдырайды және суыйды. Декомпозер батареясынан кейін қоймалжың араластырғышқа түседі, яғни одан кейін қойылтқышқа немесе алдын-ала сұрыптаудан (классификация) өтетін қойылтқышқа түседі.

Бұрау (декомпозиция) жүйесі 11-суретте көрсетілген.



11-сурет. Бұрау (декомпозиция) жүйесі

1 – желдеткіш; 2 – скруббер; 3 – декомпозерлер; 4 – араластырғыш

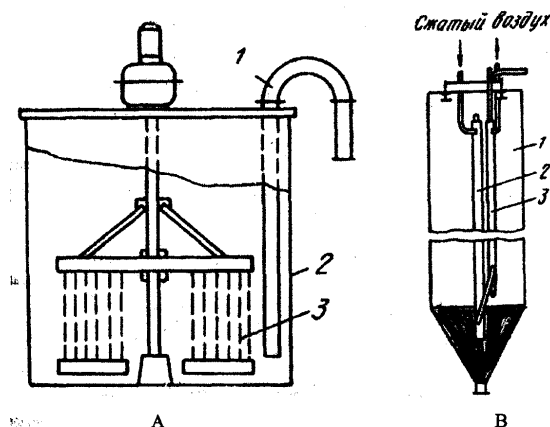
Декомпозерлер құрылысы бойынша механикалық және ауамен араластырылатын болып бөлінеді.

Механикалық араластырылатын декомпозер биіктігі мен диаметрі 8 м, ішінде шынжыр араластырғыш 8 -10 айн/мин жылдамдық пен айналатын болат бактан тұрады.

Ауамен араластырылатын декомпозер-түбі конус, сыйымдылығы 1150 және 1800 м³ өзінің биіктігі 28,7 пен 33,5 м және диаметрі 7,75 және 9 м болат бак. Мұндай декомпозерлерде ашытқыны араластыру үшін аэролифт (ауамен көтеру) қолданылады. Декомпозер 12-суретте көрсетілген.

Қалдық ерітіндіден алюминий сулы тотығын бөліп алу үшін қойылтқыш қолданылады. Қойылтқыш алдында сулытотықтың неғұрлым ірі жігін сулы сепараторларда және сулыциклондарда бөліп алады, содан кейін қоюланған сулытотықты барабанды вакуум-сүзгіде сүзеді және жуады.

Қалдық ерітіндіні булау және соданың каустификациясы. Декомпозиция кезінде алынған қалдық ерітіндінің концентрациясы бокситті шаймалау үшін қажет концентрациядан едәуір төмен. Қалдық ерітіндідегі сілтінің концентрациясын арттыру үшін оны булайды. Булау үрдісінің негізгі мақсаты үрдістен артық суды шығару.



12-сурет. Декомпозер жүйесі

А – механикалық араластыратын (1-сифон; 2-болат бак; 3 – шынжыр араластырғыш); В – ауамен араластыратын (1 – болат бак; 2 – араластыру үшін аэролифт; 3 – тасымалдаушы аэролифт)

Қалдық ерітіндіні булау үшін булау қондырғылары қолданылады. Қалдық ерітіндіні булау нәтижесінде қайтымды ерітінді және тұнбаға түскен содадан құралған қоймалжың алынады. Соданы үрдіске қайтару үшін оны қайтымды ерітіндіден ажырату және әктің каустикалық сілтісіне (каустификация) айналдыру қажет.



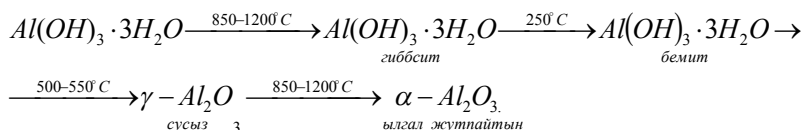
Өндірістік жағдайда каустификацияға сары сода деп аталатын аздаған мөлшерде қайтымды ерітіндіден, сондай-ақ органикалық және тағы басқа қоспалардан тұратын таза емес сода ерітіндісі түседі.

Каустификация 3-5 каустицерлерден тұратын үздіксіз жүйеде іске асырылады. Каустификация ұзақтығы 2 сағат. Каустификациядан кейін ерітіндідегі сілті концентрациясы 90-100 г/л Na_2O жалпы.

Соданың каустификациясы кезінде қалдық ретінде ақ (шлам) қалдық алынады.

Алюминий сулы тотығының кальцинациясы (сусыздандыру). $Al(OH)_3$ кальцинациялау (сусыздандыру) Байер әдісі бойынша, сондай-ақ басқа да әдістер бойынша сазбалшық өндіру өндірісінің технологиясының соңғы операциясы болып табылады. Оны жоғары температурада жеткілікті ылғал жұтпайтын сусыз сазбалшық алу мақсатында алюминий сулытотығын сусыздандыру үшін қолданады. Сусыздандыруды 1150-1200 °C температурада жүргізеді.

Гидрагиллитті сусыздандыру – алюминат ерітіндісін ыдырату кезінде бөлінетін сулытотықтың қарапайым түрі, сусыздандырылатын өнімнің құрылысының ауысуына қатысты өте күрделі үрдіс.



110-120 °C-да сулытотыққан сыртқы ылғал бөліне бастайды, 250 °C гидбсит кристалдық судың екі молекуласын жоғалтып бемитке айналады, 500-550 °C бемит сусыз $\gamma-Al_2O_3$ айналады және 850-1200 °C аралығында $\gamma-Al_2O_3$ ылғал жұтпайтын $\alpha-Al_2O_3$ айналады.

1200 °C-да нығыздалған техникалық сазбалшықтың құрамында 35-55 % $\alpha-Al_2O_3$ қалғаны $\gamma-Al_2O_3$. Сусыздандыру үшін ұзындығы 50-110 м және диаметрі 3-4,5 м айналмалы құбырлы пештер пайдаланылады.

Пеш үшін отын ретінде мазут және табиғи газ қолданылады. Пештен шыққан сазбалшық барабанды тоңазытқыштарда суытылады, содан кейін камералы тасымалдағыштармен дайын өнім бөліміне жеткізіледі. Жанған газдармен пештен шығатын шаңдарды ұстау үшін мультициклондар мен электрсүзгілер орнатылған.

2.3.3. Бокситтерден пісірі әдісімен сазбалшық алу өндірісі

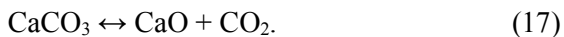
Бұл әдіс бокситті жоғары температурада содамен және әктаспен күйдіруге негізделген. Пісірудің сілтілік әдіс кремний модулі әдетте 5-тен аспайтын құрамында кремнезем мөлшері артық бокситтерді өңдеу үшін қолданылады. Пісіру кезіндегі бокситтегі сазбалшықтың содамен әрекеттесуі нәтижесінде натрий алюминаты түзіледі, ал кремнезем кальций тотығымен байланысып ерімейтін екі кальций силикат түзіліп бір мезгілде шихтаны түйіршіктейді, яғни шихта пісіріндіге айналады. Алынған пісіріндіден натрий алюминатын сумен шаймалайды. Пісірудің сілтілік әдісін шихтаны құрғақ та, сулы күйінде де пісіруге қолдануға болады. Сулы пісіруді қолданған әдістің принциптік технологиялық жүйесі 13-суретте көрсетілген.

Бокситтен пісіру әдісімен сазбалшық алуда әдетте үш компонентті (боксит – сода – әктас) стехиометриялық қаныққан шихта пайдаланылады. Мұндай шихтаны дайындау да Al_2O_3 пен Fe_2O_3 -тің сәйкесінше натрий ферритіне және натрий алюминатына өтуін қамтамасыз етеді. Тәжірибеде соданы аздап артық мөлшерде береді, бұл оның механикалы және титан тотығымен байланысып жоғалуын толтыруға қажетті.

Шихтаға әктасты SiO_2 -нің екі кальцийлі силикатқа байланысуын ескеріп әрбір SiO_2 моліне 2 моль CaO қосады.

Егер боксит – сода – әктас шихтасына қосылған сода Al_2O_3 пен Fe_2O_3 -тің натрий алюминаты мен ферритіне толық өтуіне жеткіліксіз болса, онда мұндай шихта стехиометрлік қанықпаған деп аталады. Мұндай шихтадан алған пісіріндіні шаймалағанда Al_2O_3 шығымы аздап кемиді, бірақ сілтінің бөлінуі артады.

Пісіру үрдісінде шихтада күрделі химиялық өзгерістер жүреді. 600-650 °C-да әктастың ыдырауы басталады.



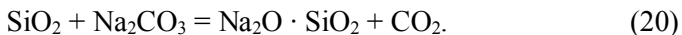
Сода 700 °C-да ыдырай бастайды, 1200 °C-да соданың термиялық диссоциясы кезінде CO₂ қысымы 41 мм сын. бағ. тең.

500-600 °C-ға дейін қыздырғанда гидрат бормалы алюминий, темір, кремний, титан және басқалардың қосылыстары химиялық ылғал байланысының жоғалтып сусыз тотықтар түзеді.

Al₂O₃ және Na₂CO₃, сондай-ақ Fe₂O₃ пен Na₂CO₃ арасындағы әрекеттесу шамамен 700 °C температурада басталады, нәтижесінде сәйкесінше натрий алюминаты мен ферриті түзіледі:



Бұл жағдайда SiO₂ және Na₂CO₃ әрекеттескенде натрийдің метасиликаты түзіледі:



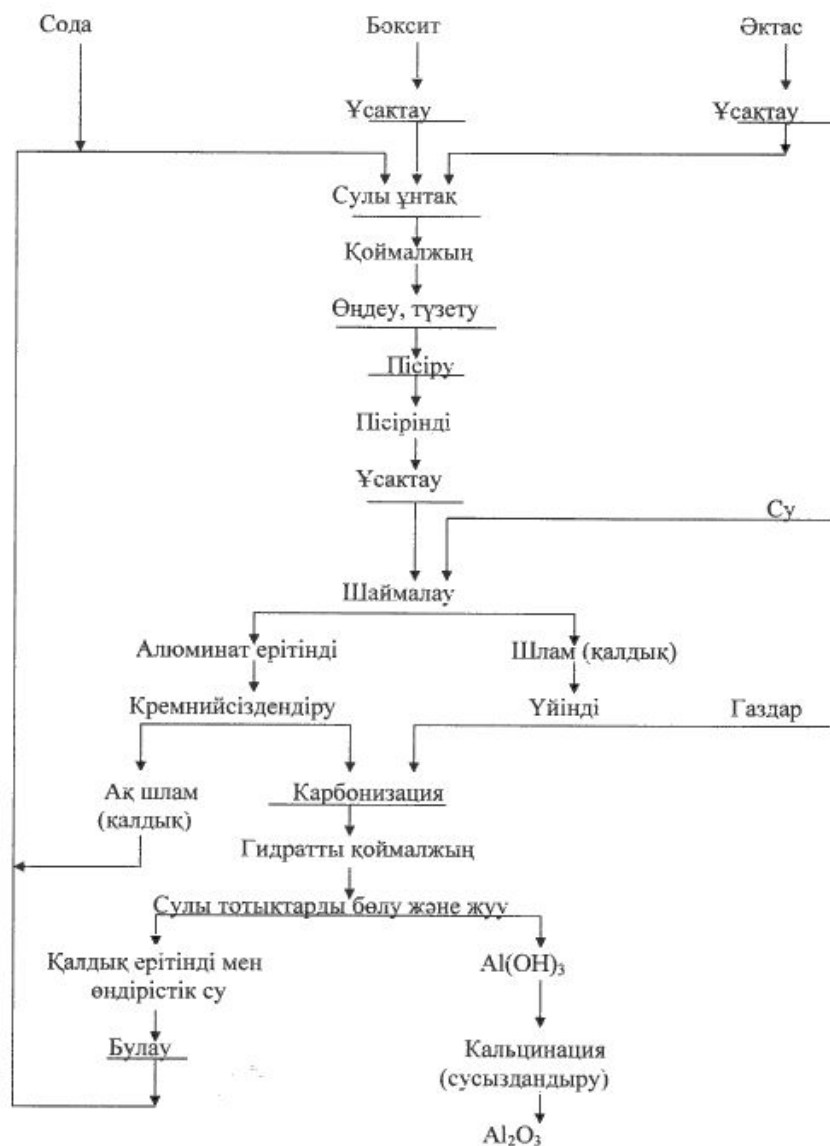
Соданың кварцпен әрекеттесуі 800-850 °C, аморфты кремнеземнен әрекеттесуі 600 °C температурада үлкен жылдамдықпен жүреді.

1100 °C температурада 2CaO · SiO₂ екі кальций силикаты түзіледі. Температураға байланысты екі кальцийлі силикатының үш модификациясы бар: α, β және γ.

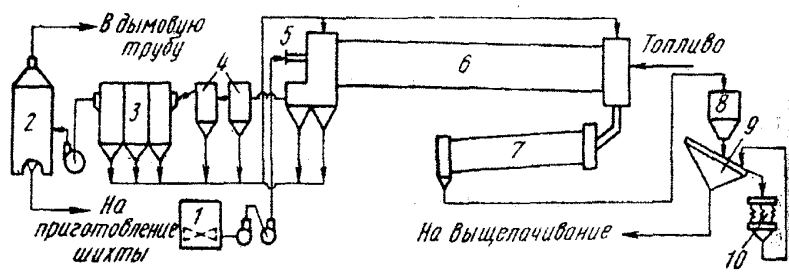
α - 2CaO · SiO₂ 1420 °C-дан жоғары температурада β - 2CaO · SiO₂ 675 °C-дан жоғары және γ - 2CaO · SiO₂ 675 °C-дан төменгі температурада жоғары.

β - 2CaO · SiO₂ жоғары температуралы модификациядан γ - 2CaO · SiO₂ төменгі температуралы модификацияға өткенде екі кальций силикаттың көлемі 10 %-ке ұлғайып, пісірінді үгіледі, яғни өздігінен ұнтаққа айналады.

14-суретте боксит – сода – әктас шихтасын пісірудің принциптік аппараттық-технологиялық жүйесі көрсетілген.



13-сурет. Бокситтерден сазбалшықты пісірудің сілтілік әдісімен өндіру жүйесі



14-сурет. Боксит – сода – этакс шихтасын пісіру жүйесі

- 1 – араластырғыш; 2 – скруббер; 3 – электрсүзгі; 4 – циклондар;
 5 – қоймалжың форсункасы; 6 – пеш; 7 – тоңазытқыш;
 8 – бункер; 9 – елек; 10 – ұсақтағыш

Пісірудің технологиялық реті. Шихтаны пісіру үшін құрылысы бойынша кальцинациялау пештеріне ұқсас ұзындығы 50-100 м айналмалы құбырлы пештер қолданылады.

Пісіру пештерінде отын ретінде көмір шаңы, мазут немесе табиғи газ қолданады. Отынға қойылатын негізгі талап – күкірттің мөлшері аз болу.

Газ ағынының температурасына және пісіру кезінде шихтаның физика-химиялық өзгерісіне байланысты, пешті ұзындығы бойымен төрт температуралық аймаққа бөлуге болады: сусыздандыру, кальцинация, пісіру және суыту.

Бірінші аймақта (шихтаның температурасы 50-300 °C) шихтадан ылғал бөлінеді, екінші аймақта (300-900 °C) – этакс ыдырайды және шихтаның бөлек компоненттері арасында реакция жүре бастайды. Үшінші аймақта газ ағынының температурасы 1400-1600 °C ал материал температурасы 1150-1250 °C-ға жетеді. Оттық факелге жетпей пеш барабанының төменгі бөлігінде орналасқан бұл аймақта пісірінді температурасы 1000-1100 °C дейін төмендейді. Ескере кету керек берілген пеш үшін аймақтың созылуы тұрақты емес, ол жылуалмасу шартына байланысты.

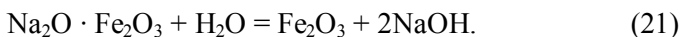
Ұзындығы 100 м және диаметрі 3 м (пештің көлбеу бұрысы 2,5°, айналу жылдамдығы 0,75-1,5 об/мин, шихтаның ылғалдығы 39 %) пештің жұмысы келесі көрсеткіштермен

сипатталады: пісірінді бойынша пештің өнімділігі 55 т/сағ, меншікті жылу шығыны 1 кг пісіріндіге 1450 ккал, отын шығыны 11400 кг/сағ, шығатын газдардың температурасы 250 °С.

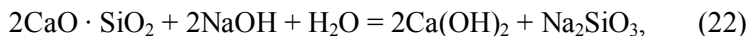
Пісіріндіні шаймалау. Пісіріндіде келесі қосылыстар негізгі компоненттер болып табылады: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ және $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Аздаған мөлшері $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ және т.б. кездеседі. Сазбалшық пен сілтіні ерітіндіге өткізу үшін пісіріндіні сумен шаймалайды.

Натрий алюминаты суда, әсіресе ыстық суда, сондай-ақ алюминатты – сілтіні және сода ерітінділерде ериді.

Натрий ферриті сумен әрекеттескенде гидролизденеді, ерімейтін темір тотығы мен ерітіндіге өтетін сілті түзеді:

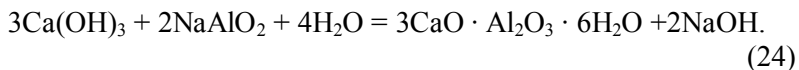


Екі кальцийлі силикат суда ерімейді. Алюминатты – сілтілі ерітіндіде ол ыдырайды, нәтижесінде кремнезем ерітіндіге өтеді:



Na_2SiO_3 натрий алюминатымен әрекеттескенде натрий алюмосиликаты түзіледі, ол алюминат ерітіндісінде аз ериді.

Пісіріндіні шаймалағанда үш кальцийлі сулы алюминат түзілетін байқалған:



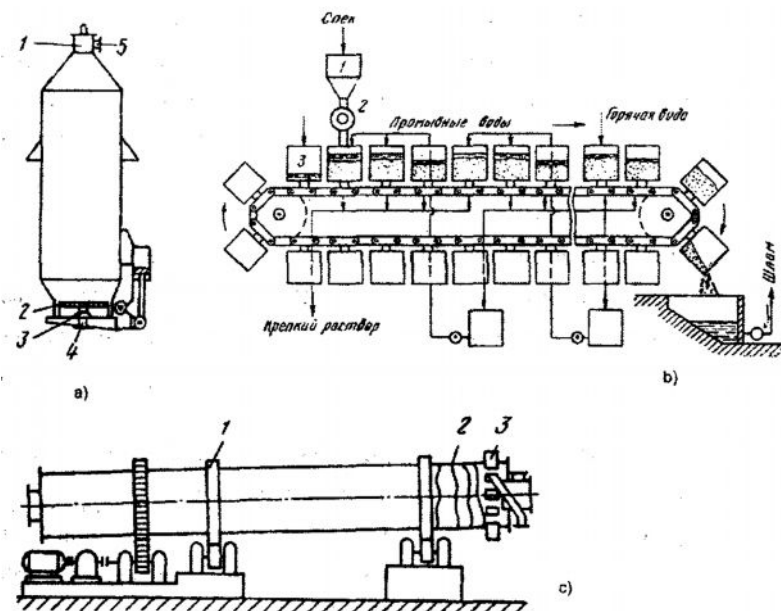
Шамамен 50 °С температурада түзілген үш кальцийлі сулы алюминат алюминат ерітіндісіндегі кремнеземнен байланысып қатты $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ қосылысын түзеді. Сонымен қатар ерітіндіні кремнийсіздендіруді және $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ыдырауын қамтамасыз ететін натрий алюмосиликаты түзіледі. Кальций моноалюминаты $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ суда ерімейді.

Шаймалау үрдісін аппараттарына байланысты ағында және агитационды әдістер деп бөледі. Бокситті пісіріндіні әдетте диффузорларда, перколяторларда және құбырлы

шаймалағыштарда ағынды әдіспен шаймалайды. Ағынды шаймалауға түйіршік пісірінді түсуі керек.

Пісіріндінің ұсақ жіктерін шаймалау үшін агитационды әдіс қолданылады. Агитационды шаймалау диірмендерде және араластырғыштарда жүргізіледі.

15-суретте боксит пісіріндісін ағынды шаймалау аппараттық жүйесі көрсетілген.



15-сурет. Боксит пісіріндісін ағынды шаймалау аппараттық жүйесі

а) диффузор: 1 – қапқаты люк, 2 – тор, 3 – қалыптасқан қапқак;
 4,5 – патрубкaлар; в) перколяционды конвейерлі шаймалағыш (жүйе):

1 – пісіріндіге арналған бункер; 2 – барабанды тиегіш;

3 – перколяторлар; с) құбырлы шаймалағыш:

1 – бандаж; 2 – спираль; 3 – элеватор

Пісіріндіні шаймалауға арналған диффузор түбі конус болат цилиндрлік резервуардан (диаметрі 1,5 м, биіктігі 5 м)

тұрады. Пісіріндіні шаймалау сәйкесінше тізбектей қосылған диффузорлар батареясында үздіксіз процесс ретінде жүргізіледі.

Перколяционды конвейерлі шаймалағыш жасанды түпті болат контейнері бар конвейер тізбегінен тұрады. Пісірінді аппараттың негізгі бөліміне бункерден барабанды тиегіш көмегімен жүктеледі. Конвейер қозғалысы кезінде әрбір пісірінді жүктелген перколятор тізбектеліп шаймалау аймағынан және бірнеше жуу аймағынан өтеді. Шаймалау пісірінді қабаты арқылы еріткіштің сүзілуі нәтижесінде іске асырылады.

Перколяционды конвейерлі шаймалағыш үлкен бірлік қуатты аппарат болып табылады. Пісірінді бойынша өнімділігі 50 – 75 т/сағ, конвейер ұзындығы 63 м, ені 5 м, жылдамдығы 7 – 10 м/сағ, перколяторлар саны 66, перколятор өлшемі $5 \times 2 \times 2$ м.

Құбырлы шаймалағыш – бұл үздіксіз жұмыс істейтін карама-қарсы ағынды аппарат. Ол көлденең бұрыштай орнатылған айналмалы құбардан (қанқа) тұрады, оның ішкі бетіне спираль орнатылған.

Ұзындығы 36 м және диаметрі 2,6 м (айналу жылдамдығы 0,3-0,4 айн/мин) екі спиральды құбырлы шаймалағыш пештің пісірінді бойынша өнімділігі 80-90 т/сағ.

Алюминат ерітіндісін кремнийсіздендіру.
Кремнийсіздендіру алюминат ерітіндідегі еріген кремнеземнің ерімейтін қосылысқа байланысқанына және оның тұнбаға түсуіне негізделген.

Кремнийсіздендірудің екі әдісі бар: химиялық қоспалар қоспай және химиялық қоспалар қосып. Бірінші әдісті жүзеге асыру үшін (химиялық қоспалар қоспай) алюминат ерітіндісін ұзақ қыздырады. Бұл NaSiO_3 -тің NaAlO_2 -мен әрекеттесуі нәтижесінде түзілетін $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ натрий алюмосиликатының кристалдарының өсуін және оның тұнбаға түсуін қамтамасыз етеді. Мұнда тұнба құрамына көп жағдайда $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,7\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (натрий сулы – алюмосиликаты) формуласы сәйкес келеді.

Химиялық қоспа қосып кремнийсіздендіру кезінде алюминат ерітіндісіне аз мөлшерде әк қосып қыздырады. Нәтижесінде аз еритін кальций алюмосиликаты ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) түзіледі, ол тұнбаға түседі. Тұнба «ақ шлам» деп аталады.

Al_2O_3 жоғалуын төмендету және әктің шығынын азайту үшін көп жағдайда екі сатылы кремнийсіздендіру қолданылады. Бірінші сатыда ерітіндіден кремнеземнің негізгі бөлігін (90% кем емес) натрий алюмосиликаты түрінде бөледі. Екінші сатыда ерітіндіні терең кремнийсіздендіру үшін әк қосып қыздырады.

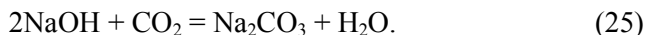
Кремнийсіздендірудің бірінші сатысында автоклавтар мен араластырғыштар қолданылуы мүмкін, екінші сатыда тек араластырғыш қолданылады.

Автоклав батареясында кремнийсіздендіру келесі технологиялық көрсеткіштер кезінде жүргізіледі: автоклавтардағы температурасы 150-170 °C, кремнийсіздендіру ұзақтығы 2-2,5 сағ.

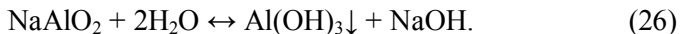
Алюминат ерітіндісін кремнийден мұқият тазалау (кремнийсіздендірудің екінші сатысы) тізбектей қосылған араластырғыштар батареясында жүргізіледі. Әк әкті (ақ) шлам ретінде қойылтқышқа беріледі және табақшалы сүзгіде бақылау сүзілгеннен кейін карбонизацияға жіберіледі.

Алюминат ерітіндісін сусыздандыру (карбонизация). Байер әдісінде бұрау қандай маңызды болса пісіру әдісінде сусыздандыру сондай маңызды жұмыс атқарады. Сусыздандыру – алюминий гидрототығының тұнбаға түсуі үшін алюминат ерітіндісін ыдырауы.

Үрдіс бос каустикалық сілтіні нейтралдайтын көміртегі екі тотығы бар газдармен алюминат ерітіндісін өңдеуге негізделген:



Нәтижесінде ерітіндінің каустикалық модулі төмендейді, ерітінді тұрақсызданданады және натрий алюминатының гидролитикалық ыдырауына жағдай туады:



Бұл жағдайда түзілген бас сілті көмірқышқыл газдарының жаңа бөлшектерімен байланысқа түсіп сода түзіледі және де натрий алюминатының ыдырауы жалғасады.

Карбонизациялау кезінде алынған алюминий гидрототығының сапасы (ірілігі, тазалығы, үрдістің өзінің ұзақтығы) келесі факторларға байланысты: температура, газдардағы CO_2 концентрациясы, араластыру, карбонизация толықтығына және т.б.

Сусыздандыруды $70-80^\circ \text{C}$ температурада газдардағы CO_2 концентрациясы 10-14 % жағдайында жүргізеді. Сусыздандыруға пісіру пештерінің отынының газдары скруббелерде және электрфильтрлерде шаңнан тазартылғаннан кейін қолданылады.

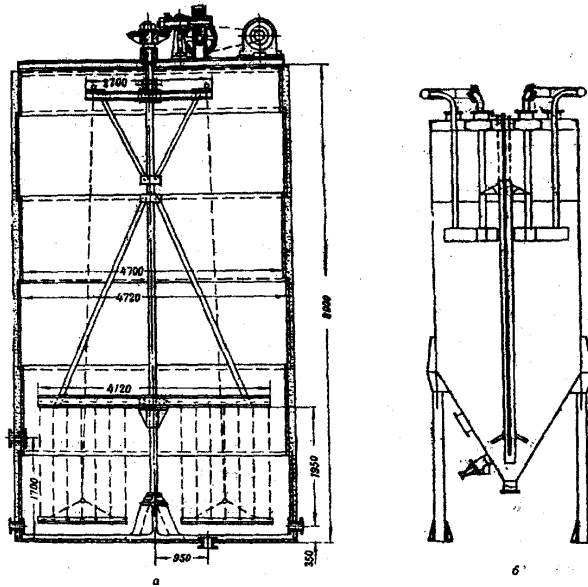
Сусыздандыру кезінде газдың берілуі тоқтатылғаннан кейін алюминий гидрототығы тұнбаға түскен ерітінді бірнеше сағат бойына бұрау арқылы араластырылады. Бұл жағдайда ерітіндіден таза гидрототықтың қосымша мөлшері бөлінеді. Шарт бойынша газдың берілуін ерітіндіден кремнийдің едәуір бөліне бастаған кезіне дейін тоқтатылады.

Сусыздандыруды цилиндрлі немесе цилиндрконустық карбонизацияларда жүзеге асырады.

Цилиндрлі карбонизатор – 180 м^3 дейін сыйымдылықты шынжырлы араластырғышы бар бак. Араластырғыштың айналу жылдамдығы 6-12 айн/мин. Карбонизаторға газ бактың төменгі бөлігіне шеңбер бойынша орналасқан барботер арқылы беріледі.

Цилиндрконусты карбонизатор келесі өлшемдерге ие: диаметрі 11 м, цилиндрлі бөліктің биіктігі 8,5 м, конустық бөліктігі – 9,5 м, сыйымдылығы – 600 м^3 .

Түзілген алюминий гидрототығы маттық ерітіндіден қойылдырғышта бөлінеді, барабанды сүзгіде жуылады және сүзіледі және содан кейін кальцинацияға бағытталады. Маттық ерітіндіні булау алдында табақшалы сүзгілі бақылағыш сүзгіден өтеді. Карбонизаторлар жүйесі 16 суретте көрсетілген.



16-сурет. Карбонизаторлар

а – механикалық араластырғыш; б – үстіңгі жағына газ беру

2.3.4. Сазбалшық өндірісіндегі Байер – пісіру қосарланған әдісі

Байер және пісіру әдістерін экономикалық салыстырғанда аз кремнийлі бокситтерді Байер әдісімен өндеген тиімді екені анықталған.

Жоғары кремнийлі бокситтерді Байер әдісімен өңдеу неғұрлым экономикалық тиімсіз болады. Себебі басымы бокситтегі кремний мөлшеріне стехиометриялық тәуелді сазбалшық пен сілтінің қызыл шламмен жоғалуы артады. Мысалы бокситте 7-8 % кремнезем, 50 % Al_2O_3 болғанда оны Байер әдісімен де, пісіру әдісімен де өндегенде техника-экономикалық жағынан шамамен бірдей. Бірақ бокситтегі кремний мөлшері жоғарлаған сайын пісіру әдісін қолдану тиімдірек.

ТМД-ң кейбір мемлекеттерінде бокситтерде сазбалшық өндіру өндірісінде Байер және пісіру әдісі қатар жүргізілетін Байер-пісіру қосарланған әдісі қолданылады. Қосарланған әдістің жүйесі, екі нұсқа бойынша жүзеге асырылуы мүмкін – қатарлап және тізбектей.

2.3.4.1. Қатарлы нұсқа

Қатарлап нұсқасының принциптік технологиялық жүйесі 17-суретте көрсетілген.

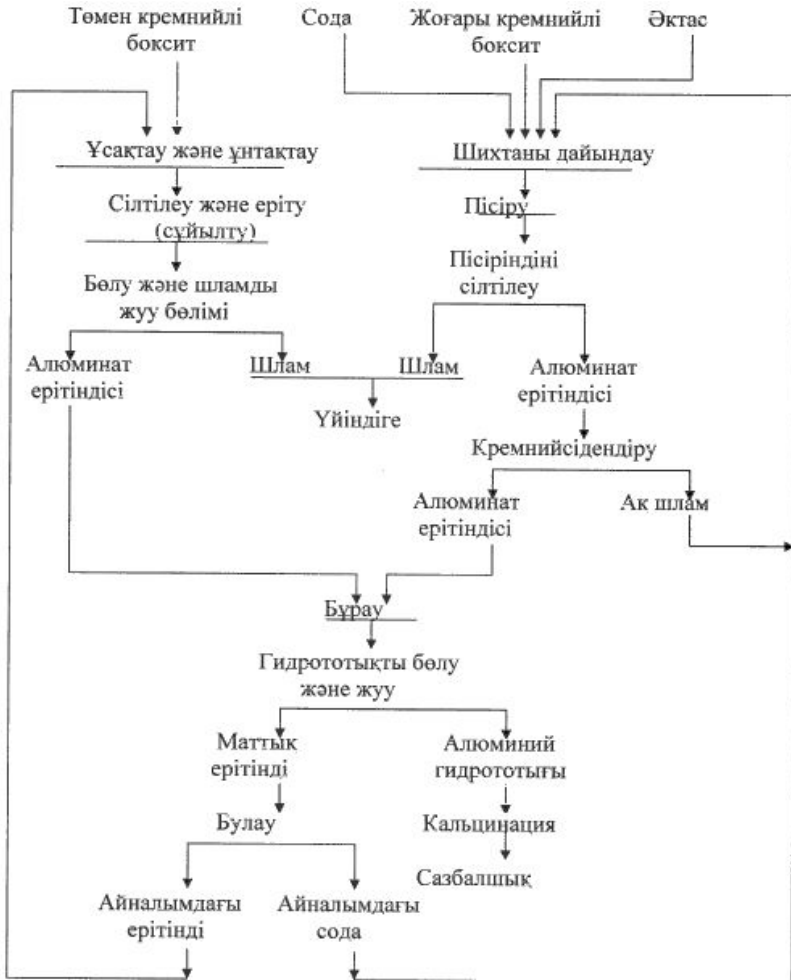
Төменгі сапалы бокситтің негізгі көлемі бұл жүйе бойынша Байер әдісімен өңделеді. Осы тармаққа қатар, пісіру тармағы бойынша жоғары кремнийлі бокситтің негізгі мөлшерін өңдейді.

Пісіру тармағы кремнийсіздендіру операциясымен аяқталады. Кремнийсіздендірілген ерітінді Байер тармағының ерітіндісімен бірге декомпозицияға (бұрау) түседі. Байер тармағындағы шығынды толықтыру үшін қажетті каустикалық сілті пісіру кезіндегі содадан түзіледі және пісіру тармағының алюминат ерітіндісімен бірге Байер тармағына беріледі. Айналымды ерітіндіні булау кезінде түзілетін сода пісіру тармағына бағытталады.

Осындай әдіспен, бокситтерді қатарлап өңдеу жүйесі Байер тармағында қолданылатын каустикалық сілтіні неғұрлым арзан кальцийнерленген содамен алмастыруға мүмкіндік туғызады.

Қатарлап нұсқасының басқа да артықшылықтары:

- пісіру тармағында айналымдағы соданы өңдеу нәтижесінде Байерде соданың каустификациясы операциясы түсіп қалады;
- пісіру әдісіне карбонизация операциясы түсіп қалады, ол кремнийсіздендіру әдісін қарапайымдылайды, себебі декомпозиция карбонизациямен салыстырғанда алюминат ерітінділердің кремний модуліне неғұрлым аз шарттар қояды;



17-сурет. Байер-пісіру қосарланған әдісінің қатарлап жүргізу жүйесі

Қатарлап өңдеу жүйесінде жұмыс кезінде алюминат ерітіндінің декомпозициясына жақсы жағдай қалыптасады, ол Байер тармағында неғұрлым концентрленген ерітіндімен

(жоғары модулі) араласуын қамтамасыз ететін неғұрлым төменгі каустикалық модульде үрдістің бастапқы сатысында жүргізіледі.

Қатарлап өңдеу жүйесінің кемшілігі айналымдағы сілтінің мөлшерінің көптігі болып табылады.

2.3.4.2. Тізбектей нұсқасы

Байер-пісіру қосарланған әдісінің тізбектей нұсқасы жоғары кремнийлі бокситтерді өңдеу үшін қолданылады. Тізбектей нұсқасының принциптік технологиялық жүйесі 18-суретте көрсетілген.

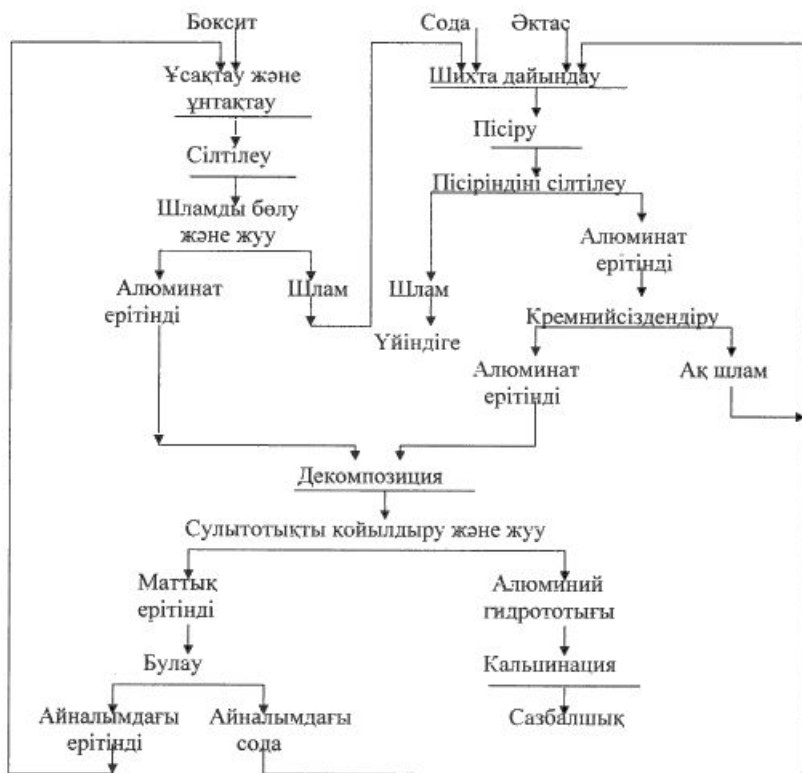
Бұл жүйе бойынша бокситті Байер әдісімен өңделеді. Кремнийдің мөлшері жоғары болуы сазбалшық пен сілтінің қызыл шламмен химиялық жоғалуын арттырады. Сілтіден сазбалшықты бөліп алуға дейін қызыл шламды сода мен әктаспен пісіреді. Пісіріндіні сілтілегеннен және ерітіндіні кремнийсіздендіргеннен кейін Байер тармағының алюминат ерітіндісіне қосады. Араласқан алюминат ерітіндісінен декомпозициямен алюминий гидрототығын бөліп алады. Маттық ерітіндіні булайды және Байер тармағына бокситтердің жаңа бөлігін сілтілеуге қайтарылады. Екі тармақтағы сілтінің жоғалуын пісіру шихтасына кальцинирленген соданы қосу арқылы қалпына келтіреміз.

Неғұрлым жоғары экономикалық әсер алу үшін бұл технология бойынша шламдағы Al_2O_3 , Fe_2O_3 және Na_2O арасындағы құрамдық қатынастары шихтаға берілетін айналымдағы сода, сондай-ақ үрдістегі жоғалғанның орнын толтыратын сода қосқанда стехиометриялық қаныққанға шамамен жақын шихта алынатындай болуы керек. Бұл шарт егер бокситте $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ қатынасы масса бойынша $0,6 \div 0,9$ артық болмаса орындалады.

Жоғары темірлі бокситтерді өндегенде шихта стехиометриялық қанықпаған болады, яғни ондағы темір тотығының бір бөлігі пісіру кезінде натрий ферритіне байланыспайды. Мұндай шихта сазбалшық пен сілтінің шламнан толық бөлінуін қамтамасыз етпейді.

Байер-пісiрудiң тiзбектен нұсқасының басқа да негiзгi кемшiлiктерi шикiзатты екi сатылы өндeйтiндiктен аппаратура – технологиялық жүйесiнiң ұзақтығы болып табылады.

Қанықпаған шихтаның қасиетiн оның құрамына қосымша мөлшерде әктас немесе боксит қосу арқылы жақсартуға болады: әктас $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ екi кальцийлi феррит түрiнде артық темір тотығымен байланысады, боксит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ қатынасын шихтада төмендетiп және неғұрлым жоғары сазбалшық мөлшерлi пісiрiндi алуды қамтамасыз етедi.



18-сурет. Байер-пісіру қосарланған әдісінің тiзбектей өндeу нұсқа жүйесі

Жүйедегі неғұрлым күрделі операция шламды шихтаны пісіру болып табылады. Пісіруге арналған шихта қызыл шламнан, сода, әктас және кремнийсіздендіру кезінде түзілген ақ шламнан тұрады. Шламды шихтаны пісіру үшін диаметрі 4,5-5 м және ұзындығы 110 м барабанды тоңазытқышты айналымды құбырлы пеш қолданылады. Ылғалдылығы 40-42 % шихта пешке пульпалық форсунка көмегімен беріледі. Пісіру аймағында материал температурасы 1150-1200 °С.

Шламды пісіріндіні шаймалау үшін екі сатылы сілтілеу жүйесі қолданылады. Бірінші сатысы құбырлы сілтілегіште, ал екіншісі – стерженьді диірмендерде шламды ұнтақтығышы бар жүзеге асырылады. Құбырлы сілтілегіштердегі алюминат ерітіндісінің қажетті каустикалық модулін (1,5-1,7) қалыптастыру үшін пісіру тармағынан маттық ерітінді беріледі.

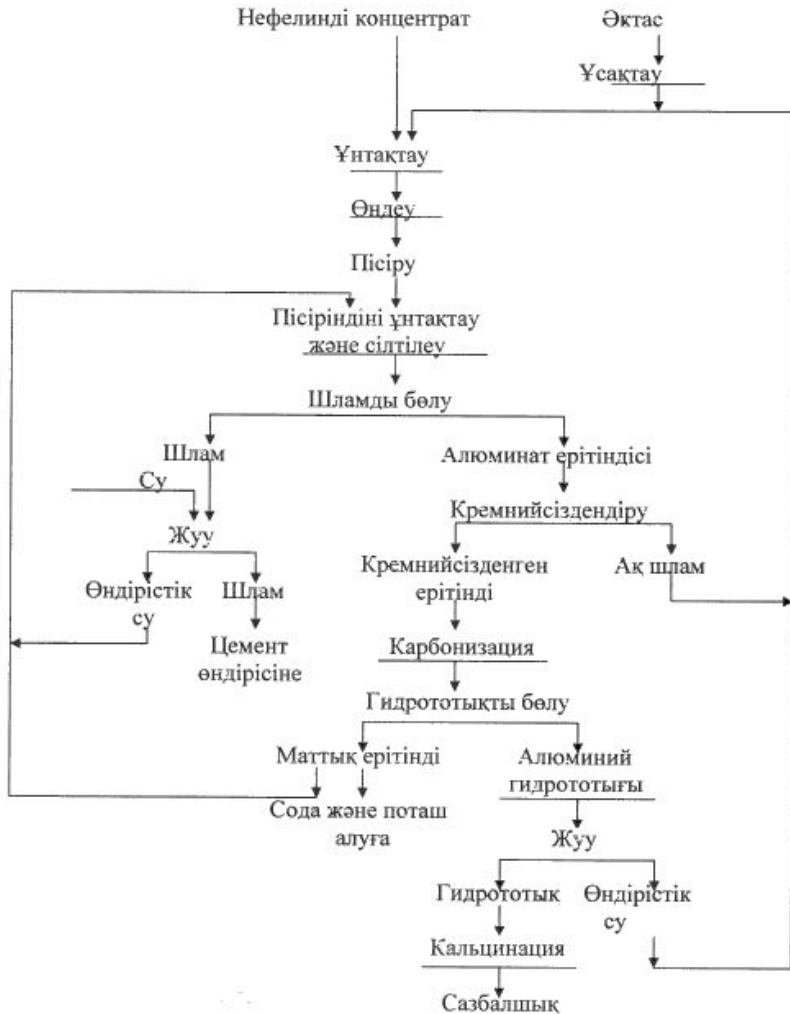
Маттық ерітіндіні булау кезінде үрдістен сода мен органикалық заттар шығарылады.

Тізбектеп өңдеу жүйесі торғай бокситтерін өңдеу үшін тиімді қолданылуда, бұл жағдайда кеннен Al_2O_3 -ті тауарлық өнімге бөліп алу 85-87 % -ға дейін жетеді.

2.3.5. Нефелиннен сазбалшықты пісіру әдісімен өңдіру

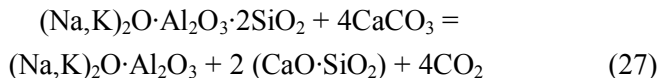
Нефелинді кендер және концентраттар бокситтермен салыстырғанда алюминий тотығының мөлшері аз (30%-ға дейін), кремнийдің мөлшері жоғарылығымен (40 % көп) болғандығымен сипатталады. Бірақ сазбалшық пен басқа да нефелин шикізатының құрамындағы мыс, сода поташ және жоғары сапалы цементті бөліп алу, мұндай материалды құрамындағы сазбалшық мөлшерінің салыстырмалы төмен болғандығына қарамай өңдеу экономикалық тиімді. 19-суретте нефелин концентратын пісіру әдісімен кешенді өңдеу технологиялық схемасы көрсетілген.

Бұл жүйені өндіріске енгізу Ресейдегі Кольский аралының апатитонефелин жынысын байытқан кезде алатын нефелин шоғырын комплексті өңдеуге мүмкіндік береді.



19-сурет. Нефелин концентратын пісіру әдісімен кешенді өңдеу технологиялық схемасы

Шихтаны пісіру. Нефелин мен әктастың арасындағы натрий алюминатын, калий мен екі кальцийлі силикат түзіп әрекеттесу реакциясы әктасты – нефелинді шихтаны пісіру кезінде негізгі реакция болып табылады:



Нефелиннің жеткілікті толық ыдырауы шамамен 1300 °С температура кезінде жүреді, бұл кезде тығыздалған клинкер түріндегі пісірінді алынады. Өктасты – нефелинді шихтаны пісіру үшін ұзындығы 60 – 185 және диаметрі 3 – 5 м айналмалы құбырлы пеш қолданылады. Құрылысы жағынан бұл пештер бокситті – сода әктас шихтаны пісіру үшін қажет пештерге ұқсас.

Пештен пісірінді тоңазытқышқа себіледі, онда суытылып, содан кейін ұсақтау бөліміне жіберіледі.

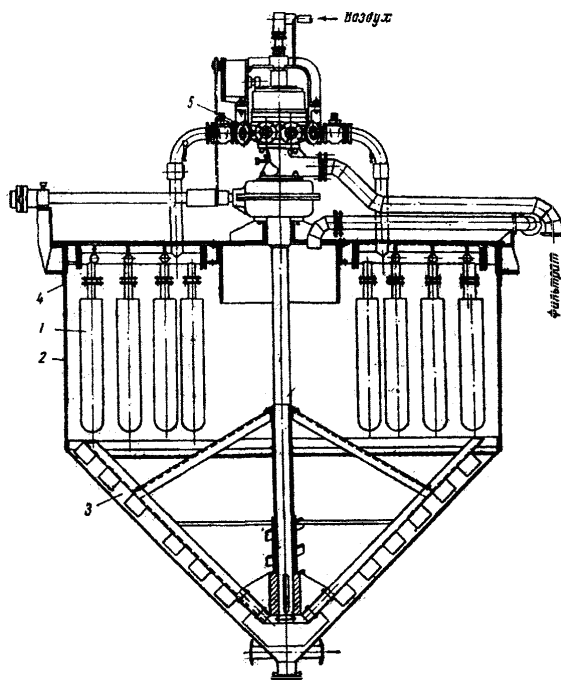
Пісіріндіні сілтілеу және ерітіндіні шламнан бөлу. Пісіріндіні айналымдағы содасілтілі ерітіндімен сілтілейді. Калий алюминаты бұл жағдайда натрий алюминаты сияқты оңай ерітіндіге өтеді. Клинкер түріндегі тығыз нефелин пісіріндісін сілтілеу үшін агитационды әдіспен сілтіленетін диірмендер қолданылады, соңынан фильтрлі қойылдырғыштарда бөлініп және жуылады.

Пісіріндіні сілтілеудегі қойылатын шарттар: айналымдағы ерітінді температурасы 55-60 °С; алюминат ерітіндідегі Al_2O_3 концентрациясы 85 г/л; ерітіндінің каустикалық модулі 1,4-1,5.

Нефелин шламынан алюминат ерітіндісін бөлу үшін неғұрлым әсерлі аппарат сүзгі – қойылдырғыш болып табылады (20-сурет).

Фильтрленуші қоймалжың тірегіш аяқтармен (4) жабдықталған чанға (2) түседі. Вакуум әсерімен ерітінді сүзгіш мата арқылы сүзуші патрондар (1) кеңістігінің ішіне түседі және бөлгіш бас арқылы құбырлар арқылы сүзгі – қойылтқыштан шығарылады. Әрбір секцияның барлық патрондары коллектор арқылы бөлгіш баспен (5) қосылады, оның көмегімен вакуум жолына, кейде сығылған ауа жолына автоматты қосылады. Осы немесе келесі секцияға қосылу вакуум жолынан сығылған ауа жолына қосылғанда патрондар бетіндегі шлам үрленеді және чан түбіне тұнады. Мұнда шлам араластырғышпен 3 чанның орталық шығаратын тесікке шығарылады. Сүзгі – қойылдырғыш

конусының астында шнек орнатылған, бұл жерден шлам шығарылады. Шламды жуғаннан кейін цемент зауытының (цех) шламды бассейніне айдалады.



20-сурет. Сүзгі – қойылдырғыш
1 – патрон; 2 – чан; 3 – араластырғыш;
4 – тірегіш аяқ; 5 – бөлгіш бас

Сүзгі – қойылтқыш өлшемдері сүзу ауданы 115 м^2 , чан диаметрі $5,75 \text{ м}$, цилиндр бөлігінің биіктігі 3 м , конустық $3,4 \text{ м}$.

Шламды сүзу және жуудың шамамен режимі: сүзгі – қойылдырғыштың қоймалжың қоректендіргішіндегі қ : с қатынасы $3,0 \div 3,5 : 1$, судың температурасы 75°C төмен емес, жуылған шламдағы шайылған сілті мөлшері $0,2 \%$ артық болмау керек; шламның ылғалдылығы 40% -дан артық емес.

Алюминат ерітіндісін кремнийсіздендіру және карбонизация. Нефелинді материалдарды өндегенде алюминат

ерітіндісінің бір бөлігін алюминий сулытотығы толық бөлінгеніне дейін карбонаттау қажет, себебі одан кейінгі процестерде таза содапоташты ерітінді алу үшін, сондай-ақ сулытотық қалдығы бар буландырғыш аппараттарда жылыту бетінің көбеюінен сақтану үшін. Бұл мақсат үшін алюминат ерітіндісін терең кремнийсіздендіру керек.

Автоклавтарда алюминат ерітіндісін кремний модулі 300-500 дейін кремнийсіздендіргеннен кейін екі ағынға бөледі. Бір ағын карбонизацияның содасілті тармағына түседі, екіншісі – кремнийсіздендірудің екінші сатысына, содан кейін карбонизацияның содалық тармағына кремнийсіздендірудің екінші сатысына араластырғышқа әктаспен бірге қосады, кремний модулі 1000-1500 дейін болады.

Сода тармағының терең кремнийсіздендірілген ерітіндісін құрамындағы Al_2O_3 мөлшері ерітіндіде 1-1,2 г/л-ден көп емес қалғанға дейін карбонизациялайды. Одан әрі ерітіндіні каустикалық модулі 2-2,5 дейін сусыздандырады. Сода тармағында тұндырылған алюминий, сулытотығын ашытқы ретінде сода және содасілті тармағында қолданылады, ал маттық содапоташты ерітінді сода және поташ алуға жіберіледі.

Содапоташ ерітінділерін және нефелин шламын өңдеу. Карбонатты сілті ерітінділерін сусыз сода алуға өңдейді және поташты моногидратты сода ерітіндісінен булау, кристалдау арқылы және соңғысын кальцинациялау арқылы өндіреді. Содан кейін маттық ерітіндіні K_2CO_3 кепкенге дейін булайды және поташты кептіреді немесе кальцинациялайды.

Нефелинді шламнан портланд цемент алу үшін шихтаны 75 % шлам және 25 % әктас дайындайды, содан кейін 36-38 % ылғалмен шарлы диірмендерде сулы ұнтақталады және алынған қоймалжың 1550 °C температурадан төмен емес температурада күйдіретін айналмалы пешке жіберіледі. Алынған клинкер суытқаннан кейін шарлы диірмендерде ұнтақталып сақтауға жіберіледі.

Нефелинді шоғырды пісіру әдісімен кешенді өңдеу нәтижесінде 1 т сазбалшыққа шамамен 1 т сода және поташ және шамамен 7,5 т цемент алынады.

2.3.6. Нефелинді шикізатты гидрохимиялық әдіспен өңдеу (Пономарев – Сажин әдісі)

Нефелинді кенді сілті ерітіндімен өндегенде сазбалшық ерітіндіге өтпейді, сілтілеу кезінде түзілетін сілтілік алюминат және силикат өзара әрекеттесіп, тұнбаға түсетін сілтілік алюмосиликат түзіледі. Егер сілтілеуді әктас қосып жүргізсе, онда сазбалшық ерітіндіге натрий және калий алюминаты түрінде өтеді, ал кремнезем сілтілік кальций силикаты $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ түрінде тұнбаға түседі. Нефелинді шикізатты мұндай әдіспен өңдеу гидрохимиялық деп атайды. Әдістің принциптік технологиялық схемасы 21-суретте көрсетілген.

Сазбалшықты толығымен дерлік ерітіндіге өткізу үшін жоғары температура (260 °C жоғары) және Na_2O -ң ерітіндідегі жоғары концентрациясы (400-500 г/л) керек. Әктасты есептеу бойынша 1 моль SiO_2 -ға 1,1 моль CaO болатындай етіп қосады.

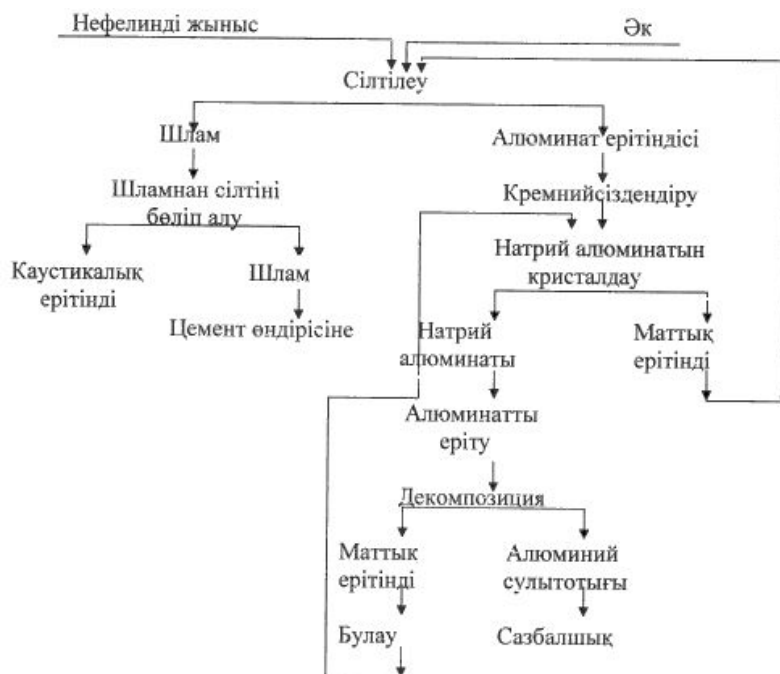
Ерімейтін қалдықтан бөліп алғаннан кейін алюминат ерітіндісін кремнийсіздендіреді және кальцинация үрдісінен одан натрий алюминатын бөліп алады. Алюминат ерітіндісін каусикалық модулі жоғары болғандықтан (11-12) одан алюминий сулытотығын декомпозиция немесе карбонизация әдісімен бөліп ала алмаймыз. Сондықтан мұндай ерітінділерден сазбалшықты бөліп алу үшін жаңа әдіс ұсынылған – натрий алюминатының кристаллизациясы (1-суретті қараныз). Бұл үшін ерітіндіні концентрациясы 400 -500 г/л Na_2O жалпы дейін булайды, содан кейін 30 °C температураға дейін араластыра отырып біртіндеп суытады. Сонда натрий алюминаты кристаланады $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

Натрий алюминат кристалдарын оларды маттық ерітіндіден бөліп алғаннан кейін ерітеді. Алынған таза натрий алюминат ерітіндісін декомпозицияға бағыттайды.

Сілтілі кальцийлі силикат тұнбасын сумен немесе әлсіз сілті ерітіндімен өндеп сілті бөліп аламыз.

Мұндай өндеуден кейін қалатын шлам негізінен кальций моносиликатынан тұрады және цемент алу үшін қолданылуы мүмкін.

Гидрохимиялық әдістің пісіру және қарағандағы артықшылықтары: қымбат және күрделі пісіру әдісі қолданылмайды және әктас шығыны азаяды. Негізгі кемшіліктері – сілтінің үлкен айналымға түсуі және ерітіндіні булау үшін будың шығынының жоғарылығы.



21-сурет. Нефелинді шикізатты гидрохимиялық әдіспен өңдеу схемасы (Пономарев – Сажин әдісі)

2.3.7. Алуниттен сазбалшық өндіру өндірісі

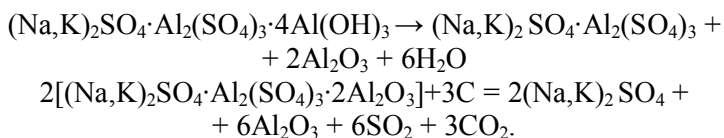
Жоғарыда көрсетілгендей алуонид сазбалшықтың бір бөлігі алюминий сульфаты түрінде байланысқан күрделі минерал $(\text{Na,K})_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$. Көрсетілген өңдеу әдістерінің ішінде алуонитті жыныстардан сазбалшық алу үшін қайнау қабатында тотықсыздандырып күйдіру әдісін қолдану неғұрлым

экономикалық тиіледі. Басқа әдістерден бұл әдістің артықшылығы алюминий тотығымен байланысқан SO_3 -тің үрдістен оңай бөліп алу мүмкіндігі.

Алунит кенін тотықсыздандыру әдісімен өндеудің технологиялық схемасы 22-суретте көрсетілген.

Әдістің принциптік жағы шикізатты сусыздандыру және қайнау қабаты пештерінде тотықсыздандырып күйдіру болып табылады.

Алунит жынысын сусыздандыру және тотықсыздандырып күйдіру бөлек жүргізіледі, осы жағдайда келесі реакциялар жүреді:



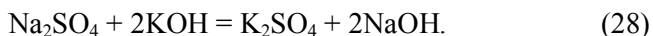
Алюминий сульфатын толығымен дерлік тотықсыздандыру және 100°C төмен температурада сілті ерітінділерде еритін қасиетін сақтайтын $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ түрінде алюминий тотығын алу үшін тотықсыздандыруды шамамен 560°C температурада жүргізіледі.

Тотықсыздандырудың газ өнімдері электрсүзгіде шаңнан тазартылғаннан кейін күкірт қышқылын дайындауға қолданылады. Тотықсызданған алунит кенін Байер әдісімен өңдейді.

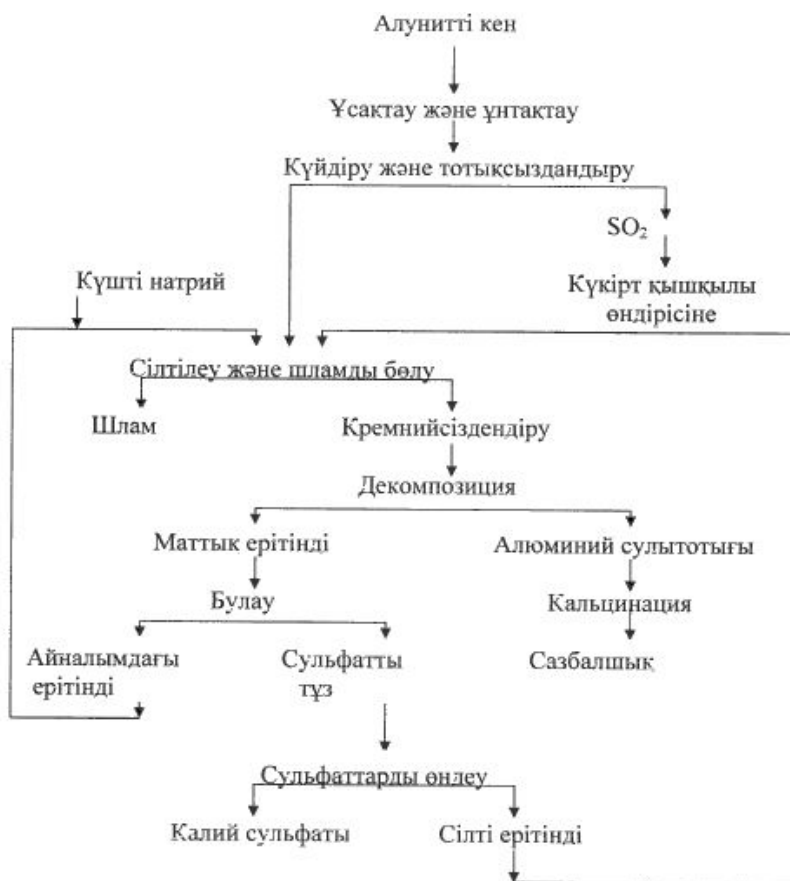
Маттық ерітіндіні декомпозициядан кейін дайындайды, натрий мен калий сульфатының қоспасы алынады.

Сульфат тұздарын айналымдағы ерітіндіден бөлу қойылдырғышта, одан әрі қоюланған өнімді сүзу арқылы жүзеге асырылады.

Маттық ерітіндіден бөлініп алынған калий және натрий сульфаты тұздарының қоспасы калий сульфатын алу үшін өңделеді. Тұз қоспасын калий сілтiсi ерітіндісімен конверсиялау реакциясына негізделіп өңделеді:



Конверсия араластырғыштарда жүргізіледі, алынған қоймалжың каустикалық сілті ерітіндісінен калий сульфатын бөліп алу үшін центрифугаға немесе барабанды вакуум-сүзгіде өңделеді. NaOH ерітіндісін үрдістегі сілті жоғалуын толықтыру үшін пайдаланады, ал калий сульфатын кептіреді де тұтынушыға жібереді.



22-сурет. Алунит кендерін тотықсыздандыру әдісімен өңдеу жүйесі

2.3.8. Қышқыл әдістерді қолдану болашағы

Қышқыл әдістің сілтілік әдіспен салыстырғандағы негізгі артықшылығы үрдістің ең басында кремнийді бөліп алу мүмкіндігі болып табылады. Сәйкесінше, жоғары кремнийлі шикізаттарды өндеуде қышқыл әдістерді қолдану тиімді. Бұл жағдайда ерітіндіге өтсе үрдісті едәуір күрделендіретін темір мөлшері бастапқы шикізатта мүмкіндігінше төмен болу керек. Мұндай шикізат кеңінен тараған каолин мен саз болып табылады.

Құрамында алюминий бар шикізаттарды қышқыл әдіспен өндеудің бірнеше жолдары зерттелген, мысалы, күкірт қышқылды, азот қышқылды, тұз қышқылды. Қышқыл әдістің негізгі технологиялық сатылары: кенді сусыздандыру (дегидратация), еритін алюминий тұзын алу үшін оны қышқылмен ыдырату және ерімейтін тұнбаны бөлу, алюминий тұзын темір және тағы басқа қоспалардан тазарту, алюминий тотығын бөлу және қышқылдың регенерациясы.

Бірақ қышқыл әдістің барлық осындай артықшылықтармен қатар сілтілік әдіспен салыстырғанда кемшіліктері де бар: қышқылға төзімді материалдарды қолдану қажеттілігі, бұл жабдықтардың өзіндік құнын және барлық технологияны қымбаттатады, қышқылдың едәуір ұшқыштығы, бұл еңбектің санитарлық – гигиеналық жағдайын қалыптастыруды қиындатады: алюминий тұзын темір қоспаларынан тазарту қиындығы; қышқылдың үлкен айналымы.

Қосарланған қышқыл сілті әдісінің - өзінді екі тармақты қосқан – қышқыл және сілті зерттелуі – қышқыл әдісті негізгі жетілдіру бағыты. Қышқыл тармақта кенді қышқыл ерітіндімен өндеу арқылы үрдістен кремнеземді шығарады. Алюминий тұзы ерітіндісінен темір қоспаларымен ластанған «шикі» алюминий тотығы бөлінеді. «Шики» тотық таза сазбалшық алу үшін сілтілік әдіспен өңделеді, мысалы, Байер әдісімен.

2.3.9. Сазбалшыққа қойылатын техникалық талаптар

Алюминий зауыттарына сазбалшықтың химиялық құрамына қойылатын талаптар электролиз кезінде алюминийге қарағанда неғұрлым электрлігі оң қоспалар алюминиймен бірге бөлініп оның сапасын төмендететіндігіне негізделген. Неғұрлым электрлігі теріс қоспалар да сазбалшықта тиімсіз, себебі олар фторлы алюминиймен әрекеттесіп оны ыдыратады:



және



мұнда R' – кез-келген сілтілік, ал R'' – кез-келген сілтілік – жер металдар, сондай-ақ, Be мен Mg . Мұндай реакциялардың нәтижесінде электролит құрамы өзгереді және электролизерлер жұмысы бұзылады.

Неғұрлым теріс электрлі қоспалардың электролитте жиналуы қоспалардың потенциалдарының оң тән қабылдауына мүмкіндік жасайды және мұндай қоспа алюминиймен бірге тұнбаға түсуі мүмкін.

(Нернст теңдігін қараңыз: $\varphi_{косп} = \varphi_{косп} + \frac{RT}{ZF} \ln C$), мұнда

C – қоспалар концентрациясы.

Әсіресе электролизге сазбалшықтағы Na_2O қоспасы үлкен әсер етеді, ол AlF_3 -пен балқымада мына реакция бойынша әрекеттеседі:



Қазіргі кездегі электролизерлердегі электролиттегі $\frac{NaF}{NaF_3}$

қатынасы 2,7 аспау керек болса. Ал бұл жағдайда бұл $\frac{NaF}{NaF_3}$

молярлық немесе криолиттік қатынасы артады. Мұндай жағдайда электролит құрамын қалпына келтіру үшін AlF_3 – электролиттің ең қымбат құраушысын қосады.

Сазбалшықтағы ылғал немесе гидратты су тиімсіз ылғал AlF_3 пен HF түзеді, ол электролиттен ұшады, фтордың артық жоғалуымен қатар цехтағы жұмысшылар үшін санитарлы-гигиеналық жағдай төмендейді. Сондықтан шығарылатын сазбалшық сусыз болу керек және елеулі (гигроскопиялық) ылғал жұтқыш болмау керек.

Стандартты сазбалшық бөлшектері өте ірі немесе потенциал – өте кіші болмауы керек. Ірі сазбалшық электролитте баяу ериді, ванна түбінде тұнба тез түзіледі, кіші сазбалшық жүктеген және электролизерлерді өндегенде өте қатты шанданады. Ұсақтауға түсетін алюминий гидрототығының дисперстілігі негізінде сазбалшық бөлшектерінің өлшемдері анықталады. Электролизға қолданылатын үлкендіктегі бөлшекті сазбалшық алу үшін шығатын алюминий гидрототығының бөлшектері 50-80 мк аралығында болуы қажет.

Стандартты потенциалдар φ^0 , В:	
Li = - 3,05	Na = - 2,71
Be = - 1,85	Si = - 0,84
K = - 2,92	Ga = - 2,40
Al = - 1,67	Fe = - 0,44.
Ba = - 2,91	Mg = - 2,34
Ti = - 1,63	V = - 1,18
Ca = - 2,87	

Өндірісте 6 маркалы сазбалшық техникалық жағдайы көрсетілген: Γ_{00} , Γ_0 , Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 және Γ_4 .

3-кесте

Сазбалшықтың техникалық жағдайы

Қоспалар	Қоспалар мөлшері, % сазбалшық маркаларында көп емес					
	Γ_{00}	Γ_0	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4
SiO_2	0,06	0,08	0,15	0,25	0,40	2,00
Fe_2O_3	0,03	0,03	0,04	0,05	0,06	1,00
Na_2O_3	0,5	0,6	0,6	0,6	0,7	0,8
П.П.П.	1,0	1,0	1,0	1,2	1,5	2,0

Алюминий зауыттары Γ_{00} , Γ_0 , Γ_1 маркалы сазбалшықтармен ғана жұмыс істейді, себебі олардан жоғары сортты (АОО және АО) біріншілік алюминийді өзіндік құны неғұрлым арзан жағдайда оңай алуға болады. Γ_2 және Γ_3 сазбалшықтары абразивті өндірісте және халықшаруашылығының басқа салаларында қолданылады.

Абразивті өндірісте + 75 мк фракциясы 75 %-кем болмау керек, ал 42 мк фракциясы 3 % көп болмау керек.

Радиодетальдар үшін Γ_{00} маркалы сазбалшықта α - Al_2O_3 модификациясы 95 % кем болмау керек.

2.4. Электродтар өндірісі

2.4.1. Көміртекті және графитті бұйымдар және оларды жеңіл металдар металлургиясында қолдану

Жеңіл металдардың электрометаллургияда электродтық бұйымдардың негізгі келесідей түрлері қолданылады:

1) Күйдірілген анодты блоктар – алюминий, магний және басқа электролиздерде анодтар ретінде.

2) Катодты тігілімді блоктар – алюминий электролизерінің бүйір қабырғасын ішінен футеровкалау үшін қолданылады.

3) Бүйір бұрыштық плиталар – алюминий электролизердің бүйір қабырғасын ішкі шегенін жасауға қолданылады.

4) Анодты масса – алюминий электролизерлерінде үздіксіз өздігінен күйетін анодтар мен бірге қолданылады.

5) Пеш табанындағы көмірлі масса – катодты блоктар орнатылатын жастықшаларды тығыздауға арналған.

6) Күйдірілген көмірлі электродтар – жоғары химиялық және термиялық тұрақтылығымен және төменгі меншікті электркедерлігімен ерекшеленеді.

7) Графитті электродтар – химиялық және термодинамикалық жоғары тұрақтылығымен және меншікті электркедергілікке ие болғандығымен ерекшеленеді.

Электродтар өте қатал пайдалану жағдайында жұмыс жасайды және келесі негізгі шарттарды қанағаттандыру керек:

1) жоғары температурада төзу;

2) жақсы электрөткізгіштікке және жеткілікті механикалық төзімділікке ие болу қажет;

3) балқытылған фторлы, хлорлы тұздардың және басқа заттардың әсеріне химиялық тұрақты болу қажет;

4) алынатын өнімнің сапасын төмендететін қоспалардың мөлшері аз болу қажет;

5) жеткілікті арзан болу керек.

Көміртекті бұйымдар өндірісі үшін қатты көміртекті материалдар қолданылады. Электродтың негізін құрайды және көміртекті заттарды байланыстырушы, қатты көміртекті материалдардың түйіршіктерінің арасын толтырады. Бұйымды термиялық өңдегенде байланысқан заттар кокстеліп көміртекті қатты материалдардың түйіршіктері өзара берік байланысады.

Төменде көміртегі бұйымдары өндірісіне шикізаттың негізгі түрлері және олардың арналған көміртектегі шамалық мөлшері көрсетілген:

1) антрацит – $92 \div 96$ % C;

2) термоантрацит – $96 \div 98$ % C;

3) ұшқыш коксы – $95 \div 97$ % C;

4) мұнай коксы – $90 \div 95$ % C;

5) пекті кокс – $96,5 \div 97,5$ % C;

6) таскөмір пекі – байланыстырушы.

2.4.2. Көміртекті электродтар өндірісінің технологиясы

Электрод бұйымдары өндірісінің технологиялық схемасы 23-суретте көрсетілген.

Анодтық масса және катодтық масса әдетте алюминий зауыттарында алады, ал тығыздалған күйдірілген бұйым арнайы мамандандырылған (электродты) зауыттарына алынады.

Қатты көміртекті материалдарды ұсақтағаннан кейін $1100-1200$ °C температурада көміртекті материалдардан және оған отырған ұшқыш заттарды бөліп алу үшін үгітеміз. Үгітуді айналмалы құбырлы және реторталық пештерде жүргізеді.

Үгітілген материалдарды ұнтақтайды және әртүрлі фракцияға ірілік бойынша сұрыпталады (классификация). Әртүрлі іріліктегі бөлшектерді пайдалану қажеттік тығыздықтағы және механикалық тұрақтылықтағы электрод алуға мүмкіндік жасайды.



23-сурет. Электрод бұйымдар өндірісінің схемасы

Қатты көміртекті материалдарды байланыстырушымен араластыру мақсаты – қатты түйіршіктер байланыстырушының жұқа қабатымен қапталған қамыр тәрізді көміртекті масса алу. Араластыруды периодты және үздік жұмыс жасайтын араластырғыш машиналарда атқарады.

Дайын анод және берілетін масса брикеттеледі немесе арнайы ыдыстармен балқыған күйде электролиз цехына тасымалданады. Бұйым дайындауға арналған көміртекті масса тығыздауға жіберіледі.

Тығыздалған электродты екі әдіспен аламыз: анодты тығыздаушыларда штамповкалау әдісімен және тігу тығыздаушыларда тігу әдісімен тығыздау (мунштучты тығыздаушы).

Нығыздалған, бірақ күйдірілмеген электродтарды «жасыл» электродтар деп атайды. Ішкі қысымын жою үшін 24 сағаттан кем емес уақыт ауада ұстанғаннан кейін жасыл электродтарды 1300-1400 °C дейін ауа бермей біртіндеп қыздырып күйдіреді. Күйдіру кезінде ұшқыш заттардың бөлінуы және байланыстырушылардың коксталуы болады. Түзілген кокс пен қатты көміртекті материалдардың түйіршіктері өзара тығыз байланысады. Электрод механикалық тұрақты оның электрөткізгіштігі және нақты тығыздығы артады.

2.5. Криолит және фтор тұздары өндірісі

2.5.1. Балқытылған қышқыл алу

Криолит Na_3AlF_6 немесе $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ – екі натрий фтор тұзы мен алюминий фтор тұзы. Табиғатта кездесуі шектелген. Криолиттің жалғыз өндірістік кен орны Гренландияда орналасқан. ТМД елдерінде криолитті жасанды жолмен қышқыл әдіспен алады. Технология мәні алдын ала сутекті фтор плавик шпатын, ал содан кейін плавикті қышқыл алу және оны алюминий гидрототығы мен содамен бейтараптандыру; бұл әдіс үшін кремнеземнің мөлшері аз плавик шпаты қажет.

Криолитті қышқыл әдіспен алу өндірісінің принциптік технологиялық схемасы 24-суретте көрсетілген.

Фтор – сутек газын алу үшін плавик шпат концентратын қажетті қатынаста концентрленген күкірт қышқылымен (92,5-95 % H_2SO_4) араластырады және айналмалы құбырлы пешке ыдырату үшін жібереді. CaF_2 ыдырату нәтижесінде фтор сутек және гипс мына реакция бойынша түзіледі:



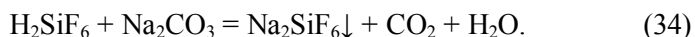
Пештен шығатын отындық газдар түзетін фтор сутекпен шаңнан және күкірт қышқылы буларынан тазалаудан өтіп, адсорбцияға жіберіледі.

Адсорбция (салма түріндегі сумен сулайтын) жұтқыш башня – адсорберлерде атқарылады:

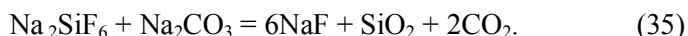


Плавик шпаты ыдыраған кезде түзілетін гипс өндіріс қалдығы болып табылады.

Алынған плавик қышқылында кремнефтор сутегінің аздаған мөлшері болуы мүмкін. Кремнийдің тазалау үшін плавик қышқылы ерітіндісіне соданың есептелген мөлшері қосылады. Бұл кезде түзілген натрий кремнефторы тұнбаға түседі:



Na_2SiF_6 тұнбасын плавик қышқылы ерітіндісінен ажыратып натрий фторидін алғанға дейін содамен өңдейді:



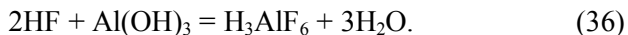
Натрий фторидін криолит алу үшін қолданады.



24-сурет. Қышқыл әдіспен криолит алу схемасы

2.5.2. Криолит алу

Криолитті пісіру (алу) үшін плавик қышқылы ерітіндісіне алюминий гидрототығы мен соданың есептелген мөлшерін келесі екі саты бойынша қосады:



Содан кейін фтор алюминий қышқылын содамен бейтараптандырады:

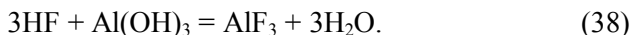


Криолитті пісіру 90 °С-да тізбектей қосылған араластырғышы бар бірнеше реактор бактардан құрылған қондырғыда үздіксіз үрдіс ретінде атқарылады.

Тұнбаға түскен криолит қоюландырғышта қалдық ерітіндіден ажыратылады, одан кейін сүзіледі, жуылады, барабанды кептіргіште кептіріледі және дайын өнім шанапына (бункер) тасымалданады.

2.5.3. Алюминий және натрий фторидтерін алу

Алюминий фторидін плавик қышқылын алюминий гидрототығымен бейтараптау арқылы алады:



AlF_3 -ті пісіру және кристалдандыру араластырғышты реакторларда атқарылады. $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ кристаллизациясы үздіксіз 1-1,5 сағат араластыру арқылы жүргізіледі.

Натрий фторидін алу үшін реакторға плавик қышқылын бейтараптандыру үшін сода қосамыз, нәтижесінде тұнбаға NaF түседі:



Қалдық ерітіндіден сүзу арқылы натрий фторидін бөліп алғаннан кейін, криолит сияқты 130-140 °С-да кептіреді.

2.6. Алюминий өндірісі

2.6.1. Алюминийді электролиттік жолмен алудың физика-химиялық негізі

1886 жылдан Поль Эру (1863-1914 жж, Франция) және Чарльз Холл (1863-1914 жж., АҚШ) шығарғаннан бері металдық алюминий алудың бірден бір жалғыз өндірістік әдісі, оның балқытылған криолитте Na_3AlF_6 немесе $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ еріген тотығын электролиттік ыдырату болып табылады.

Алюминийдің электр теріс потенциалы жоғары болғандықтан, металдар қысымының электрохимиялық қатарда (-1,67 В) оны сулы ерітінділерден, электролизбен бөліп алу мүмкін емес, себебі бұл жағдайда катодта ең бірінші сутегі (-0,83 В) бөліне бастайды. Осы фактор алюминий электролизі үрдісін жүргізу үшін балқытылған электролиттерді таңдағанда үлкен шектеу қояды. Неғұрлым жеңіл балқитын, неғұрлым электрөткізгіш және неғұрлым арзан электролит алу мақсатында криолитті басқа балқыған ортамен ауыстырып көрді, бірақ оң нәтижеге жете алмады.

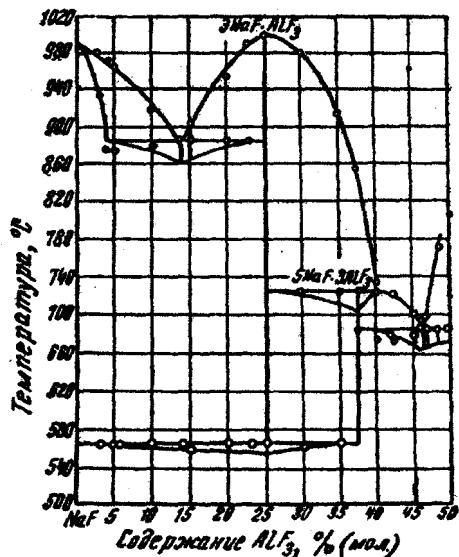
Бұның себебі бұндай электролиттерде Al_2O_3 еруі жеткіліксіз, немесе олардың жоғары ұшқыштығы, немесе жоғары ылғал жұтқыштығы, немесе жоғары температураларда олардың тұрақсыздығы, немесе соңында олардың құрамында алюминийге қарағанда электрлігі неғұрлым оң элементтердің (мөлшері) саны.

Қазіргі уақытта өндірістік электролит ретінде негізінен алюминий фторидімен байытылған криолитосазбалшық балқымасы, оның қасиеті әртүрлі химиялық қосылыстарды қосу арқылы жақсартылған және бұл қосылыстардың мөлшері 8-10 % аспайды. Өндірістік электролиттерге қоспа ретінде қосылатын неғұрлым кеңінен тараған келесі қосылыстар: CaF_2 , LiF , MgF_2 , NaCl .

Қоспаның негізгі мақсаты – электролиттің балку температурасын төмендету, электрөткізгіштікті арттыру, сондай-ақ оның басқа қасиеттерін жақсарту. Бірақ барлық қоспалар қай дәрежесінен болсын электролитте сазбалшықтың еруін кемітеді, бұл оның өндірістік электролиттегі мөлшерін шектейді.

Балқытылған тұздар жүйесінің физика-химиялық қасиеттері:

1. NaF – AlF_3 және Na_3AlF_6 – Al_2O_3 жүйесінің балқығыштығы. NaF – AlF_3 жүйесінің балқығыштық диаграммасы AlF_3 -тің 48,5 % мөлшеріне дейін зерттелген, себебі алюминий фторидің күшті ұшқыштығы әсерінен оның қоспадағы көп мөлшері зерттеуді қиындатады (55-сурет).



25-сурет. NaF – AlF_3 жүйесінің балқығыштық диаграммасы

NaF балку температурасы 997 °C, AlF_3 1270 °C-да балқымай буланады.

AlF_3 25 % (мол) кезінде криолит Na_3AlF_6 түзіледі, балку температурасы шамамен 1000 °C. Күрт көрсетілген максимумның криолит түзілуін көрсететін оның химиялық байланысының тұрақтылығын сипаттайды. 3,75 % (мол) AlF_3 болғанда басқа химиялық қосылыс түзіледі – криолит $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$ балку температурасы шамамен 725 °C. Бұл қосылыс тұрақсыз және өзінің балку температурасында криолитке және алюминий фторидіне ыдырайды.

Сонымен қатар NaF – AlF_3 диаграммасында екі эвтектика бар: 14 % (мол.) AlF_3 кезінде балку температурасы 880°C және 46,5 % AlF_3 балку температурасы 685°C .

Мұндай жағдайда, AlF_3 және NaF-дың көп мөлшері (диаграммаға қараныз) балқыманың балку температурасын төмендетеді. Бірақ криолит сазбалшық балқымасындағы AlF_3 өте көп мөлшері балқыманың булануын жоғарлатады. NaF-дың артық мөлшері тиімсіз әсер етеді, ол катодта натрийдің бөліну мүмкіндігін (ықтималдығын) арттырады. Al_2O_3 -ң балку температурасы 2050°C , ал техникалық таза алюминийдікі 659°C екені белгілі.

2. Криолитте сазбалшықтан еруі өндірістік электролизде зор маңызы бар. Na_3AlF_6 - Al_2O_3 диаграммасын зерттегенде сазбалшық криолиттің балқу температурасын едәуір төмендетеді, бірақ онда шектеулі түрде еритіндігі байқалады. Al_2O_3 -ң криолитте мөлшері 15 % (масса бойынша) болғанда, сазбалшықпен балқу температурасы 938°C эвтектика түзеді.

Одан арғы Al_2O_3 -ң аздаған еруі балқыманың температурасын арттырғанда жүреді.

Сазбалшықтың криолиттегі еруі ондағы AlF_3 мөлшері артық болғанда кемітіні көптеген зерттеулермен анықталған. AlF_3 мөлшері көп балқыма үшін сәйкес криолиттік қатынас 2,2-2,4 Al_2O_3 еру қабілеті 8-10 % (мол.) дейін төмендейді.

NaF артық мөлшері 86 % (мол.) болған кезде Al_2O_3 -тің ерігіштігі басында артады, содан кейін кемиді. Таза NaF сазбалшық ерімейді (26-сурет).

3. Криолит тығыздығы қатты түрде 2,95 %, алюминийдікі $2,70 \text{ г/см}^3$, сазбалшықтікі $3,90 \text{ г/см}^3$.

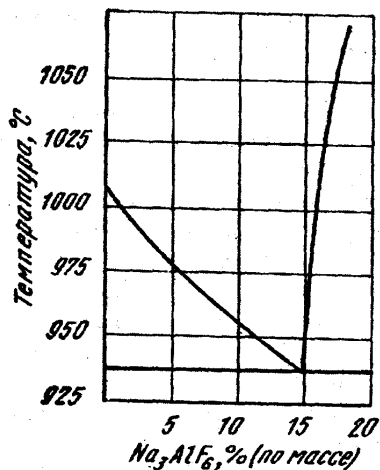
Балқыған күйде алюминий тығыздығы криолит сазбалшық балқымасынан 10 % жоғары, бұл оларды бөлуге толығымен жеткілікті. Криолит пен алюминийдің балқыған күйдегі тығыздығы температураға тәуелді. Тәуелділік теңдікпен анықталады:

$$\text{Al үшін } d = 2,382 - 0,000273 (t - 659);$$

$$\text{Na}_3\text{AlF}_6 \text{ үшін } d = 2,112 - 0,00093 (t - 1000);$$

мұнда d – тығыздық, г/см^3 ;

t – температура, $^\circ\text{C}$.



26-сурет. Алюминийдің криолитте ерігіштігі

Криолитке қосылған NaF , AlF_3 және Al_2O_3 қоспалары балқыманың тығыздығын кемітеді.

Криолит сазбалшық балқымасының тығыздығы таза криолиттікі сияқты температура жоғарылаған сайын кемиді. Құрамында 5 % Al_2O_3 бар балқыма үшін 960 °C температурада ол 2,1 г/см³, осы температурада тығыздық 2,3 г/см³. Алюминий тығыздығы температура жоғарылауымен криолит сазбалшық балқымасының тығыздығына қарағанда баяу төмендейді.

Температура төмендегенде Na_3AlF_6 - Al_2O_3 – балқыма және алюминий тығыздығы бірдей дәрежеде артпайды. Себебі бұл электролитте тез жүреді, температура төмендегенде, бұл жағдай металл мен электролит тығыздығы жақын болған кезде болуы мүмкін, онда олар араласып кетеді және де металл бетіне жүзіп шығып, электролиз үрдісі бұзылуы мүмкін.

4. Криолит сазбалшық балқымаларының электр өткізгіштігі электролиз үрдісінде өте маңызды, себебі электролит қабаттағы қысымның құлау мәнінен электр энергиясының шығыны тәуелді. Сондықтан электр өткізгіштігі неғұрлым жоғары электролит қолдануға мүмкіндігінше тырысамыз.

NaF және AlF_3 балқыған қоспасының меншікті электр өткізгіштігін өлшеу таза NaF неғұрлым жоғары электр

өткізгіштікке ие екенін көрсетеді. Меншікті электр өткізгіштік AlF_3 мөлшері артқан сайын сызықтық тәуелділікке бағына отырып төмендейді. 1000°C – да NaF меншікті электр өткізгіштігі 4,46 тең, криолит – 2,67; ал қоспа 40 % (мол) AlF_3 - $2,01 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Криолит сазбалшық балқымасының меншікті электр өткізгіштігі сазбалшық мөлшерінің сызықтық функциясы болып табылады. Na_3AlF_6 -дағы Al_2O_3 мөлшерінің 2-ден 5 % - ға дейін өзгерісі кезінде балқыманың меншікті электр өткізгіштігі сәйкесінше 2,6-дан $1,9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ дейін кемиді. Тура экстраполяция гипотетикалық балқыма Al_2O_3 100% үшін нөлдік электр өткізгіштігін береді. Бұл жағдайда қорытынды жасауға болады, Al_2O_3 – криолит үшін өткізбейтін еріткіш, су ерітінділеріндегі су сияқты. Сондықтан сазбалшықты қатты құймалардан жасалған гарниссаж жақсы электрлік оқшаулағыш болып табылады, электролиз ваннасының көміртекті футеровкасы арқылы кемуін хабарлаушы.

Алюминий электрөткізгіштігі оның құрамындағы қосылыстарға байланысты А 995 маркалы алюминийдің электрөткізгіштігі мыс электр өткізгіштігінің 65,45 % құрайды, ал АО 62,5 %.

Өндірістік электролиттерде әрқашан көміртекті бөлшектердің «көбіктер» қатысуымен санасуға тура келеді. Катодқа қатысты көміртекті бөлшектердің бетімен электролит арқылы тұрақты ток өткізгенде анодтық поляризация пайда болады, ал анодқа қатысты бетте катодтық. Бөлшектер өлшемдері үлкен емес, ал поляризация, әсіресе анодтық елеулі болғандықтан тұрақты ток көміртекті бөлшектер арқылы өтейді және олардың балқымада кездесуі электрөткізгіштікті төмендетеді. Көміртегінің мөлшері 1 % дейін артқанда электрөткізгіштік 11 % -ға дейін кемиді. «Көбік» жағдайы зор мағынаға ие және балқыма қабатында қанша ұзақ ұсталынса, соншалықты электрөткізгіштік күшті эффектiнен төмендейді.

Практикалық есептеулерде кері өлшем – меншікті кедергі (ρ) қолданылады. 2 % Al_2O_3 бар балқыма үшін 1000°C – да меншікті кедергі тең болады:

$$\rho = 1/\chi = 2,6 = 0,385 \text{ Ом} \cdot \text{см} \quad (40)$$

мұнда χ - меншікті электр өткізгіштік, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$

Криолиттік қатынасқа тәуелді өндірістік электролитті (8 % Al_2O_3 және 4- 6 % CaF_2) есептеу үшін келесі ρ мәндерді қолдану ұсынылады:

Криолиттік қатынас							
Меншікті кедергі, Ом · см	2,7	2,6	2,5	2,4	2,3	2,2	2,1
	0,488	0,500	0,512	0,527	0,54	0,556	0,571

950-1000 °С температурада сұйық алюминийдің меншікті кедергісі $3 \cdot 10^{-5}$ Ом · см тең, өндірістік электролиттің меншікті кедергісінен 150000 есе кіші мәнге ие.

5. Тұтқырлық электролиз үрдісіне айтарлықтай әсер етеді, себебі тұтқырлыққа электролит компоненттерінің диффузия жылдамдығы, металдың толық бөлінуі, анодтық газдардың бөлінуі және басқа үрдістер тәуелді.

NaF және AlF_3 балқытылған қоспасының тұтқырлығын зерттегенде бұл қоспаның максимум тұтқырлығы криолитті ($2,75 \cdot 10^{-2}$ П 1000 °С) көрсететіндігі анықталған. Криолитке AlF_3 қосу балқыманың тұтқырлығын кемітеді, сондай-ақ балқыманың температурасы артқан сайын тұтқырлық төмендейді.

Криолит тұтқырлығына неғұрлым көп әсерді сазбалшық көрсетеді: Криолитке 10 % (масс) AlF_3 қоссақ $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ – балқымасының тұтқырлығы 1000 °С – да балқытылған криолит тұтқырлығымен салыстырғанда 23 % - ке артады.

Криолит сазбалшық балқымасының тұтқырлығы артқанда оның концентрациясының артуы балқымадағы комплексті иондар AlO_2^- және AlO^+ түріндегі мөлшері артуымен түсіндіріледі. Бұл иондар ішкі үйкелісті күшейтеді, сәйкесінше балқыма тұтқырлығы артады.

Алюминий (99; 998 %) тұтқырлығы 950 °С температурада 0,82 П. Температура төмендеген сайын алюминий тұтқырлығы артады, мысалы 660 °С температурада 1,18 П.

6. Беттік керілу – бұл беттік аудан бірлігіне қатысты екі фазаның бөліну шекарасында сұйық қабаттың бетіндегі артық бос энергия. Егер беттік керілуді керілу күші ретінде өлшесек, 1 см ұзындыққа (күш бағыты қарапайым) бетінде жұмыс жасайтын керілу күші ретінде, онда өлшеу нәтижелері диннің сантиметрге қатынасы түрінде (дин/см) сипатталады.

Фазалардың бөліну шекарасында пайда болатын беттік көрініс: сұйық - газ, сұйық - қатты дене және сұйық – сұйық , тек қана балқытылған тұздардың электролизі теориясы үшін ғана зор маңызға ие емес, әсіресе металдарды электролиттік өндіру өндірісінің технологиясы үшін де өте маңызды.

Мынандай үрдістер:

- электродта қатты металдардың түзілуі және көбеюі;
- катодта сұйық металдардың тамшыларының пайда болуы және әрекеті;
- электролитте металл түйіршіктерінің жүзіп шығуы және электролит бетінде олардың ылғалдануы;
- балқытылған тұздардағы металдардың еруі;
- электролиздердің футеровкасын тұздардың жұтуы және басқалар.

Көп жағдайда фазаралық керілуге тәуелді, ол фазалардың шекаралық бөлінуіне сәйкес орналасқан. Сонымен қатар электродтық үрдістің механизмі көп жағдайда иондардың электродтық беттермен адсорбциялануымен анықталады, яғни сондай-ақ беттік үрдістермен.

Газ фасымен балқытылған тұздар шекарасындағы беттік керілуді зерттеу иондармен немесе бөлшектер арасындағы өзара әсерлесуімен анықталатын тұздың беттік керілуі мен оның құрылысы арасында байланыс бар екенін көрсеткен. Негұрлым беттік керілу мәні көп болған сайын, соғұрлым балқыманың ішіндегі бөлшектер арасында әсерлесу күштірек және керісінше.

Балқытылған тұздардың беттік керілу мәні, сондай-ақ осы тұздардың кристалдық торларының энергия мәніне тәуелді анықталады.

Кристалдық торлардың энергия мәні неғұрлым үлкен болса, соғұрлым беттік керілу мәні жоғары.

Балқытылған тұздардың беттік керілуі, сондай-ақ тұрақты анион кезінде катион радиусы мәніне тәуелді. Сілті металдар тобында беттік керілу LiCl -дан CsCl -ға дейін катион радиусының өсуіне сәйкес кемиді.

Балқытылған тұздардың беттік керілуі температура өсуімен сызықтық төмендейді, бұл арақашықтықтың артуына байланысты.

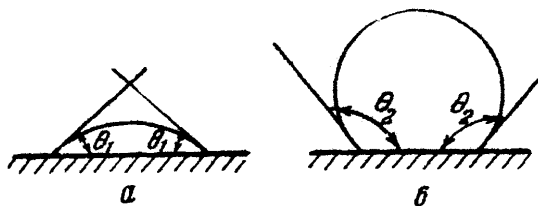
Өндірістік балқытылған электролиттер құрамында қарапайым иондармен қатар неғұрлым күрделі комплексті иондар бар, беттік керілу үрдістің технологиясына елеулі әсер етеді. Бұл жағдайда беттік керілу жүйенің берілген шекарада аз немесе көп беттік керілуге ие әрбір компоненттің концентрациясына тәуелді.

Беттік керілуді төмендетуге қабілетті компоненттер іріктеп концентрленеді (адсорбцияланады) балқыманың шекаралық немесе беттік қабатында, беттік-активті деп аталады. Беттік керілуі үлкен компоненттер беттік қабатта су, фазаның түбінде көп мөлшерде жиналады. Олар балқыған тұздар қоспасының беттік керілуін арттырады және беттік-активті емес компоненттер деп аталады.

NaF – AlF_3 жүйесінде газ фазасымен шекарада неғұрлым беттік керілуі жоғары NaF – 200 дин/см 1000 °C температурада AlF_3 мөлшері артқанда беттік керілу төмендейді және криолит үшін 146 дин/см, ал қоспа 50 % (мол) AlF_3 – 86 дин/см тең болады. Бұл жүйенің газ фазасымен шекарасындағы беттік керілу Al_2O_3 мөлшеріне тәуелді емес. Металдық алюминийдің беттік керілу мәні 1000 °C-да криолиттікіне қарағанда 3 есе жоғары.

NaF – AlF_3 жүйесінде сұйық алюминий балқыма шекарасында беттік керілу AlF_3 мөлшерінің артуымен көбейеді. Егер криолитте ол 250 дин/см болса, онда 33 % AlF_3 (мол) AlF_3 мөлшерінде, 580 дин/см, ал 40 % AlF_3 – 640 дин/см.

7. Балқыған тұздардағы ылғалдану құбылысы қатты бетпен шекарадағы беттік керілу ылғалданудың шеткі бұршпен сипатталады. Фазааралық керілу беттік керілуге тең емес.



27-сурет. Үш фаза шекарасында жатқан сұйықтық бөлшектеріне әсер ететін фазааралық керілу күшінің схемасы
а – беті жақсы ылғалданады (суланады), б – бет ылғалданбайды

Шетті бұрыш (θ) 90° аз төмен, ал 90° жоғары – жоғары беттік керілуді сипаттайды.

$\text{NaF} - \text{AlF}_3$ жүйеде балқыма-қатты шекарасында көміртекті бетте NaF неғұрлым кіші ылғалдану шеттік бұрышына ие.

AlF_3 әсерінен ылғалдану шеттік бұрышы артады және криолитте максимал мәнге жетеді. Одан әрі AlF_3 мөлшерінің артуы ылғалдану бұрышын өзгертпейді. Бұл $\text{NaF} - \text{AlF}_3$ жүйесінде NaF (Na^+) беттік-активті зат екенін көрсетеді. Бұл жағдаймен балқымадан натрий фторидін көміртекті футеровканың (шеген) іріктеп жұту қабілеті жақсы түсіндіріледі.

Криолитте еріген Al_2O_3 қатты көміртекті бетпен шекарасында ылғалдану шеттік бұрышын азайтады. Криолитте Al_2O_3 мөлшері 15-тен 5 % дейін азаюы 1000°C -да сәйкесінше ылғалданудың шеттік бұрышын 90° -тан 125° -қа дейін арттырады. Al_2O_3 –тің бұдан ары азаюы елеусіз өзгерістер туғызады. Криолит – сазбалшық жүйесінде қатты көміртекті бетпен шекарада беттік-активті зат Al_2O_3 (анион O^{2-}) болып табылады.

Қатты көміртекті бет – электролит – металл жүйесінде ылғалдаушы сұйықтық электролит болып табылады. Металл астынан өтіп, электролит электролиздің көміртекті шегеніне сіңеді. Криолит сазбалшық балқымасында электролит – көміртекті материал бөліну шекарасында неғұрлым беттік активті компонент KF , NaF және Al_2O_3 болып табылады.

Ылғалдану, беттік немесе фазааралық керілудің сияқты құбылыстардың төмендеуі жүйедегі бос энергияның төмендеуінен жүретін шекаралық тұздармен беттік – активті заттардың адсорбциясы үрдісіне байланысты.

Фазаның бөліну бетінде кез-келген бөлшектің (иондардың) концентрациясының артуы адсорбция деп аталады; ол беттік немесе адсорбциялық кері әсерінен жүреді.

Кейде ванна – дерваальсольдық күш әсерінен жүретін физикалық адсорбцияға беттегі химиялық реакциямен байланысты хемосорбция.

Тұздық флюстермен бірге металдарды және құймаларды балқытқанда металл-тұзды балқыма қатты фаза жүйесінде беттік құбылыс зор маңызға ие. Балқытылған металдардан металл емес бөлшектерді бөлу негізінен тұзды балқыма-металл шекарасында оларды тұз балқымасымен адсорбциялау есебінен жүреді. Мұндай адсорбция үрдісі теңдікті сақтамағанда мүмкін болады.

$$\sigma_{т-м} > (\sigma_{т-р} + \sigma_{м-р}). \quad (41)$$

Келесі шарттарды орындағанда металл емес бөлшектердің адсорбциясы сәтті болуы мүмкін:

а) қатты металл емес бөлшектер металдармен нашар ылғалданатын болу керек ($\theta > 90^\circ$), қатты бөлшек – металл ($\sigma_{т-м}$) шекарасында фазааралық керілудің артуын қамтамасыз етеді.

б) қатты металл емес бөлшектер тұз ерітіндісімен жақсы ылғалдануы қажет, яғни шектік бұрыш $\theta < 90^\circ$ аз болуы мүмкін (нолге жақын болуы мүмкін), қатты бөлшек – тұз балқымасы шекарасында ($\sigma_{т-р}$) фазааралық керілу төмендігін сипаттайды.

в) ($\sigma_{м-р}$) төмен болуы керек, бірақ белгілі бір мәнге дейін, тұз бен металл жабысуы мүмкін және металдық тұздармен ластануына мүмкін болатын.

Алюминий немесе оның құймаларының таза хлорид тұзы флюсімен ($\text{NaCl} + \text{KCl}$) балқытқанда, бұл жағдайда флюс-металл шекарасындағы фазааралық керілу өте аз, тотық қабықшасының флюспен адсорбциясының жеткілікті жақсы жүруі бақыланбайды. Нәтижесінде балқытылған металдың шығымы мен сапасы құрамында флюс – металл шекарасында фазааралық керілуді біршама жоғарылататын және металды тотықтан тазалауды жеңілдететін беттік активті емес фторидінің (1,5 % CaF_2 немесе 3-5 % Na_3AlF_6) аздаған мөлшері бар осы флюспен балқытылған металдың сапасымен шығымынан аз болады.

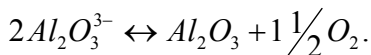
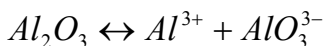
2.6.2. Алюминий электролиз өндірісімен алу технологиясы

Тәжірибеде алюминий электролизінде электролит құрамы криолиттік қатынас деп аталатын $\text{NaF} : \text{AlF}_3$ молекулярлық қатынаспен анықтау қабылданған. Сәйкесінше, криолит үшін молекулярлық қатынас 3-ке тең. Электролит құрамында AlF_3 мөлшері артық болса криолиттік қатынас 3-тен аз болады (қышқыл электролиттер), ал NaF мөлшері артық болса, 3-тен көп (сілті электролит) болады.

Өртүрлі құрамдағы қышқыл өндірістік электролит, % (масса бойынша):

Криолит (Na_3AlF_6)	75 – 90
Алюминий фториді (AlF_3)	5 – 12
Кальций фториді (CaF_2)	2 – 10
Сазбалшық (Al_2O_3)	1 – 10
Криолиттік қатынас ($\text{NaF} : \text{AlF}_3$)	2,5 – 2,9

Электролиз кезінде электродтарда жүретін негізгі электрохимиялық үрдістер:



катодта: $\text{Al}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Al}$

анодта: $\text{O}_2 + \text{C} \rightarrow \text{CO}_2$.

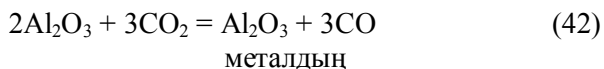
Бірге жүретін үрдістер:

– катодта:

1) температура мен криолиттік қатынас жоғары, Al_2O_3 концентрациясы төмен болғанда натрий бөлінуі мүмкін;

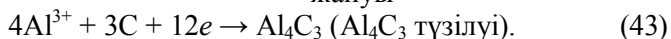
2) электролитте алюминийдің еруі;

3) Al электролит құраушылар мен көмірлі шегенмен химиялық әрекеттесуі, мысалы:



металдың

жануы



4) электролиттен NaF-ң іріктеп көмірлі шегенмен сіңірілуі.
– анодта:

1) ток тығыздығы мен криолиттік қатынас жоғары және Al_2O_3 концентрациясы төмен болғанда фтор бөлінуі мүмкін.

2) көмір қышқыл газының CO дейін тотықсыздануы:



3) анодтық эффект – «жарқ ету».

Криолит сазбалшық балқымасынан алюминийді электролизбен алу өндірісінің технологиялық схемасы 28-суретте көрсетілген.



28-сурет. Криолит сазбалшық балқымасынан электролизбен алюминий алу өндірісінің технологиялық схемасы

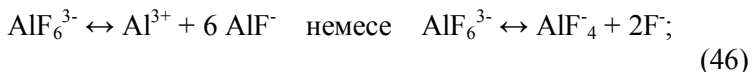
Электролиз режимінің энергетикалық және технологиялық параметрлері:

Электролиз температурасы (965° көп емес)	950-965 °C
Жұмыстық кернеу	3,9-4,5 В
Полус аралық қашықтық (анод – Ме)	5-6 см
Анод әсерінің жиілігі (1 электролизде)	0,5-2 шт/тәулік
Ток тығыздығы (анодтық), A/cm^2	орташа 0,7.

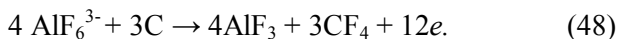
Электролиздегі анодтық әсер. Криолит Na_3AlF_6 ток тасымалдауға қатыспайтын Al_2O_3 -ті индифферентті еріткіш ретінде қараластырылады. Бірақ П.П. Федотьев криолит Na^+ ионы мен комплексті анион AlF_6^{3-} -ке диссоцияланады деп ойлайды:



Одан



немесе



Бұл үрдістер анодтық әсер пайда болғанда жүреді қалыпты жағдайдағы кернеудің $3,9 \div 4,5$ В-ден кенет артуымен сипатталады. Электролиз қалыпты жағдайында ол $35 \div 65$ В. Бұл жағдайда анодтық электролит пен жанасу шекарасында елеусіз жарық разрядтары пайда болады. Анодтық әсердің пайда болуы сазбалшық концентрациясының төмендеуімен байланысты, себебі, оның электролитте еруі кезінде анодтық әсер тоқтайды.

Анодтық әсер кезінде анодтық эффект кернеуі артуы кезінде шығатын газдардағы CF_4 концентрациясы артады, 30 %-ға дейін жетеді. Анодтық әсердің пайда болуы мен осы үрдістің механизмінің себебі табылмады. Анодтық әсердің себебін түсіндіру үшін екі гипотеза бар.

Біріншісі анодтық әсер себебі беттік – активті Al_2O_3 концентрациясы кемуі нәтижесінде анодтық балқыған электролитпен ылғандануының нашарлауы болып табылады.

Екінші гипотеза анодта CF_4 мен C_2F_6 түзілуімен фтор иондарының разрядталуына негізделген себебі бұл қосылыстардың бөлінуінің басталу уақыты анодтық әсердің пайда болуына сәйкес. Анодта фтор қосылыстарының бөлінуі көмірлі анодтың бетін өзгеріске ұшыратады және анод – электролит шекарасында кедергінің күрт жоғалуына мүмкіндік жасайды.

Екі гипотезаның екеуі де анодтық әсердің пайда болуына байланысты барлық құбылысты толығымен түсіндіре алмайды. Мысалы, электролиз үрдісінің қалыпты жұмысынан анодтық әсерге секірмелі тәрізді өтуін түсіндіру қиын; бірінші гипотезаның көзқарасынан анодтық әсердің криолит сазбалшық балқымасын платина анодымен электролизінде тіпті ток тығыздығы 40 А/см^2 жоғары болғанда да (қалыпты жағдайда $\sim 0,7 \text{ А/см}^2$) болмауын түсіндіру қиын, екінші гипотеза, фтор иондары разрядталғанда анод бетінің өзгерісі неліктен болатыны түсіндірілмеген.

Анодтық әсердің тиімді жағы:

- жарық егудің периодтылығы мен кернеу мәні технологиялық үрдістің сапасын бақылаушысы ретінде қызмет етеді;

- электролитті көмір шаңынан мұқият тазалау үшін қолдану.

Анодтық әсердің тиімсіз жағы:

- электроэнергия шығынының артуы;

- жылулық байланыстың бұзылуы;

- фтортұздардың шығынының артуы;

- электролизердің өнімділігінің кемуі, еңбек шығынының артуы;

- зиянды газдар мен шаңдардың бөлінуінің күрт артуы.

Анодтық әсерді шеттетуге:

- анод астына ағаш тақтай қояды, жануы балқымадағы электролиттің қарқынды араластыруын қамтамасыз етеді және сонымен қатар ондағы сазбалшықтың еруін жылдамдатады;

- ағаш тақтай орнына құрғақ сығылған ауа немесе инертті газды қолдануға болады;

- анодтық массивті тербету, яғни барлық анодтарды бір мезгілде аз уақытқа көтеріп-түсіру.

Алюминий электролизі кезінде ток бойынша шығымы және әртүрлі факторлардың ток бойынша шығымына әсері.

Ток бойынша шығым – токты тиімді қолдану коэффициенті, электролиз үрдісінде өңделген алюминий мөлшерінің, Фарадей заңы бойынша бөлінуі қажет алюминий мөлшеріне қатынасады:

$$\eta_T = \text{BT} = (\alpha_{\text{пр}}/\alpha_{\text{теор}}) \cdot 100\%.$$

мұндағы $\alpha_{\text{пр}}$ – тәжірибе жүзінде алынған алюминий мөлшері, кг;

$\alpha_{\text{теор}}$ – теориялық алуға болатын алюминий мөлшері, кг.

Ток бойынша шығым мәні (ТШ) көп жағдайда айнымалы факторларға тәуелді.

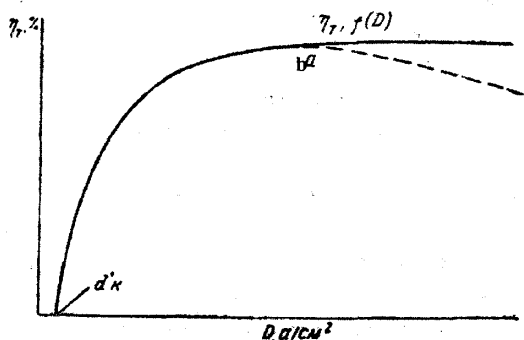
Ток тығыздығы – ток тығыздығының үш түрі бар:

i_a – анодтық ток тығыздығы, A/cm^2 ;

i_k – катодтық ток тығыздығы, A/cm^2 , (сұйық металл бетіндегі ток күші);

i_a – орташа ток тығыздығы, A/cm^2 .

Қазіргі кездегі электролизерлер тығыздығы $0,7-1,0 \text{ A}/\text{cm}^2$ анодтық токпен (i_a), i_k – аздап кіші жұмыс істейді. ТШ төмендеуінің негізгі себебі электролитте еру нәтижесінде металдың жоғалуы болып табылады. Бұл жоғалудың абсолюттік мәні электролит құрамы, көлемі, температурасы сияқты факторлармен анықталады (29-сурет).



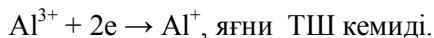
29-сурет. Топ бойынша шығымның ток тығыздығына тәуелділігі

Сондықтан Фарадей заңынан i_k артуымен кемиді, себебі катодта бөлінетін металл мөлшері ток тығыздығына пропорционалды артады, ал металдың жоғалуы тұрақты болып қалады. Осыған байланысы ТШ i_k артуымен қисық бойымен артайды. 100 %-ға жақындайды, бірақ анықталған i_k кезінде Na^+ (“в” нүктесі) катиондары разрядтала бастағандықтан “в” нүктесінен бастап төмендей бастайды, себебі одан ары ток тығыздығының артуы Na^+ катионың разрядталуын арттырады.

Металдың жоғалуының меншікті мәнінің төмендеуі артады, ал ТШ кемиді.

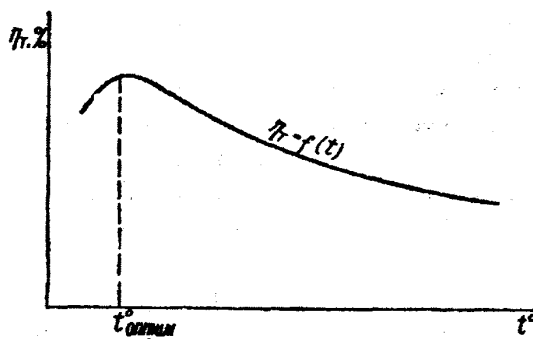
Соңында анықталған ток тығыздығы i_k кезінде бөлінетін металл мөлшері абсолюттік мән бойынша оның жоғалуына тең болдады, яғни ТШ электролиз жүріп жатқанына қарамастан нөлге тең болатын жағдай туындауы мүмкін.

Ток тығыздығы аз болған кезде де алюминийдің разряды артады:



Температура – тиімді температура 955-960 °С.

Температура артуымен ТШ кемиді (30-сурет).



30-сурет. Ток бойынша шығымның температураға тәуелділігі

– электролит температурасы жоғары болған сайын, электролитте металдық алюминийдің ерігіштігі және ерігіштік жылдамдығы да жоғары, электролитті араластырған кезде еріген алюминий анодпен және ауа оттегісімен әсерлесіп жанады.

– температурасы жоғарылан сайын электролит циркуляция қарқындылығы артада, еріген металл анодтық кеңістікке және электролит бетіне жылдам тасымалданады, бұл конвенция тудырады.

Электролит температурасының оптималдықтан төмен кемуі тиімсіз себебі ол электролиттің тұтқырлығын едәуір көтереді,

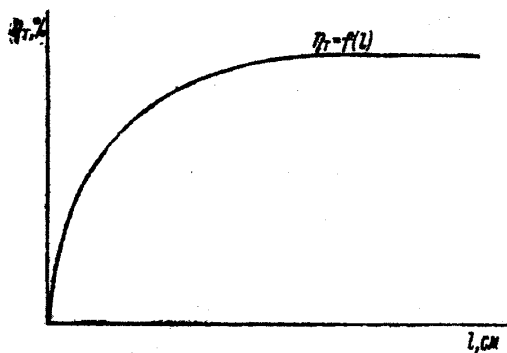
ондағы металдардың тұтасуына және оның жоғалуына әсер етеді.

ТШ төмендегенде және температура төмендегенде сондай-ақ электролит тығыздығы артады.

Қатты суытылғанда металл тіпті бетіне жүзіп шығуы мүмкін.

Температура 10 °С-ға артқан сайын ШТ 2-3 %-ға дейін төмендейді.

Полус аралық қашықтықтың ШТ-ға әсері (ПАҚ; l , см) (31-сурет).



31-сурет. Ток бойынша шығымның полюс аралық қашықтыққа тәуелділігі

Электрод аралығындағы қашықтық артқан сайын еріген металды катодтан анодқа диффузия және конвекция арқылы тасымалдау металдың жүру жолының артуымен қиындайды. Осыған байланысты ПАҚ артуымен металдың абсолюттік жоғалуы төмендейді және ТШ қисық бойынша өсіп, 100 % жақындайды.

ПАҚ кемісе металдың анодта жоғалу ықтималдығы артады. Абсолюттік жоғалу артады және анод пен катод тым жақындағанда ТШ нөлге тең болуы мүмкін.

Бұдан көретініміз ПАҚ өсуі (ток тығыздығы сияқты) ТШ артуына сәйкес келеді. Сондықтан, ПАҚ пен ТШ мәні үлкен

болғаны тиімді сияқты көрінеді. Бірақ екеуі де ваннадағы кернеу мәнін арттырады:

$$V_{\text{жұм}} = V_{\text{ыдр}} + \rho i_{\text{орт}} l, \quad (49)$$

мұнда, $V_{\text{жұм}}$ – жұмысшы кернеу;

$V_{\text{ыд}}$ – ыдырау кернеуі, В;

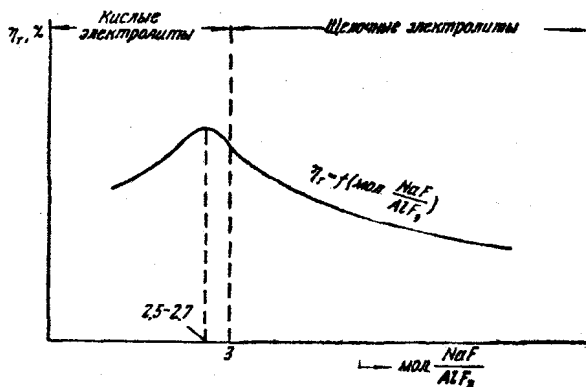
ρ – электролиттің меншікті кедергісі, Ом/см

$i_{\text{орт}}$ – орташа ток тығыздығы, А/см²;

l – ПАҚ, см.

ПАҚ және $i_{\text{орт}}$ оптималды мәнін таңдау электроэнергияның құнына тәуелді. Арзан электрэнергиясы болғанда $i_{\text{орт}}$ мен ПАҚ қымбаттан да жоғарысы таңдалуы мүмкін. ПАҚ 4,0 – 4,5 см аралығында өзгереді. Ток бойынша шығымға криолиттік қатынастың (КҚ) әсері.

ТШ максимум болғанда электролиттің КҚ = 2,7. КҚ = 2,6÷2,8 электролит электролиз үрдісі үшін неғұрлым тиімді болып есептеледі (32-сурет).



32-сурет. Ток бойынша шығымның электролит құрамына тәуелділігі

Диапазон КҚ = 2,6÷2,8 алюминийдің неғұрлым аз шығынымен сипатталады:

- электролитте алюминий ерігіштігі аз;
- Na^+ катодта аз разрядталады;
- электролит тығыздығы төмен;

– электролиттің балку температурасы төмен.

КҚ = 2,7 сол жақ бөлігі
КҚ кемуімен төмендейді:

– алюминий
субфторидінің түзілуі
артады:
 $\text{AlF}_3 + 2\text{Al} = 3\text{AlF}\uparrow$
– электролиттің
электркедергісі және ПАҚ
төмендейді.

КҚ = 2,7 оң жақ бөлігі
КҚ артуымен төмендейді:

– NaF концентрациясы артуымен
буланып – жанатын Na катодта
бөлінуі көбейеді, ток бос
шығындалады, ТШ төмендейді;
– сілті электролитте металдық
алюминийдің ерігіштігі артады,
яғни оның жоғалуы артады, ТШ
төмендейді.

Энергия бойынша шығым немесе электр энергиясының меншікті шығыны, алюминийдің бір массасына шығындалған электр энергиясымен анықталады (W , кВт · сағ/т):

$$\text{ЭШ} = \frac{IU_{\text{орт}}\tau}{a_{\text{он}}}; \quad (50)$$

мұнда, I – ток күші, А;

$U_{\text{орт}}$ – электролизердің орташа кернеуі, В;

$a_{\text{он}}$ – электролизер өнімділігі, т.

$a_{\text{он}}$ мәнін қойып, электр энергиясының меншікті шығыны теңдеуін мына түрде аламыз:

$$\text{ЭШ} = (U_{\text{орт}} \cdot 10^5) / (0,336 \text{ ТШ}), \quad (51)$$

мұнда, 0,336 – алюминийдің электрохимиялық эквиваленті;

ТШ – ток бойынша шығым.

Практикада көп жағдайда кері өлшемді қолданылады, ол шығым деп аталады немесе г/кВт·сағ (шартты түрде ол да энергия бойынша шығым деп аталады – ЭШ) сипатталады. Бұл өлшем 1 кВт·сағ тұрақты ток электрэнергиясында бөлінген алюминий мөлшерін сипаттайды, г/кВт·сағ:

$$\text{ЭШ} = I / a_{\text{пр}} = (0,336 \text{ ТШ} / U_{\text{орт}}) 10. \quad (52)$$

Өндірістік электролиздерде олардың конструкциясының ерешеліктері мен технологиялық режим шарттары тәуелді шығым 60-тан 70 г/ кВт·сағ.

ТШ неғұрлым жоғары болса, соғұрлым электролизердің орташа кернеуі төмен және де алюминий өндірісінде электрэнергиясы қарқынды шығындалады.

2.6.3. Алюминий электролизерлерінің конструкциясының негізгі түрлері

Алюминий өндірісінде даму сатысын доминирлеуші еңбек шығынын бір мезгілде кеміткенде агрегаттың бірлік қуатының артуы, электрэнергияның шығынының төмендеуі, еңбек жағдайын жақсарту және зиянды өдірістік қалдықтарды азайту болып табылады. Электролизердің кез келген конструкциясын жаңа алюминий зауыты үшін таңдағанда ең алдымен осы факторларды ескереді.

Электрлизердің әртүрлі конструкциялық жүйелерін қарастырғанда олар барлығы бірдей бөлшектрден тұратыны байқалады:

- катодты және анодты қондырғылар;
- газ ұстау жүйесі;
- **ошиновка** жүйесі.

Электролизерлердің әртүрлі түрлеріне сипаттама (33-сурет).

Алюминий электролизерлерінің конструкциясындағы кездесетін тиімсіз қасиеттер:

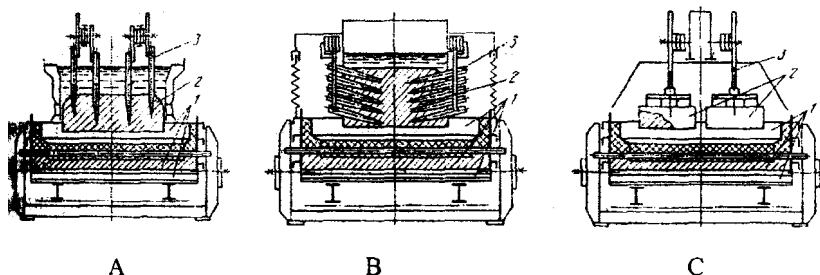
- жұмыс жасау уақытының қысқалығы;
- шығатын газдарды ұстау қарқындылығының жеткіліксіздігі.

Сипаттаушы факторлар түрлері	Электролизерлер түрлері		
Анодтық қондырғы бойынша	Үздіксіз өздігінен күйетін анодтар		Ауыстырылатын күйдірілген анодтар
Электролизердегі анодтар саны бойынша	Бір анодты		Көп анодты
Анодқа ток беру	Бүйірлік ток	Үстінен ток	Үстінен ток

әдісі бойынша	өткізгіш	өткізгіш	беру
Қуатты пайдалануы бойынша	Орташа қуат 100 кА дейін	Қуатты 130 – 175 кА	Аса қуатты 200 кА

Электролизерлердің конструкциясын жетіліктіру келешекте мына жакқа қарай жүруі қажет:

- оның бірлік қуатпен артуы;
- барлық операцияларды механикалық және автоматтық түрде атқару;
- барлық шыққан газдарды толық ұстау және олардан құнды компоненттерді регенерациялау.



33-сурет. Алюминий алу үшін қолданылатын электролизерлер схемасы

А – үстінен ток берілетін электролизер; В – бүйірінен ток берілетін электролизер; С – алдын-ала күйдірілген анодты электролизер.

2.6.4. Электролиз цехы

Алюминийді электролиттік әдіспен алу цехы толық бір өндірістік айналым түрінде көруге болады – шикізат, материал және реагенттерді қабылдаумен бастап тауарлық өнім беруге дейін. Электролизер орналасқан электролиз қанқаларынан басқа, цех құрамына келесі бөлімдер кіреді: құю, электролизерлерді толық жөндеу, газдарды тазалау және фтор тұздар регенерациясы мен қосымша жұмыстар.

Электролизерлер серия түзіп тізбектеліп жалғанған. Сериядағы электрлизерлер саны тұрақты ток көзінің кернеуіне тәуелді. Айнымалы тоқты тұрақты токқа айналдыру үшін жұмысшы элементті кремний немесе германий болатын түзеткіш жартылай өткізгіш қолданылады.

Электролизерлердің ескі қанқасында бүйірден ток беру төрт ретпен орналасып, **корпуста аэрация қиын түзіледі.** Сондықтан электролизерлар жаңа конструкциялы және үлкен қуатты екі ретпен орналасқан. Әдетте электролизер осінің ұзындығы қанқа осіне сәйкес келеді, бірақ жоғарғы қуатты электролизерлерде КА түріндегі (күйдірілген анодты) қанқаныкіне бірдей бір ретте орналасқан. Қанқа ұзындығы электролиз ваннасының соңына және олардың габаритті өлшемдеріне тәуелді 700 м дейін жетеді, ені әдетте 27 м тең, ол аспалы крандардың габаритті өлшемімен анықталады. Қанқа қабырғалары темірбетон жинағымен орнатылған. Барлық қанқаның кіндігі арқылы өтетін және басқа өндірістік ғимараттардың ортасы арқылы. Өтетін тасымалдаушы көше ені шамамен 12 м және ол металды сазбалшықты және басқа материалдарды тасымалдау үшін қолданылады.

Жүктерді тасымалдау, істіктерді алу (күйдірілген анодтары мен үстінен ток беретін электролизерлер) және монтаждау бойынша және электролизерлерді монтаждау операцияларын орындау үшін қанқаларда аспалы крандар қолданылады. Орындайтын жұмыстарына байланысты крандар технологиялық (жүктерді тасымалдау және істіктерді алу және сол сияқты) және монтаждық (анодты және катодтық қондырғыларды тасымалдау).

Ғимараттар арасында тасымалдаушы көше жанында сазбалшық қабылдау үшін шопап орнатылған, оған сазбалшық қоймадан пневмокөлікпен жеткізіледі. Қанқа қабырғасынан алыс шығындық бункерлер орнатылған.

Алюминий электролиз кезінде газдар және шаңдар түрінде зиянды заттардың көп мөлшері бөлінеді. Газдар электролиз қанқасынан газ тазалау жүйесіне түседі.

Бүйірден ток беретін электролизерлермен жабдықталған қанқалар пневматикалық қозғалтқышпен жабдықталған дөңгелекті машина орнатылған электролиттік қабыршықтарды салу үшін, істіктерді алу және оларды түзету үшін пневматикалық және пневмогидравликалық машиналар қолданылады.

Жұмыс жағдайын жақсарту және оның өнімділігін жоғарлатуға осы электролизерлерге автоматты сазбалшықпен қоректендіру (АСҚ) үшін қондырғы кіргізгенде жетеміз.

Үстінен ток беру түріндегі электролизерлерді қамтамасыз ету негізгі операциялары механизациялау үшін үш операцияны орындайтын МТР-2М түріндегі толық емес рельсті машина қолданылады: қабыршақты тесу, сазбалшықты тиеу және анодтық массаны тиеу, машина ваннаның екі жағынан және үстінен жабатын қақпадан тұрады, ванна жанындағы рельс бойынша қозғалады. Оның қабыршықты аршу үшін қажетті жану механизмі бар және екі шанапы сазбалшық үшін және екі шанапы анодтық масса үшін арналған.

Бір анодты электролизерлерге қызмет ету үшін МТР-2М түріндегі толық емес – рельсті машиналар қолданылады, бірақ анодтық массаны беретін механизм мен шонап болмайды. Анодтық «күйінділерді» алу және жаңа анодтарды орналастыру арнайы анодтық крандармен атқарылады.

Электролизерлерді автоматты басқару «Алюминий» түріндегі және неғұрлым жетілдірілген «электролиз» түріндегі әртүрлі жүйелермен қамтамасыз етіледі. «Алюминий» жүйесі қуалай принципі бойынша жұмыс атқарады: әрбір ванна жүйеге бірнеше секундқа қосылады,

егер ондағы кернеу берілген аралықта болса, жүйеге келесі ванна қосылады. Егер кернеу берілген мәннен шығып кетсе, онда жүйеде кернеуді реттейді. Ол үшін анодты көтеру механизмі қосылады және кернеу берілген мәнге жеткенше анодтарды көтеру немесе түсіру бұйрықтары беріледі. Сонымен қатар «Алюминий» жүйесі автоматты түрде серияның ток күшін, әрбір қанқаның кернеуі мен кедергісін бақылайды. Анодтық әсер пайда болған кезде ванна жүйеден шығады, анодтық әсер ұзақтығы анықталады, ал қаңқа жұмысшыларына оператор хабарласу қондырғысы арқылы қай ваннада анодтық әсер болғанын хабарлайды. Қалыпты жұмыс бұзылғанда ванна автоматты басқару жүйесімен ажыратылады.

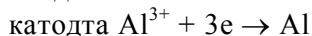
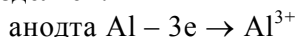
Вакуум-шөміш арқылы ваннадан алынған шикі алюминий тасымалдаушы (кұйма) шөмішке құйылады және құю бөліміне бағытталады.

Құю бөліміне металл ыстау-пешіне түседі – одан ары құймаларды құятын, жаншитын миксерге түседі.

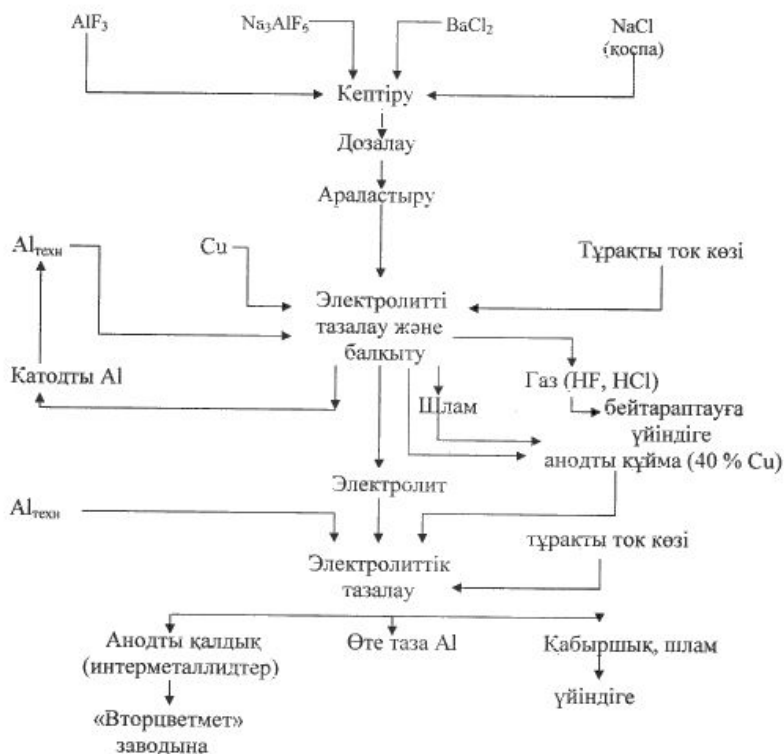
2.6.5. Алюминийді электролиттік тазалау

Өндірістік масштабта өте таза алюминийді үш қабатты тәсілді электролиттік тазалау әдісімен алады.

Алюминийді электролиттік тазалау әдісінің үш сатылы тәсілі электролиз үрдісінде алюминийдің электрохимиялық анодта еруі және катодта тотықсыздану қабілеттілігіне негізделген:



Электролиз кезінде неғұрлым электрлігі оң элементтер (Fe, Si, Cu және т.б.) анодтық балқымада жинақталады.



34-сурет. Алюминийді үш сатылы тәсіл бойынша тазалаудың технологиялық схемасы

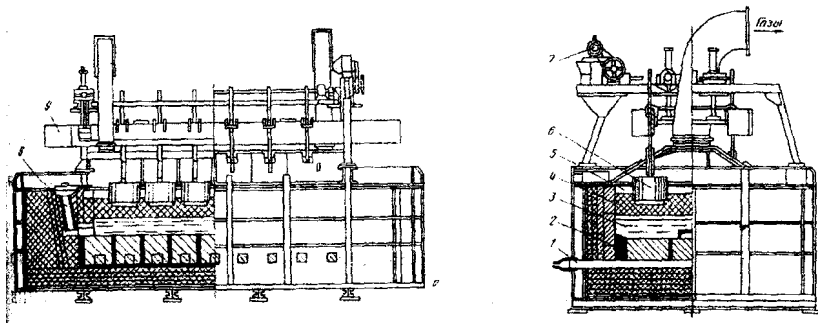
Неғұрлым электрлігі теріс элементтер (Na, Ba, Ca және т.б.) электролитке өтеді, олар катодта бөлінбейді, себебі олардың бөліну потенциалы алюминийдің бөліну потенциалынан жоғары. Электролизер сұлбасы 35-суретте көрсетілген.

Тазартылған анод құймасы құрамында 30-40 % Cu және тығыздығы $3,2-3,5 \text{ г/см}^3$, түбіне тұнып анод қызметін атқарады.

Электролит қабаты ($\gamma = 2,7$) : $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{BaCl}_2 + \text{NaCl}$.

Таза алюминий: $\gamma_k = 2,69 \div 2,70$; $\gamma_{1000} = 2,29$ катодта бөлінеді.

Ток тығыздығы $0,5-0,7 \text{ А/см}^2$, электролиз үрдісінің температурасы $780-810^\circ\text{C}$.



35-сурет. Алюминийді тазалау үшін электролизер
 1 – ток өткізгіш стержень; 2 – шеген (футеровка); 3 – анодты құйма;
 4 – электролит; 5 – графитті электрод; 6 – графитті электрод;
 7 – араластырғыш механизм; 8 – жүктегіш қапта; 9 – **ошиновкасы**

2.6.6. Алюминий электролизінің негізгі техника-экономикалық көрсеткіштер

4-кесте

Алюминий өндірісіне арналған әртүрлі түрдегі электролизерлердің технологиялық көрсеткіштері

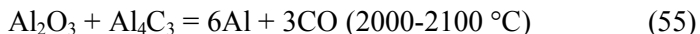
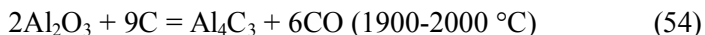
Технологиялық көрсеткіштер	Электролизер түрлері				
	моноблочты кудірілген анодтармен	екі блоқты кудірілген анодтармен	өздігінен күйетін, үстінен ток беретін	өздігінен күйетін, бүйірінен ток беретін	3 сатылы тазалау үшін
Ток күші, кА	160 ÷ 250	160 ÷ 250	130 - 160	75 - 100	55 - 70
Токтың анодтық тығыздығы, А/см ²	0,70 ÷ 0,75	0,70 - 0,75	0,70 - 0,80	0,85 - 0,90	0,55 - 0,60
Орташа кернеу, В	4,1 ÷ 4,3	4,1 - 4,3	4,6 - 4,7	4,4 - 4,5	5,5 - 6,5
Бапқама температурасы, °С	955 - 960	955 - 960	955 - 960	955 - 960	740 - 800
Алюминийдің ток бойынша шығымы, %	85 ÷ 90	85 - 90	83 - 85	85 - 87	95 - 98
Электрэнергияның шығыны, кВт·сағ/т	13600 - 15000	13600 - 15000	16500 - 16700	15700 - 15800	18500 - 19500

2.6.7. Алюминий мен оның құймаларын термиялық әдіспен алу

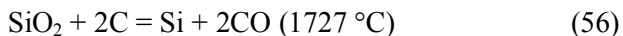
Криолит сазбалшық балқымасынан электролизбен алюминий алу кемшіліктері: кейбір агрегаттардың аз қуаттылығы, капитал шығындары үлкен және шикізат түрі шектелген өндірістер үшін сазбалшықты пайдалану қажеттілігі қоршаған ортаны қорғау қиындығы. Сондықтан, алюминий – кремний балқымасын электротермиялық тәсілмен алу әдісі зерттелген.

Өндірістік масштабта жеткілікті жоғары техника-экономикалық көрсеткіштері бар әртүрлі алюминий–кремний кендерінен (каолиндер, кианиттер, тистен-силлиманиттер және аз темірлі бокситтері) алюминий-кремний құймаларын (силикоалюминий) алу әдістері зерттеліп жүзеге асырылған. Руднотермиялық пештен алынған біріншілік балқымасында (силикоалюминий) шамамен 60 % алюминий бар, ол техникалық алюминий мен немесе екіншілік алюминиймен араластырады, құрамы силуминдердің әртүрлі сорттарына сәйкес келгенше араластырылады, темір қоспаларынан және басқа металдардан тазалайды және құйма металл құямыз.

Эндотермия жағдайында алюминий тотығының тотықсыздануы мына реакциялармен сипатталады:



Кремний тотығының тотықсыздану реакциясы:



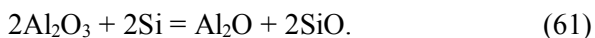
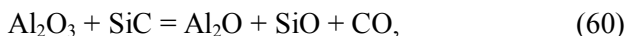
Неғұрлым төмен температурада 1527 °C карбид түзілу реакциясы басталады:



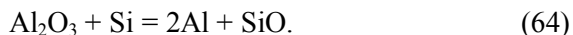
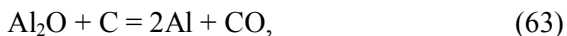
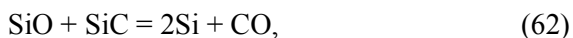
Түзілген кремний карбиді тотықпен немесе монототықпен реакцияға түседі және кремний түзіледі:



Алюминий және кремний тотықтарының бірге тотықсыздану реакцияларын тізбектей қарастыру қажет, мысалы, кианитта ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) 1197- 1527 °C температуралар аралығында муллитизация үрдісі жүреді, яғни кианит муллит $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ түріне өтеді. Содан кейін 1527-1577 °C температурада кремний карбиді түзілу реакциясы жүреді. Одан ары температураны жоғарылатқанда алюминий тотығының көміртегімен, сондай-ақ кремний тотығы мен кремниймен тотықсыздану реакциясы жүреді:



Алынған алюминий субтотығы және кремний субтотығы толығымен металға дейін 1827-1927 °C-да тотықсызданады:



Алюминий карбиді сондай-ақ кремниймен әрекеттесіп алюминий және кремний карбиді түзіледі:



Алюминий карбидінің түзілуі тотықтардың металға дейін тотықсыздануына қарағанда баяу жүреді, сондықтан үрдісті сәтті жүргізу жағдайы шихтаны 1900 °C температураға дейін тез қыздыру және көміртекті тотықсыздандырғыштың жоғары реакциондық қабілеті болып табылады. Тотықсыздандыру өнімі – силикоалюминий реакция аймағынан мүмкіндігінше тез шығарылуы қажет, себебі алюминий карбидінің түзілуі жүреді:



Ванна пешінің көлемі бойынша жылу және масса алмасуды қамтамасыз ететін шихтаның газ өтуі және қиынбалқитындығы жоғары болуы қажет.

3. ТИТАН МЕТАЛЛУРГИЯСЫ

3.1. Титанның қасиеттері мен қолданылуы және оның маңызды қосылыстары мен қоспалары

Титан сыртқы түрі бойынша болатқа ұқсас. Таза металл созылғыш және қысыммен механикалық жақсы өңделеді.

Атомдық нөмірі 22, атомдық массасы 47,9, тығыздығы 4,5 г/см³, балқу температурасы 1668 ± 4 °С, қайнау температурасы 3300 °С.

Титанның физикалық және әсіресе механикалық қасиеттері өте қатты металдың тазалығына тәуелді. Бұл металдың сипатталатын қасиетті – оттегіні, сутегіні және азотты еріту қабілеттілігі. Элементар қоспасы титанды мортсынғыш қылады.

Ауада металл тұрақты, 400-600 °С дейін қыздырғанда тотық қабықшасымен жабылады, одан ары тотықсыздандыру қиын.

Титан жоғары температурада күкірт пен күкіртті сутекпен әрекеттесіп, дисульфид түзіледі. Галогендермен 100-200 °С кезінде әрекеттесіп, жеңіл қайнайтын немесе жеңіл буланатын хлоридтер, фторидтер және иодидтер түзіледі.

Титан коррозияға тұрақтылығы бойынша тез қиятын хромоникельді болатқа жақын. Металл суық немесе ыстық суда коррозияға ұшырамайды, азот қышқылының кез-келген концентрациясында суық және қыздырғанда, суық сұйытылған (10 % дейін) күкірт қышқылында, суық сұйытылған (5-10 %-тік) тұз қышқылында жеткілікті тұрақты.

Титан теңіз суына төзімді. Титан плавик қышқылында ериді. Титанның коррозияға төзімділігі қышқылдарда (HCl, H₂SO₄, HNO₃) мына металдармен асылдандырғанда жақсарады: цирконий, ваннадий, ниобий, тантал, молибден, немесе вольфраммен.

Титан ерекше қасиетке ие – «есте сақтау». Ол бірнеше металдармен балқымада (мысалы, никельмен) белгілі бір температурада жасаған бұйым формасын сақтайды. Егер осындай бұйымды деформацияласа, мысалы пружинаны, онда ол осы күйінде ұзақ қалады. Осы температураға дейін

қыздырғанда, бұйымды жасаған температураға дейін, онда ол алғашқы түріне енеді. Титанның бұл қасиетін ғарыштық техникада кеңінен қолданады, медицинада пайдалана бастады.

Титанның маңызды және неғұрлым тұрақты қосылыстары тотығу дәрежесі жоғары – 4^+ түрде, белгілі қосылыстарының тотығу дәрежесі – 2^+ және 3^+ .

Титанның жоғары тотығы TiO_2 аморфты. Оған сәйкес сулытотық күшті қышқылдарда сульфаттар, хлоридтер, нитраттар түзіп ериді. Ti^{4+} ионы сулы ерітінділерде тұрақсыз. Сумен әрекеттесу нәтижесінде гидроксоиондар $\text{Э}(\text{OH})^{2+}$, сондай-ақ полимерлі иондар түзіледі. Бірақ титанның қосылыстарының бұл формулаларын «титанилді» түрде жазу қолайлы, мысалы TiOSO_4 – титанил сульфаты. Құрамында титанил тұздары бар қышқыл ерітінділерді бейтараптандырғанда, гидролиз нәтижесінде титан қосылыстарын алу, технологиясында қолданылатын аз еритін негізгі тұздар (мысалы негізгі сульфаттар) немесе сулы тотықтар бөлінеді.

Титан мына тотықтардан түзіледі: TiO_2 (ақ, балку температурасы – 1850°C), Ti_2O_3 (қара көк, 2130°C балқиды), TiO (алтын сары, 1750°C балқиды) және аралық тотық Ti_3O_5 . Рутил, анатаз, брукит минералдары түріндегі кездесетін титан екі тотығының үш аллотропиялық модификациясы бар.

Жоғары галогенид – TiCl_4 – түссіз сұйықтық, 136°C қайнайды, ауада күшті гидролизденеді, қалың ақ тұман түзеді.

Титан фториді сілтілік металдар фторидтерімен комплексті қосылыс түзеді – Me_2TiF_6 . Титанды басты қолдану аймақтарын қарастырамыз.

Титан авиацияда, ракета құрылысы мен ғарыштық техникада. Титанға және оның құймаларына деген үлкен қажеттілік бұл металдың өте жоғары физика-химиялық қасиеттеріне негізделген, негізінен ең алдымен авиацияда өндірісінде зерттелінді. Титан құймалары ұшақтың әртүрлі бөлшектерін дайындау үшін қолданылған. Болат бөлшектерімен салыстырғанда масса бойынша 40 % тиімді.

Жаңа ұшақтардың қанқаларын қаптау үшін ыстыққа төзімді парақшалы титандар өте кеңінен қолданыла бастады. Мысалы «Боинг-2707» лайнерінде, бортында 300 жолаушы алатын және

екі дыбыстық жылдамдықпен ұшады, 47 т титан (90 % масса), жойқын- ұстағыш F – 12А – 3,3 т (95 % масса).

Титан өте жылдам және өте үлкен жолаушы ұшақ-аэробустарда кеңінен қолданылады, мысалы, ТУ-144 аэробусында бірнеше мың бөлшек титан құймасынан жасалған. Оның неғұрлым қысатын бөлшектері (қозғалтқыштың мотогондолдары, электрондар, бұру рөлі және т.б.) толығымен титаннан жасалған.

«Аполлон» ғарыштық кемесі 60 т әртүрлі бөлшектерден және агрегаттардан тұрады, олар титаннан және оның құймаларынан жасалған. АҚШ-ң бірінші ғарыштық кемесі (Меркурий) кабинасы толығымен дерлік титан және оның құймаларынан жасалған, ол ғарышқа 1961-1963 жылдары ұшырылған және «Джемини» – 1964-1963 жылдары ұшырылды, ол да титаннан жасалды. «Титан» сериясы тікұшақтасымалдаушының (1971-1983ж); марсиандық ғарыш аппараты «Викинг», гелиоорталық ғарыш аппаратының «Гелиос» және «Вояджер» қаңқасы толығымен титаннан жасалған.

Титан судағы көлік құрылысында. Теңіз судағы көлік құрылысындағы үлкен болашағын ашатын титанның негізгі қасиеті – тығыздығы төмендігі, теңіз суындағы металдың феноминалды коррозияға төзімділігі, эрозияға және кавитацияға төзімділігі. Су асты қайықтарында титан әрқашан теңіз суында тұратын палубтық арматура, антенна, жабдықтардың әртүрлі бөлшектерін жасау үшін пайдаланылады. Олар өмір бойы сырлаусыз және жөндеусіз қызмет етуге қабілетті. Титаннан өте төменгі тереңдікке түсетін (6 км дейін) су асты қабықтарының қаңқасын жасауға болады.

Титанның су көліктері құрылысында конденсатор құбырларын жасау, құбырлы қозғалтқыштар және булы қазандар өндірісінде неғұрлым болашағы зор. Жапонияның бір танкерінде 164 мың т 5 мың сағат бойы әсерлі қолданғаннан (эксплуатация) кейін титанды конденсаторда коррозия және ластану, сондай-ақ металдың микроқұрылысының өзгерісі және оның механикалық қасиетінің өзгерісі байқалмаған.

Титан машина өндірісінде. Бұл саланың зауыттарында титанның құймаларынан тығындау және айдау аппараттары, әртүрлі сыйымдылықтағы құбырлар, колонналар, сүзгілер, өте күшті сұйықтықтармен және бу-газ түріндегі қоспалармен жұмыс істеу үшін арналған арнайы колонналы аппараттар жасалынады.

Қара металлургияда титаннан жасалған жабдықтар кокс-химиялық металлургиялық, болат балқыту және ферроқұйма өндірісінде қолданылуы мүмкін. Мысалы, «Запорожсталь» зауытында жоғары температуралы (70-80 °C) ортада, құрамында 9-12 % күкірт және 2-5 % азот қышқылы бар даттанбайтын болатты ағарту үшін көптеген жылдар бойы титан ваннасы қолданылуда. Көптеген жыл қолданғаннан кейін ваннада тіпті коррозия ізі байқалмаған.

Түсті металлургияда титан көптеген өндірісте саланың толығымен техникалық прогресін қамтамасыз етіп, металдың сапасын және еңбек өнімділігін арттырып сәтті қолданылуда.

Титан жабдықтары никель-кобальт және титаномагний салаларында кеңінен тараған. Барлық титаномагний зауыттарында құбыр жолы, газ тазалау жабдықтары, сорғылар, желдеткіштер және басқа да стандартты жабдықтар титаннан жасалған.

Титан жабдықтарын *целлюлоза-қағаз және тамақ өндірісінде* қолдану үлкен техника-экономикалық әсерге ие. Титан құймаларынан жасалған ағартушы мұнараларды енгізу мәңгілік және барлық ағартулар үшін әмбебаптылық мәселелерін шешеді. Көптеген целлюлоза-қағаз комбинаттарында титан жабдықтарының келесі түрлері сәтті жұмыс істеуде: титан дөңгелекті эксгаустерлер, скрубберлерге шаю суын беру үшін титан бүрікіштер, абсорберлер, газ жолдары, құбыр жолдары, сорғылар және тығын арматуралар.

Тамақ өндірісінде коррозияға төзімсіз металдармен тамақ машина жасауда күресу өте маңызды мәнге ие. АҚШ-та, мысалы, бұршақты, томат өнімдерін, дәмдегіштерді титан қазандарда жасайды, олар коррозияға немесе бұзылуға ұшырамайды.

Сауд Аравияда теңіз суын титанмен тұщылау үшін қондырғыларын жасау үшін қолданылады.

Энергия машина жасауда титаннан жұмысшы қалақшалар 1000 мм көп бу құбырларын жасайды. Ылғал будың әсері жағдайында титан қалақшалар барлық коррозия – эрозияға тұрақтылығы бойынша болаттан бірнеше есе артық.

Титанның және оның қоспаларының өте құнды қасиеті өзінің жоғары механикалық, мықты қасиетін төмен және өте төмен температураларда сақтау қабілеті. Бұл оны машина және механизмдерді Қиыр Солтүстік және полярлық жағдайда жұмыс істеуге арнап жасауға кеңінен қолдануға мүмкіндік береді. «Суықта төзімді» титан және оның құймалары өте төмен – 200 °С тіпті – 250 °С температурада өзінің кез-келген физика-механикалық қасиетін өзгертпейді. Суыққа төзімді титан құймаларынан жасалған автомашина, тракторлар, бульдозерлер, экскаваторлар және басқа техника бөлшектері мен механизмдері өте қатаң Солтүстік жағдайына абсолютті сенімді және мәңгілік. Аса жоғары суыққа төзімді титан құймаларының қасиеттері тоңазытқыш қондырғыларын жасау үшін. Аммиакты компрессорлар титаннан жасалған температураны – 100 °С және төмен температураға дейін төмендетеді, қолданылады.

Титанның өте төмен температурадағы енді бір қызық қасиетін айта кету керек – абсолюттік нөл температураға жақын температурада оның электрөткізгіштігі күрт өзгереді. Титан негізінде жасалған арнайы құймалар төмен температураларда әдеттегі электротехникалық металдармен – мыс, алюминий және т.б. салыстырғанда бес есе үлкен жоғары электрөткізгіштікке ие. Бұл қоспаларды өте қуатты электр беру жолдарын жабдықтауда және сұйық гелиймен суытылатын қуатты генераторларды өте өткізетін металмен қаптауда қолдануға болады.

Медициналық өндіріс. Титанның биологиялық инерттілігі барлық белгілі даттанбайтын болат маркасынан және арнайы кобальт балқымасынан «виталлиум» жақсы. Таза титан және оның құймалары адам организміне жақсы әсер етеді, сүйек және бұлшық ет бөлшектерімен бірге өседі, адамның денесінің күшті ортасында (лимфте, қанда, асқазан сөлінде) коррозияға ұшырамайды. Титан элементін қоршаған бөлшектер ондаған жылдар бойы өзгермейді.

Атомдық энергетика: тез нейтронды реакторларды қаптау, сумен суытылатын ядролық реакторлардың конструкцияның бөлшектерін жасау, реакторларды жұқа кеуекті немесе перфорирленген титан парақшаларымен шегендеу, плазмалық қондырғылардағы титан электродтары.

Аспап жасау: телескоптың тұманданбайтын айнасы, кино және фотокамералардың бекеткіштері, телефондар мембраналары, кабельдерді бронировать ету үшін майысқыш құбырлар.

Электроника: электронды сәулелену түтікшесіндегі жоғары вакуумды жасау, жоғары вольтты кенотрондар анодтары және поляризацияланған электролиттік конденсаторлар катодтары, минималды эмиссиялы электронды лампа торлары, жұқа қабықшалы интегралды жүйе және жұқа қабықшалы конденсаторлар, микроскопиялық өлшемдегі электронды түтікшелер.

Әскери техника: миниметтердің тіреу плиталары, лафеттер, кронштейндер, қара жарак станоктары, жалын сөндіргіштер, аз қуатты атомдық қарулар, болат бронмен снарядқа төзімділігі бірдей бронды жеңілдету, тасымалдау бөлшектері, қарулар мен жабдықтардың десант әскерлері үшін әртүрлі түрлері.

Барлау және спорт жабдықтары: антарктикалық және басқа барлаулар үшін инвентарь, альпинисттер мен өрт сөндіргіштер үшін жабдықтар, су асты аңшылығы қарулары жарыс яхталарының мачталары, шаңғы таяқтары, теннис ракеткасы, гольфтың шарлары мен таяқтары және басқалары.

Тұрмыстық техника және аспаптар: ас үй аспаптары, бақша құралдары, шарикті және перьелік автокаламдар.

Сырлау өндірісінде титанның екі тотығын суэмульсия сырларын және алкид эмалін жасау үшін пайдаланады. Барлық белгілі ақ пигменттерден мырыш, қорғасын және литопоннан – титанның екі тотық пигменті ең жақсысы. Сыр өндірісі барлық титанның 60-65 %, қағаз өндірісі – 12-16 % және пластмасса өндірісі – 10-14 % пайдаланады.

Титан пигменттінің өте маңызды көрсеткіштері – қарқындылығы ағартқыш қабілеттілігі, қаптағыштығы, химиялық тұрақтылығы, басқа пигменттермен салыстырғандағы аз көлемділігі экономикалық тиімді.

Қағаз өндірісінде пигментті титанның екі тотығын қолдану көптеген мағынаға ие: оның қолданылуы жоғары сортты қағаздар алу үшін зерттелуде, 1 м^2 қағаздың салмағын кеміту үшін қолданылады, түсті қағаз өндірісінде қолдану қарқындылықты және ұзақ уақыт аралығында түсін сақтау қабілетін арттырады, жоғары сапалы қағаз алу үшін неғұрлым төменгі сапалы целлюлозаны және басқа жартылай өнімдерді қолдануға мүмкіндік береді.

Пластик масса өндірісінде TiO_2 полимерлі металдардың мықтылығын арттыру үшін, ыдыстар мен балалар ойыншығын жасау үшін қолданады.

Химиялық талшықтар өндірісінде ерекше маркалы анатазды титан қостотығы қолданылады. Олардан жасанды талшықтар мен маталар жасалады, бұл үшін анатазды пигмент бөлшектерінің өлшемдері қатаң шектелген болу қажет – 1 мкм ден аз емес 100% бөлшек.

Өте жауапты жағдайға арналған жоғарғы отқа төзімді бұйымдар алу үшін (ғарыш кемесі «Буранның» қорғаныш қабықшасы) және композициялық материал ретінде TiO_2 ине тәрізді құрылысын пайдаланады.

Жасанды тері өндірісінде титан қос тотығы оларға ашық түс береді және ағартады, оларды бұзбай жұмсақтық пен созылғыштығын сақтайды.

Титанды жаңа салаларда қолдану: гольф таяқтары, бронетехника, суды тұщыландыру (Орталық Шығыс), ядролық электростанция (Жапония), төбелік парақшалар (Испания).

Монументальды өнер: титаннан жасалған: Ю.А. Гагарин ескерткіші және Москвадағы ғарыш қорғаушылар монументі, Женевадағы әлемді тану жетістіктері үшін орнатылған ескерткіш.

Титанды қолданатын тағы бір ерекше аспект бар – қоңырау дыбысы. Бұл металдан құйылған қоңырау ерекше, өте әдемі дыбысқа ие. Электрдыбыс қоңырауларын жасау өндірісінде титан қолданылады.

Титан өнімдерін қолдану туралы толық емес мәліметтерден-ақ адам іс-әрекетінің көптеген салаларында титан қайталанбайтын металл. Г. Марчук академик былай жазады:

«бұл металдың конструкциялық материал ретіндегі потенциалдық мүмкіншілігі толығымен жүзеге аспаған. Титан болашақ цивилизациясының ірге танысының басты кірпіштерінің бірі». Негізінен титан өзінің мүмкіндіктерін толығымен іске асырмаған, осы өте күшті металдың өндірісі шектелген болғандықтан. Экономистер бағасы бойынша, титанның өндіріске кеңінен енуі, бұл металдар оның құймаларының құны тат баспайтын болат пен алюминий құндарымен 1:1 ден 1:1,5-ке дейін теңескенде іске асады. Титан өнімдерінің өзіндік құнын күрт төмендету үшін келесі негізгі жолдарды кешенді қамтамасыз ету керек.

Біріншіден, титан кеуегін және титан құймаларын алу технологияларын жетілдіру: неғұрлым қуатты пештерді пайдалану, балқытудың жаңа әдістерін қолдану, құйма салмағын арттыру, қалдықтарды максималды қолдану және металдың жылдық шығымын арттыру.

Екіншіден, асылдандыру үшін (алюминий, темір, кремний, марганец және басқалары) арзан элементтермен бірге қолданып титан құймаларының түрлерін көбейту. Титан, болат, титан-алюминий биметалдар өндіріспен танысу.

Үшіншіден, меншікті беріктігі жоғары титан құймаларының жабдықтар бірлігіне шығынның нормасын төмендетуге негізделген ғылыми жаңа шешімдерді пайдалану.

Төртіншіден, титан шикізатын кешенді пайдалану. Титан өндірісінің бұл жолының қарқынды дамуы көптеген маңызды мәселелерді шешеді – қалдықсыз немесе аз қалдықты шикізатты үнемдейтін титан өндірісі өндірісінің технологиясын жасайды, материалдар мен бұйымдардың жаңа, ұлттық емес түрлерін титаномагний өндірісінде шығару және бұл зауыттардың (комбинаттардың) жұмыс істеу аумағындағы экологиялық қысымды төмендету. Сонда титаномагний комбинаты шектеусіз химия-металлургиялық кешенге дейін дамитын еді, бұндай кешенді ғалымдар мен мамандар құру керектігіне сенімді.

Титан кеуегінің ТГ-100 маркалы құны тәуелсіз европалық нарықта шамамен 7 \$/кг. Әлемде соңғы жылдары титан шоғырының (TiO_2 мөлшері бойынша) өндірісі 3800-4300 мың т жылына аралығында.

Титан шикізатының мол қоры бар 22 мемлекеттің 14-інде титан шоғыры өндірісі және алу жүргізілуде.

Титан шоғырын негізгі өндірушілер: Австралия (28,5 %), ЮАР (19,9 %), Канада (15,6 %), Норвегия (8,3 %), Украина (6 %), АҚШ (5 %), Китай (3 %).

Бұл мемлекеттерге әлемдік титан шоғыры өндірісінің 87,3%-ы келеді.

Титан қостотығы пигментін шығару бойынша өндіріс қуаты әлемде 3700 мың т бағаланады. АҚШ – 1330 мың т, ФРГ – 350 мың т, Жапония – 320 мың т, Австралия – 150 мың т, Украина – 55 мың т.

3.2. Титан шикізаты, кен орындары

Титан сирек металл ретінде тек ол элементтен адамның жақында ғана қарастырады. Ол кеңінен тараған металдарға жатады. Тек алюминий, темір және магнийге жол береді. Титанның жер қыртысындағы мөлшері 0,61 % (массасы бойынша).

Титан Күн спектрінде және оның атмосферасында, жұлдыздар атмосферасында байқалған. Автоматтық ғарыштық аппараттар оның Марс және Венерадағы мөлшерін, өте үлкен мөлшерде – ай жыныстардағы мөлшерін анықтаған. Біздің планетада титан барлық тау және тұнба жыныстарында сондай-ақ жер қыртысында, торфта, тас көмірді, ол көптеген өсімдіктерде, жануарлардың қаны мен сүйектерінде кездеседі.

60-70 жылдары ай мен планеталарды зерттеуді басқарған академик А.П. Виноградов ай жыныстарында шамамен 1 % титан, ал жер қыртысы жыныстарында барлығы шамамен 0,45 % титан бар екенін анықтаған, яғни Жерде титан Айға қарағанда 2 есе аз. Бұл мәндер американдық кеме «Апполон» экспедициясының және Айдың әрбір нүктелерінде қонған «Луна» автоматтық совет станциясының нәтижелерінен алынған.

Жер қыртысында титан қостотық немесе титан қышқылының тұздары – титанаттар түрінде кездеседі. Элемент құрамына ниобий, кремний, цирконий, ванадий, лантаноидтар кіретін комплексті аниондар тұзуге бейім. Белгілі 80 минералдың 9-ы титан өндірісінде маңызды. Олардың құрамы 5-кестеде көрсетілген.

Титанның маңызды минералдары

Минерал атаулары	Химиялық формула	TiO ₂ мөлшері, %
Рутил	TiO ₂	90-98
Ильменит	FeO · TiO ₂	52,6
Аризонит	Fe ₂ O ₃ · TiO ₂	62-66
Лейкоксен	TiO ₂ · nH ₂ O	58,7
Перовскит	CaO · TiO ₂	38,8
Сфен	CaO · TiO ₂ · SiO ₂	37,6-39
Лопарит	(Na,Ca,Ce...)-(Nb,Ti) ₂ O ₆	Қоспада
Титаномагнетиты	FeO · TiO ₂ · Fe ₃ O ₄	компоненттердің мөлшеріне тәуелді 5-20 аралығында

Рутил, анатаз, брукит – титан қостотығының аллотропиялық модификациясы. Рутилдің ірі кен орны сирек. Канададағы, Бразилиядағы, Австралиядағы кен орындары белгілі.

Ильменит – титан минералдарының ішіндегі ең көп тарағаны. Ол алғаш Уралда Ильмен тауында табылған. Негізгі титан ұнтақ пен орны Қазақстан Республикасындағы негізінен ильмениттен тұрады.

Әртүрлі табиғат жағдайында жүретін ильмениттің тотығуы нәтижесінде аризонит және лейкоксен түзіледі. Ильменит лейкоксенизациясы рутил түзілгенге дейін жүруі мүмкін. Ильменит көп жағдайда магнетитпен (Fe₃O₄) тығыз байланыста болады. Мұндай кенді титаномагнетит кені деп атайды. Сонымен қатар гематитоильмениттер белгілі, онда ильменит гематитпен (Fe₂O₃) араласқан.

40 % ильменит өзен және теңіз жағасындағы ильменит бар әртүрлі тау жыныстарын ұшырған нәтижесінде түзілген шашыранды кеннен өндіреді. Ильменит шашыранды ірі құмдары Индияда орналасқан (Траванкор). Олар сондай-ақ Австралия, Индонезия, Африка, Оңтүстік Америка, АҚШ жағалауларында да бар. ТМД жерінде тараған кен орындарының маңыздылары – теңіз жағалауындағы кешенді ильменит – рутил

– цирконий шашыранды кені. Приднестровск ауданы (Малышев кен орны) және континенталды ильменит шашыранды кені Володарск-Волынск ауданы (Иршин кен орны) және тағы басқалары.

Шашырандыдан басқа, ильменит, ильменит-магнетит, титаномагнетиттің өзінің түпкі кен орындары Уралда, Красноярскіде, Шығыс Сібірде және басқа аудандарда тараған. Ірі перовскит кені Кольский аралында орналасқан. Сфен кен орын АҚШ, Канада, Мадагаскарда бар.

Қазақстан территориясында ильменит, титаноцирконий, ильменит-циркон – дала шпаты кен орындары бар.

Ірі титаноцирконий Обуховский кен орны Қазақстан Республикасының Көкшетау облысында ұсақ – жұқа – түйіршікті құм қуаттылығы 1-ден 5 м-ге дейін жабылған кен, аршу жыны суглинка құмына ұқсас. Аршу коэффициенті – $2,7 \text{ м}^3/\text{м}^3$. Кен құмы 6,72-15,24 % ауыр фракция минералына ие, оның ішінде цирконий 3,26-5,65 %, ильменит 2,4-6,7 %, рутил лейкоксенмен – 0,64-3,27 %, жеңіл кварц – дала шпаты фракциясы 70,2-80,7 %, сазбалшықты фракция 10,2 – 13,3 %. Титан және цирконий қостотығының мөлшері сәйкесінше 2,2-6,3 % және 2,2-3,8 %. Бұл кендерді өндегенде келесі өнім түрлері алынуы мүмкін: рутил, ильменит, цирконий шоғыры; кварц – дала шпаты құмы – сипатты кірпіш алуға жарамды, сазбалшықты шлам керамикалық кірпіштер және әртүрлі плиталар дайындау үшін қолдануға болады.

Қазақ минерал шикізаты институтының (КазИМС) зерттеулері нәтижесі бойынша және Гиредмет нәтижелері бойынша байытудың келесі көрсеткіштері алынған: ильмениттің алынуы – 81,8 %, рутил – лейкоксен – 70,5 %, цирконий – 86%. Бірақ бұл кен орындарын өндеуге кедергі фактор цирконий шоғырының радиоактивтілігінің жоғарылығы.

Ақтөбе облысының Мартук ауданында Шошақ титан-цирконий кен орны ашылған. Қоры бойынша ірі кен орнына жатады. Жауып жатқан жыныстың қуаттылығы 0-5м, орташа – 0,81 м, кенді құмның қуаттылығы – 0,4-3,5 м. Құмның минералдық құрамы тұрақты. Кендік минералдар ауыр фракциядағы мөлшері жоғары 89-90 %. Электромагнитті

фракцияда циркон (40-75 %), рутил (20-30 %), лейкоксен (5-20 %), анатаз сондай-ақ сфен, кианит, силлиманит, турмалин кездеседі.

Химиялық сараптау мәндері бойынша кенде цирконий қостотығының мөлшері 0,15-тен 3,43 %-ке дейін өзгереді (3,0-68,6 кг/м³), ал титан қостотығының мөлшері 0,75-тен 20 %-ға дейін немесе 15-400 кг/м³ өзгереді. Байыту қалдықтары – кварцты шоғыр ыдыстық шыны алуға жарамды. Сазды шламды құрылыс кірпішін алуға қолдануға болады.

Сатпаев ильменит – циркон – дала шпаты кенорны Шығыс Қазақстан облысының Өскемен қаласынан 145 км қашықтықта орналасқан. Ильмениттің мөлшері – 24 кг/м³, цирконий – 4,61кг/м³, дала шпаты – 262,7 кг/м³.

КазИМС-ң жүргізген жартылай өндірістік зерттеуінде титанның қостотығын алу дәрежесі 77,67-92,4 %, цирконийдің қостотығын алу – 90,71-92,16 % жеткен. Тәжірибеден алынған ильменит шоғырынан жоғары сапалы титан кеуегін алған.

«Бектемір» ильменит кенорны Өскемен қаласынан 150 км Қараөткел кен орнынан Оңтүстік жағында орналасқан.

Кен орнында жүргізілген жұмыстар нәтижесінде ильменит мөлшері 75-80 кг/м³ кейбір сынамаларда 500 кг/м³ дейін, цирконий мөлшері 3 кг/м³ көп емес, дала шпаты аз екені анықталған. Аршу коэффициентінің жоғарылығы (6 м³/м³) ашық өңдеудің экономикалық эффектісін төмендетуі мүмкін.

Ильменит құмдарын байытқанда алдымен гравитация әдістерімен (сулы тұндыру, винтті сепаратор, концентрациялық үстел) шлихтер деп аталатын ауыр минералдарды (магнетит, ильменит, рутил, циркон және басқалары) бөліп алады. Шлихтерді ыдыратудың негізгі әдістері – электростатистика және электромагнитті сепарация. Егер темірдің магнит өткізгіштігі 100-ге тең деп алсақ, онда магнетит үшін ол 40,2 тең, ильменит үшін 24,7, рутил үшін 0,4 және силикаттар үшін 0,2 аз. Магнитті сепарация магнетитті ильмениттен, ал ильменитті рутидан және магнитті емес ауыр минералдан бөлуге мүмкіндік береді.

Электростатикалық сепарациямен магниттік сепарация мен байланыстырып сұрыпталған ауыр минералдар шоғырынан рутил (TiO₂ мөлшері 95 %), ильменит (аризонитті, 60-62 % TiO₂)

және цирконий шоғыр (ZrO_2 67,5 %-ке дейін) алады. Соңғы кездері кеннің кейбір түрлерінен ильменитті алу үшін флотациялық әдіс қолданылады. 6-шы кестеде әртүрлі титанды шоғырлардың құрамы көрсетілген.

Титан шоғырынан үш өнім алынады: төрт хлорлы титан, титан қостотығы және ферротитан.

Титаномагний шоғырын байытқанда ірі өлшемді ильменитті болса, магнитті сепарацияны қолданған тиімді. Әлсіз магнит өрісін, пайдаланып, темір шоғырын (магнетит), ильменит шоғырын (әлсіз магнитті фракция) және қалдық (магнитсіз фракция) алынады. Кейбір титано-магнетиттер механикалық байытуға келмейді, мысалы TiO_2 Fe_3O_4 -те қатты ерітінді ретінде болады. Бұл жағдайда металлургиялық байытуды қолдануға болады – шойын және бай титан шлағын алып электрпеште балқыту.

Титанның қостотығы пигментін өндіру үшін арналған шоғырында үштотық хромының мөлшері 0,05% жоғары болуы керек. КазИМС-те гидрометаллургиялық байытумен Шоқаш шоғырындағы Cr_2O_3 мөлшері 0,05 % дейін төмендетті, ТУ 48-4-236-72 шартына сәйкес.

6-кесте

Кейбір титан шоғырының құрамы

Тотық	Ильменит шоғыры					Аризонит (Мальшев)	Рутил (Обуховск)
	Урал	Иршиң	Обуховск	Шоқаш	Сатпаев		
TiO_2	44,0	48,75	54,13	54,0	51,68	60,3	96,0
FeO	31,4	-	7,48	-	-	-	-
Fe_2O_3	16,9	45,9	24,33	37,26	39,1	25,88	1,25
SiO_2	1,8	3,3	2,70	1,40	-	1,20	1,48
Al_2O_3	~2,5	0,5	3,24	3,44	-	2,0	0,58
Cr_2O_3	-	-	3,75	2,04	-	1,36	-
MgO	2,79	1,3	-	-	-	0,9	-
MnO	0,72	-	-	-	-	0,85	-
CaO	~1,3	1,1	-	-	-	0,17	-
ZrO_2	-	-	1,14	0,20	0,19	-0,33	0,47
V_2O_5	0,2	-	0,33	-	0,03	0,12	0,13

3.3. Титан металлургиясының ерекшеліктері. Титан мен магний өндірісін қосарластыру

Кен мен шоғырдағы металдарды тотықтардан бөліп алу үшін көптеген әдістер бар. Элементті алу үшін технологиялық жүйені таңдау көптеген факторларға тәуелді. Ең бірінші қосылыстардың физика-химиялық қасиетіне және аппаратуралық жабдықтау күрделілігінің дәрежесіне қарап бағаланады.

Таза металл алудың мүмкін жүйесін қарастырғаннан бұрын титан өндірісінің технологиясының ерекшеліктеріне тоқтала кету қажет. Бұл металдың жоғары активтілігі және қоспалар мөлшерінің аздап жоғарылуынан оның қасиетінің күрт төмендеуі – осы сапаларына байланысты оның өндірісіндегі үрдістерге ерекше технологиялық әдістер қолданылады. Титан өндірісінің бірінші сатысы титанның тотық материалдарымен алғашқы материалды толығымен байыту жүргізілетін кенді тотықсыздандырып балқытумен аяқталады.

Гиббс энергиясының термодинамикалық мәндерін салыстырып элементтердің температураға (ΔF) байланысты оттегіге тәуелділігін қарап, титан қостотығы неғұрлым беріп қосылысқа жататындығын байқауға болады, ол тек алюминиймен, магниймен немесе кальциймен, ал жоғары температурада көміртегімен тотықсызданады. Бірақ титанның осы тотықтарын түзу және оттегіні қатты да еріту қабілеттілігі, сұйық жағдайда да таза металл алуды өте қиындатады.

Титан азотты сутегіні және көміртегіні де ерітеді. Соңғысымен ол тұрақты карбид түзеді, ал оттегі қатысқанда оксикарбидтер түзіледі. Бұл қоспалардың барлығы металдың созылғыштығын төмендетеді және оны конструктивтік материал ретінде қолдануға жарамсыз етеді. Өте жоғары температурада титан CO , CO_2 , H_2O , сондай-ақ тұрақты қосылыстар SiO_2 , Al_2O_3 және MgO әсерлесе алады. Сондықтан титанды алу және оны балқыту инертті газдар ортасында немесе вакуумда жүргізілуі қажет. Титан алу үшін реактор қарапайым шегендегіш материал мен шегенделе алмайды.

Титан алу үрдісін жүргізу кезінде металл реакторда титанның көп металдармен балқыма түзетін қабілеттілігіне

байланысты қиындықтар туындауы мүмкін. Кейбір металдармен (Fe, Ni, Cu) балқығанда ол эвтектикалық балқыма түзеді, балку температурасы 1000°C және одан да төмен. Сондықтан түзілген титан тез суытылатын және оның реактор материалдарымен әрекеттесуіне кедергі болатын үрдіс қажет.

Титанның және оның қосылыстарының ерекше қасиеттеріне байланысы бұл металдың өндірісі спецификалық сипатта және алюминий немесе магний өндірісімен саластырғанда күрделірек.

Металл титан алу үшін барлық бар және ұсынылған әдістерді шартты түрде төрт топқа бөлуге болады:

1 Титан қостотығын таза металға дейін бір сатылы тотықсыздандыру.

2 Титан қостотығын екі сатылы тотықсыздандыру: ластайтын қоспалармен бірге металға дейін тотықсыздандыру, содан кейін оны таза металл және құйма алу үшін өңдеу.

3 Титан қосылыстарының электролизі.

4. Таза төрт хлор титан алу, содан кейін оны металмен тотықсыздандыру.

Қазіргі кезде өндірістік әдіс металлотермиялық, әсіресе төрт хлор титанды магнитермиялық тотықсыздандыру болып табылады.

Титанды ашу және бұл металдың металлургиясы жөніндегі зерттеулер тарихы ұзақ. Негізгі ғасырлары мыналар:

1789 ж. – В. Мак-Грегор өзі менакенит (рутил) деп атаған жаңа минерал ашты;

1822 ж. – В. Волластон алғаш өте лас титан алды;

1910 ж. – М. Хантер төрт хлор титаннан натрий термиялық тотықсыздандырумен тазалығы 99,7-99,8 % титан алды;

1925 ж. – ван Аркель және де Бур титан иодидін диссоциациялап аса таза титан алды.

1940 ж. – У. Кроль $TiCl_4$ магнийтермиялық тотықсыздандырумен аса таза титан алды және өндіріске металлургиялық титан өндірісін енгізді.

ТМД территориясында бірінші өндірістік титан Подольск қаласында (тәжірибелі зауыт) 1954 ж. алынды.

Алғашқы кезде өндіріске пайдалануға Өскеменнің титаномагний комбинатына 1965 жылы 24 наурызда берілді.

У. Крольдің магний термиялық әдісі келесі реакцияға негізделген:



Титан алу үшін магний қолданылады, бұл жағдайда қосалқы өнім ретінде магний өндірісінің шикізаты болып табылатын магний хлориді алынады. Магний өндірісінде қосалқы өнім хлор болып табылады, ол төрт хлорлы титан алу үшін қажет, сондықтан титан мен магний өндірісін әдетте бір зауытта (комбинатта) орналастырады.

Титаномагний комбинаты титан шикізаты ретінде байыту фабрикасынан рутил немесе ильменит шоғырын алады.

Титан өндірісінде үрдісте жоғалатын магний мөлшерін толтыру үшін көп жағдайда магний хлориді, шикізаттарын (карналлит, бишофит) қолданылады.

Титан өндірісінің технологиялық жүйесі келесі негізгі сатылардан тұрады:

1 Руднотермиялық электр пешінде ильменит шоғырын тотықсыздандырып балқыту. Балқыту өнімдері шойын және титан шлағы.

2 Титан шлағын хлорлау және алынған төрт хлор титанды тазалау. Шлактарды хлорлау үшін қажет хлор магний электролизерлерінен анодтық газ түрінде беріледі.

3 Төртхлор титанды магниймен тотықсыздандыру. Бұл жағдайда барлық үрдіс бойы бөлінетін реакциянды масса (титан кеуегі, магний хлориді және магний) және магний хлориді түзіледі. Соңғысы магний және хлор өндірісінің электролиз цехына, ал реакциянды масса келесі сатыға түседі.

4 Вакуумдық сепарация (дистилляция). Титан кеуегін магний мен магний хлоридімен бөліп алады. Магнийді тотықсыздандыруға қайтарылады. Магний хлориді, магний және хлор алу үшін электролизге жіберіледі. Титан кеуегінің блогы келесі өңдеу сатысына жіберіледі.

5 Ұсақтау, әртүрлі сорттарға және фракцияға бөлу және титан кеуегін сұрыптау.

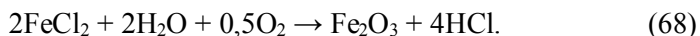
6 Электрдоғалы пеште титан кеуегін балқыту, ыңғайлы металл құймалары алынады.

3.4. Ильменит шоғырынан «жасанды» рутил шоғырын алу

Көптеген шетел өнеркәсіптерінде осы уақытқа дейін TiCl_4 өндірісі бай рутил шоғырымен (94-96 % TiO_2) жұмыс істеген, төрт хлор титан алу технологиясын жеңілдетеді. Рутил қорының азаюымен байланысты ильменит шоғырынан жасанды рутил алу өндірісін зерттеген және ұйымдастырылған.

Өндірістік технологиялық жүйесінде негізінен термиялық өндегеннен кейін ильмениттен темір немесе оның тотықтарын қышқылдармен іріктеп еріту процестері зерттеліп, іске асырылған. Соңғысы шоғырды тотықсыздандырып күйдіру немесе тотықтырып күйдіріп, соңынан тотықсыздандырумен қорытындыланады. Құрамы $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ өзгермейтін ильменитті өндегенде 900 – 1000 °C тотықтырып күйдіру тиімді. Күйдіру кезінде ильменит ыдырайды тотығу нәтижесінде Fe_2O_3 , тіпті $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ (аризонит) түзілуі мүмкін. Соңынан 900 °C-да сутегімен немесе 1050-1100 °C-да табиғи газбен темірдің шала тотығын FeO -ға дейін тотықсыздандырып кристалдық торда ильмениттің жоғары концентрациясын түзеді, бұл қышқылдармен іріктеп ерітуге қолайлы жағдай.

Темірді іріктеп ерітуді күкірт немесе тұз қышқылдарымен жүргізеді. Соңғысы күкірт қышқылына қарағанда қышқылдың регенерациясы мәселелері және құрамында темір бар аралық өнім алу неғұрлым қарапайым. Бұл мақсатта құрамында FeCl_2 бар тұз қышқылы ерітіндісін 800-900 °C-да жоғары температурада булы гидролизге түседі, нәтижесінде темірдің шалатотығы мен хлор сутек түзіледі.



Темірдің шала тотығын сыр (охра) және темір ұнтағы өндірісінде пайдалануға болады. HCl буы абсорберге түседі, одан тұз қышқылы тотықсызданған ильменитті ерітуге бағытталады.

Алынған аралық өнімді және тұз қышқылының регенерациясын есептегенде тұз қышқылы әдісімен алынған жасанды рутил құны рутил шоғырының құнынан төмен.

Аризонит шоғырын тотықсыздандырып күйдіргенде қайнау қабаты пешінде 850-900 °C-да тотықсыздандырғыш ретінде генераторлық газ қолданып жүргізіледі, режимде негізінен темірдің шала тотығына дейін тотықсыздануы қарастырылған.

Тотықсызданаған өнімді 20-25 %-дық тұз қышқылында 103-105 °C және $q : c = 1 : 2$ 2,5-3 сағат бойы ерітеді. Сүзгеннен және жуылғаннан кейін 800-900 °C температурада үгітілген қалдық хромит, ставролит, және т.б. қоспаларды бөлу үшін магнитті сепаратор арқылы өткізеді. Магнитті емес фракция (жасанды рутил) құрамы, %: TiO_2 96,0; $Fe_{жалп}$ 0,7; SiO_2 1,4; Al_2O_3 1,3; ZrO_2 0,6. Соңғы өнімнің шоғырдан бөлініп алу ретінде дәрежесі 98,2 %.

Басқа технологиялық нұсқаларда тотықсыздандыруды металдық темір алғанға дейін жүргізеді. Тотықсызданған материалда темір бөлшектері мен титан қостотығы тығыз байланысқан. Бұл жағдай темірді электромагнитті сепарация арқылы TiO_2 -нің магнитті фракциямен елеулі жоғалуынсыз толық бөлініп алынбайды. Жоғары температурада тотықсыздандырғанда (мысалы, көмірмен 1200-1300 °C-да) тек кейбір темір бөлшектерін осы әдіспен бөліп алуға болады. Қалған темірді тұз қышқылымен ерітеді, нәтижесінде сутегі бөлінеді.

Кейбір шетел өндірістерінде «Бенлайт корп. оф Америка» фирмасының тұз қышқылы әдісін қолданады. Шоғыр (53-54 % TiO_2) барабанды пеште кокспен немесе дизельдік отынмен 870-925 °C-да 30 мин бойы тотықсыздандырады, және 80-95 % темір екі валентті түрінде болуы қажет. Тоңазытқышта тез суытылғаннан кейін материалды 2-4 сағат бойы барабанды айналмалы автоклапта 18-20 %-тік тұз қышқылымен 135-145 °C-да ерітіді (орташа қысым – 0,29 МПа). Абсорберден келетін 20 %-тік регенериленген қышқыл автоклапка буландырғыштан бу түрінде түседі, бұл автоклапта пульпаны қажетті температураға дейін қыздыруды қамтамасыз етеді. Сүзілген, жуылған және 950 °C нығыздалған қалдықта неғұрлым 95 % TiO_2 бар.

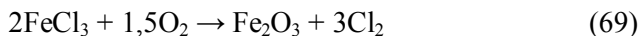
HCl регенерациясы және Fe_2O_3 алу камерада жүргізіледі, оған HCl және $FeCl_2$ ерітіндісі таратқыш форсунка (бүріккіш)

арқылы беріледі. Камера аумағы бойынша тангенциалды газ горелкалар орнатылған, ол шеңбер бойымен газ ағынын түзіп таратқыш бүріккіштен шығатын сұйықтық тамшыларын қамтиды. Алдымен тамшылардан су және қышқыл буланады FeCl_2 бөлшектері түзіледі, ол су және қышқыл буларымен әрекеттесіп Fe_2O_3 және HCl түзіледі. Хлорлы сутек абсорбтерде ұсталады. Берілген технология бойынша 1 т рутил үшін 1,83 т шоғыр, 0,15 т 31,5 %-тік тұз қышқылы, 0,54 т дизельдік отын (тотықсыздандыруға кететін шығынды есептегенде), ~ 300 кВт·сағ электр энергиясы шығындалады.

Жасанды рутил алудың басқа да тиімді бағыттары құрамында темірі бар ильменит шоғырын іріктеп хлорлау, түзілген хлорлы темірді конденсациялық жүйеде ұстау және хлорлаудан құрамында 95-98 % TiO_2 бар қалдық алуға негізделген. Бұл әдістің бір нұсқасы бойынша ильменитті хлор сутек пен оттегі қоспасымен, $\text{Cl}_2 + \text{CO}$ қоспасымен, тотықсыздандырғыш көміртегі қатысқанда хлормен хлорлайды.

Бұл процестің жағдайын реттей отырып темір тотығының толық және титан қостотығының тек ~ 1 % хлорлауын қамтамасыз етуге болады. Хлорлауды 700-800 °С температурада қайнау қабаты реакторларында жүргізу ұсынылады.

Алынған темір хлориді конденсатынан хлор оттегімен әрекеттесу нәтижесінде регенерациялануы қажет:



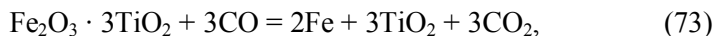
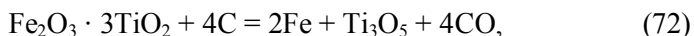
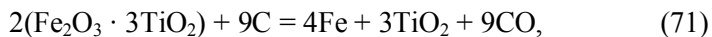
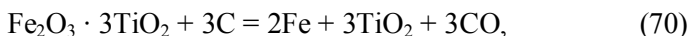
Бұл әдіспен алынған жасанды рутил құны тұз қышқылымен алған рутил құнынан жоғары, себебі хлор әдісін қолданады.

3.5. Титан шлактарының өндірісі

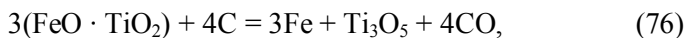
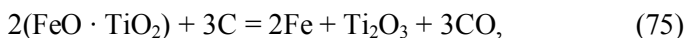
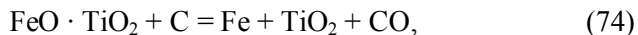
TiCl_4 алу үшін ильменит шоғырын хлорлаумен өңдеу экономикалық тиімсіз, себебі темір хлориді және басқа қоспа металдарының хлориді түзілу үшін шығындалатын қымбат хлор мөлшері, өндірістік хлорлы қалдықтардың көп мөлшерін іске асыру және хлорды регенерациялау қиындықтары. Ильменит шоғырын байыту үшін руднотермиялық тотықсыздандырғыш электр балқыту қолданады, нәтижесінде $\text{TiO}_2 > 80$ % титан

шлагын және құрамы бойынша шойынға жақын металл алынады.

Бұл жағдайда тотық түріндегі ильменит шоғыры үшін процестің механизмін келесі теңдіктермен көрсетуге болады.



ал, шала тотық түріндегі ильменит шоғыры үшін теңдіктер:



Титан шлагына тотықсыздану реакциялары кезінде титан тотықтарымен қатар шоғыр құрамындағы басқа металдар тотықтары өтеді: CaO , MgO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO және аздап SiO_2 .

Тотықсыздандыру балқымасын үш фазалы электр доғалы пеште жүргізеді. Пеште жылу көзі ток жүргенде электрод пен металл арасында пайда болатын электр доғасы болып табылады.

Титан шлагын руднотермиялық балқытудың ерекшеліктері:

1. Титан шлагының балқу температурасы (1600-1800 °C) шоғырдың балқу температурасынан елеулі жоғары, сондықтан тотықсыздандыру процесін қамтамасыз ету және жоғары температуралы балқыманы сұйық күйінде ұстап тұру үшін елеулі жылу энергиясы қажет.

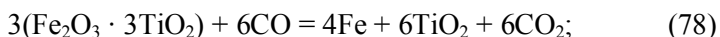
2. Балқымада титанның төмен тотықтары жинақталу балқыманың балқу температурасының тұтқырлығын және электрөткізгіштігін жоғарылатады, пеш біртіндеп доғалық режимде жұмыс істеуге көшеді.

3. Балқыған титан шлактары TiO_2 және оның төменгі тотықтарының концентрациясына негізделген химиялық

агрессивтілігі жоғарылығымен сипатталады; пеш футеровкасын тез бұзылудан сақтау үшін ванна қабырғаларына бірінші тотықсызданған (ерекше қиын балқитын) шлактан гарнисаж тұрғызады.

4. Шихта түскенде пештің колошник бөлімінің үстінде шлак қайнайды: шихта жоғары температуралы шлак балқымасына түсіп, тез қызып және тотықсызданады. Бұл кезде көп мөлшерде бөлінетін реакционды газдар шлак балқымасын көпіршіктендіреді және ол қайнайды, көлемі үлкейіп пеш колошникіне дейін көтеріледі, ал кейде оны басып кетеді, шлақтың қайнауы пеш ваннасына антрацит бергенде шлак тотықсызданғанша дейінгі кезеңде байқалады.

Балқыту процесі периоды пеш жартылай жабық немесе жабық режимде жұмыс істей береді. Неғұрлым жетілдірілген жабық режим ауаны сормай және тотықсыздандырғыш ретінде қолданылатын СО газының мөлшері жоғары (80-90%) колошник газдарының түзілуімен жүретін тотықсыздандырып балқытумен сипатталады:



Бұл аралықта алынған титан шлағы құрамы мен ірілігі бойынша келесі шарттарды қанағаттандыру қажет.

TiO ₂ , % аз емес	80
FeO, % көп емес	5
Металдық қосылыстар, % көп емес	4
Ылғал, % көп емес	8
Түйіршіктер ірілігі, мм көп емес	200

Өртүрлі шоғыр түрлерінен алынған титан шлағындағы компоненттер мөлшерлері 7-кестеде көрсетілген.

7-кесте

Титан шлағының құрамы (% масс)

TiO ₂	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	MnO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅
80,75 – 86,20	2,60 – 4,71	3,15 – 3,91	1,76 – 2,36	2,52 – 2,55	1,10 – 1,14	2,85 – 3,54	0,96 – 1,05	0,14 – 0,16

Көрсетілген компоненттерден басқа титан шлагында әртүрлі мөлшерде сирек жер металл, цирконий, тантал, ниобий және т.б. тотықтар кездеседі.

Ильменит шоғырын балқытқанда шойынға өтеді, %: 96,5 Fe, 11,8 Si, 45,8 V, 0,85 Ti.

3.6. Тазаланған төрт хлор титан өндірісі

3.6.1. Титан металлургиясында хлорлы процестердің дамуы

ТМД территориясында $TiCl_4$ өндірісін ұйымдастыру екінші дүниежүзілік соғыстың соңында басталды. Себебі бұл өнімде әскери техникада (түтін ұстағыш, сигнализация және т.б.) сондай-ақ металлургиялық және басқа өнеркәсіп салаларында пайдалану қажеттілігі артты.

Жұмыс келесі бағыт бойынша жүргізілді:

- 1) Шлактар мен титан карбидтерін хлорлап $TiCl_4$ алу.
- 2) Титан кендерін және материалдарын көмірмен қосып хлорлау.
- 3) Кеннен TiO_2 гидрохимиялық әдіспен соңынан хлорлаумен өндіру.

Көп металдардың өндірістік әдістері олардың тотықтарын көміртегі немесе басқа материалдармен тотықсыздандырып алуға негізделген. Титан үшін тотықсыздандырғыш ретінде көміртегіні пайдалану мүмкін емес, себебі тұрақты титан карбиді түзіледі.

Титан тотықтарының жоғары химиялық тұрақтылығы оларды басқа тотықсыздандарғыштармен алуды қиындатады, сондықтан металл тотықтарын хлоридтерге өткізеді, оларды қоспалардан тазалайды және басқа неғұрлым активті элементтермен немесе электролизермен тотықсыздандырады.

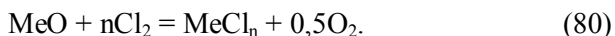
Металл тотықтарын хлоридтерге өткізіп және металлға дейін тотықсыздандыруға негізделген технологияны хлорлы металлургия деп атайды.

Хлоридтерді алу үшін көп жағдайда газ түріндегі хлор пайдаланылады, бірақ $NaCl$, $CaCl_2$, $FeCl_3$, CCl_4 , HCl қолдануға

болады. Металл тотықтарының хлормен әрекеттесуі кезінде тотықтағы оттегінің хлормен қабаттасып, хлоридтер немесе оксихлоридтер түзіледі.

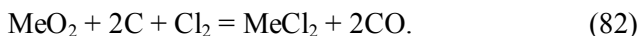
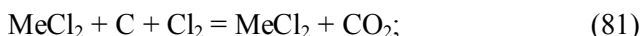
Металл хлоридтерінің балқу және қайнау температуралары (немесе айдау) әртүрлі, бұл жағдай конденсация процестерінде хлорлау өнімдері хлоридтерін бөлуге, сондай-ақ арнайы тазалау арқылы таза хлорид бөліп алуға болады, одан тотықсыздандыру немесе электролизбен таза металл алуға болады.

Металл тотықтарын хлорлаудың жалпы теңдігі:



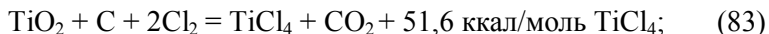
Металл тотықтарын хлорлау дәрежелері әртүрлі. Осы дәреженің төмендеуі бойынша келесідей орналастыруға болады: $\text{K}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{MnO} \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SiO}_2$. Басқа бірдей жағдайда (температура, қысым және т.б.) металл тотықтары K_2O , Na_2O , CaO , MnO , FeO бұл металдардың оттегіге қарағанда хлорға жақындығына байланысты көміртегіні қойспай-ақ хлорлауға болады. MgO , TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 хлорлау реакциясын бұл металдардың оттегіге көп жақындығына байланысты тотықсыздандырғышсыз жергізе мүмкін емес, яғни хлорлау кезінде бөлінетін оттегіні кез-келген элементпен байланыстыру қажет.

Тотықсыздандырғыш ретінде әдетте көміртегі пайдаланылады, мына теңдік бойынша оттегіні CO мен CO_2 -ге байланыстырады (мысалы, екі валентті металдар үшін):



800 °C температурада реакция CO_2 түзіп, ал неғұрлым жоғары температураларда CO түзіп жүреді. Барлық хлорлау реакциялары жылу бөліп жүреді (экзотермиялық).

TiO_2 -ні көміртегі қатысуымен хлорлау келесі реакциямен жүреді:





1 т TiCl_4 -ға есептегенде бірінші реакция бойынша 272 000 ккал жылу, ал екінші реакция бойынша – 54 200 ккал жылу бөлінеді.

Көміртегі қатысуымен TiO_2 хлорлау процесін түсіну үшін реакция жүруінің тізбегін білу, яғни хлорлау процесінің механизмін білу қажет. Көміртегі қатысуымен тотықтарды хлорлау көп сатылы процесс және бірнеше сатыда жүреді:

1-саты – хлорды көміртегі мен балқыма компоненттерімен сорбциялау, олар TiO_2 -ға қарағанда хлорға жақындау. Бұл жағдайда молекулярлық хлор өзінің активті атомарлы формасына өтеді:



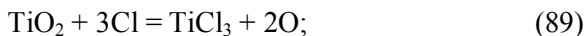
2-саты – атомарлы хлор TiO_2 әрекеттесіп, TiCl_4 және атомарлы оттегі түзіледі:



3-саты – атомарлы оттегі көміртегімен әрекеттесіп, нәтижесінде CO_2 және CO түзіледі:



Титан әртүрлі валенттілікті болғандықтан, 2-саты сатылы түрде, яғни үш хлор титан түзілуімен жүруі мүмкін:



TiO_2 хлорлау жылдамдығы көптеген факторларға тәуелді:

- процесс температурасы;
- процеске қатысушы тотықтардың, тотықсыздандырғыштардың, хлорланушы агенттің активтілігі;
- балқыма табиғаты;
- қатысушы компоненттердің каталитикалық қасиеттері;

– жүктеу жылдамдылығы мен хлорланушы агенттің концентрациясы және т.б.

Титан шлағы көпкомпонентті болғандықтан түзілген металл хлоридтерінің құрамы күрделі және химиялық тұрақтылығы әртүрлі, сондықтан хлорлау механизмі күрделі.

Хлор қасиеттері. Хлор – өте активті галоген, Д.И. Менделеев кестесінде 17 нөмірде орналасқан, атомдық массасы 35,5. Қалыпты жағдайда – өткір спецификалық иісі бар сары жасыл газ, тығыздығы 3,2 г/л (2,5 есе ауадан ауыр), қайнау температурасы – 34,1 °С. Бөлмелік температурада хлор 8-10 атм қысымда сұйық күйге өтеді. Хлор тұтынушыға әдетте болат цистерналармен, бочкалармен немесе баллондармен сығылған түрінде пайдалануға беріледі. Хлор суда ериді, тұз және хлорлы қышқыл түзіледі:



Хлорлы қышқыл мына реакция бойынша оңай ыдырайды:



Будың қатысуында ағартқыш және дезинфициялау қасиеті хлордың осы қасиетіне негізделген. Хлор неорганикалық еріткіштердерде салыстырмалы түрде жақсы ериді: CCl_4 , TiCl_4 , SiCl_4 , SnCl_4 , SCl_2 . Хлор оттегімен, азотпен, көміртегі қостотығымен байланыспайды, су жоқ жерде темірмен әрекеттеспейді, хлордың бұл қасиеті оны болат ыдыстарда сақтауға мүмкіндік береді. Хлор сутегімен, аммиакпен және NCl_3 -пен жарылғыш қоспа түзеді.

Барлық әлемде өндірістік тәжірибеде титанды шихтаны хлорлау үшін келесі төрт әдісті қолданады:

1) брикеттелген шихтаны шахталық элетктрпеште хлорлау (ШЭП);

2) брикеттелген шихтаны үздіксіз жұмыс істейтін шахталық хлораторларда хлорлау (ШХ);

3) ұнтақталған немесе түйіршіктелген шихтаны «қайнау» қабатында хлорлау (ҚҚ);

4) ұнтақталған шихтаны сілтілік немесе сілті – жер элементтердің балқымасында хлорлау (ХТ).

Шахталық электрпештерінде хлорлау үшін титан шикізаты ұнтағынан, тотықсыздандырғыш және байланыстырғыштардан брикет дайындайды, кокстайды, содан кейін бұл брикеттерді ШЭП хлорлайды.

Өнімділігінің төмендігі, процестің периодтығы, хлорланбаған қалдықты (күйінді) қолмен түсіру және хлордың көп бөлінуі болатын реакциялардың ошақтарының көп пайда болуы және шихтаның шаңдануы неғұрлым өнімділігі жоғары үздіксіз жұмыс істейтін аппарат құрастыруды қажет етті. Шахталық электропештер орнына үздіксіз жұмыс істейтін шахталық хлораторлар қолданыла бастайды.

Үздіксіз жұмыс істейтін шахталық хлораторлардың ШЭП сияқты бірден бір маңызды кемшілігі – брикеттелген немесе түйіршіктелген шихта пайдалану қажеттілігі; бұның өзінде түйіршіктерге қатаң талап қойылады (ірілігі және механикалық қасиеті бойынша).

Араластыру алдында дозалау, шихта құраушыларын араластыру, брикеттеу (түйіршіктеу), кептіру және кокстеу технологияны едәуір қиындатады және $TiCl_4$ құнын қымбаттатады. Сонымен қатар хлорлау технологиясы шихта құрамын тұрақты бақылап отыруды және оны корректировать етіп отыруды қажет ететіндігін ескеру қажет.

Брикеттелген (түйіршіктелген) шихтаны қолданғанда бұл шарттарды орындау қиын, ал кейбір жағдайларда мүмкін емес.

«Қайнау қабаты» аппаратында хлорланатын титан шикізатына натрий, калий, магний және кальций тотықтары мөлшеріне қатаң талап қойылады.

Титан шикізатындағы магний және калий тотықтарының болуы тұрақты «қайнау қабатын» құруды қиындатады. Түзілген оңай еритін хлоридтер шихтаны қаптайды, және хлор көп коксталады (хлор реакцияға түспейді). Тұрақты «қайнау қабатын» жасау үшін температуралық режимді төмендетеді,

шихтадағы кокс мөлшерін едәуір арттырады. «Қайнау қабатының» негізгі кемшіліктері:

1) шихтаның қайнау қабаты кезінде шихтаның хлорланбаған бөлігі төменгі зонаға өтеді, нәтижесінде шығарылатын күйінді құрамында TiO_2 -нің мөлшері жоғары;

2) қабырға футеровкасының бұзылуының жоғарылығы;

3) биіктік бойынша жылуалмасудың неғұрлым интенсивтілігіне байланысты биіктік бойынша реакция зонасы кең.

Көрсетілген және басқа да хлорлау кемшіліктеріне байланысты «қайнау қабаты» аппараты кеңінен қолданысқа енгізілген.

ШЭП, ШХ және КС-те хлорлау әдістерінің жоғарыда көрсетілген кемшіліктерін ескерсек, қазіргі кезде көп қолданылатын хлорлау әдісі сілтілік және сілті – жер элементтердің хлоридтері балқымасында (ХТ) хлорлау.

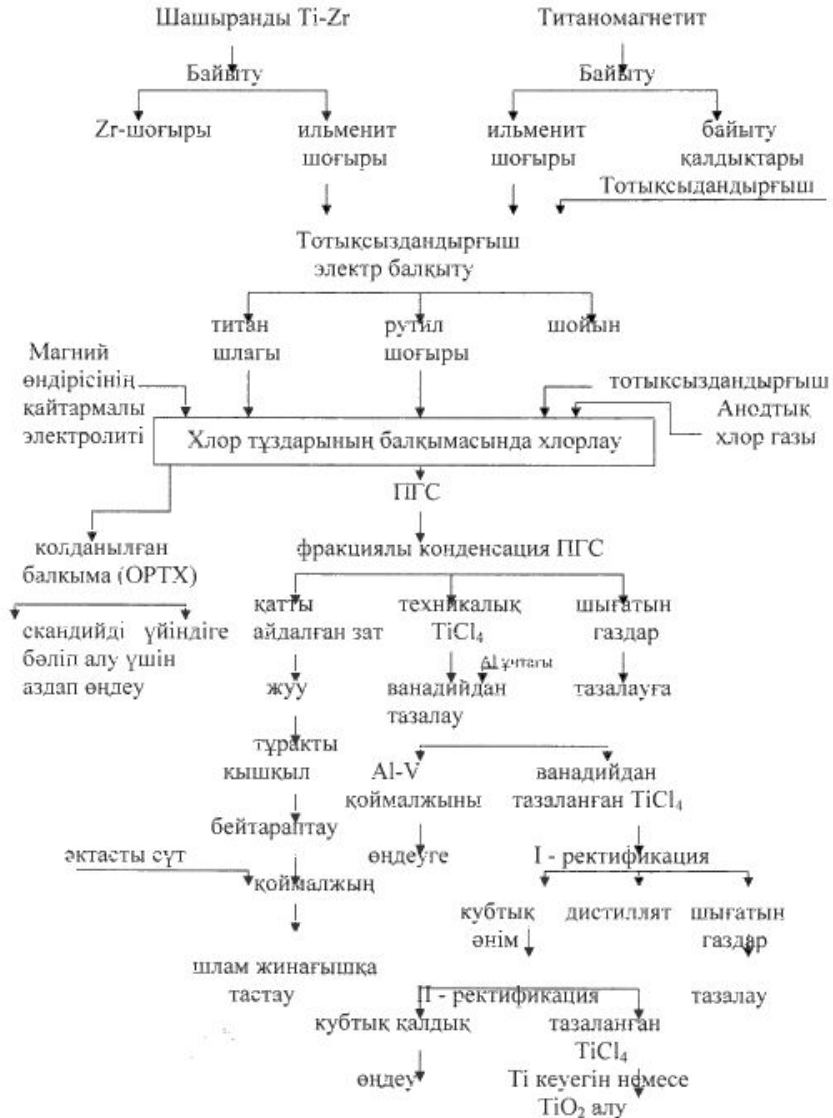
3.6.2. Шикізатты өңдеуге дайындау

Тазаланған $TiCl_4$ өндірісінің технологиясы келесі негізгі сатылардан тұрады: шикізатты дайындау, хлорлау, хлоридтердің конденсациясы, төртхлор титанды тазалау және хлоридті қалдықтарды өңдеу (36-сурет).

Хлорлау цехына түсетін титан шлағын алдымен жақты содан кейін конусты ұсақтағыштарда ұсақтайды. Өте ұсақ шлакты, құрғақ режимде жұмыс істейтін шарлы диірменде ұнтақтайды. Конустық ұсатқыштан кейін шлактың гранулометриялық құрамы шамамен былай болады:

фракция іріктігі, мм	+1,0	-1,00+0,31	-0,31+0,16	-0,16
фракция мөлшері, %	41	22	19,0	18,0

Шарлы диірменнен кейін ұнтақталған шлактың 90% 0,105 мм фракция болуы қажет. 0,05 мм аз ұнтақтау тиімді емес, себебі бір жағынан шаңданудың мәні артады, ал екінші жағынан ұнтақтауға кететін өндірістік емес шығындар. Ұнтақталған шлактағы металдық темірдің мөлшері 2-4 %.



36-сурет. Тазаланған төртхлор титан алудың принциптік-технологиялық схемасы

Содан кейін шлакты магнитті сепарацияға жібереді және пневмотасымалдағышпен хлорлау бөліміндегі бункерлерге (шанап) жібереді. Мұнайлы коксты (тотықсыздандырғыш) шлак сияқты алдымен жақты ұсатқышта, ал содан кейін бағалы ұсатқышта ұсақтайды. Неғұрлым ұсақ ұнтақтау не шарлы, не бағалы ауалық сепарациясы бар диірмендерде жүргізіледі. Ұнтақталған кокстың гранулометриялық құрамы ірі, - 0,15 мм фракцияның мөлшері 90-92 %.

3.6.3. Титанды материалдарды сілтілік және сілтілік – жер металдардың балқымасында хлорлау

Өндірісте ұнтақталған шихтаны сілтілік және сілтілік жер элементтердің балқымасында хлорлау әдісі кеңінен қолданысқа ие болды. Бұл әдістің басқалармен салыстырғандағы артықшылықтары:

1. Брикеттеу және кокстау сатыларының болмауына байланысты бар технологиялық схема қарапайым күйге айналады.

2. Интенсивті барботаж эффектілі масса алмасу және жылу алмасуды және жоғары меншікті өнімділікті қамтамасыз етеді. Процестің термореттеу сұрақтары неғұрлым қарапайым шешіледі.

3. Бу-газ қоспасындағы парциалды серпімділіктің артуы есебінен $TiCl_4$ конденсациясы үрдісі оңайлайды.

4. Процесті неғұрлым төмен температурада жүргізу мүмкіндігіне байланысты техникалық $TiCl_4$ алюминий, темір, кремний, хлоридтерімен, күкіртті және көміртекті органикалық қоспалармен аз ластанған, бұл оның тазалауын жеңілдетеді.

5. Титанды шикізатқа натрий, калий, магний, кальций тотықтарының мөлшері бойынша қойылатын талаптар қатаң емес.

6. Балқымада хлорлау СО түзілуімен емес CO_2 түзілуімен жүреді, бұл жарылғыш қосылыс түзілуін болдырмайды және жабдықты пайдалану уақытын ұзартады.

Балқытылған хлоридтер ортасында материалдарды хлорлауға алғаш патентті неміс оқымыстығы Эшкрофт 1917 ж.

алды. 1939 жылдан бастап Соликамский магний зауытында С.П. Поляков бастаған хлоридтер балқымасында магний тотығын хлорлау жұмыстары жүргізілді. Осы бағытта зерттеу тәжірибелердің жинақталғаны 1954 ж. С.П. Соляков, М.К. Байбеков және басқаларға хлоридтер балқымасында TiO_2 хлорлау үшін технология мен аппараттарды жасауға мүмкіндік берді.

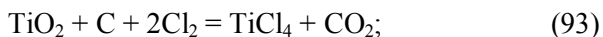
Тұзды хлоратор (37-сурет) болат кожух, шамот кірпішімен шегенделген. Хлоратор қабырғаларына ішіне сумен суытылатын штангалар орнатылған графитті электрод жасалған. Жүргізу периодында хлораторды электродтар айнымалы ток трансформаторына хлоратордағы балқыманы қыздыру үшін қосады. Хлоратордың төменгі зонасында хлорды беретін арнайы фурма және таратқыш бар (анодтық хлоргаз, 90 % кем емес Cl_2). Балқыманы құйып алу үшін үстіңгі және астыңғы астаулар қолданылады, жұмысшы орта сілтілік және сілті-жер металдардың хлоридтерінің балқымасы. Хлоратор үстінде бугаз қоспасын шығару және шихта компоненттерін (шлак және кокс, 90-95 көміртегі) беру үшін тесік бар. Берілетін шихта мөлшері арнайы дозалаушы қондырғы көмегімен автоматтандырылған.

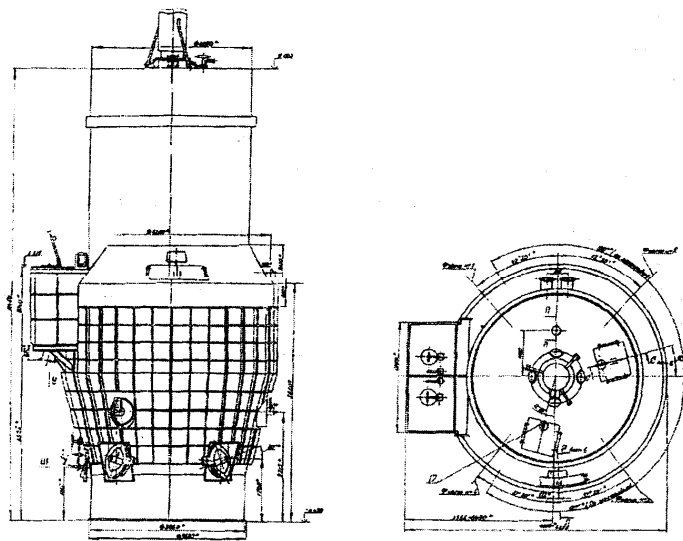
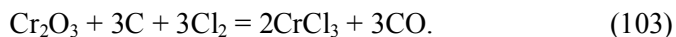
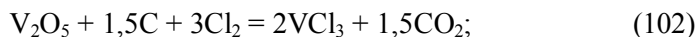
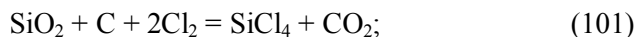
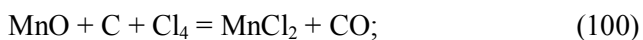
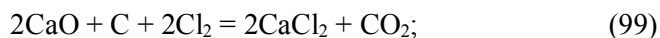
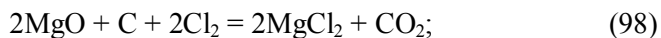
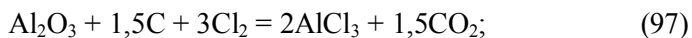
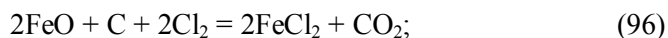
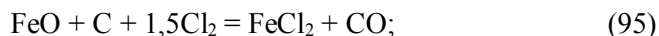
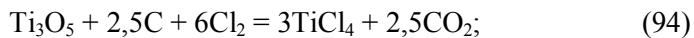
Титан шикізатын 750-800 °С температурада хлорлайды. Қалыпты температуралық режимді тұрақтандырылғаннан кейін электродтарды трансформатордан ағытады, ал экзотермиялық реакцияның артық жылуын сумен суытылатын штанғылар және балқыма бетіне TiCl_4 қоймалжыңын беру арқылы шығарады.

Титан шикізаты мен коксты балқымада хлорлау кезінде олар балқыманың барлық көлемі бойынша біртекті өлшенген күйінде кездеседі.

Хлоратордың төменгі зонасына түбіне бұрыштай қысыммен берілетін хлор әртүрлі көбіктер түзеді, олар көміртегі бетіне сорбцияланады және тотықтармен әрекеттесіп балқыманың үздіксіз барботажын қамтамасыз етеді. Хлорлау реакциясынан бөлінетін газ түріндегі өнім де осы рөлді атқарады.

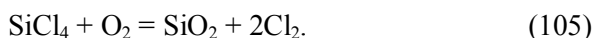
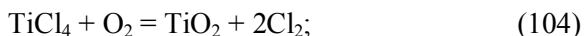
Хлорлаудың негізгі реакциялары:



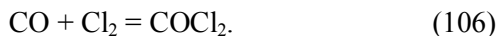


37-сурет. Тұз балқымасында хлорлауға арналған хлоратор

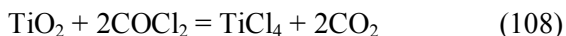
Егер хлор толығымен әрекеттеспесе, ол шығатын газдарға өтеді. Сонымен қатар хлордың шығатын газдарда кездесуі екіншілік реакция жүруде себептерінен болуы мүмкін. Мысалы, анодтық хлоргазда оттегінің кездесуі TiCl_4 мен SiCl_4 -мен әрекеттесіп, оларды TiO_2 немесе жоғары дисперсті SiO_2 -ға дейін тотықсыздандыруы мүмкін:



Мына реакция бойынша фосген түзілуі мүмкін:



Сонымен қатар:



реакциялары жүруі мүмкін.

Балқымасын хлораторда бугаз қоспасы құрамында CO_2 СО-ден көп, көлемдік қатынасы $\text{CO}_2 : \text{CO} = 15 : 1$.

Тұз балқымасында титанды материалдарды хлорлау механизмі әлі толығымен зерттелмеген.

Хлораторда балқыма ретінде магний электролизердің өңделген электролиті қолданылады, %: KCl 50-80; NaCl 5-10; CaCl_2 8-10; MgCl_2 4-5. Онда 1,5-5 % TiO_2 , 2-5 % көміртегі концентрациясын ұстайды. Титан шлағын немесе рутил шоғырын хлорлағанда балқыма құрамы өзгереді. Себебі, онда FeCl_2 , CaCl_2 , MgCl_2 , сирек жер металдардың хлоридтері, сондай-ақ SiO_2 бір бөлігі, хлорланбаған шихта жинақталады. Қиын балқитын хлоридтер концентрациясы жоғары болғанда балқыманың физикалық қасиеті өзгереді – тұтқырлық артады, беттік керілу артады, TiO_2 мен кокс бөлшектерін балқымамен ылғалдануын кемітеді, бұл хлорлау процесінің жылдамдығын кемітеді, сондай-ақ аппараттың өнімділігі төмендейді. Сондықтан балқыманың бір бөлігін (10-15 %) периодты түрде хлоратордан ағызады және сусымалы жаңа электролит себеді

немесе құяды. Бұл кезде өңделген хлоратордағы титан балқымасымен жоғалатын титан шығыны шамамен 0,4-0,5 % құрайды.

TiO₂-ден титанды бөліп алу TiCl₄-ке 94-96 %. Хлорлау процесінің әсерлігіне негізінен балқыманың құрамы мен қасиеті, процесс температурасы, хлор концентрациясы сияқты факторлар әсер етеді.

Хлорид балқымасында шикізатты хлорлау әдісінің өндірісте кеңінен тарағанына қарамастан бұл процестің кемшіліктері бар. Оларға мыналарды кіргізуге болады:

1. Хлоратордағы балқыманы жүйелі түрде жаңарту қажеттігі, бұл титан мен көміртегінің жоғалуына мүмкіндік береді, себебі пайдаланылған балқымамен бірге шихтаның бір бөлігі шығарылады. Титан шығыны конденсация жүйесінен айналып шығарылған қатты заттармен болады.

2. Қоршаған ортаға OPTX және айдалған заттар теріс әсер етеді, олардың мөлшері 1 т TiCl₄-ге 200 кг дейін болады. Бұл қалдықтар құрамында грунтта көмілетін зиянды заттар бар, ол бұлардың ағын суға түсуін жоққа шығара алмайды.

3. Хлоратордың пайдалану уақыты – 1,2 – 2 жыл.

4. Хлоридті қалдықтардағы ванадий, скандий, ниобий, тантал, цирконий, хром, марганец сияқты құнды компоненттерден, аз мөлшерде болса да, тек скандий мен ванадий бөлініп алынады. Темір, калий, натрий, кальций, магний көп мөлшерде кездеседі, олар бөлініп алынбайды және қайтарымсыз жоғалады.

Тазаданған TiCl₄ алу кезінде түзілетін барлық қалдықтар түрінен барлық құнды компоненттерді бөліп алу, қалдықсыз технология жасау – тұз балқымасында титан шикізатын хлорлау және TiCl₄ тазалау процесінде одан әрі жетілдіру үшін зерттеушілердің, жобалық ұйымдастырғыш кәсіпорындардың және завод жұмысшыларының алдына қойылған ең негізгі мәселе.

8-кестеде титанды хлоратордан (OPTX) өңделген балқыманың химиялық құрамы енгізілген, кейбір компоненттер тотықтарды есептегендегі мәні енгізілген.

**Титан хлоратордан өңделген балқымалардың
химиялық құрамы (ОПХ)**

Қосылыстар	Мөлшері, %	Қосылыстар	Мөлшері, %	Қосылыстар	Мөлшері, %
TiO ₂	1 - 2	MgCl ₂	6 - 12	MnCl ₂	4,5 - 5,0
SiO ₂	4 - 7	CaCl ₂	3 - 4,5	Cr ₂ O ₃	0,8 - 1,55
C	3 - 6	FeCl ₂	10 - 12	Nb ₂ O ₅	0,025 - 0,030
Sc ₂ O ₃	0,01 - 0,03	FeCl ₃	1 - 3	Ta ₂ O ₅	0,005 - 0,006
AlCl ₃	5 - 6	KCl	22 - 27	CT	45 - 50
V ₂ O ₅	0,01 - 0,45	NaCl	14 - 18		

**3.6.4. Хлорлау процесінің өнімдерін бөлу және төрт хлор
титанды тазалау**

Хлоратордан шығатын температурасы 600-800 °C бу-газ қоспасының құрамы күрделі. Оның құрамы:

- газдар – CO, CO₂, COCl₂, HCl, N₂, Cl₂;
- төменгі температурада қайнайтын хлоридтер, қалыпты жағдайда сұйықтар – TiCl₄, SiCl₄, VOCl₃, CCl₄, Si₂OCl₆, Si₃O₂Cl₈, C₂OCl₄, C₆Cl₆ және басқалар;
- төменгі температурада қайнайтын хлоридтер, қалыпты жағдайда қатты – FeCl₃, AlCl₃;
- жоғарғы температурада қайнайтын қатты хлоридтер – CaCl₂, MgCl₂, MnCl₂, FeCl₂, CrCl₃, сондай-ақ KCl, NaCl. Жоғары температурада қайнайтын хлоридтер көп жағдайда бу-газ ағынымен тұман түрінде механикалық ұшады. Сонымен қатар, бу-газ қоспасында (БГҚ) хлоратордан газ ағынымен шығарылатын шихтаның қатты бөлшектері түрінде TiO₂ мен кокс кездеседі.

Хлоратордағы балқыманың БГҚ шамамен құрамы төменде көрсетілген, % масса (жақша ішінде көлемдік пайызбен берілген):

TiCl₄ 63,8 (28,5); SiCl₄ 1,0 (0,5); AlCl₃ 1,9 (1,3);

FeCl₃ 0,5 (0,3); FeCl₂ 0,3; N₂ 9,4 (28,2); CO₂ 21,0 (40,7);

басқа газдар 0,37 (0,8); қатты заттар 1,73.

9-кестеде хлорлы қосылыстардың балқу және қайнау температуралары көрсетілген.

9-кесте

Қалыпты қысымда хлорлы қосылыстардың
балқу және қайнау температуралары

Қосылыстар	t _{балқу} , °C	t _{қайнау} , °C	Қосылыстар	t _{балқу} , °C	t _{қайнау} , °C
TiCl ₄	23	136,5	FeCl ₃	674	1023
SiCl ₄	-69	57	MnCl ₂	650	1190
VOCl ₃	-77	127	CrCl ₃	возг.	945
AlCl ₃	возг.	180	CaCl ₂	782	1900
FeCl ₃	304	319	NaCl	800	1405
CrO ₂ Cl ₂	-	117	KCl	772	1407
NbCl ₃	204,7	248,3	COCl ₂	-126	8,2
TaCl ₅	216,5	234	CCl ₄	-23,8	76,8
NbOCl ₃	возг.	-400	C ₆ Cl ₆	227	309

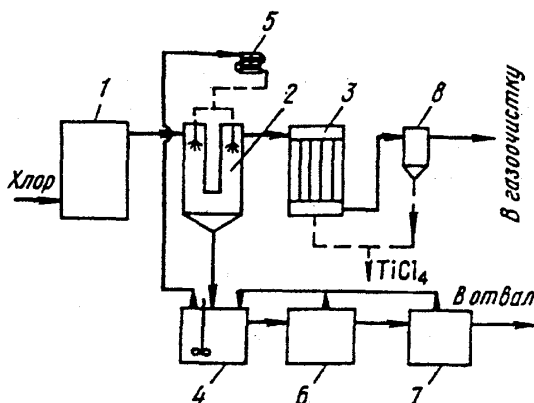
Конденсацияның өндірістік жүйесін 3 топқа бөлуге болады:

- 1) бөлек жүйе;
- 2) құрастырылған;
- 3) қабаттастырылған.

Бөлек жүйе конденсацияның қатты заттарын ұстау үшін шаңға арналған камералардан (кулерлер), онда газдар 500-800 °C-дан 130-120 °C-ға д/н суытылады; газдарды қосымша қатты бөлшектерден тазалау үшін шыны маталардан жасалған жеңді фильтр (сүзгіден) екі суытатын конденсатор (суыту конденсатор), суытылған TiCl₄-мен суытылатын (-10 °C-ға дейін екінші конденсаторда). Одан ары газдар аздаған мөлшердегі хлорды, фосгенді, хлор сутекті ұстау үшін әктасты сумен суытылатын санитарлы скруббер арқылы өтеді және атмосфераға шығарылады.

Құрастырылған жүйе («тотальді конденсация») бөлек жүйеден шаңды ұстағыш камералар мен суытқыш конденсаторлар арасындағы жеңді немесе тұзды сүзгінің болмауымен ерекшеленеді (38 сурет). Бұның нәтижесінде конденсацияланған TiCl₄ құрамында өте көп қатты бөлшектер

бар (30-40 бөлш/л), бұл қоймалжыңды қойылтқышта тұндыруды және қоюланған өнімді өңдеуді (одан $TiCl_4$ -де буландыру) қажет етеді.



38-сурет. Қабаттастырылған («тотальды») конденсация жүйесінің аппаратуралық-технологиялық схемасы:

1-хлоратор; 2-суытқыш конденсатор; 3-конденсатор; 4-сорғысы бар бак; 5- «кұбыр құбырда» түріндегі жылу алмастырғыш; 6- қоймалжың үшін сүзгі; 7-буландырғыш аппарат; 8-тамшы ұстағыш

Қабаттастырылған жүйеде БГҚ конденсациясы тікелей суытқыш конденсаторға түседі, ол суытылған $TiCl_4$ -мен суытылады. Бұл кезде қатты бөлшектер мөлшері жоғары қоймалжың алынады. Оны өңдеу жүйені күрделендіреді, бірақ бұл конденсация жүйесінің өнімділігінің жоғарылығымен, негізгі аппараттардың жинақтылығымен, аппараттарда ұзақтық болмауымен ақталады.

Суытылған қоймалжың бір бөлігі балқытылған хлоратор тармағына БГҚ одан шығатын жерінде суыту үшін қайтарылған нұсқасы неғұрлым эффектілі. Бұл суытылатын конденсатордағы қоймалжыңда қатты бөлшектердің мөлшерін 40 г/л дейін төмендетуге және конденсатордан шығатын жерде БГҚ-ң температурасын 200 °С-ға дейін төмендетуге мүмкіндік береді. Бұл нұсқада қатты хлоридтердің көп бөлігі, аздап $FeCl_3$ және $AlCl_3$ өңделген балқытылған хлоратормен шығарылады.

Конденсация жүйесінен кейін шығатын газдар тазалауға және газдарды бейтараптандыруға бағытталады.

Технологиялық төрт хлор титанды тазалау. Технологиялық TiCl_4 құрамында еріген күйдегі және ұсақ механикалық өлшемдер түрінде қоспалар кездеседі.

Ерітінді құрамында мына элементтердің хлоридтері мен газдар (N_2 , Cl_2) кездеседі: SiCl_4 , SnCl_4 , VOCl_3 , CrO_2Cl_2 , AlCl_3 , Si_2OCl_6 титан оксихлориді TiOCl_2 , NbCl_5 , TaCl_5 , SOCl_6 , сондай-ақ органикалық қоспалар COCl_2 , CCl_3 , CS_2 , CCl_3COCl , CH_2ClCOCl , C_3Cl_6 және басқалар механикалық қоспалар FeCl_2 , TiO_2 және көмірдің ұсақ бөлшектері түрінде кездеседі.

SiCl_4 , VOCl_3 , VCl_4 , CCl_4 , SOCl_2 TiCl_4 -мен барлық қатынаста араласады, яғни ерітінді үздіксіз түзіледі.

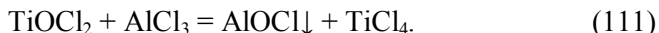
ТЧТ-1 және ТЧТ-2 маркалы техникалық төртхлор титанның құрамындағы қоспалардың мөлшері салалық стандарт бойынша (жақша ішінде ТЧТ-2-дегі қоспалар мәні), %: V 0,1; Si 0,1 (0,5); Al 0,001 (0,1); Fe 0,001 (0,1); Cl 0,1; Nb, Sn, Mo, Cr 0,02 (әрбір элемент үшін).

Техникалық TiCl_4 қоспалардан әртүрлі физикалық (тұндыру, сүзу), химиялық, массотасымалдау (ректификация, дистилляция) және басқа әдістермен тазалайды.

Ванадийдан тазалауды мысалы, алюминий ұнтағының көмегімен химиялық әдіспен жүргізіледі, ол TiCl_4 -пен төменгі титан хлоридін түзеді, өз алдына еритін VOCl_3 ерімейтін VOCl_2 қосылысына дейін тотықсызданады:

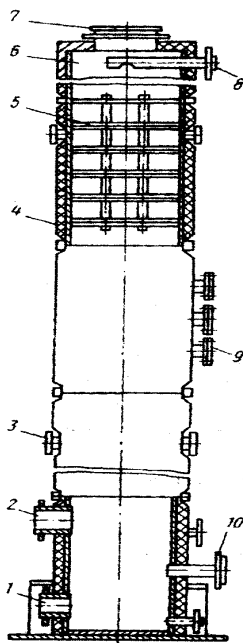


Сонымен қатар мынандай реакция жүреді:



Құрамында VOCl_2 , TiCl_3 , AlOCl бар тұнба ванадийді бөліп алуға жіберіледі.

Ректификациямен тазалау екі сатыда үздіксіз жұмыс істейтін жіп аралық қимасы бар табақшалы даттанбайтын болаттан жасалған колонналарда жүргізіледі (39 сурет).



39-сурет. Ректификациондық колонна

- 1-сұйықтық шығаратын патрубок; 2-кіргізетін патрубок (тиейтін);
 3-бақылағыш люк; 4-жылу окшаулағыш; 5-табақшалар; 6-қанка;
 7-бу шығаратын патрубок; 8-флегмалар шығаратын патрубок;
 9-алғашқы $TiCl_4$ кіргізетін (тиейтін) патрубок;
 10-дайын өнімді шығаратын патрубок

Бірінші сатыда (бірінші ректификация) $SiCl_4$ -ті сондай-ақ газ тазалау жүйесіндегі гидрозаттар арқылы конденсатор дефлегматорынан шығатын ұшқыш қоспалар (CO_2 , Cl_2 , N_2 , $COCl$ және басқалар) бөлініп алынады.

Бірінші ректификацияның технологиялық параметрлері келесідей:

Флегмалы сан:

колоннаның жоятын бөлігі, кем емес: 2,0
 колоннаның беріктендіретін бөлігі 30 – 45

Температура, °C:

колоннаға кіретін алғашқы қоспа	130 – 135
флегмалар	100 – 120
колонна үстіндегі булар	132 – 135
колонна астындағы булар	140 – 150
Колонна үстіндегі артық қысым, кПа (мм рт. ст)	0,66 – 4(5-30).

Кубтық қалдық – $TiCl_4$ жоғары температурада қайнайтын хлоридтер мен оксихлорид қоспаларымен бірге тазалаудың екінші сатысына түседі (дистилляция). Мұнда алынатын дистиллят – тазаланған $TiCl_4$. Кубтық қалдықта – жоғары температурада қайнайтын хлоридтер $FeCl_3$, $NbCl_5$, $TiOCl$, $TiCl_3$, $VOCl_2$ және басқалар, олар өңдеуге кетеді.

Екінші саты (дистилляция) режимі келесідей:

Колоннаның беріктендіргіші бөлігіндегі флегма саны: 0,2 – 0,3

Температура, °C:

Флегмалар	50 – 100
Колонна үстіндегі булар	134 – 136
Колонна астындағы булар	137 – 138
Кубты қалдықтарды таңдау, колонна өнімділігінен % бойынша	8 – 10

Тазаланған төртхлор титан салалық стандарттық шарттарына жауап беру керек және 99,97 % $TiCl_4$ төмен мөлшерде болмауы керек және қоспалар көп емес, %: V, Si, N, CH_4 $5 \cdot 10^{-4}$; оттегі ($TiOCl_2$ кіреді) $2 \cdot 10^{-4}$; Fe $2 \cdot 10^{-4}$; Al $2 \cdot 10^{-5}$; Mo, Sn $2 \cdot 10^{-3}$; Cr $5 \cdot 10^{-3}$; фосген және хлорацтихлоридтер суммасы $2 \cdot 10^{-4}$; CS_2 $2 \cdot 10^5$.

Бірінші ректификация колоннасының үстіңгі бөлігінен алынған $SiCl_4$ құнды өнім болып табылады. Қайтадан ректификациядан кейін тазартылған $SiCl_4$ этил силикат, металдық кремний алу үшін, органикалық синтезбен-ақ саж (резина техникасында қолданылады) және т.б. алу үшін алғашқы шикізат ретінде пайдалануға болады.

3.7. Металдық титан өндіріс

3.7.1. Алғашқы материалды дайындау

Титан кеуегінің сапасы алғашқы материалдардың тазалығына тәуелді: төрт хлор титан және металл – тотықсыздандырғыш (магний немесе натрий). 1 кг титан кеуегі үшін 4 кг $TiCl_4$ шығындалатын болғандықтан, онда кездесетін қоспалардың барлығы кеуекке өтетін болғандықтан, ондағы қоспалар мөлшері 4 есе артады. Бұл жердің аса таза $TiCl_4$ пайдалану қажеттілігі түсінікті, оны тотықсыздандыру алдында құрамын мұқият бақылау қажет және кондицияланбаған өнімді қолдануға жол бермеу керек.

Кейбір өнеркәсіптер үшін жоғары сапалы кеуектердің шығымын арттыру үшін ОСТ 48-18-79 қарағанда неғұрлым қатаң (СТП) өнеркәсіп стандартты жұмыс істейді, мұнда кейбір әрбір қоспалар үшін мөлшер тұрақтындрылған, $TiCl_4$ сапасын бақылау үшін жаңа жоғары сезімтал әдістер енгізілген. $TiCl_4$ әртүрлі газдарды жұтуға қабілетті, сонымен қатар бұл газдардың қысымына пропорционалды және ортаның температурасына кері пропорционалды.

Сондықтан $TiCl_4$ сыйымдылығының разгерметизациясына жол берілмеу керек, себебі ауамен байланысты құрмау керек. Бұл мақсат үшін өндірісте инертті газ – аргон пайдалынылады, ол барлық $TiCl_4$ сыйымдылығына толып оның қысымын 4,9 - 29,4 кПа (0,05-0,30 ат) аралығында тұрақты ұстайды. Бұл кезде ауаның басқа газдардың тіпті оның разгерметизациясы кезінде аппаратқа сорылуын жоққа шығарады.

Сыйымдылыққа аргонды беру алдында арнайы пеште аргоннан зиянды заттарды қоспаларды жұтатын титан кеуегімен бірге 800-850 °С кезінде оттегіден, азоттан, судан, басқа қоспалардан тазалайды.

Төрт хлор титанды тотықсыздандыру алдында аргон атмосферасындағы сыйымдықта сақталады. Басқа газдар сияқты аргон $TiCl_4$ -да ериді. Аргон инертті газ болғанымен өндірісте оның құрамында алынатын кеуекті азотпен және оттегімен былғайтын ауаның (0,2-0,4 % көлем) елеусіз мөлшері бар етеп

есептеу керек. Бұл зиянды әсерді жара үшін TiCl_4 -ді тотықсыздандыру алдында вакуумды дегазацияға түсіреді, яғни одан барлық газдарды бөліп алады.

Титанның берілетін бөлігін TiCl_4 -ді магнийтермиялық тотықсыздандырып өндіреді, бұл кезде реакция өнімдерінің бірі MgCl_2 болып табылады (40-сурет).

Магний – жеңіл, күміс сияқты ақ түсті металл, тотығу нәтижесінде және бетіне тотық қабықшасы түзілуі нәтижесінде ауада күнгірттенеді. Металдық магний алюминийден 1,5 есе жеңіл және темірден 4,5 есе жеңіл. 20 °C температурада магний тығыздығы 1,74 г/см³, ал 650 °C (оның балқу температурасы) – 1,57 және 700 °C – 1,54 г/см³. Магнийдің қайнау температурасы 1107°C. Магнийтермиялық тотықсыздандыруға қолданылатын магний құрамында қоспалар көп емес, %: Fe 0,023-0,030; Si 0,002-0,003; Cl₂ 0,0015; N₂ 0,0015-0,0025; O₂ 0,02-0,03.

Хлорлы магний – кристалдық зат, балқу температурасы 714 °C, қайнау температурасы 1370 °C. Ауада MgCl_2 сумен байланысады (гидраттанады). Кристалдық хлорлы магний тығыздығы 2,32 г/см³, сұйық (оның балқу температурасында 714 °C) – 1,67 г/см³.

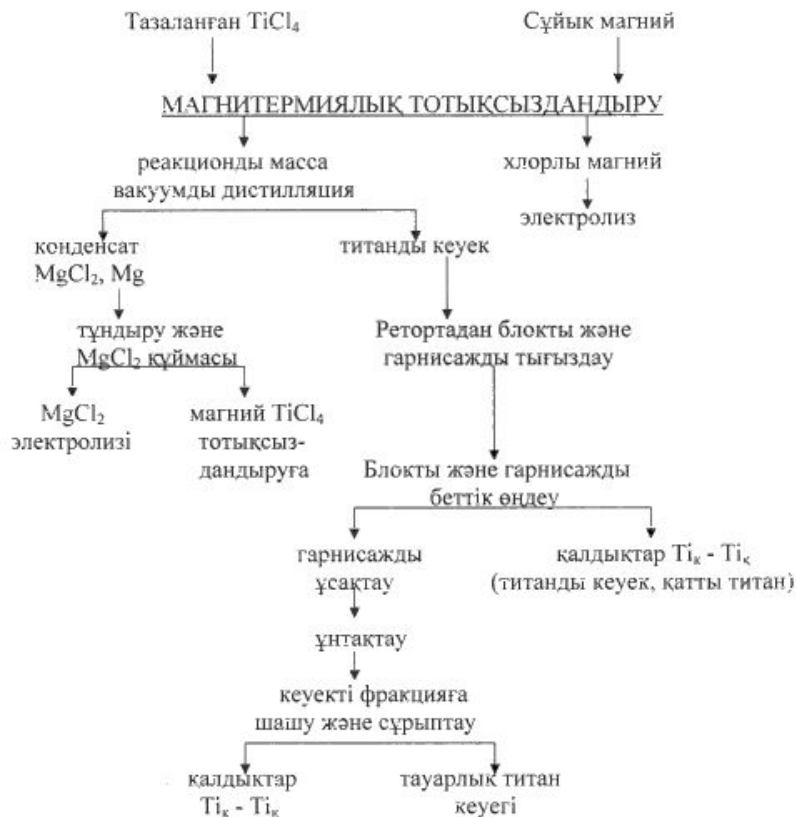
Әлемдегі барлық титан алу әдістерін келесі топтарға бөлуге болады:

- 1) TiCl_4 -тың магний немесе натриймен тотықсыздандыру;
- 2) TiO_2 -дің кальций немесе кальций гидридiмен тотықсыздандыру;
- 3) электролитикалық әдістер (соның ішінде амальгамма технологиясы).

Магнийтермиялық немесе натрийтермиялық әдістерді таңдау сол мемлекеттегі магний және натрий өндірісі бойынша ресурстарына, олардың құнының қатынасына. Осы немесе келесі әдістер қуаттылығына тәуелді.

Жоғарыда айтылғанда титанның берілетін бөлігі магнийтермиясымен өңделеді (40-сурет).

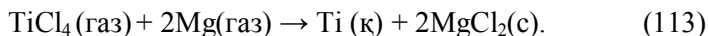
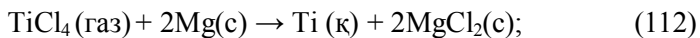
Таңдалған тотықсыздану әдісіне байланысты алынған титан металл кеуегі немесе ұнтағы түрінде болады (натрийтермия). Жинақты металды одан әрі өңдеу балқыту немесе кейде ұнтақ металлургия әдістерімен іске асырылады.



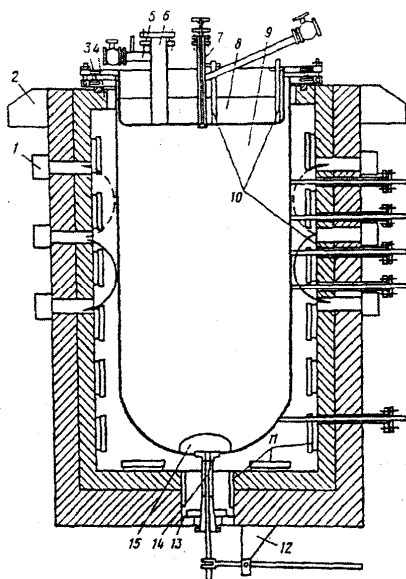
40-сурет. Титан кеуегі магнитермиялық өңдеу өндірісінің принциптік схемасы

3.7.2. Төрт хлор титанды магниймен тотықсыздандыру

Төрт хлор титанды инертті газбен толтырылған болат герметикалық аппаратта тотықсыздандырады (41-сурет). Магниймен алдын ала толтырылған аппаратқа (реторта) реттелген жылдамдықпен TiCl_4 беріледі, сұйық және газ тәрізді магниймен реакцияға түсетін булар келесі реакция бойынша болады:



Бұл реакциялар экзотермиялық: 1100 К жылу эффектісі 492 және сәйкесінше 686 кДж/моль тең. Бөлінетін жылу процеске сырттан жылу алмай-ақ жүруіне мүмкіндік береді. Тотықсыздандырудың төменгі температурасы MgCl_2 балку температурасымен – 714 °С, ал жоғарғы 975 °С-мен шектелген. Бұл температурадан жоғары температурада титан ретортаның темір материалдарымен активті әрекеттеседі.

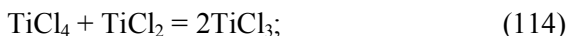


41-сурет. Тотықсыздандырғыш аппарат

1-ауа беретін коллектор; 2-пеш ілгіші үшін қосынқалар; 3-сумен суытылатын сланцы; 4-пеш футеровкасы; 5-вакуумдау үшін штучер; 6-сұйық магнийді құятын тесік; 7-төртхлоридті беретін тесік; 8-реторта қақпасы; 9-реторта; 10-ретортаның қабырғасы мен қақпағының температурасының өлшеу өлшеу үшін термошуптар; 11-қыздырғыштар; 12-шығару қондырғысының тығынын бекітетін тесік; 13-құмды тығын; 14-шығару қондырғысының тығын инесінің штоки; 15-алдамшы түб.

Практика жүзінде процесті 800-900 °С-да жүргізеді. Температураны $TiCl_4$ тиеу жылдамдығын автоматты түрде реттеу арқылы тұрақтандырады. Аппарат өнімділігін арттыру үшін артық жылудың бір бөлігін, реактор қабырғасының сыртынан суық ауамен суытып шығарады.

$TiCl_4$ тотықсыздандыру титанның төменгі хлоридтері түзілуі болатын стадия аралық саты арқылы жүреді. Төменгі хлоридтердің түзілуі екіншілік реакцияның нәтижесінде болуы мүмкін, мысалы:



Тотықсыздандырудың бірінші периодында (40 % Mg шығындалғанға дейін) реактор орталығында температура 1100 °С-ға дейін жетеді. Мұндай температурада магний қарқынды буланып $TiCl_4$ -пен бу фазасында әрекеттеседі. Түзілген $TiCl_2$ ($MgCl_2$ -мен бірге) балқыма бетінде конденсацияланады және металға дейін тотықсызданады, оның бөлшектері реактор түбіне түседі. Олар ол жерде пісіріледі және кеуекті масса түзеді. $TiCl_4$ мен $MgCl_2$ реактор суытылатын қабырғасында конденсацияланады, ол жерден балқыма бетіне ағады.

Кеуектің бір бөлігі балқыма астына реактор қабырғасына өседі (гарнисаж). Кеуектің кеуегінің бір бөлігі магнийдің булармен тамшылы көтерілуі және конденсацияланған титанның төменгі хлоридтерінің тотықсыздануы есебінен өседі.

Тотықсыздандыру үрдісінде реакторда сұйық $MgCl_2$ жинақталады (1 л шығындалған магнийге 3,68 л $MgCl_2$ түзіледі). Балқыма деңгейі біртіндеп көтеріледі және кеуек деңгейінен жоғары болады, бұл процестің жылдамдығын күрт баяулатады. $MgCl_3$ -ті периодты түрде реактордың шығару қондырғысы арқылы шығарылады.

Реакторда кеуектің жинақталуынан тотықсыздану негізінен кеуек тесіктері арқылы оның бетіне магнийдің тамшылы көтерілуінің арқасында жүреді, сонымен қатар орталық бөлікте кеуек неғұрлым жылдам өседі, себебі бұл жерде $TiCl_4$ концентрациясы жоғары және температура жоғары.

Соңғы периодта (50-60 % Mg шығындалғаннан кейін) магнийдің көп бөлшегі кеуек тесіктерінде орналасады, титан хлоридтерімен байланыс үшін қиын жағдайда орналасады. Процесс баяулайды, сондықтан $TiCl_4$ берілуін тоқтатады, реакторды 900 °C қыздырылған пеште төменгі хлоридтер тотықсыздануы аяқталғанша ұсталады. Барлық тотықсыздану ағынында түзілген барлық $MgCl_2$ мөлшерінің 85-90 %-ті магнийді регенерациялау үшін хлормагний схемасы деп аталатын бөлек схемадағы электролизге жібереді.

Өндірістік практикада тотықсыздандыруды ыстыққа төзіледі хромоникель болатынан 12X18H9T жасалған циклді өнімділігі 1-3 т титан кеуегіне есептедген реакторда жүргізіледі. Реактор диаметрі 1-2 м, биіктігі 2-3 м. Процесс аяқталғанда реакторды пештен алады, монтажды қабырғада сепарация аппаратын құрастырады және одан кейін реакционды массаны вакуумдық сепарацияға бағыттайды.

Реакционды масса – тотықсыздану өнімі – құрамы 55-65 % Ti, 25-35 % Mg; 9-12 % $MgCl_2$.

3.7.3. Реакционды массаның вакуумды сепарациясы

Титан кеуегін $MgCl_2$ мен магнийден тазалау үшін титан өндірісінің дамуының бірінші этапында гидрометаллургиялық әдіс қолданылған, онда өңделген реакционды массасын оның құрамындағы магний мен оның хлоридтерінен негізгі мөлшерін бөліп алу үшін суықта сұйытылған (1 %-тік) тұз қышқылымен өңдейді. Қалған мөлшерін 10 %-тік тұз қышқылымен 45 °C температурада шарлы дейірменде сұйық ұнтақталғаннан кейін кеуекті сілтілейді. Дайын титан ұнтағы құрамында 0,1-0,3 % сутегі және 1 %-ке дейін оттегі кездеседі, бұл қоспалар титанның сулы ерітіндімен байланысқан кезінде тотықтануына негізделген.

Реакционды массаны гидрометаллургиялық әдіспен өңдеу кезінде кеуек сапасының төмендеуімен қатар магний мен хлорлы магний елеулі мөлшерде шығындалады.

Титан сапасын арттыру үшін реакционды массада $MgCl_2$ мен магнийді вакуумды айдау («сепарация») әдісі құрастырылған, қазіргі кезде бұл әдіс негізгі әдіс болып табылады.

Вакуумды сепарация титан, магний және хлорлы магний буларының әртүрлі серпімділіктеріне негізделген. Титанның магний мен хлорлы магнийдің қайнау температуралары сәйкесінше 3260, 1107 және 1417 °C тең. Сонда 1417 °C-да атмосфералық қысымда титаннан магний және хлорлы магний айдалады. Бірақ бұл жағдайда титаннан магний мен $MgCl_2$ -ні толық бөліп алуға қол жеткізу мүмкін емес. Сонымен қатар мұндай температурада титан кеуегі реторта (реактор) материалдарымен қарқынды әрекеттеседі және титан сапасы ферротитан, ферроникель және т.б. қоспалардың пайда болу мүмкіндіктеріне байланысты төмендейді. Сондықтан магний мен $MgCl_2$ -ні толық бөліп алу үшін және процестің температурасын төмендету үшін айдауды терең вакуумда жүргізеді.

Mg және $MgCl_2$ -н реакционды массададан булану жылдамдығы булардың серпімділігіне аппараттағы жалпы қысым мен температураға тәуелді. Сондықтан, жалпы қысымды тұрақты төмендету мен түзілген магний және хлорлы магний буларын шығару негізгі шарт болып табылады.

Оларды кеуектің жабық тесіктерінен шығару қажет, бұл неғұрлым терең вакуумды және неғұрлым жоғары температураны қажет етеді.

Титан кеуегі өндірістік өңдеудің пайда болуы көп жағдайда вакуумдық техниканың жетістіктеріне байланысты екенін айта кету керек, ал көп тонналы шығару вакуумды пайдаланбай жүзеге мүлде аспайды.

Кеуекті титан өндірісінде төмен (1 мм сын. бағ) және жоғары (10-3 –

10-7 мм сын. бағ) вакуум қолданылады.

Төменде вакуумды сепарацияның технологиялық режимінің негізгі нормалары көрсетілген:

- реактор аппаратындағы оны электр пешке орналастыру кезінде артық қысым, кПа (ат) = 10,2-20,2 (0,1-0,2);
- пештің вакуум блогының керілуі, Па/мин (мм сын. бағ/мин) – 0,4-0,5 (3-4);
- жоғары температураны ұстау температурасы, °C – 970-1010;
- жоғары температураны ұстау уақыты, сағ – 65-70;

Жоғары температура ұстау аяқталғандағы параметрлер:

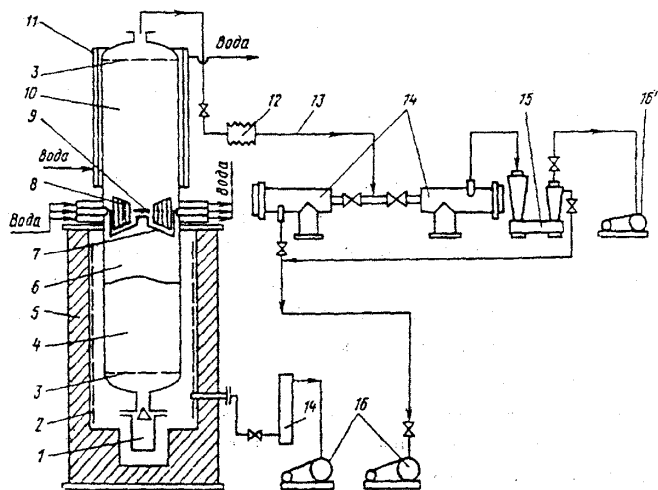
- қайтымды реторта – конденсатордағы қалған қысым, Па/мкм сын. бағ) – 2,7(20);
- аппараттың керілуі, Па/мин (мкм сын. бағ/мин) – 0,4-0,5 (3-4).

Жоғары температураны ұстау аяқталғаннан кейін сепарация аппаратын суыту ұзақтығы, сағ:

- пеште – 1,5-2;
- сулы тоңазытқышта – 40-43.

Суытылғаннан кейін реторта – реактор қабырғасының температурасы, °С кем емес 30.

Вакуум сепарациясының технологиясы келесідей (42 сурет).



42-сурет. Вакуумды сепарация электр пешінің және аппаратының принциптік схемасы

Тотықсыздандыру процессі аяқталғаннан кейін аппарат қақпағының ортанғы мойнына магнийлі тығын және астыңғы жағына жабық күйінде ине – қақпақ тығынын орнатады. Ыстық күйінде тотықсыздандырғыш реакторды термостатированный қабырғамен сепарация аппаратын жинау бөліміне жеткізеді, мұнда тотықсыздандырғыш аппараттың шығаратын астыңғы

тесігіне колпак – тығынды электр пісіргішпен пісіреді, ал үстіңгі жағына алдамшы түбі бар реторта конденсаторды, тоңазытқышты орнатады.

Вакуум сепарацияның барлық сатылары аяқталғаннан кейін аппарат жөндеу стендісінде жөнделеді, титан кеуегі бар астыңғы ретортаны металды бөліп алу және өңдеу сатысына жібереді, ал үстіңгі реторта – конденсаторды (Mg және $MgCl_2$) конденсатымен тотықсыздандырғыш аппаратын жинау бөліміне жібереді.

ТГ-90 жоғары сортты титан кеуегінің сапасы өндірісте келесі жіберілетін қоспалардың максималды мөлшерімен сипатталады, %: Cl 0,08; Fe 0,06; H 0,02; C 0,02; Si 0,01; O 0,04; балқытылған сынаманың Бринеллю бойынша қаттылығы < 90 .

3.7.4. Титан кеуегін өңдеу және сұрыптау

Реакционды массаны вакуумды сепарацияда өндегеннен кейін титан беріп кеуек құрылысты блок түрінде алынады.

Титан кеуегінің сапасы химиялық қоспалар мөлшері, олардың біркелкі таралуы, қаттылығы, ірілігі және сыртқы түрімен анықталады.

Магний, аргон және қайтарымды конденсат қоспаларының негізгі бөлігі тотықсыздану сатысында блоктың төменгі жағында және аздап реактор қабырғасында концентрирленеді. Сондықтан кеуек блогының түб бөлігінің сапасы ең төмен. Қабырғаға жабысқан және блок үстіндегі кеуектің сапасы төмен. Бұл реактор қабырғасынан қоспалармен ластанатындығымен және керілу және суыту процессінде титанның кеуек блогының сапасының төмендеуі мен түсіндіріледі.

Сепарацияланған кеуекті өндеудің негізгі мақсаты металл біртекті болу мүмкіндігі бар оны топтарға бөлу болып табылады. Кеуекті өндеу схемасын таңдау оны алу технологиялық әдісіне байланысты. Кез-келген жағдайда өндеуге ең бірінші сапасы неғұрлым төмен металдан сапасы неғұрлым жоғары металдарды алу кіргізіледі. Блок түріндегі кеуекті бөлгенде кірпіш сияқты блоктың орталық бөлігінен блоктың үстіңгі және астыңғы бөлігі бөлініп алынады.

Неғұрлым жоғары сапалы металдарды бөлек топтастырады, ал қалған блок бөлшектерінің сапасы төмен болады. Мұндай сұрыптау әдісінің арқасында жоғары сортты қоспалар мөлшері барлық блок бойынша орташа мөлшерінен төмен металл бөлігін алуға болады. Бірақ металдың басқа бір бөлігі төмен сапалы бөлініп алынады және оның бір бөлігі жарамсыз болуы да мүмкін.

Сепарациялық кеуек блогын бөлгеннен басқа сапаны жақсартатын әдіс оны ұсатқаннан кейін ірілік фракциясы бойынша кеуекті шашырату әдісі болып табылады.

Кеуекті балқыту жалпы қажет, себебі басқа жағдайда оны балқыту қиын. Титан кеуегін ұсатқаннан кейін келесі фракцияға шашыратылады, мм: минус 70 қосу 12; минус 12 қосу 2; минус 5 қосу 2; минус 2. Кеуектің ең ұсақ фракциясына (2-3 мм кем) неғұрлым үгілгіш металдар өтеді, олар шарт бойынша қалдыққа өтеді.

Ірілігі минус 70 қосу 12 және минус 12 қосу 2 мм материал бөлек 1-2 м/мин жылдамдықпен қозғалатын таспалы транспортерға түседі, мұнда тауарлы металдан дефектілі кесектер қолмен ажыратылады. Қолмен сұрыпталғанда визуалды бақылау, жүргізіледі дефекті түрлерімен кесектерді салыстырып, оларды материал ағынынан ажыратып, бөлек сыйымдылыққа жинайды. Сұрыптауды бес дефект эталонының түстерінің ерекшеліктері бойынша жүргізеді:

№1 түр – күйген титан кеуегінің кесегі;

№2 түр – айқын түрдегі сары және көк түсті тотыққан титан кеуегінің кесегі;

№3 түр – хлоридтердің даттары титан кеуегінің кесегі;

№4 түр – шлакты титан кеуегінің кесегі;

№5 түр – темірге және басқа да элементтерге бай титан кеуегінің кесегі.

МЕСТ 23780-79 көрсетілген титан кеуегін жасау мен қолданудың арасындағы дефектілі түрлер келісім табу керек, сондықтан дефектілі эталондарды таңдауда критерийлер саны болмайды.

Титан қалдықтарын өңдеу және пайдалану осы металдың барлық өндірісіннің экономиясына елеулі әсер ететін өте маңызды сатылардың бірі болып табылады.

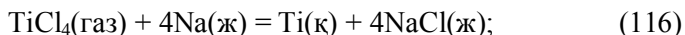
3.8. Металл титанды алудың басқа әдістері

3.8.1. Төртхлор титанды натрийтермиялық әдіспен тотықсыздандыру

Пластикалық титанды натрийтермиялық өңдеу өндірістік масштабта 50-ші жылдары Англияда басталды, мұнда натрий өндірісі дамыған. Одан кейін бұл әдіс АҚШ, Жапонияның кейбір титан зауыттарына енгізілген.

Натрийдің хлорға жақындығы титанның хлорға жақындығынан $125 \text{ кДж-ға жоғары}$ ($\Delta G^\circ 1073\text{K} = - 301 \text{ кДж/моль Cl}$). 1200 K-де натрийтермиялық тотықсыздандыру үшін энтальпиясы TiCl_4 -ді магниймен тотықсыздандыру реакциясының энтальпиясынан абсолюттік мәні бойынша $2,7$ есе артық.

Өндірістік жағдайда тотықсыздандыруды $801\text{-}883 \text{ }^\circ\text{C-да}$ жүргізеді. NaCl ($801 \text{ }^\circ\text{C}$) балқу температурасы мен натрийдің қайнау температурасымен шектелген.



$$\Delta H^\circ 1200\text{K} = - 755 \text{ кДж}. \quad (117)$$

Бұл реакция суммарлық шындығында тотықсыздану NaCl-да еритін төменгі титан хлоридтерінің түзілу сатысы арқылы жүреді. Натрий NaCl-да едәуір мөлшерде ериді.

Тотықсыздану процесінде титан бөлшектері балқымада әрекеттесіп өсінділер түзеді.

Газ фазасында аздап тотықсыздану жүреді, себебі $801 \text{ }^\circ\text{C}$ натрий буының қысымы $45,3 \text{ кПа}$ жетеді (340 мм сын. бағ).

Натрийтермиялық тотықсыздандырудың жалпы жылдамдығы жоғары және реактордан шығатын жылу жылдамдығымен лимиттеледі.

TiCl_4 бір немесе екі сатыда тотықсызданады.

Бірсатылы процесті реакторға TiCl_4 мен сұйық натрий қатынасы стехиометриялыққа жақын, яғни $1 \text{ кг Na-ға } 2,06 \text{ кг TiCl}_4$ түрде береді. Натрий реакторға $120\text{-}150 \text{ }^\circ\text{C}$ температурада береді (натрийдің балқу температурасы $98 \text{ }^\circ\text{C}$).

Процестің бірінші периодында температураны 850-880 °С температурада ұстайды. Артық жылу реакторды ауамен үрлеу арқылы шығарылады.

Тотықсыздану аздап газ фазада жүреді, натрий хлоридінде еритін және балқымада титан кристаллиттер түзетін жұқа дисперсті титан мен төменгі хлоридтер түзіледі.

Төменгі хлоридтер толық тотықсыздануы мен металл бөлшектерінің іріленуі үшін процесс соңында пешті қосып, ретортаны 950-1000 °С-да 4-6 сағат бойы ұстау керек. Құрамында 17 % Ti, 83 % NaCl және натрийдің қоспаларының аз мөлшері бар реакционды массаны ретортадан шығарып 10 мм кимасы бар елеу арқылы өткізеді. Ірі фракцияны балғалы ұсатқышта ұсақтайды, ұсақталған массаны сумен, гуммирленген болат араластырғышы бар ыдыста (1 %-ке дейін) қышқылданған тұз қышқылымен шаймалайды. 30 мин бойы араластырғаннан кейін титан ұнтағын ерітіндіден центрифугада бөліп алады, 6,5 кПа (50 мм сын. бағ) қысымда вакуумды кептіргіште кептіреді.

Аштабюль қаласында (АҚШ) диаметрі 1,5 м және биіктігі 4,3 м реакторда бір циклда 1 т титан алынады.

Көрсетілген технология бойынша алынған титан ұнтағының түйіршіктерінің өлшемі әртүрлі: + 2,4 мм-ден – 0,07 мм-ге дейін. Қоспалар мөлшері, %: С – 0,01-0,07; О – 0,04-0,15; N – 0,02; Н – 0,005-0,019. Доғалы пеште балқытқаннан кейін титан құймасы қасиеті бойынша магнийтермиялық титанға орынбермейді.

Екі сатылы процесте тотықсызданудың бірінші периодында біртекті балқыма түзу есептеуінен мольдік қатынасы $9\text{NaC} \cdot \text{TiCl}_4 \cdot \text{TiCl}_2$ бойынша реакторға бір мезгілде натрий мен TiCl_4 беріледі, балку температурасы 503 °С (бұл құрам «қара тұз» деген атауға ие болған). Процесс аргон атмосферасында 600-670 °С-да жүргізіледі. Екінші периодта балқыма бетіне берілетін натрийдің төменгі хлоридтерінің тотықсыздануы жүреді. Бұл жағдайда процесс диффузиялық режимде өтеді, бұл кезде жоғары тазалығымен ерекшелінетін ірі кристалды (50 мм артық) титан дендриттері алынады. Екінші периодта тотықсыздану температурасы 860-870 °С.

Реакционды массаны таңдау және оны шаймалау бірсатылы тотықсыздану үшін жоғарыда көрсетілгендей етіп жүргізеді.

Екі сатылы диффузиялық процестің кемшіліктері – оны үлкен масштабта қолдануды шектейтін төменгі өнімділігі.

Титан алудың магний – және натрийтермиялық әдістерін салыстыру.

Натрийтермиялық процестің кемшіліктері:

1) хлоридтердің мөлшері өте жоғары, балқыту кезінде айдалатын заттардың мөлшерін арттырады;

2) гидротермиялық өңдеу процесінде NaCl ерітіндісінің көп мөлшері пайда болады, бұл қайтару үшін елеулі шығынды қажет етеді;

3) балқытылған металдық натрийді қолдану процесті жүргізу кезінде техника қауіпсіздігі көзқарасы бойынша ерекше жағдайды қажет етеді. Мұндай фактормен реакциянды массаның гидрометаллургиясы кезінде де санасуға тура келеді.

Сонымен қатар титан өндірісіндегі натрийтермиялық әдістің магнийтермиялықпен салыстырғандағы жетістіктері:

1) натрийдің балку температурасы төмен (98 °C), бұл оны реакторға құбыр арқылы тасымалдап беруге мүмкіндік береді, сондай-ақ натрий тотық қабықшасынан және қоспалардан фильтрация (сүзу) арқылы оңай тазаланады;

2) Na мен $TiCl_4$ арасындағы реакция үлкен жылдамдықпен жүреді, тотықсыздандырғышты қолдану коэффициенті 100 %-ке жетеді. Натрийді толық пайдалану процесті NaCl құймасынсыз өткізуге мүмкіндік береді, бұл аппарат құрылыс аздап қарапайымдылайды және оны жұмыс істетуді жеңілдетеді;

3) NaCl $MgCl_2$ -ге қарағанда аз су жұтқыш және сулы ерітіндіде гидролизденбейді, бұл реакциянды массаны гидрометаллургиялық әдісті өңдеу үшін күрделі және энергия сыйымдылықты вакуум сепарациясының орнына қолдануға мүмкіндік береді;

4) алынған натрийтермиялық титан ұнтағы балқыма өндірісі үшін титан кеуегіне қарағанда қолайлы, себебі ол асылдандырушы қоспалармен оңай араласып біртекті құймалар түзілуін қамтамасыз етеді;

5) натрийтермиялық титан құрамында темір мен никель қоспалары аз мөлшерде, магнийтермиялық кеуек блоктары мен салыстырғанда неғұрлым біртекті.

Титан алудың екі әдісін (магнийтермия мен натрийтермия) салыстырып мынандай қорытынды жасауға болады.

Титан қаттылығы бойынша бағаланатын құйма сапасы екі жағдайда да бірдей. Шикізат материалдарының құны бойынша салыстыру шамамен бірдей. Магнийтермиялық өндірістің (вакуумды дистилляция қолданғанда) капиталдық шығыны натрийтермиялық пен салыстарғанда неғұрлым жоғары.

Натрий – немесе магнийтермиялық әдісті таңдау сол мемлекеттегі натрий мен магний өндірісінің ресурстарына, олардың құндарының қатынасына, құрылған өндіріс қуаттарына тәуелді.

3.8.2. Титанды электролиттік алу

Экономикалық көзқарас бойынша металлотермиялық әдіспен титан алумен оның қосылыстарынан титанды электролиттік тотықсыздандыру әдісі тең келеді. Бұл бағыт бойынша көптеген зерттеулер мен ұсыныстар бар.

Сулы ерітінділерден титан электролизбен бөлініп алынбайды себебі электродтық потенциал (сутегі электродына қатынасы бойынша) 1,63 В тең (Ti^{+2}/Ti). Сулы ерітінділердің электролизі кезінде катодта сутегі бөлінеді. Титанды неғұрлым теріс электрлік потенциалға ие галогенидтердің сілті металдардың балқымасынан электролизбен алуға болады.

Процесстің неғұрлым жетілдірілген нұсқасы – басқы шикізат ретінде төрт хлортитанды қолданылған электролиз. 700-800 °С температурада $TiCl_4$ хлорид балқымасында ($CsCl - KCl - HCl$) ерігіштігі 0,5-1,0 % (масс) тең.

$TiCl_3$ және $TiCl_2$ хлоридті балқымаларда жақсы еритіндіктен, екі сатылы процесс ұсынылады: біріншіден катодта $TiCl_4$ тотықсыздануы есебінен электролитті Ti^{3+} және Ti^{2+} иондарымен қанықтырады (0,5 моль $TiCl_4$ 26,8 А · сағ тиеген кезде), содан кейін ток күшін көтереді және катодқа титанды отырғызады. Қанықтыру және металды бөлу циклы қайталанады. Хлорид иондарына арналған диафрагмамен катод пен анод бөлінуі қажет.

Генденсон қаласындағы заводта «Тайтениум металз корп. оф Америка» фирмасы титанды электролиттік жолмен алу технологиясы жүзеге асырылған. Электролиз ваннасы отқа төзіледі кірпіштен шегенделген, ванна ортасына болат катодты корзина орнатылған, бүйір қабырғалары перфорирленген, корзина ішінде – төрт катодты стержень орнатылған. Катодты корзина түбі және қақпағы бүтін. Катод корзинаны айналдырып электролиздің бүйір қабырғасына 16 графитті анод орнатылған.

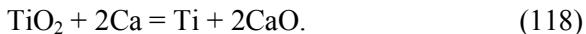
$TiCl_4$ католикте катод корзинасының түбіне дейін түсірілген графитті құбыр арқылы беріледі. Электролит ретінде $NaCl$ балқымасы қолданылады, электролиз 800-850 °C температурада жүргізіледі.

$TiCl_4$ бірінші тотықсыздану сатысы ток күші аз болғанда перфорирленген катод ішкі бетінде жүреді. Содан әрі католиктің төменгі хлоридтермен қанықғу циклының тізбегі жүреді және $TiCl_4$ берілу мөлшерін және берілген электр тогы мөлшерін сәйкесінше реттеу кезінде катод стержендерінде титанның отыруы жүреді. Катод корзина толған соң, катодты шығарып аргонда суытады, катод тұнбасын тұздардан жуады. Алынған титан кристалының $> 0,8$ мм өлшемді бөлшектерінің қаттылығы НВ 800 МПа. $TiCl_4$ қолдану дәрежесі 97,8 %.

Бұл фирманың мамандарының бағалауы бойынша, электролиттік титанның өзіндік құны магнийтермиялық титанның өзіндік құнынан электрэнергиясының екі есе аз шығыны есебінен төмен болады. Процестің кемшіліктері – оның периодтылығы және ірі масштабта көрсетілген түрде технологияны жүзеге асыру қиындығың жатқызуға болады сондай-ақ капиталдық шығын жоғары.

3.8.3. Титан қостотығын кальциймен немесе кальций гидридiмен тотықсыздандыру

Ұнтақ металлургияда қолданылатын ұсақ түйіршікті ұнтақ титан алу үшін титан қостотығын кальциймен немесе кальций гидридiмен тотықсыздану технологиясын қолдануға болады. TiO_2 кальциймен тотықсыздандыру келесі реакция бойынша жүреді:



Реакция едәуір жылу мөлшерін бөлумен жүреді ($\Delta H^\circ 1300 \text{ K} = -392 \text{ кДж}$), бірақ ол процестің өздігінен жүруіне жеткіліксіз. Реакторды үздіксіз 950- 1100 °C қыздыру керек.

Тотықсыздандыру процессі ыстыққа төзімді болаттан жасалған герметикалық аппараттарда жүргізеді, оған TiO_2 -ның кальциймен брикеттелген қоспасы стружкалар түрінде тиімді.

TiO_2 -ні кальций гидридімен (CaH_2) тотықсыздандыру кальцийтермиялық тотықсыздандырудың көп түрінің бірі, себебі негізгі тотықсыздандырғыш агент сутегі емес кальций болып табылады. Кальций гидриді 400-600 °C кезінде кальций мен құрғақ сутегі әсерлескенде алынады. 800 °C-дан жоғары температурада гидрид кальций мен содан кейін сутегі молекуласына айналатын атомарлы сутегіге ыдырайды. Гидридтер сынғаш және оңай ұнтақталады, бұл TiO_2 мен тотықсыздандырғыштың тығыз қоспасын алуға мүмкіндік туғызады. Ауадағы ылғалмен байланысқанда CaH_2 ыдырайды, сондықтан ол қатысатын барлық операциялар құрғақ инертті газ атмосферасында жүргізілуі қажет.

Тотықсыздандыру нәтижесінде титан гидридының ұнтағын алынады. Бұл процестің кейбір артықшылығы осыған негізделген, себебі титан ұнтағына қарағанда гидридтер реакциянды массаны кальций тотығынан жуғанда аз тотығады.

Реакция келесі түрде болады:



TiO_2 -ні кальциймен немесе кальций гидридімен тотықсыздандыру нәтижесінде ірілігі 2-3 мкм ұсақ дисперсті титан ұнтағы алынады, себебі олардың іріленуіне қиын балқитын CaO қабаты кедергі жасайды. Титан бөлшектерінің ірілеуіне сұйық фаза түзетін CaCl_2 қоспасы әсер етеді.

Егер CaCl_2 -ні барлық (шамамен молярлық қатынаста $\text{CaO}:\text{CaCl}_2 = 2:1$) түзілген CaO мөлшерін ерітуге жеткілікті мөлшерде қосса, онда алынған металл бөлшектерінің өлшемі 10 мкм-ге дейін болады.

Көрсетілген технологияның кемшілігіне титан ұнтағындағы оттегі мөлшерінің едәуір (0,2-0,3 %) мөлшерде болатындығы.

TiO₂-ні шихтаға молибден, ванадий және басқа металл тотықтарын қосып кальциймен немесе кальций гидридiмен тотықсыздандырып осы металдармен асылдандырылған титан ұнтағын алуға болады.

3.8.4. Титан екі тотығын алюмотермиялық әдіспен тотықсыздандыру

Оттегінің алюминий және титанның әртүрлі тотық түрінде TiO₂ химиялық ұқсастығының мәндеріне байланысты 1400 °C дейінгі температурада тек қана TiO-ға дейін тотықсыздануы мүмкін. Бірақ алюминий титанмен қатты ерітінді және қосымша Гиббс энергиясы бар интермеаллидтер түзеді, бұл TiO₂-нің титан-алюминий құймасы түзілгенге дейін тотықсыздануын камтамасыз етеді.

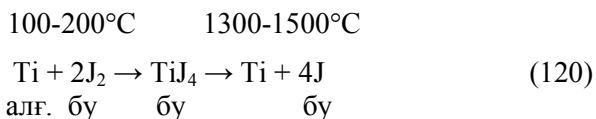
Алюминий термиялық тотықсыздандыруды реакциядан бөлінетін жылуды пайдаланып пештен тыс жағдайда жүргізу мүмкіндігі («пештен тыс металлургия», «өздігінен таралатын жоғары температуралы синтез») процесті қарапайым қылады және оның аппараттық жабдықталуын арзандатады. Тотықсыздану реакциясының жылу бөлуін жоғарылату үшін шихтаға бертолетті тұз, ал балқыманың тұтқырлығын төмендету үшін – кальций хлоридін қосады. Графит – шамотты тигельге тығындалған шихтаны тығындық қоспамен жағады және барлық көлем бойынша реакция жылдам тарағаннан кейін тигель түбінде суытылғаннан кейін шлактан оңай бөлініп алынатын балқыма құймасы алынады.

Титан алюминий балқымасы құйма өндірісінде лигатурлар ретінде, сондай-ақ олардан электролиттік тазалау әдісімен таза титан және алюминий алу үшін қолданылады.

3.9. Титанды тазалау

3.9.1. Иодидті тазалау

Титанды тазалаудың бұл әдісін голландиялық ғалым Ван-Аркем және де Бурмен 1925 жылы ұсынған. Бұл процестің негізі тасымалдаушы реакция болып табылады:



Төменгі температура (100-200 °C) аумағында орналасқан тазаланатын металл (қаралы титан) элементарлы йодпен әрекеттеседі. TiJ_4 буы 1300-1500 °C дейін қыздырылған бетке ауыстырылады, онда йодид диссоциациясы нәтижесінде металл тұнбаға түседі. Бөлінген йод төменгі температуралы аймақта фундирленеді, онда ол қайтадан қаралы титанмен реакцияға түседі.

Химиялық тасымалдану нәтижесінде титан оттегі, азот, көміртегі қоспаларынан (тотықтар, нитридтер және карбидтер құрамында қаралы металда қалған), сондай-ақ біршама ұшқыш йодидтер түзбейтін немесе йодпен әрекеттеспейтін металдық қоспалардан тазартылады.

Таза титанның тұнбаға түсіруін максималды жылдамдыққа жеткізу үшін сымдар температурасын 1400-1500 °C ұстап тұрады, бұл кезде реактор қабырғасының температурасы 140-200 °C болады.

Бір айналымда 24 кг тазартылған титанға есептелген бір аппаратта тәулігіне шамамен 10 кг титан алуға болады.

Тазалау нәтижесінде титанның ұзындығы 1,5-2 м тығыз пруткаларын алуға болады. Металл құрамында 0,003-0,005 % оттегі, 0,001-0,004 % азот бар, бұл хлоридтерді магнийтермиялық әдіспен тотықсыздандырғанда алынған металдық құрамымен салыстырғанда едәуір аз. Қарастырылған тазалау әдісі Fe, Mn, Mg, Cu, Sn металдық қоспалар тізбегінен

тазарту үшін қолданылады. Иодидті тазалаудан кейін металл каттылығы HB 700-800 МПа.

Иодидті тазалау мен электронды – сәулелі аймақта тигельсіз балқытуды қосарлап қолданғанда тазалығы 99,9999 % титан алды.

3.9.2. Титанды электролиттік тазалау

Электролиттік тазалауды өндірістік тәжірибеде кондинирленбеген кеуекті, балқыту қалдықтарын және титан қиындылары мен оның негізіндегі құймаларды тазалау үшін қолданылады.

Электролит ретінде төменгі титан хлоридтері $TiCl_2$, $TiCl_3$ еритін сілті металдардың хлоридтері балқымасын – $NaCl$ немесе $NaCl + KCl$ қоспасы қолданылады. Мұндай электролитті натрий және калий хлоридтері балқымасында $TiCl_4$ -ті натриймен немесе титан скрабымен тотықсыздандырып алады.

Титанды металдық қоспалардан бөліп алу олардың электродтың потенциалдарының айырмашылығына негізделген.

Хлоридті балқымаларда ион активтілігі бірге жақын және 850 °C температурада күміс электродқа қатынасы бойынша титан және негізгі металдық қоспалардың стандартты потенциалдық мәндері, В:

$Mn/Mn^2 - 1,41$	$V/V^2 - 1,08;$
$Zr/Zr^2 - 1,38$	$Cr/Cr^2 - 0,97;$
$Ti/Ti^2 - 1,36$	$Fe/Fe^2 - 0,88;$
$Al/Al^3 - 1,24$	$Mo/Mo^3 - 0,65.$

Анодтық еру кезінде титан электролитке Ti^2 және аздап Ti^3 түрінде өтеді:



Катодта бұл реакциялар қарсы бағытта жүреді:



Бастапқы катодтық ток тығыздығы 0,5-1,5 А/см², анодтық тығыздық катодтықтан 4-8 есе кіші. Электролиз 800-850 °C-

дажүргізіледі. Титанның анодтық еруі кезінде оттегі титан тотығы (TiO_2 , Ti_2O_3) құрамында анодтық шламда қалады. Көміртегі бос күйінде электролит бетінде немесе карбид түрінде анодтық қалдыққа өтеді; азот нитрид түрінде анодтық қалдықта қалады немесе анодтық газдармен бөлінеді, кремний $SiCl_4$ түрінде газдармен шағарылады.

Тазалау дәрежесіне негізінен анодтан өңделетін титан мөлшеріне байланысты ұлғаятын шлам қабатының кеуегіндегі титан ионының концентрациясының төмендеуімен анықталатын елеулі мәндегі поляризация, анод қабатының бетіндегі титан концентрациясының төмендеуі және шламды қабатпен анодтық экрандалуы әсер етеді. Сондықтан анодты өндеудің белгілі бір дәрежесі кезінде титанмен бірге неғұрлым теріс потенциалды қоспалар электролитте ериді және катодта тұнбаға түседі.

Титанның катодты қалдығы 15-20 мм жақсы гексагональды және инелі кристалдардан тұрады. Катодтық қалдықта 20-30 % электролит тұзы бар; неғұрлым металл кристалдары ірі болса соғұрлым қалдықта электролит аз болады.

Титанның ток бойынша шығымы Ti^{2+} разряды бойынша есептегенде – 90 % тең.

Электроэнергия шығыны электролиз үшін 4-5 кВт·сағ/кг Ti ; жалпы шығын 10-11 кВт·сағ/кг дейін.

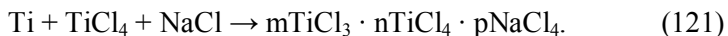
Электролиттік тазалау титан шлағынан алюминий термиялық әдіспен алынған қаралы титанды тазалау үшін неғұрлым тиімді.

3.9.3. Титанды термиялық әдіспен тазалау

Технология екі сатыдан тұрады: бірінші сатысында тазаланған титан қалдықтарынан немесе оның құймаларынан тазартылған титан құрамды тұзды балқыма алады, екінші сатысында тұз балқымасынан магний немесе натриймен тазартылған титан тотықсыздандырылады.

Бірінші сатыда құрамында титанның төменгі хлоридтері бар тұз қышқылын ~ 5 мм дейін ұнтақталған титан төрт хлоридінің түйіршік қалдықтарын $NaCl$ -н немесе натрий және калий хлоридтерінің қоспасын қосып өндеп алады. Бұл

тұздардың орнына магний электролиз ваннасына қолданылған электролитті пайдалануға болады. Процесс титан қалдығының бастапқы мөлшерінен ~ 15 %-тін қолданбай жүргізіледі, бұл Fe, Ni, Cr, Si, O₂ және N₂ қоспаларының тұз балқымасына өтуіне кедергі жасайды. Бірінші сатының негізгі реакциясы:



Реакция 600 °C бастап жеткілікті жылдамдықпен жүреді. Екінші сатыны TiCl₄-тен магнийтермия немесе натрийтермиялық әдіспен титан кеуегін алу өндірісіндегі қарапайым технология үшін қабылданған режим бойынша аппараттарда жүргізіледі.

Қаттылығы 2000-4000 МПа алғашқы материалды термиялық тазалағанда балқытылған, сынамасының қаттылығы 950-1100 МПа негізгі тауарлық фракция кеуек алынады.

Электролиттік әдіспен салыстырғанда термиялық әдістің артықшылығы екінші саты үшін бөлек арнайы аппарат қажет етпей титанның магнийтермиялық (немесе натрийтермиялық) өндірісінде бар аппаратты қолдануға болатындығы. Сонымен қатар, термиялық әдіспен электролиз әдісімен өңдеу қиынға түсегін ұсақ және шаң түріндегі қалдықтарға тазалауға болады.

3.10. Пигментті титан екітотығының өндірісі

Титан екі тотығын көп мөлшерде (~ 2 млн т) ақ пигмент ретінде, сондай-ақ металлургияда, ғарыштық техникада және басқа салаларда қолдану үшін өндіреді.

Металлургиялық TiO₂-ға пигментпен салыстырғанда дисперстік дәрежесіне қатысты қатаң шарт қойылмайды, бірақ қоспалардың химиялық құрамына неғұрлым қатаң шарт қойылады. Титан карбиді және титан ұнтағын алу өндірісі үшін қажет диоксид құрамында TiO₂ 99,5 %-тен, лигатур үшін 99,0 %-тен төмен TiO₂ болмау керек.

Титан екі тотығының негізгі мөлшерін ильменит шоғырынан немесе титан шлактарынан күкірт қышқылы әдісімен, ал шет елдерде – TiCl₄-ден оттегіде «күйдіру» әдісімен алады. Бұл әдіс Қазақстанда да қолданылады.

Күкірт қышқылы келесі операциялардан тұрады:

- 1) шоғырды күкірт қышқылымен ыдыраты;
- 2) ерітіндіні темірден тазарту;
- 3) күкіртқышқылы ерітінділерден метатитан қышқылын гидролитикалық бөлу;
- 4) тұнбадан титан екі тотығын алу.

Шоғырды концентрирленген күкірт қышқылымен, купорос майы немесе олеуммен (92-94 % H_2SO_4) ыдыратады. Химиялық реакция экзотермиялық, 180 -200 °С дейін өте жылдам өздігінен жанады және 5-10 мин ішінде аяқталады.

Ыдырау нәтижесінде негізінен ұсақ кристалды титанил сульфат ($\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), темір сульфаты және күкірт қышқылының аздаған мөлшерінен тұратын балқыма түзіледі. Балқыма сумен шаймаланады. Шикізат ретінде титан шлағын пайдаланған жағдайда шлак пен күкірт қышқылы қоспасын бұмен 160-170 °С дейін қыздырады, себебі ильменитті шоғырмен салыстырғанда экзотермиялық жылуы төмен ыдырау реакциясы жүреді. TiO_2 өндірісі үшін бай шлактармен салыстырғанда олардың өзіндік құнын төмендететін құрамында екітотық 70 % болатын шлактар жарамды.

Ерітінділерді темірден тазарту. Ыдырау реакциясынан кейін алынған ерітінді құрамында 110-120 г/л TiO_2 және темір сульфаты, 200-240 г/л активті H_2SO_4 болады.

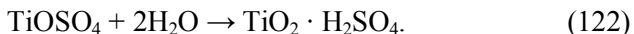
Титан қышқылын бөліп алу мақсатымен гидролиз жүргізбес бұрын титан қышқылының темір қалдықтарымен ластануын болдырмау үшін ерітіндіні негізгі темір мөлшерінен тазарту қажет. Бұл үшін Fe (III)-ті Fe(II)-дейін темір стружкасымен тотықсыздандырады, ал содан кейін ерітіндіні суытқанда FeSO_4 -дің ерігіштігі елеулі төмендейтінін пайдаланып кристалдау $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ жүргізеді.

Кристаллизациядан кейін алынған ерітіндінің құрамы шамамен келесідей, г/л: TiO_2 – 140-150; активті H_2SO_4 – 280-300; темір сульфаты (Fe бойынша есептегенде) – 30-35, сондай-ақ алюминий, магний және марганец сульфаттары қоспасы.

Аралық өнім – темір купоросы $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – инсектофунгицид ретінде ауыл шаруашылығында қолданылады. Сонымен бірге, 800-900 °С-да термиялық ыдырату арқылы SO_2 ,

SO₃ және Fe₂O₃ түзіп күкірт қышқылы және темір тотығын алу үшін қолдануға болады.

Тазартылған титанил сульфаты ерітіндісінен гидролитикалық ыдырату арқылы метатитан қышқылын бөліп алады:



Негізінде гидролиз өнімінің айнымалы құрамында TiO₂ және H₂O-дан басқа SO₃ елеулі мөлшері болатындығын ескере кету қажет. Гидролиздің екі әдісі белгілі: сұйылту және ашытқы енгізу. Сұйылту әдісінде алғашқы ерітіндіні булау арқылы құрамы 240-260 г/л TiO₂ және 480-520 г/л активті H₂SO₄ дейін концентрлейді. Содан кейін концентрленген ерітіндіні қатаң белгіленген режим бойынша сұйылтады, оны суға активті қышқыл концентрациясы 380-400 г/л дейін жеткізгенше дейі құяды. Ерітіндіні сұйылту кезінде ашытқы – кристаллизация орталықтары пайда болады, ал содан кейін метатитан қышқылының тұнбасы түзіледі.

Алдын-ала гидролиз жүруін болдырмау үшін булауды 70-75 °С температурада және төмен қысымда 60 мм сын бағ (7,8 кПа) вакуумды булау аппараттарында жүргізеді.

Титан күкірт қышқылы ерітіндісіне ашытқы енгізу арқылы гидролиз әдісін жүргізу үшін титан сульфаты ерітіндісін NaOH (~ 100г/л) ерітіндісімен рН = 3 дейін толық емес нейтралдау арқылы алынатын алдын-ала бөлек дайындалатын титан тотығының гидратының коллоидты ерітіндісі түріндегі ашытқы қосылады. Ашытқы – ерітіндіде TiO₂ мөлшері 50 г/л. Ашытқыны TiO₂ мөлшерінен 1% мөлшерінде қосады, ерітіндіні араластырады, қайнағанға дейін қыздырады және осы температурада 2-4 сағат ұстайды. Тұнбаға 95-96 % TiO₂ түседі.

Екі әдістің бірімен алынған метатитан қышқылы тұнбасын барабанды немесе табақшалы вакуумды сүзгіштерде сүзеді және жуады.

Метатитан қышқылының тұнбасынан SO₂ мен су бөлініп алынады және кристалдық титан екі тотығы түзіледі. Су 200-300 °С-да SO₂ – 500-950 °С бөлінеді. Температураға байланысты анатаз

(950 °С дейін) немесе рутил (950 °С-дан жоғары) құрылысты TiO_2 алынады.

Металлургиялық TiO_2 алу үшін SO_3 толық бөлінуін қамтамасыз етіп 1000 – 1100 °С температурада өңдейді. Бұл жағдайда рутил құрылысты ірі дисперсті екі тотық алынады.

TiCl_4 -тен титан екі тотығын. Хлоридтен титанның екі тотығын алу үшін қолданылатын үш әдіс белгілі: титан хлоридінің сулы ерітіндісінің гидролизі;бу фазасындағы гидролиз (газ түріндегі төрт хлоридті су буымен ыдырату); жағу әдісі - TiCl_4 буының оттегімен жоғары температурада әрекеттесуі. Соңғы әдіс өндірістік тәжірибеде неғұрлым кеңінен таралған. Ол мына реакцияға негізделген:



Алынған хлор титан шикізатын хлорлауға қайтарымды. TiCl_4 «күйдіру» жүзеге асырудың әртүрлі нұсқаларының ішінде қазіргі кезде жылу көзі ретінде төменгі температуралы плазма (УКТМК) қолдану тиімді.

TiO_2 алу үшін плазмалық қондырғы разрядты камера (плазматрона), тік ағынды реактор, TiCl_4 беру қимасы. TiO_2 ұстау жүйесінен тұрады. Реакторға оттегі алдын-ала плазматронда $\sim 1400 - 1600 \text{ K}$ дейін қыздырылып берімді, плазмалық оттық температурасы 2000-2500K. TiCl_4 булары реакторға 750-900 K дейін қыздырылған күйінде түседі. Газдардың жақсы араластырылуы TiCl_4 -ті 0,5-10 м/с жылдамдықпен 90 ° бұрышпен беру арқылы қамтамасыз етіледі. Ол 5-10 м/с жылдамдықпен қозғалатын оттекті плазма ағынына беріледі. TiCl_4 -ң TiO_2 -ге толық конверсиясы үшін оттегі 20-60 % артық болуы және реакция аймағында температура 1400-1500 K болуы қажет. Плазмада хлоридтің болу ұзақтығы 0,007-0,01 с.

Өнімнің шаңгазды ағыны (TiO_2 , Cl_2 , артық O_2) камераға түседі, онда суытылған айналымдағы хлормен немесе басқа суытылған газдармен TiO_2 бөлшектерінің өлшемдерінің өсуіне кедергі жасау үшін араластырылады, ал содан кейін – пигментті TiO_2 ұстау жүйесіне (шаңды камералар, қолтықты сүзгіш) түседі.

Процестің режимін сақтаған жағдайда (плазма температурасы, реактордағы және камерадағы температура, ағындардың жылдамдығы) рутил құрылысты 85-87 % ұсақ түйіршікті TiO_2 алынады 1,5-2 % Al_2O_3 қосу (плазмаға AlCl_3 енгізу) анатазды форманың толығымен рутилді құрылысқа өтуін қамтамасыз етеді.

TiCl_4 «жағу» арқылы TiO_2 алудың күкірт қышқылы әдісімен алу процесімен салыстырғандағы артықшылықтары:

1) технологиялық жүйесі қарапайым, капиталдың орташа мәні шамамен 1,5 есе төмен;

2) жүйе тұйық (хлор процеске қайтарылады), себебі күкірт қышқылы жүйесінде гидролизді күкірт қышқылын қайтару қиындық туғызады;

3) титан екітотығы пигментінің сапасы (ақтығы, май сыйымдылығы, атмосфераға төзімділігі) жоғары.

4. МАГНИЙ МЕТАЛЛУРГИЯСЫ

4.1. Магнийдің қасиеттері мен қолданылуы және маңызды қосылыстары мен балқымалары

Магнийді магний амальгамасы құрамында ең алғаш 1808 жылы Х. Дэви алды. Балқытылған $MgCl_2$ электролизімен М. Фарадей 1830 ж. алғаш рет магний алды, ал Р. Бунзен 1852 ж. осы әдіспен мол кез үшін едәуір мөлшерде магний алды. Осылайша, магний өндірісінің өндірістік бастау алды.

Магнийді қолдану саласының өсуімен қатар өндіріс көлемі де өсті, электролиттік әдіс жетілдіруі жүре бастады және оны термиялық әдіспен алу жолы өңделді, жаңа шикізат көздері іздестірілді.

Ресейде 1916-1917 жылдары П.П. Федотьев әскери-химиялық комитет тәжірибелік зертханасында салыстырмалы түрде қарастырғанда ірі масштабта магний алу өндірісін ұйымдастырды.

Қазіргі кезде ТМД елдерінде магнийді өндірістік масштабта Березниковскийде (Ресей), Запорожскийде (Украина) және Өскеменде (Қазақстан) титаномагний комбинаттарында және Соликамский магний зауытында (Ресей) өндіреді.

Басқа елдерде негізінен магний өндірушілер АҚШ, Норвегия, Канада, Италия, Франция, Жапония болып табылады.

Магний өндірісі оны қолданатын белгілі салалардың кеңінен өсуінен және жаңа салалардың ашылуына байланысты өндіріс қуатының артуымен сипатталады.

Магний – ақ күміс түсті металл, атомдық салмағы 24,3, оттегіге қатысты жоғары химиялық активтілікке ие, хлормен жылдам әрекеттеседі, сұйытылған минерал қышқылында қарқынды ериді.

Магнийдің маңызды физика-химиялық қасиеттері:

қатты күйінде тығыздығы (25 °C), г/см ³	1,74
сұйық күйінде тығыздығы (650 °C), г/см ³	1,59
балқу температурасы, °C	650
қайнау температурасы, °C	1107
меншікті электркедергісі, Ом · см	$4,5 \cdot 10^{-6}$
стандартты электродтық потенциал, В (Mg^{2+}/Mg)	- 2,34

Суық сумен магний әрекеттеспейді, ал қайнаған сумен ол әрекеттесіп нәтижесінде сутегі бөлінеді және магний сулы тотығыны қалдығы түзіледі.

Сілті ерітіндісімен, әсіресе сұйытылған ерітіндісімен магний әрекеттеспейді. Тұздардың сулы ерітіндісінде (фторидтерден басқасы) магний елеулі коррозияға ұшырайды, әсіресе хлорид ерітінділерде ол қарқынды коррозияға ұшырайды.

MgO – магний тотығы, балқу температурасы 2825 °C, қайнау температурасы 3600 °C, суда ерігіштігі өте мардымсыз – 0,086 г/л (30 °C кезінде) қышқылдармен әрекеттеседі.

MgCO₃ – магний карбонаты, тығыздығы 3 г/см³, 500 °C температурада CO₂ бөліп магний тотығына ыдырайды.

MgSO₄ – магний сульфаты, 1137 °C балқып ыдырайды, суда ерігіштігі 374 г/л (250 °C кезінде).

MgCl₂ – магний хлориді, өте гигроскопиялық қосылыс, 714 °C балқиды және 1370 °C қайнайды, ерігіштігі 555 г/л (25 °C). Табиғат кездесетін негізгі минералдар карналлит пен бишофит құрамында MgCl₂ кездеседі.

Магний таза магнийға қарағанда жоғары химиялық тұрақтылығы мен механикалық беріктігімен ерекшеленетін көптеген металдармен балқыма (алюминий, мырыш, марганец, кремний және т.б.) түзеді.

Магний балқымалары құм формаларға және шойын қалыптарға жақсы құйылады, бұл олардан өте күрделі құймаларды алуға, сондай-ақ механикалық өңдеуге жібергенде, газбен және доғалық пісіргенде, қысыммен өндегенде оңай өндеуге мүмкіндік береді.

Магний құймаларының маңызды ерекшеліктері – жоғары механикалық беріктігіне қарамастан орташа тығыздығы (1,70-1,83 г/см³). Олар сондай-ақ ұрған жүкке де төтеп береді, магнитті емес, ұрғанда және үйкелісте ұшқын ұшырмайды. Магнийдің негізгі шығындалуы – алюминий негізіндегі құймалар өндірісі. Магний – алюминий құймасы автомашина, ұшақ, дирижабль, тікұшаққа арналған бөлшектер дайындауға жұмсалады.

Магний балқмаларынан құралған матрицалы армирлік бөлектермен Al_2O_3 немесе SiC композициялық металдық материалдарды қолдану аймағы кеңуде.

Магнийді қолданудағы екінші маңызды сала – қысыммен құю, негізінен машина жасауда қолданылады.

Металлургияда магнийдің ролі зор. Оны көптеген металдар өндірісінде металлургиялық әдісте металл – тотықсыздандырғыш ретінде қолданылады (ванадий, хром, цирконий, титан, бериллий, гафний, уран).

Соңғы жылдары магнийді неғұрлым көп қолданатын сала – кара металлургия. Балқытылған шойынға магний енгізсе, ол модификацияланады, құрылысы жақсарады және механикалық қасиеті артады.

Магний шойын мен болаттың сапасын жақсарту үшін десульфуратор ретінде қолданылады. Қазіргі кезде АҚШ-та 70-80 % шойын магний және кальций тотығының ұнтағының немесе түйіршігінің қоспасымен десульфуризацияланады.

Магнийді химиялық өндірісінде кеңінен қолдана бастады, магний ұнтағын органикалық синтез реакцияларында қолданады. Магнийді гальваникалық элементтерде анод ретінде және жер асты құбырларын, су көліктерінің қанқаларын және басқа құрылғыларды коррозиядан қорғау үшін қолданылады.

Магний және оның балқымаларының жанғанда жарық беру және жоғары температураны түзу қабілетіне байланысты оны пиротехникада, соғыста жарықтандырғыш және жағатын снарядтар мен бомбалар жасау үшін қолданылады.

Магний хлориды және карбонаты магний өндірісінде алғашқы шикізат ретінде қолданылады. Магний тотығы резина қоспасында қосынды ретінде, мұнай өнімдерін тазалауда, магнезиалды цемент алуды және магнезитті отқа төзімді кірпіш өндірісінде қолданылады.

Асбест $2\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ жылу оқшаулағыш қоспа дайындағанда, электр оқшаулағыш және құрылыс материалдарын, арнайы қышқылға және отқа төзімді матасын дайындағанда қолданылады.

4.2. Магний шикізаты

Магний өндірісінің басқа түсті металдардың өндірісінен ерекшелігі шикізат ресурстарының азаюы немесе олардың қымбаттауы мәселелерінің болмауы. 10 кестеде магнийдің негізгі минералдары және олардағы магний мөлшері көрсетілген.

10-кесте

Магнийдің негізгі минералдары

Минералдар	Химиялық формуласы	Магний мөлшері, % (масс)
Брусит	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	41,6
Форстерит	Mg_2SiO_4	34,6
Магнезит	MgCO_3	28,8
Серпентин	$3 \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	23,3
Кизерит	MgSO_4	17,6
Доломит	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$	13,2
Бишофит	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	12,0
Лангбейнит	$2\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$	11,7
Каинит	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	9,8
Карналлит	$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8,8
Полигалит	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,0

Магнийдің табиғатта таралуы жер шарының кез келген бөлігінде магний шикізатының жетіспеуі мәселесін жоққа шығарады. Алғашқы шикізат ретінде неғұрлым өндірістік мәнге магнезит және доломит, мұхит суы (0,1-0,4 % MgCl_2), жер асты хлорлы тұздары (32 % MgCl_2) ие. Магний хлоридін титан хлоридінен титанды магний термиялық әдіспен тотықсыздандырғанда қайтымды айналымдағы өнім ретінде алады.

Брусит ірі кен орны Канадада Рутерглен және Вейнфилд кен орындарында шоғырланған.

Магнезит ірі кен орны Ресейде (Челябинск облысы, Сібір, Алыс Шығыс), Қазақстанда түзілген. Магнезит ірі қоры

Индияда, ҚХР, ҚХДР, Бразилия, Югославия, Австралия, АҚШ, Канада және т.б. елдерде орналасқан.

Доломит ірі кен орны Ресейде, Кавказда, Қазақстанда және алыс шет елдерде (Англия, ФРГ, Франция, АҚШ, Канада, Австрия, Қытай, Корей және т.б.) орналасқан.

Ресейде (Урал) және Украинада карналиттің ірі кен орны бар, ал Қазақстанда Индерск тобының үлкен емес бөлімдерінде құрамында магний хлориді (карналлит, бишофит) бар табиғи болат тұздарының кен орындары бар.

Мұхит, теңіз және кейбір минералды өзенде магний шикізатының көзі болып табылады. Магнийді табиғи су қоймаларының суынан алу әсіресе қазба кен түріндегі магний шикізатының табиғи ресурсы аз мемлекеттерде (АҚШ, Норвегия, Жапония, Израил және т.б.) кеңінен дамыған. Теңіз суы, әсіресе кейбір өзендер мен шығанақтардың суы магниймен қатар көптеген бағалы өнімдердің, мысалы, натрий хлоридімен сульфаты, бром, йод және т.б. өндіру үшін шикізат ретінде қолдануға болады.

11-кестеде кейбір табиғи су қоймаларының тұз құрамының орташа мәндері берілген.

Жоғарыда айтқандай, Қазақстанда (Ақтөбе, Көкшетау, Шығыс Қазақстан облыстарында) доломит пен магнезиттің ірі кен орындары бар. Кейбір магнезит кен орындары Өскемен титаномагний комбинатына (Масьяновск) жақын орналасқан.

11-кесте

Кейбір су қоймаларының тұздық құрамы, %
(масса бойынша орташа)

Тұз құрамы	Су қоймалары					
	Мұхиттар	Жер орта теңізі	Қара теңіз	Каспий теңіз-өзені	Кучук өзені	Өлі теңіз
Тұз мөлшері	3,59	3,59	1,86	1,29	23,4	Белгіс
Соның ішінде:						
MgCl ₂	0,38	0,31	0,16	0,06	4,8	11,0

Карбонат шикізатынан (магнезит, доломит) Өскемен титан-магний комбинатында силикотермиялық әдіспен магний өндеуге болады.

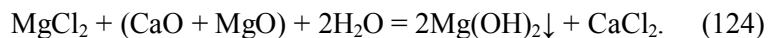
4.3. Теңіз суынан магний өндіру

Теңіз суын екі түрлі нұсқа бойынша өңдейді:

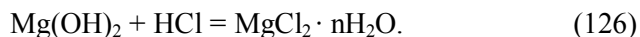
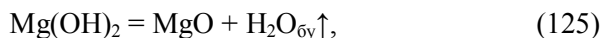
1) табиғи әктасты күйдіріп алған әкпен;

2) күйдірілген доломитпен (күйдіру өнімі – $\text{CaO} + \text{MgO}$).

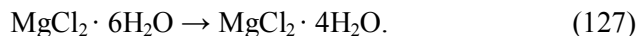
Теңіз суында еріген магний хлориді ($\text{CaO} + \text{MgO}$)-мен әрекеттесіп, ерімейтін $\text{Mg}(\text{OH})_2$ және еритін CaCl_2 түзіледі:



$\text{Mg}(\text{OH})_2$ тұнбасын CaCl_2 ерітіндісінен сүзіп бөліп алады және MgO тауарлы өнімге дейін шынықтырады немесе тұз қышқылымен өңдейді:

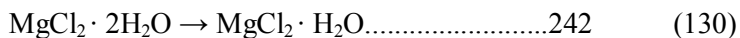
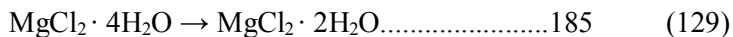
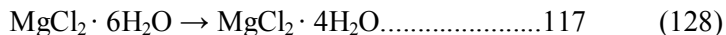


Екінші жағдайда алынған 15 %-дық магний хлориді ерітіндісін гидрат алу үшін буландырады:

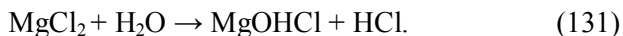


Мұндай өнімде магнийді электролизбен алу әдісін қолдануға болмайды, оны сусыздандыру керек.

Бір гидратты түрден екіншісіне өтетін температура тәжірибелік жолмен анықталған ($\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ашық ыдыста қыздырылған кезде), °C:



Екі сулы магний хлориді бір сулы өнімге өту реакциясында, $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ және H_2O -дан басқа магний гидроксохлориді MgOHCl (қатты фазада) және хлорлы сутек (газ фазасында) байқалады, бұл MgCl_2 гидролиз реакциясының жүретінін көрсетеді:



MgCl_2 гидролизі 304-554 °C кезінде қарқынды жүреді. 554 °C-да магний гидроксохлоридінің термиялық диссоциация реакциясы жүреді:

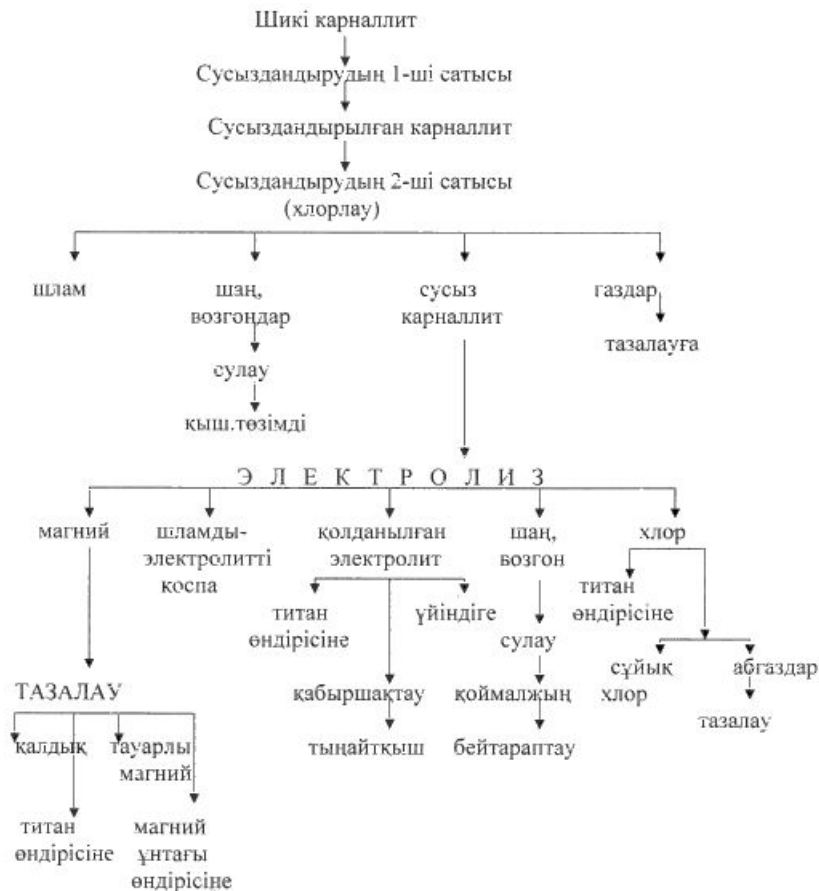


Температура жоғарылағанда гидролиз реакциясының тепе-теңдігі оңға жылжиды және 700 °C-да MgOHCl толығымен MgO мен HCl -ға ыдырайды. Сондықтан қарапайым жағдайда гидратты қыздырып сусыз MgCl_2 алу мүмкін емес. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 200 – 250 °C-ға дейін қыздырып тек құрамында аздаған магний гидроксохлорид қоспасы бар моногидрат $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ алуға болады.

Гидролизді болдырмау үшін, яғни бұл реакцияның оңға жүруіне кедергі жасау үшін реакция кеңістігінде артық HCl мөлшері болуы қажет, ол тепе-теңдікті солға жүргізеді. Магний хлоридін сусыздандыру атмосферасында 10 – 12 % HCl көлемдік концентрациясының гидролизіне байланысты жоғалтпай толығымен сусыздандыруға болатындығы есептеулер мен тәжірибелермен анықталған.

$\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ сусыздандырғанда оның кристалданған суының бір бөлігі бөлінеді, бір бөлігі гидролиз реакциясына кетеді, ал судың қалған бөлігі сусыздандырылған өнімде байланысқан күйде ұсталады.

Төменде табиғи карналитті электролиз әдісімен өздеп хлор мен магний алу технологиялық түсініктемесі көрсетілген (43-сурет).



43-сурет. Карналиттен электролиттік әдіспен магний алу технологиялық схемасы

4.4. Шикізатты өндеуге дайындау

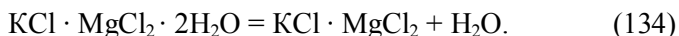
Барлық әлемде магний алу үшін екі әртүрлі принциптік әдіс қолданылады – электролиттік және термиялық, олардың өзінің шикізат көздерінің және өндіріс масштабының әртүрлі болғандығына байланысты бірнеше модификациясы бар.

Неғұрлым кеңінен тарағаны электролиттік әдіс. Осы әдіспен магний алатын зауыттардың қуаты әлемдегі магний зауыттарының барлық қуатының 86 % құрайды.

Электролиттік жолмен магний алудың алғашқы шикізаты теңіз суындағы $MgCl_2$, сондай-ақ доломит, магнезит болып табылады. Шикізатты электролизге дайындауға концентрлеу, сусыздандыру және хлорлау сатылары жатады.

4.4.1. Сусыздандырылған карналлит алу

Карналитті сусыздандыру екі кристалдық форма түзіп екі сатымен жүреді – екісулы және сусыз:



$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ -нің $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 2H_2O$ түріне ауысуы 90 °C-да басталады және соңына дейін жүреді, ал соңғысының $KCl \cdot MgCl_2$ -ге өтуі 150 °C-да басталып 180 – 200 °C аяқталады.

Карналитті баяу қыздырғанда (балкытусыз) одан су буы ғана бөлінбейді, сонымен қатар HCl -да бөлінеді. Бұл дегидратациямен бірге карналиттің гидролизі реакциясы да жүретінін көрсетеді, нәтижесінде хлорлы сутегіден басқа гидролизденген карналлит – негізгі тұз $KMgC_{12} \cdot n(OH)_n$ түрінде және магний гидроксохлориді $MgCl_2 \cdot n(OH)_n$ түзіледі. Бұл заттар карналитті одан ары қыздырғанда (балкытумен) магний тотығын бөліп термиялық диссоцияланады. Карналиттің гидролизі және гидролизденген карналиттің термиялық диссоциациясының жалпы реакциясын мына теңдікпен көрсетуге болады:



Алты сулы карналиттің екісулыға ауысқандағы гидролиз дәрежесі 1 %-тен аспайды. Екісулы карналиттің сусыз күйіне өтуі елеулі гидролизбен жүзеге асырылады, температура артуымен жоғарылайды (5,86 % - 200 °C; 9,74 % - 300 °C).

Гидролизге сусыздандыру кезінде түскен $MgCl_2$ мөлшерінің алғашқы гидраттағы $MgCl_2$ мөлшеріне қатынасы гидролиз қатынасы деп аталады:

$$Г = \frac{2,36MgO^0}{MgCl_2^0 + 2,36MgO^0} \cdot 100, \quad (136)$$

мұндағы $Г$ – гидролиз дәрежесі, %;

2,36 – $MgCl_2$ және MgO молекулярлық салмағының қатынасы;

$MgCl_2^0$, MgO^0 – сәйкесінше сусыздандырылған өнімдегі магний хлориді мен магний тотығының мөлшері, % (масс).

Сәйкесінше, $MgCl_2$ шығымы, %:

$$^0MgCl_2 = (100 - Г). \quad (137)$$

Карналитті сусыздандырғанда оның балқу температурасы жоғарылайды: алты сулы карналлит $167,5^\circ C$ балқиды, KCl және $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ толығымен ыдырайды, екісулы карналлит ыдырамай $263,8^\circ C$ -да балқиды, ал сусыз – $490^\circ C$.

Алты сулы карналлиты жылдам қыздырып сусыз карналлит алуға болмайды, себебі алғашқы материал бұл жағдайда өзінің кристаллизациялық суында балқиды, ал одан әрі балқыманы сусыздандырғанда өті күшті гидролиз жүреді және үлкен техникалық қиындықтар туындайды. Бірақ тіпті өте баяу қыздырғанда қатты күйіндегі карналлиттен өндірістік масштабта қалдық сусыз және магний тотығынсыз карналлит алу мүмкін емес.

Соңына дейін сусыздандыру және зиянды қоспалардан тазарту үшін сусыздандырылған карналлитті алдын-ала балқытуға тура келеді, ал MgO -ны сусыз балқымадан тұндыру арқылы бөліп алады немесе хлорлау арқылы $MgCl_2$ өткізеді, яғни сусыздандырудың екі сатысын жүргізеді:

1) біріншілік сусыздандыру қатты күйінде салыстырмалы төмен температурада ($200 - 300^\circ C$) жүргізіледі, нәтижесінде сусыздандырылған карналлит деп аталатын өнім алынады;

2) балқыту және соңғы сусыздандыру $750 - 800^\circ C$ жүргізіледі, сусыз карналлит алынады.

Балқытылған және қыздырылған карналитте әрқашан гидролизденген карналиттің термиялық диссоциациясы нәтижесінде түзілетін қатты магний тотығы кездеседі. Егер мұндай балқыманы көміртегі қатысында хлормен өндесе, магний тотығы хлорланады:



Магний гидроксохлориді балқымада диссоцияланады:

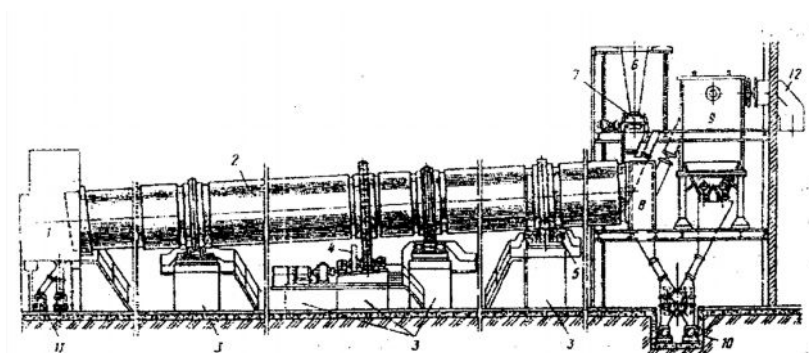


Балқытылған карналитті хлорлау арқылы толығымен сусыздандыруға болады, сондай-ақ MgO-ны MgCl_2 өткізіп, осы әдіс арқылы гидролиз бойынша жоғалудың мәнін төмендетуге болады.

Тұздар балқымасында MgO-ны хлорлау жылдамдығы температура өсуімен жоғарылайтындығы және 750 °C температурада оптималды мәніне ие болатындығы зерттеулер нәтижесінде анықталған. Өндірістік жағдайда карналлит және басқа тұз балқымаларында MgO-мен қатар басқа тотықтар (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2) кездеседі, олар да FeCl_3 , AlCl_3 түзіп хлорланады. MgO мен FeO-ның хлорлау жылдамдығы шамамен бірдей, ал AlO_3 пен SiO_2 хлормен әрекеттесу реакциясы едәуір баяу жүреді.

Біріншілік сусыздандыру (сусыздандырудың бірінші сатысы) карналитті айналмалы құбырлы пеште іске асырылады. Күйдірудің бірінші сатысы үшін барлық қондырғы келесі бөлшектерден тұрады: оттық, пеш барабаны, өту камерасы, шаң ұстауға арналған циклон, үрлегіш желдеткіш, түтін тартқы (44-сурет).

Отын ретінде генераторлық газ, табиғи жаңғыш газ немесе мазут қолданылады. Жанған газдардың температурасы 1200 °C-ға жетеді, сондықтан оларды пеш барабанына суытпай беруге болмайды, себебі карналлит балқиды. Жанған газдардың температурасын төмендету үшін оларды араластырғыш камерада суық екіншілік ауамен араластырады. Жанған газдар мен ауаның қоспасы араластырғыш камерадан пеш барабанына түседі және одан түтінтартқы арқылы сорылып алынады.



44-сурет. Карналитті біріншілік сусыздандыруға арналған айналмалы пеш

1 – оттық, 2 – барабан, 3 – іргетас, 4 – жетек, 5 – тіреулер, 6 – шанап, 7 – коректендіргіш, 8 – өту камерасы, 9 – циклон, 10, 11 – тасымалдағыш, 12 – газ жолы

Барабаннан шыққан сусыздандырылған карналиттің температурасы 200 – 250 °С.

Карналитті айналмалы пеште біріншілік сусыздандырудың негізгі технологиялық параметрлері:

сусыздандырылған карналит бойынша

өнімділігі, т/сағ	6-7
барабанның минутына айналу саны	0,8-1,3
шаңның шығуы, % тиелгеннен	5-7
сусыздандыру дәрежесі, %	85-90
гирилиз дәрежесі, %	10-12
сусыздандырылған карналит шығымы, %	55-58
барабанға кіретін газдардың температурасы, °С	500-560
шығатын газдардың температурасы, °С	110-130

12-кестеде бірінші сусыздандыруға дейін және одан кейінгі карналиттің шамалық химиялық құрамы көрсетілген.

Карналитте байланысқан сутегі (жоғарыдағы реакцияны қарастырыңыз) H_2O эквивалентті мөлшерін есептегенде аналитикалық түрде «су» ретінде анықталады.

Құбырлы пештен шығатын газдар ағынымен ұшқан карналит шаңын циклонда ұстайды, сусыздандырылған

карналитпен араластырады және сонымен бірге балқымамен соңғы сусыздандыруға (екінші саты) бағыттайды.

Сусыздандырудың бір сатысын «қайнау қабаты» пешінде жүргізіп карналлит гидролизін толық дерлік жойып және гидролизденбеген сусыз қатты карналлит алуға болады. Жоғары технологиялық көрсеткіштерге қол жеткізу үшін «ҚҚ» пешінің атмосфералық кеңістігінде жасанды түрде хлорлы сутегінің артық мөлшері болуы қажет.

Карналитті сусыздандыру процесін айналмалы құбырлы пеште және «қайнау қабаты» пешінде жүргізгендегі технологиялық көрсеткіштерін салыстыру «ҚҚ» пешінің артықшылықтарын көрсетті:

- «ҚҚ» пешінде процесс қарқындырақ жүреді;
- айналмалы құбырлы пешпен салыстырғанда бірлік өнімділігі 1,5 - 2 рет артық;
- «ҚҚ» пешінде сусыздандырудың оптималды температуралық режимін ұстауға мүмкіндіктер жоғары;
- бір сатының өзінде айналмалы құбырлы пешпен салыстырғанда жоғары сапалы сусыз азгидролизденген карналлит алуға болады (12-кестені қараңыз), «ҚҚ» пешін қолдану капиталдық құн мен эксплуатациялық шығындарға елеулі экономдық береді.

12-кесте

**Біріншілік сусыздандыруға дейін және одан кейінгі
карналиттің химиялық құрамы**

Материал	Химиялық құрам, % (масс)				
	MgCl ₂	KCl	NaCl	MgO	H ₂ O
Алғашқы байытылған карналлит	31,5-32,5	23-25	4-5	-	9-40
Сусыздандырылған карналлит					
Айналмалы құбырлы пеште	46-47	37-38	6-7	1,8-2,5	6-8
«ҚҚ» пешінде	48-50	36-40	7-10	1,5-2,0	3-5
Айналмалы құбырмалы пеште сусыздандыру кезіндегі шаң	37-38	28-29	4-6	0,5-1,0	28-30

Өскемен титан-магний комбинатында табиғи немесе жасанды карналитті «қайнау қабаты» пешінде сусыздандыру технологиясы қолданылады.

Балқымада карналитті соңғы сусыздандыру процесін (екінші саты) үздіксіз жұмыс істейтін стационарлы пеште (СКН пеші) немесе хлораторда (45-сурет) жүргізуге болады.

Үздіксіз жұмыс істейтін стационарлы пеш пен хлоратордың көрсеткіштерін салыстыру келесілерді көрсетеді:

1) хлоратор өнімділігі ҮСП-ке қарағанда екі және одан көп рет жоғары;

2) карналиттегі $MgCl_2$ пайдалы қолданылуы ҮСП-қа қарағанда хлораторда 10-12 % жоғары, себебі гидролизбен аз жоғалады.

3) сусыздандыру кезіндегі меншікті энергия шығыны 8-10 % төмен, себебі хлорлаудың экзотермиялық реакциялардың жылуы аппараттың өзінде пайдаланылады, сонымен қатар жылу жоғалу ҮСП-ке қарағанда хлораторда төмен;

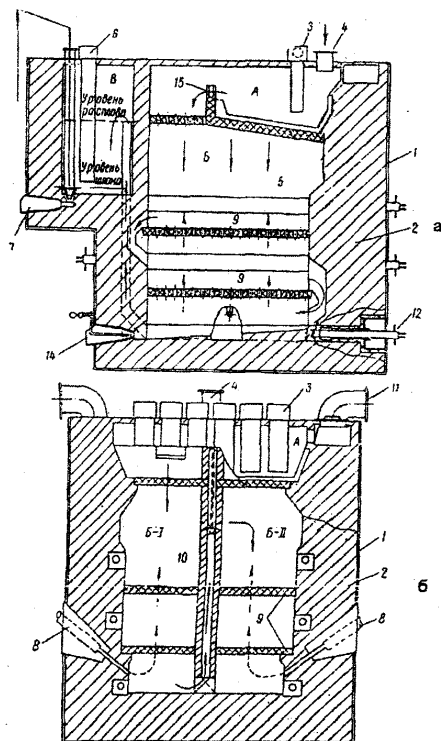
4) хлоратор сусыз карналитінде $MgCl_2$ мөлшері 52 % жетеді, ал ҮСП өнімінде ол 49 % аспайды.

Жоғарыда көрсетілген артықшылықтарына байланысты көптеген карналитті көміртегі қатысында хлорлап және сусыз карналлит алатын магний зауыттарында хлоратор пайдаланылады. Мұнда бір аппаратта мына процестер қатар жүреді: карналитті балқыту және аздап сусыздандыру, қалдық суды ($MgOHCl$ құрамында) және магний тотығын хлорлау, сондай-ақ сусыз карналитті қатты қоспалардан тазарту.

Карналитті хлоратор үш бөлімнен тұрады: балқытқыш, реакционды камера және миксер (тұндырғыштың) бір бүркеніште орналасқан (45-суретті қараңыз).

Сусыздандырылған қатты карналлит және ұсақ ұнтақталған мұнай коксы үздіксіз балқытқышқа тиеледі, мұнда карналлит балқиды және судың негізгі бөлігін жоғалтады. Процеске қажетті жылу мөлшерін балқымаға түсірілген электродтар көмегімен алады. Балқытқышта балқыма деңгейі тұрақты ұсталып тұрады – тиеу мәніне байланысты және балқытылған карналлит үздіксіз табалдырық арқылы үздіксіз реакционды камераға құйылады.

Хлоратордың реакционды камераға түскен балқытылған карналитте 4 % дейін MgO , 0,3 – 0,5 % су және карналитпен бірге тиелген барлық мұнай коксы бар.



45-сурет. Карналитті хлоратор:

- а) жанынан қима; б) төбесінен қима; 1 – бүркеніш; 2 – қалау;
 3,5,6 – электродтар; 4 – тиеуге арналған тесік; 7, 14 – ағынөзектер;
 8 – фурма (үрлегіш); 9 – торлы қабаттар; 10 – ағын каналы;
 11 – газ жолы; 12 – салқындатқыш қондырғы; 13 – құю каналы;
 15 – табалдырық; А – балқытқыш; Б – реакциянды камера; В – миксер

Реакционды камераның төменгі зонасына үрлегіш арқылы қысыммен хлорлы ауа қоспасы – магний электролизерінің құрамында 65 – 75 % хлор бар анодтық газы беріледі. Хлор $MgOHCl$ және MgO -мен әрекеттеседі, бірақ магний тотығы тек аздап хлорланады, шамамен 75 % MgO -ны толық хлорлау үшін карналиттің тиелу және хлордың берілуінің жылдамдығын реттеуге болады. Бірақ тиімсіз, себебі хлорды пайдалану

дәрежесі балқымада MgO , концентрациясы төмендеуімен күрт төмендейді. Сондықтан хлор шығыны оның қолдану дәрежесі 50 %-тен төмен болмайтындай етіп реттеледі. Сонда балқымада процессте маңызды 0,6 – 0,8 % MgO қалады – басқа қоспа тотықтарының хлорлануын басады және электролиз үшін зиянды еритін қоспалар темір, кремний және т.б. хлоридтері түзілуін тоқтатады.

MgO -ның аздаған мөлшері (тұндырғыш-жинағышта) хлоратордың миксерінде тұнады, ал қалғаны электролитке түсегін сусыз $KCl \cdot MgCl_2$ балқымасында қалады.

Реакционды камерада тотықтардың хлорлануымен қатар сульфидтердің тотықсыздану реакциясы жүреді, тек 750 – 820 °C-да температурада жеткілікті толық реакция жүреді. Тек осы жағдайда балқымадағы SO_4^{2-} мөлшерін 0,02 – 0,03 %-ке дейін төмендетуге болады (сусыздандырылған карналиттегі мөлшері 0,3 % болған кезде). Егер миксердегі температура 700 – 720 °C-дан төмен болмаса, онда қоспалар жылдам және неғұрлым тұнып, ал кокс жақсы бетіне қалқып шығатындығы өндірістік тәжірибеде анықталған. Сусыз карналитті ағын өзек арқылы шөмішке құяды және электролиз цехына апарды.

Хлорлау реакциясының газ түріндегі өнімдері HCl , CO сен CO_2 , сондай-ақ ұшқыш хлоридтердің $FeCl_3$, $AlCl_3$ бір бөлігі хлоратордан шығатын газдар мен ұшып газ тазалау бөліміне түседі.

Хлорлау процессінің негізгі көрсеткіштері және хлоратор жұмысының технологиялық режимі:

Сусыз карналит бойынша өнімділігі, т/сағ	4-6
Сусыз карналиттің шығымы, %	87-92
Шлам шығымы, %	3-5
Гидролиз дәрежесі, %	1-3
1 т сусыз карналитке шығындалатын шығын	
электроэнергия, кВт·сағ	380-420
хлор (100%-тік), кг	90-110
мұнай коксы, кг	8-10
Температура, (°C):	
балқытқышта	480-500
реакционды камерада	750-820
миксерде	720-750

13-кестеде ҮСП, хлоратордағы және шламдағы сусыз карналиттің шамамен құрамы берілген.

13-кесте

Карналлит пен шламның шамамен құрамы

Материал	Химиялық құрам, % (масс)						
	MgCl ₂	KCl	NaCl	MgO	H ₂ O	C	SO ₄ ²⁻
Хлоратордан шыққан сусыз карналлит	51,0	40,0	6,0	0,8-1,0	0,01	0,05	0,03
ҮСП шыққан сусыз карналлит	49,0	42,0	7,0	0,5	0,1	-	0,03
Шлам	32,0	31,0	6,0	30,0	-	-	-

Жоғарыда көрсетілген артықшылықтарымен қатар хлоратордың кемшіліктері де бар: хлорды пайдалану дәрежесінің төмендігі (50 % жоғары емес), бұл хлордың тұра жоғалуына және шығатын газдарды тазалау шығынының артуына себепкер болады. Одан басқа хлоратордағы KCl-MgCl₂-де құрамында карналлит электролизіне теріс әсер ететін көміртегі (0,05 %) кездеседі.

4.4.2. Тотықты шикізаттан магний хлоридін алу

Өскемен титанмагний комбинаты үшін магний шикізатының жетіспеушілігін табиғи объектілердің келесі түрлерін өңдеу арқылы жабуға болады:

1) Каспий теңіз – тұзды магний құрамды суы жоғарыда көрсетілген технология бойынша;

2) Теке, Жалауы, Қызылқақ өзенімен хлорлы магний ерітіндісін алу;

3) Қазақстанның доломитті және магнезитті кен орындарын өңдеу;

4) Индербор кенорнының кедей калий-магний тұзын гидрометаллургиялық байыту кезінде алынған ерітіндіден хлорлы магний алу;

5) өндірістің қышқыл ағындарын бейтараптап жасанды карналлит алу үшін табиғи брусит немесе магний карбонатын пайдалану.

Алынған магний тотығы немесе гидрототық хлорлау арқылы хлорлы магнийге өткіземіз. Хлорлы магний ерітіндісі хлорлы магний гидратын алу үшін өңдеуге болады, содан кейін белгілі технология бойынша мыссыздандыруға болады.

4.5. Магнийдің электролиттік өндірісі

4.5.1. Электролиттер түрлері

Электролизбен магний алу үшін келесі қасиеттерге ие электролит пайдаланылады:

- 1) мүмкіндігінше балку температурасы төмен;
- 2) тығыздығы сұйық магний тығыздығынан шамамен 0,1 – 0,2 г/см³ жоғары;
- 3) гидролизге бейімділігі жоғары емес, ұшқыштығы төмен;
- 4) тұтқырлығы төмен;
- 5) ток бойынша шығымға әсер ететін қоспалардың мөлшері шектеулі төмен;
- 6) салыстырмалы жоғары электроөткізгіштік.

Магний өндірісінде неғұрлым кеңінен электролиттің 4 түрі қолданылады, олардың атауы құрамындағы тұздардың аттарына сәйкес келеді:

- калийлі – 70 – 78 % KCl;
- калий – натрийлі – 38 – 44 %, 38 – 44 % NaCl;
- натрий – кальцийлі – 35 – 45 % NaCl; 30 – 40 % CaCl₂;
- натрийлі – 45 – 60 % NaCl.

Электролиттің түрін алғашқы магний шикізаты, электролизердің құрылыс ерекшеліктеріне байланысты таңдайды. Калийлі электролит электролизерді сусыз карналлитпен қоректендіргенде түзіледі, ал натрий – калийліні шикізат ретінде таза сусыз MgCl₂ пайдаланылғанда қолданған неғұрлым тиімді, яғни TiCl₄ магнийтермиялық тотықсыздандырғанда алынған қайтарылатын MgCl₂.

Электролиттің негізгі құрамына электролиттің қасиетін жақсартатын, электролитте MgCl_2 -нің ерігіштігін арттыратын, MgCl_2 -нің электрөткізгіштігін жоғарылатын т.с.с. кейбір басқа компоненттер қосылады.

4.5.2. Электролизерде жүретін процестер

Балқыған MgCl_2 балку нүктесіне жақын температурада иондық балқымалар тобына жатады. Оның диссоциациясын жүйелі түрде былай көруге болады:



Электролиздерде жүретін процестерді олардың жүру орындарына байланысты үш топқа бөледі:

- 1) катодты, катодта және оған жанасқан электролит қабатында жүретін;
- 2) анодты, анодта және анод жанынағы электролит қабаты;
- 3) электролит көлемінде – электродтар арасындағы кеңістікте. Кейбір процестер осы немесе басқа топқа жататынды, өзара байланысқан және олардың арасындағы кеңістіктің шекарасын нақты сызу қиын болғандықтан мұндай бөліну шартты түрде екендігін ескеру қажет.

Катодты процестер. Магний ионының разрядталуы мен оның жұмыс істеу кеңістігіндегі металдық магнийдің бөлінуі – бұл магний электролизерінің катодында жүретін негізгі процесс. Электролит температурасы магнийдің балку температурасынан жоғары, сондықтан ол катодта сұйық түрде бөлінеді:



Бұл жағдайда магнийдің катодтық бөлінуі потенциал тепе-тең болғанда жүреді. MgCl_2 концентрациясы жеткілікті жоғары болғанда электрохимиялық поляризация 20 мВ-тан аспайды. MgCl_2 концентрациясы кемуімен магний потенциалы концентрациялық поляризация және балқымадағы MgCl_2 активтілігі төмендеуі себебінен неғұрлым теріс мәнге ие болады. Артық кернеу (химиялық поляризация) болмайды.

Mg^{2+} мен сілті металдардың иондарының бірге разрядталуы $MgCl_2$ -нің мөлшері 5 – 7 % (масс) дейін кемуі мен ток тығыздығының $0,5 \text{ А/см}^3$ (катодтық пассивтелуі себебінен) дейін артуы кезінде жүруі мүмкін. Мұның барлығы ток бойынша металдың шығымының төмендеуіне себепші болады. Cl_2 концентрациясы мен факторлық катодты ток тығыздығының әсерін ескергенде ток бойынша жоғарғы шығым алу үшін, концентрацияның төменгі мәні шамамен 10 – 12 % (масс) болу қажет.

Анодтық процестер. Графитті анодта хлор иондарының разрядталуы:



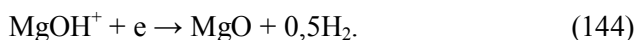
Графитті анодта хлордың электролиттік бөлінуі кезінде 0,1В жететін полярлану байқалады. Поляризация газ қабыршақтарының кедергісімен, сондай-ақ хлор атомдарының графитпен адсорбциясы және хлор молекуласының соңынан десорбциясымен түсіндіріледі.

Өндірістік жағдайда ток тығыздығы $0,4 - 0,5 \text{ А/см}^2$ болғанда, хлор ионының разрядталуы кернеусіз жүреді. Анодтық әсер болмайды.

Электродтар мен электролитте жүретін қосымша процестер:

1. Магнийдің тотығуы. Электролит бетінде жүзетін сұйық магнийдің ауадағы оттегімен әрекеттесуі – бұл ток бойынша шығымды төмендететін себептердің бірі. Ток бойынша шығым MgO түзілу және шламдағы магний тамшыларының іріленуіне байланысты төмендейді.

2. Су қоспаларының әрекеті. Судың зиянды әсері келесі реакциялардың жүруімен түсіндіріледі:



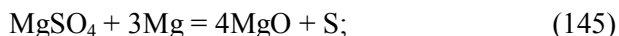
MgO катодты пассивтендіреді, оның магний мен сулануын төмендетеді, магний ұсақ нашар құйылатын тамшылар түрінде бөлінеді.

3. Темір мен марганец қоспаларының әсері. Бұл қоспалар неғұрлым оң электродты потенциалға ие, олар ток бойынша шығымды және алынған магнийдің сапасын төмендетіп катодта бірге тұнуы мүмкін.

Сонымен қатар темір ионының магниймен тотықсыздануы, магний тамшыларының ауырлауы және олардың электролизер түбіне түсуі мүмкін.

4. Сульфат қоспалардың әсері. Электролитте сульфаттың мөлшері өте аз елеусіз болса да магнийдің ток бойынша шығымы күшті төмендейді.

Бұл келесі реакциялармен түсіндіріледі:



Сульфаттардың магниймен тотықсыздануы нәтижесінде бөлінетін күкірт балқымада ионды сұйықтықта жоғары беттік энергияға ие полимер S_n түрінде кездеседі және қатты катодта адсорбциялануға қабілетті және оны бәсеңдетеді. Электролитте SO_4 концентрациясы 0,065 % жоғары болса катодта күкірттің адсорбциясы сезіледі, бұл өндірістік тәжірибеде электролитте SO_4^{2-} мөлшерінің тұрақтандырылған жоғары мәніне сәйкес келеді.

Шламның түзілуі. Жоғарыда көрсетілген қосымша процестердің нәтижесінде электролиз ваннасының түбіне біртіндеп жинақталатын электролиттен әртүрлі заттар тұнбаға түсіріледі. Электролиттің сұйық қабатымен қаныққан бұл тұнба шлам – қара немесе қара – күнгірт түсті тұтқыр масса түзеді. Сұйық құрамы, негізінен шламның тұзды бөлігі ваннаның электролитінің құрамына сәйкес келеді. Шламның қатты бөлігі тотықтардан Mg, Al, Si, Fe, металдық темір, өз тотығының қабыршақпен қапталған металдық магнийден тұрады.

Шламда сондай-ақ электролитте ерімеген фтортұздар, көміртегі, карбидтер, нитридтер, сульфидтер және т.б. кездеседі.

Магний тотығы MgO шламға алғашқы шикізаттан магнийдің ауадағы оттегімен тотығу нәтижесінде және $MgCl_2$ гидролизденгенде түсуі мүмкін. Al_2O_3 және SiO_2 шламға шикізаттан, техникалық фтор тұздармен немесе электродты шығарғанда анод графиттен келуі мүмкін.

Шламның тығыздығы $1,8 - 1,9 \text{ г/см}^3$ аралығында болады. Шламның мөлшері ваннаның әртүрлі құрылысы мен коректендіру жүйесіне байланысты: хлоридтер – 65 %, магний тотығы 18 % және металдық магний – 4 %.

Шламның қатты (тұзды емес) бөлігі барлық жағдайда 70 – 90 % MgO және шламның негізгі бөлігін құрайды.

Шламның неғұрлым аз меншікті мөлшері (1 кг шлам үшін 1 кг) неғұрлым таза шикізаттынатрий-калийлі электролитті электролизерларда өндегенде, неғұрлым көп – натрий – кальцийлі электролитте.

Шламсыз процесс өңделген онда шламның түзілуі минималды – $0,02 - 0,03 \text{ кг/г}$ магний.

Мұндай процестерге қойылатын талаптар:

- электролизер түбі анодты – поляризацияланған (бұл жағдайда темір, кремний мен алюминий қоспаларының хлорлануы нәтижесінде ток бойынша шығымы азаяды);

- шикізатпен үздіксіз коректендіру;

- шламды бір электролиз жәшігінде жинау;

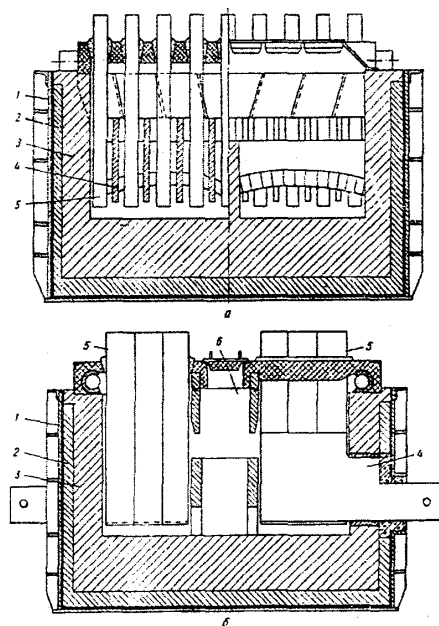
- табанын қыздыру;

- өте таза шикізатты пайдалану.

Көрсетілген талаптардың көпшілігін орындау үшін электролизер құрылысын едәуір өзгерту қажет.

4.5.3. Электролизерлер құрылысы

Көптеген елде мемлекеттерде магний өндірісінде ұзақ уақыт бойы (вертикалды) тігінен жазық қатар орналасқан электродтары бар диафрагменді электролизер деп аталатын электролизер кеңінен тараған. Соңғы екі-үш он жылдықта диафрагмасыз электролизерлердің әртүрлі құрылысы зерттелген және қарқынды енгізілуде (46-сурет).



46-сурет. Диафрагмасыз электролизер:

а – тігінен кима, б – көлденең кима.

1 – бүркеніш; 2 – жылуокшаулағыш; 3 – шеген; 4 – катод;
5 – анод; 6 – жинақтағыш жәшік

Электролизердің бірінші түрінде анодтар арасында және әрбір катодтарда диафрагма деп аталатын кедергі бар. Диафрагма электролитке 15 – 25 см тереңдікке түсірілген және электролизердің анодтық және катодтық өнімдерін бөлу және олардың қосылу мүмкіндігіне кедергі жасау үшін қызмет атқарады.

Диафрагмасыз электролизерлардың өте жақсы ерекшелігі – электролиз жәшігінің екі түрі бар: электрохимиялық және жинақтық, олар қабырғамен бөлінген. Қабырғаның жоғарғы және төменгі жағындағы терезе арқылы электрохимиялық жәшіктен айналымға түсетін және кері қайтарылатын электролит жүреді. Электролит катодтың құрылысының қисық түріне байланысты электродтың қатар бетінде айналады.

Магний бағытталған айналыспен жинақтағышы жәшікке шығарылады және одан вакуум – ожау арқылы үзілісті (оқтын – оқтын) шығарылады.

4.5.4. Магнийдің ток бойынша шығымының әртүрлі факторлардан тәуелділігі

Магнийдің (хлордың) ток бойынша шығымы мен энергияның меншікті шығыны – магнийді электролиздік әдіспен өндіру экономикасының едәуір дәрежеде анықтайтын маңызды технологиялық көрсеткіштер.

Ток тығыздығы мен электродтар арасындағы арақашықтықтың әсері. Анодтық ток тығыздығы шамамен $0,34 \text{ А/см}^2$ және электродтар арасындағы арақашықтық 8-12 см болғанды магнийдің ток бойынша шығымы максималды – 80-83 %.

Электролит температурасы. 650 – 700 °С аралығында температура артуымен ток бойынша шығым артады, ал 700 – 715 °С температура өзгерісі ток бойынша шығымға әсер етпейді. Бұл металдың электролиттен жақсы бөлініп алуымен электролит тұтқырлығының аздап кемуімен және оның неғұрлым тиімді айналу жағдайымен, ол кезде металл катод кеңістігіне шығарылып сонда қалады, түсіндіріледі.

Температураны 720 – 730 °С жоғары өсіру карналлит электролизі кезіндегі ток бойынша шығымға кері әсер етеді, себебі бұл жағдайда электролит пен магний тығыздығының айырмашылығы күкірт кемиді. 775 °С-дакалийлі электролит пен сұйық магний тығыздығы бірдей болады.

Қоспалардың ток бойынша шығымға әсері. Электролитте максималды жіберілетін мөлшері, % (масс): 0,05 – 0,08 H_2O ; 0,04 – 0,05 SO_4^{2-} ; 1 – 0,3 MgO ; 0,04 Fe ; 0,04 Mn ; 0,001 B .

Электролиздің негізгі техникалық көрсеткіштері:

Температура, °С	690 – 710
Ток күші, кА	170 – 200
Кернеу, В	4,9 – 5,0
Электродтар арақашықтығы, см	8 – 12
Анод биіктігі, см	100 – 120
Ток тығыздығы (анодтық), А/см^2	0,40 – 0,45

Магнийдің ток бойынша шығымы, %	80 – 84
Электрэнергиясының шығыны, кВт·сағ/кг	13,8 – 15,1
Шикізат шығыны (100% $MgCl_2$), кг/кг	4,2 – 4,3
Хлор шығымы (100% Cl_2), кг/кг	2,70 – 2,80
Майдаланылған электролит шығымы, кг/кг	4,2 – 4,4

Электролиттен бөлініп алынған шикімагнийде 0,3 – 0,4 % электролит тұздары бар. Электролитті бөліп алғаннан кейін шикі – магнийде 99,8 % магний болады.

4.6. Магний алудың басқа әдістері

4.6.1. Термиялық әдістер

Магний тек электролиттік әдіспен ғана емес, сонымен қатар магнийді термиялық әдіспен де алуға болатындығы жоғарыда көрсетілген. Термиялық әдістер MgO -ның кремниймен (силикотермиялық әдіс), кальций карбидімен (карбидотермиялық әдіс) және көміртегімен (карботермиялық әдіс) тура тотықсыздану реакциясына негізделген.

Термиялық әдіспен магний өндіру 1930 – 1935 жж. басталды және 1940 – 1945 жж аралығында едәуір масштабқа жетті.

Термиялық әдістер, әсіресе силикотермиялық электролиттік әдістен өзінің салыстырмалы қарапайым технологиясымен, әсіресе шикізатты дайындау сатысы өте ерекше қарапайым ерекшеленеді. Сонымен қатар, термиялық әдістерді жүзеге асыру үшін айнymалы электр тогының энергиясы немесе жанғыш табиғи газ пайдаланылады, шикізат ретінде кеңінен таралған магний карбонат шикізаттарды доломит пен магнезитті қолдануға мүмкін болады.

Термиялық әдіспен алынған магнийдің құрамында электролиттік магниймен салыстырғанда қоспалар аз болады.

Магний алудың жетілдірілген термиялық әдістерінің бірі MgO -ны плазмохимиялық тотықсыздандыру әдісі болып табылады. Бұл әдісте тотықсыздану процесінің реакторы өзгереді, ал барлық аппараттық – технологиялық жүйе магнийді

карбидотермиялық әдістігімен бірдей. Термодинамикалық берілгендер негізінде MgO -ны плазмохимиялық тотықсыздандыру әдісі бойынша энергетикалық есептеу жүргізілген мен меншікті шығын есептелген. 1 т магний алу үшін шығындалған магний тотығының меншікті шығыны 1,83 т, мұнай коксы – 0,6 т, суытуға кететін айналымдағы су – 170 м³ және жоғалу есепке алынған электр энергиясы – 18,3 кВт·сағ.

Плазмохимиялық әдісті өндірісте жүзеге асыру үшін әдісті техника-экономикалық бағалауды жүргізу үшін алғашқы берілгендерді алуды зерттеу жүргізу талап етіледі.

Қазіргі кезде тек магнийді силикотермиялық әдіспен алу – MgO -ны тура тотықсыздандырудың өндірістен жалғыз әдіс.

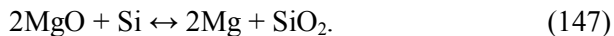
Магнийді басқа термиялық әдістермен (карбидотермиялық, карботермиялық) өндіру қазір тоқтатылған және тек тарихи көз қараста ғана көрсетіледі.

4.6.2. Магнийді силикотермиялық әдіспен алу

1993 – 1995 жж. Қазақ ұлттық техникалық университетінде (ҚазҰТУ) және Өскемен титан-магний комбинатында (ӨТМК) Қазақстан Республикасының Шығыс Қазақстан облысындағы Масьяновск кенорындағы табиғи магнезитті күйдіргенде алынған каустикалық магнезиттен магнийді силикотермиялық тотықсыздандыру бойынша зерттеулер жүргізілді.

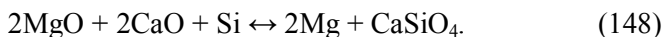
Нәтижесі – қанағаттанарлық, үміттенерлік, ӨТМК-да электролиз үшін хлор шикізатымен қамтамасыз етудің қиындықтарын ескеріп магний өндірудің альтернативті технологиясын өңдеу қажет.

Әдіс мына реакцияға негізделген:

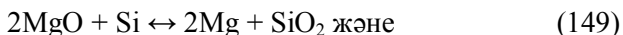


Реакция қайтымды және 1 ат қысымда және температура 2300 °C-дан төмен емес болғанда магний түзілу жағына бағытталып жүреді. Бірақ реакция қысымы төмендегенде реакция неғұрлым төмен температурада жүреді және 1 мм сын. бағ. қысымда көрсетілген реакция бойынша магнийдің түзілуі 1500 °C-да жүреді.

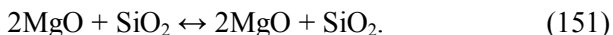
CaO қатысында MgO-ның кремниймен тотықсыздану реакциясы:



Бұны екі реакцияның қосындысы ретінде қарастыруға болады:



CaO қатысы реакция жүруіне кедергі келтіреді, магнийдің жоғалуына себепші болады:



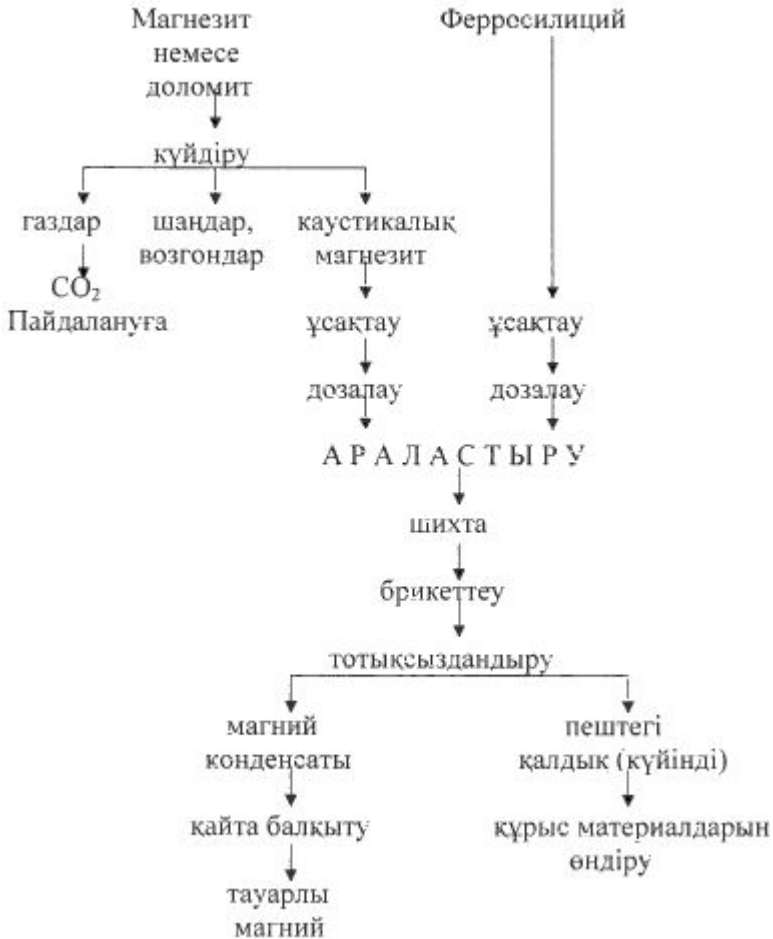
Магний мен кальций тотықтарының кремний мен әрекеттесу реакциялары 1 ат қысымда магний түзілу бағытында 1700 °C кезінде-ақ жүреді, ал вакуумда қысым шамамен 1 мм сын. бағ. болғанда – 1150 – 1200 °C-да жүреді.

Бұл жердегі қарастырып отырған реакциялар магнийдің қайнау нүктесінен жоғары температурада жүреді, соған байланысты ол газ түріндегі күйінде бөлінеді, реакция зонасынан оңай бөлініп шығады және содан кейін конденсацияланады, соның нәтижесінде реакция оңға қарай толығымен жүреді.

Магнийді силикотермиялық әдіспен өндіру технологиясы келесі негізгі операциялардан тұрады (47 сурет):

- 1) кеннен алғашқы шикізатты дайындау, яғни MgO алу мақсатында магнезит немесе долмитті күйдіру;
- 2) MgO мен тотықсыздандырғыштан шихта дайындау (араластыру мен брикеттеу);
- 3) магний тотығын тотықсыздандыру;
- 4) алынған металды қайта балқыту.

Көрсетілгендей Масьяновск кен орнының магнезитінен силикотермиялық әдіспен магний алу зерттеу жұмыстары Пиджен әдісі бойынша жүргізілген. Тотықсыздандырғыш ретінде Аксу ферробалқыма зауытының 75 %-дық ферросилиций пайдаланылған.



47-сурет. Магний силикотермиялық әдіспен алудың технологиялық схемасы

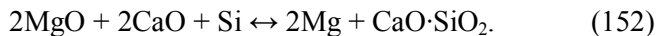
750 °С күйдірілген магнезитті 0,15 – 0,75 мм іріліктегі түйіршікке дейін ұсақтады. Тотықсыздандырғыш – ферросилиций – 0,3 мм ірілікке дейін ұнтақтады. Ұнтақталған компоненттерді араластырғашта араластырды және брикеттеді.

Алынған брикеттерді сумен суытылатын фланцы бар болат мойнақ – тотықсыздандырғыш аппаратқа тиеді. Тотықсыздандырғыш аппаратқа реторта (мойнақ) – конденсатор жалғасқан. Тотықсыздандырғыш аппараты мойнақ – конденсатор жинағымен қуатты 37 кВт электрлік пешке орнатты. Температура 1200 °С және қысым 0,7 мм сын. бағ. 9,5 сағ бойы ұсталды.

Ұстауды аяқтаған соң пешті токтан айырамыз, аппаратқа аргон береміз және пеште аппаратты суытады. Ұнтақ түрінде алынған магнийді жоғары сапалы жинақты металл алу үшін қайта балқытады.

Магнийді силикотермиялық әдіспен алу процесінің әсерлі жүруіне әртүрлі факторлар әсер етеді.

Шихта құрамының әсері. Шихтаны мына реакция бойынша магний және екі кальцийлі силикат түзетіндей есептегенде металл шығымы мен процестің жылдамдығының неғұрлым жоғарғы мәніне қол жеткізуге болады:



Бұл жағдайда шихта компоненттерінің $\text{MgO}:\text{CaO}:\text{Si}$ оптималды молярлық қатынасы 2:2:1 тең болуы қажет.

Сондықтан табиғи доломит алғашқы шикізат ретінде бұл қатынасқа жауап бере алады. Силикотермия бойынша жұмыс істеуші шет елдегі көптеген магний зауыдарында тотықсыздандырғыш ретінде әдетте ферросилиций пайдаланылады.

Бірден зерттеу жұмыстарымызда Экибастуз көмір тілігінен аршылған жынысын электрлік балқыту кезінде алынған кремнийалюминий балқымасын тотықсыздандырғыш ретінде қолдану қанағаттанарлық нәтиже көрсетті.

Бұл балқыманың құрамы, %: 48 Si; 34 Al; 14 Fe; 4 басқалар.

Шихтадағы қоспалар мен қосындылар әсері. Шихтаға 2 % CaF_2 қоссақ тотықсыздану реакциясы жылдамдайды, яғни катализатор ретінде әсер етеді. SiO_2 мен Al_2O_3 артық мөлшері магнийдің бір бөлігін силикаттар мен алюминаттарға байланыстырады, бұның нәтижесінде магнийдің шығымы төмендейді, Fe_2O_3 кремниймен аздап тотықсызданады. Бұл

қоспалардың біршама мөлшері реакцияға түсуші негізгі заттар арасындағы байланысты нашарлатады. Шихтадағы SiO_2 мен Al_2O_3 -тің барлық мөлшері 3 %-тен аспауы қажет. Сілті металдардың тотықтары MgO -мен қатар тотықсызданады; натрий мен калий конденсатордың неғұрлым суық (зоначасында) аумағында конденсацияланады. Магнийді шығару кезінде бұл металдар жанады, бұл магнийдің да жануына себепші болуы мүмкін.

Алғашқы шикізаттағы K_2O мен Na_2O мөлшері 0,3 %-тен аспауы қажет.

Көміртегі қостотығы кремниймен әрекеттесіп металл-тотықсыздандырғыштың бір бөлігінің жоғалуына себепші болады.

Су буы тотықсызданған магниймен әрекеттесіп металдың жоғалуына мүмкіндік береді.

Шихтаның физикалық күйінің әсері. Шихта компоненттері және шихтаның өзі бөлінген магний буы үшін жеткілікті дәрежеде өте алатындай қасиетке ие болуы қажет. Күйдірілген магнезит (немесе доломит) және ферросилиций түйіршіктерінің оптималды өлшемдері тәжірибеде анықталған:

күйдірілген магнезит (доломит)	0,15 – 0,76 мм
ферросилиций	0,3 мм.

Вакуум мен температура MgO -ны силикотермиялық әдіспен тотықсыздандыру кезінде өте әсерлі. Магний шығымы қысымның төмендеуі мен температура артуымен өседі. Оптималды көрсеткіштер:

температура, °C	1160 – 1200
вакуум, мм сын. бағ.	0,05 – 0,1.

Жоғарыда көрсетілген әдіспен (Пиджен әдісі) реторталық пеште MgO -ны тотықсыздандыру процессінің кемшілігі оның үзілісті және пештің салыстырмалы өнімділігі аздығы болып табылады. Қазіргі уақытта әртүрлі ғылыми қоғамдарда жартылай үзілісті және үздіксіз процестер өңделуде: «Магнетерм» әдісі (Франция) және Кнапзак-Грисгейм фирмасы (ФРГ).

Бұл әдістердің оңтайлы жақтары болғанымен технологиясы және аппараттармен жабдықталуы күрделі.

4.7. Шикі-магнийді тазалау

4.7.1. Техникалық таза магний алу

Магний тұтыну салаларына байланысты бұл металдың тазалығына әртүрлі талаптар қойылады.

Титан, цирконий, бериллий, уран алу кезінде тотықсыздандырғыш ретінде қолданылатын магний өте таза болуы қажет себебі қоспалардың өте аз мөлшері де металл қасиетіне тиімсіз әсер етеді. Мұндай қоспалар қатарына Fe, O, C, Cd, B, Al, Mn, СЖМ мен тағы басқалар жатады.

Шикі – магнийдің өндірісітік нәтижелерге сәйкес құрамындағы қоспалар, %:

Fe 0,03 – 0,05	Si 0,002 – 0,006	Al 0,005 – 0,01
Ni 0,0005 – 0,001	Cu 0,0001 – 0,002	Mn 0,006 – 0,001
Cl 0,0003 – 0,015	O 0,001 – 0,02	N 0,001 – 0,005

Магний металдлық немесе металдық емес қоспалармен оңай ластанады. Металдық емес қоспалар – магнийді вакуумдық өңдегенде (1 – 2 %) ұсталынатын хлорлы электролит, сондай-ақ магнийдің тотығы нитридi және силицидi.

Магний тотығы магнийге оның ауада қарқынды тотығуы кезінде түседі, сондай-ақ металға электролизден өтеді.

Магнийдің кремний қоспасымен ластанудың басты көзі – шамотты шеген. Mg_2Si силицид түзілу реакциясы нәтижесінде магнийдегі кремний мөлшері 0,06 % дейін көтерілуі мүмкін.

Шамот шегеннен алюминий қоспасы да магнийге өтуі мүмкін:



Алюминий алғашқы шикізатпен де түсуі мүмкін.

Магнийдегі көміртегі қоспасы – анодты электролизердің бұзылу нәтижесі.

Алғашқы магний тазалығына құйылатын шартқа сәйкес қоспалар мөлшері мына мәннен аспау керек, % (марка Мг 96):

Fe 0,004; Si 0,0005; Al 0,006; Ni 0,002; Cu 0,002; Mn 0,004; Cl 0,003; Na < 0,01; K < 0,005, регламенттеуші қоспалардың суммасы – 0,03 Mg (әртүрлі) 99,96.

Қазіргі кезде магнийді тазалаудың келесі әдістері бар:

1) шикі – магнийді флюстермен балқытып және тұндырып тазалау; бұл жағдайда металдық емес қоспалар мен аздап темір бөлінеді;

2) магнийді қиын балқитын металдармен немесе олардың хлоридтерімен тазалау, бұл кезде магний темір (қоспаларынан) кремний қоспаларынан жақсы тазартылады, аздап марганец, алюминий, оттегі мен азоттан тазартылады;

3) магнийді вакуумдық айдау әдісімен терең тазалау, үш қабатты электролиттік тазалау, зондық тазалау, бұл кезде өте таза магний алынады, ол барлық қоспалардан тазартылған.

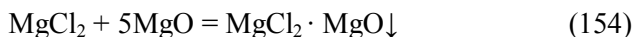
Магнийдің тұндыру арқылы тазалау операциясы тигельді пеште СМТ-1 және тигельсіз пештерде атқарылады. Электролизер қуатының артуы мен осыған байланысты шикі-магний шығарудың артуы пештердің сыйымдылығының едәуір артуын және магний тазалаудың үздіксіз процесіне өтуін талап етті. Бұл мақсатта тигельсіз үздіксіз тазалайтын пештер қолданылады.

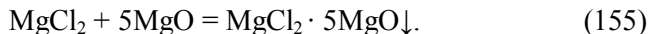
Шикі-магнийді тазалау. Металды электролизде вакуумдық өндегенде және құю бөліміне тасымалданған кезде жүргізіледі.

Тұндыру және магнийді қажетті температураға дейін қыздыру операциясымен шектелуге мүмкін екендігі анықталды. Қазіргі уақытта флюстермен тазалау тек қатты металды балқытқанда, сондай-ақ кейбір жағдайда – магний балқымаларын дайындағанда қолданылады.

Флюстер негізінен сілті хлоридтер мен флюстер сілтілік жер металдар мен магний қоспаларынан тұрады. Кейде олардан MgO және бор қышқылы, бор ангидридi және т.б. қоспалар шығарылады. Көбіне фторидті флюстер белгілі.

Флюстің тазалау әсері магнийдегі металдық емес қоспалар – тотықтар мен нитридтер ыдыс түбіне тұнуымен байланысты. MgO-ның бөлінуі хлортотықтардың бөлінуіне негізделген:





Сондай-ақ MgO бөлшегі олардың бетінен магнийді тартатын флюспен суланады, нәтижесінде олар агломераттанады және түбіне тұнады.

Жапкыш флюстер көмегімен магний бетіне тұтас қабыршақ түзіледі, ол металдың ауадағы оттегімен тотықсыздануынан қорғайды.

Флюстердің магнийге көрсетілген әсерлеріне байланысты олар тазалаушы және жабушы болып бөлінеді.

Магнийді құю және құймаларды коррозиядан қорғау. Магний зауыттарында магнийді құюдың келесі әдістері бар: чушкаларды құйғыш конвейерде құю және сумен суытылатын кристаллизаторларда құймаларды құю.

Ұзақ сақтауға арналған магний чушкаларын қорғау үшін өндегенде келесі тізбектелген операциялар қолданылады:

- 2-5 % кальцинирленген содасы бар ыстық сілтілік суда жуу, мақсаты – магнийге хлоридті ыстық судың коррозиялауша әсерін төмендету;

- суық ағын суда жуу;

- хромпик қосылған ыстық сумен жуу (температура 85 °С, $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ концентрациясы ~ 2 г/л);

- кептіру;

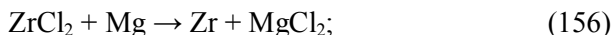
- жайлы майлағышпен жабу (60 % вазелин, 40 % парафин);

- пропарафинді қағазбен оралған чушкаларды алюминий барабанда қаптау.

Магнийді металдық титанмен, титан және цирконий хлоридтерімен тазалау. Магний мен $\text{Mg} - \text{Al} - \text{Zn} - \text{Mn}$ және $\text{Mg} - \text{Mn}$ жүйесіндегі балқымаларды темірден қосымша тазалау үшін өндіріске магнийді тазалағанда титан немесе цирконий осы металдың хлоридтері немесе магний – титан хлоридтері және магний – цирконий асылдандырғышын қосу әдісі өндіріске енгізілген. Бұл жағдайда темір мен кремний неғұрлым толық, ал Al мен Mn толығымен дерлік бөлінеді. Cu мен Ni тазартылмайды. Цирконий флюсімен тазалау кезінде $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{ZrCl}_2 - \text{ZrCl}_3$ тұздың 20 – 60 мм өлшемді қатты түйіршіктер түрінде 680 - 720°С температурада сұйық магний бетіне енгізеді.

KCl : NaCl қатынасы 3 : 1 ден 1 : 3-ке дейін, лигатурдағы цирконий мөлшері 2- 6 масс %, лигатур мөлшерін алынған металдық цирконий 0,18 – 0,45 % есептеуінен және сұйық магний салмағынан жоғары алады.

Жоғары дисперсті тазалаушы агент – металдық цирконий мына реакция бойынша түзіледі:



Жаңа тотықсыздандырылған цирконий неғұрлым геттерлі (жұтқыш) қабілетке ие және сондықтан магнийдегі қоспалармен қарқынды адсорбцияланады. Цирконийдің төмен хлоридтерін таза күйінде қолдану гигроскопиясы (су жұтқыш) және жоғары химиялық активтігіне байланысты қиын.

Титанды флюс немесе магний – титан лигатурі өзінің тазалау әсері (химизмі және механизмі) жағынан цирконийге сәйкес.

Титан-магний өндірісінің кешенді сипатын есептеп тазалау үшін титан флюсін немесе титан лигатурын пайдалану тиімді болуы мүмкін.

Мұнда айта кететін жағдай магнийді титан немесе циркониймен, немесе олардың хлоридтерімен тазалау магнийді терең тазалау әдістерімен (үшқабатты электролиз айдау, зонды балқыту) салыстыра алмайды, себебі ол тар талаптарды шешеді: темірсіз магний құймасын алу немесе ретортаға құю алдында тотықсыздандырғышты тазалау. Қоспалардың аз көлемі, ең алдымен темір мен кремний бөлінеді.

4.7.2. Аса таза магний алу

Магнийді терең тазалау оны қолданудың кейбір арнайы аймақтары үшін қажет: магний ток көзі ретінде, жартылай өткізгіш қосылыстарды синтездеу, магний – цирконий, гафний, титан, уран өндірістері үшін тотықсыздандырғыш, машина жасауда арнайы мақсатқа арналған конструкциялық құймалар дайындау (прибор) жабдық жасау және т.б.

Магнийді терең тазалау үшін вакуумды айдау, үш қабатты электролиздік тазалау, зонды кристалдау қолданылады. Магнийді вакуумды айдау магний мен қоспалардың қаныққан буларының қысымдарының әртүрлігіне негізделген. Қысымның төмендеуі металдар мен тұздардың қайнау температураларын төмендетеді.

Магнийді вакуумды айдауда Na, K, Zn, Ca қоспалары, сондай-ақ хлоридтер қиын бөлінеді. Вакуумда қыздырғанда магний буланады, оның буы суытылған конденсаторға түседі, мұнда ол қабырғаларға тығыз өспен кристалдар-друз түрінде тұнады. Бұл магний тазалау әдісінің технологиясы мен аппаратурасы ВАМИ шығарылған. Процесс қалдық қысым 1,33 – 13,3 Па және айдау зонасындағы температура 685, 660 және 575 °С (астынан үстіне дейін үш аймақ), конденсатордағы температура 300 – 380 °С кезінде сырттан қыздырылатын болат ретортада жүзеге асырылады. Неғұрлым таза магний кристалдары конденсатор орталық бөлігіндегілер болып табылады. Осындай тазалаудан кейінгі магнийдегі қоспалар мөлшері, %: Fe 0,001 – 0,003; Si 0,001 – 0,002; Al 0,001 – 0,002; Mn 0,001 – 0,0015; Zn 0,003 – 0,004; Cu 0,0006 – 0,001.

Магнийді үш қабатты электролиттік тазалау 1930 ж. (А. К. Жессуп) белгілі. Үш қабатты тазалағанда магний-шикі ауырлатқыш металмен балқып анодта болады – электролизер түбі, анодты балқыма үстінде катодты (тазартылған) магний қалқитын электролит қабаты болады. Анодта ток өткенде балқымадан магнийдің еріп шығуы жүреді, себебі магний потенциалы басқа асылдандырушы компоненттер, ластаушы қоспалар және ауырлатқыш металл потенциалдарынан неғұрлым электрлі теріс. Катодта электролиттегі металл иондарының ішіндегі ең электрлігі оң ретінде Mg^{2+} тотықсыздану процесі жүреді. Себебі балқытылған тұздарда ион алмасу тоғы әдетте $0,1 - 10 \text{ А/см}^2$ сулы ерітінділерде қарсы $10^{-3} - 10^{-12} \text{ А/см}^2$. Электролизде балқымаларда негізгі рөлді концентрациялық поляризация ие болуы қажет.

Магнийді үш қабатты электролиттік тазалау технологиясы магний балқымаларының қалдықтарын электрохимиялық өңдеу технологиясымен қатар зерттелген. Ұзақ тәжірибе - өндірістік

зерттеу нәтижесінде шикі-магнийді электролиттік тазалау және магний балқымаларының қалдықтарын электрохимиялық өңдеу технологиялық режимі анықталған. Электролит құрамы: 10 % NaCl; 10 % BaCl₂; 40 – 50 % NaCl;

30 – 40 % KCl, магнийді тазалау үшін ауырлатқыш – металл – мыс (20 – 30 %) немесе қорғасын (20 %), балқыма қалдықтарын өңдеу үшін – цинк (20 – 30 %) электролит температурасы 700 – 720 °C; анодтық ток тығыздығы 0,4 – 1,3 А/см², максималды анодты магний балқымасын кедейлендіру 60 % ($Da = 0,4 - 0,65 \text{ А/см}^2$) және жоғары 30 % (өте жоғары ток тығыздығы үшін).

Бұл жағдайда ұшқабатты электролизден аса таза магний алынады, ол МЕСТ талаптарына жауап береді.

Магний балқыма қалдықтарын өңдеу үшін 30 – 40 кА ток күшіне өндірістік электролиз зерттелген.

Зонды кристалдау шашыранды жер металдарды тазалау – Ga, In, Tl, Se, Te үшін кеңінен қолданылады.

Магнийді зонды балқытуды жүргізу үшін тазаланатын металды кварцты құбырға итергіш көмегімен орналастыратын графитті қайықшыға салынады. Құбыр айналасына алты (немесе көп) қыздырғыш – индуктор орналасқан, құбыр ішінде күкіртті газ қорғау атмосферасы тұрақтандырылған, ол магний құймаларының бетіне әсер етушілерден қорғайды.

Алты рет орын ауыстыру балқыған зонада құйманы құрамындағы қоспалардың мөлшері 0,001 % кем, таза магний алуды қамтамасыз етеді.

Кез келген материалды зонды балқыту энергияның үлкен шығынымен ерекшеленеді, нәтижесінде тазаланған металл аса қымбат болады.

БИБЛИОГРАФИЯЛЫҚ ТІЗІМ

1. Баймаков Ю.В., Ветюков М.М. Электролиз расплавленных солей. – М.: Металлургия, – 1966. – 560 с.
2. Гармата В.А., Гуляницкий Б.С., Крамник В.Ю. и др. Металлургия титана. – М.: Металлургия, – 1968. – 642 с.
3. Эйдензон М.А. Магний. – М.: Металлургия, – 1969. – 352 с.
4. Беляев А.И. Металлургия легких металлов. – М.: Металлургия, – 1970. – 368 с.
5. Сергеев В.В., Галицкий Н.В., Киселев В.П., Козлов В.М. Металлургия титана. – М.: Металлургия, – 1971. – 320 с.
6. Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А., Певзнер И.З. Производство глинозема. – М.: Металлургия, – 1978. – 344 с.
7. Зазубин А.И., Кунаев А.М., Евсеев Ю.Н., Бочкарев Ю.А. Металлургия бериллия. – Алматы: Наука. – 1980. – 212 с.
8. Ветюков М.М. Электрометаллургия алюминия и магния. – М.: Металлургия. – 1987. – 320 с.
9. Шевко В.М., Худайбергенов Т.Е., Мельник М.А. Хлоридная и хлорная переработка некондиционных руд и промпродуктов цветной металлургии. – Алматы: Познание. – 1995. – 139 с.
10. Худайбергенов Т.Е. Титаномагнелиевое производство. Технология переработки промпродуктов и отходов. – Алматы: ИПФ, – 1996. – 177 с.
11. Ни Л.П. и др. Производства глинозема. Справочник. – Алматы: – 1998. – 356 с.
12. Шаяхметов Б.М., Худайбергенов Т.Е., Чайковский С.Н. Основные вехи развития научно-технического прогресса на УКТМК (1965-1995 гг.) – Алматы: ИИА «Айкос», – 1998. – 60 с.
13. Худайбергенов Т.Е. Комплексная хлорная технология переработки сырья цветных и редких металлов и экологический целесообразная утилизация хлоридных отходов. – Алматы: Казгос ИНТИ, – 2000. – 67 с.

МАЗМҰНЫ

КІРІСПЕ

1. ЖЕҢІЛ МЕТАЛДАР ТУРАЛЫ ЖАЛПЫ МАҒЛҰМАТ

2. АЛЮМИНИЙ МЕТАЛЛУРГИЯСЫ

- 2.1. Алюминийдің қасиеттері мен қолдану аймақтары және оның маңызды қосылыстары мен балқымалары
- 2.2. Алюминий шикізаты туралы мәліметтер
- 2.3. Сазбалшық өндірісі
 - 2.3.1. Алюминий шикізаттынан сазбалшық алу әдістері
 - 2.3.2. Байер әдісі бойынша сазбалшық алу
 - 2.3.3. Бокситтерден пісірі әдісімен сазбалшық алу өндірісі
 - 2.3.4. Сазбалшық өндірісіндегі Байер – пісіру қосарланған әдісі
 - 2.3.4.1. Қатарлы нұсқа
 - 2.3.4.2. Тізбектей нұсқасы
 - 2.3.5. Нефелиннен сазбалшықты пісіру әдісімен өндіру
 - 2.3.6. Нефелинді шикізатты гидрохимиялық әдіспен өңдеу (Пономарев – Сажин әдісі)
 - 2.3.7. Алуниттен сазбалшық өндіру өндірісі
 - 2.3.8. Қышқыл әдістерді қолдану болашағы
 - 2.3.9. Сазбалшыққа қойылатын техникалық талаптар
- 2.4. Электродтар өндірісі
 - 2.4.1. Көміртекті және графитті бұйымдар және оларды жеңіл металдар металлургиясында қолдану
 - 2.4.2. Көміртекті электродтар өндірісінің технологиясы
- 2.5. Криолит және фтор тұздары өндірісі
 - 2.5.1. Балқытылған қышқыл алу
 - 2.5.2. Криолит алу
 - 2.5.3. Алюминий және натрий фторидтерін алу
- 2.6. Алюминий өндірісі
 - 2.6.1. Алюминийді электролиттік жолмен алудың физико-химиялық негізі
 - 2.6.2. Алюминий электролиз өндірісімен алу

технологиясы

- 2.6.3. Алюминий электролизерларының конструкцияларының негізгі түрлері
- 2.6.4. Электролиз цехы
- 2.6.5. Алюминийді электролиттік тазалау
- 2.6.6. Алюминий электролизінің негізгі техника-экономикалық көрсеткіштер
- 2.6.7. Алюминий мен оның құймаларын термиялық әдіспен алу

3. ТИТАН МЕТАЛЛУРГИЯСЫ

- 3.1. Титанның қасиеттері мен қолданылуы және оның маңызды қосылыстары мен қоспалары
- 3.2. Титан шикізаты, кен орындары
- 3.3. Титан металлургиясының ерекшеліктері. Титан мен магний өндірісін қосарластыру
- 3.4. Ильменит шоғырынан «жасанды» рутил шоғырын алу
- 3.5. Титан шлактарының өндірісі
- 3.6. Тазаланған төрт хлор титан өндірісі
- 3.6.1. Титан металлургиясында хлорлы процестердің дамуы
- 3.6.2. Шикізатты өңдеуге дайындау
- 3.6.3. Титанды материалдарды сілтілік және сілтілік – жер металдардың балқмасында хлорлау
- 3.6.4. Хлорлау процесінің өнімдерін бөлу және төрт хлор титанды тазалау
- 3.7. Металдық титан өндіріс
- 3.7.1. Алғашқы материалды дайындау
- 3.7.2. Төрт хлор титанды магниймен тотықсыздандыру
- 3.7.3. Реакционды массаның вакуумды сепарациясы
- 3.7.4. Титан кеуегін өңдеу және сұрыптау
- 3.8. Металл титанды алудың басқа әдістері
- 3.8.1. Төртхлор титанды натрийтермиялық әдіспен тотықсыздандыру
- 3.8.2. Титанды электролиттік алу
- 3.8.3. Титан қостотығын кальциймен немесе кальций гидридімен тотықсыздандыру

- 3.8.4. Титан екі тотығын алюмотермиялық әдіспен тотықсыздандыру
- 3.9. Титанды тазалау
 - 3.9.1. Иодидті тазалау
 - 3.9.2. Титанды электролиттік тазалау
 - 3.9.3. Титанды термиялық әдіспен тазалау
- 3.10. Пигментті титан екітотығының өндірісі
- 4. МАГНИЙ МЕТАЛЛУРГИЯСЫ
 - 4.1. Магнийдің қасиеттері мен қолданылуы және маңызды қосылыстары мен балқымалары
 - 4.2. Магний шикізаты
 - 4.3. Теңіз суынан магний өндіру
 - 4.4. Шикізатты өңдеуге дайындау
 - 4.4.1. Сусыздандырылған карналлит алу
 - 4.4.2. Тотықты шикізаттан магний хлоридін алу
 - 4.5. Магнийдің электролиттік өндірісі
 - 4.5.1. Электролиттер түрлері
 - 4.5.2. Электролизерде жүретін процестер
 - 4.5.3. Электролизерлер құрылысы
 - 4.5.4. Магнийдің ток бойынша шығымының әртүрлі факторлардан тәуелділігі
 - 4.6. Магний алудың басқа әдістері
 - 4.6.1. Термиялық әдістер
 - 4.6.2. Магнийді силикотермиялық әдіспен алу
 - 4.7. Шикі-магнийді тазалау
 - 4.7.1. Техникалық таза магний алу
 - 4.7.2. Аса таза магний алу

ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

Оқулық басылым

Шолпан Калықұлқызы Ақылбекова

Гульзада Мынғышқызы Қойшина

ЖЕҢІЛ МЕТАЛДАР МЕТАЛЛУРГИЯСЫ

Оқулық

ОБО РБ бастығы

Редакторы

Компьютерде беттеген

З. А. Ғұбайдулина

Г.Қ. Опекебаева

Д.Ш. Тажиева

Басуға қол қойылды 23.10.2015 ж.

Таралымы 100 дана. Пішімі 60x84x 1/16. № 1 баспаханалық қағаз.

Е.-б.т. . Ш.б.т. . Тапсырыс №539. Бағасы келісімді.

Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу
университеті басылымы

Қ. И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТЗУ Оқу-баспа орталығы,
Алматы қ., Сәтбаев көшесі, 22

ISBN 978-601-228-761-5

