

УДК 546.87
МРНТИ 31.17.15

ФОСФОР ШИКІЗАТЫНЫҢ ҚҰРАМЫНАН ТИТАН, ВАНАДИЙ ҚОСПАЛАРЫН БӨЛІП АЛУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

САДИЕВА Х.Р., ТӨЛЕГЕН Н.Ж., ЕЛЕУКЕН А.Р.

М.Х. Дулати атындағы Тараз мемлекеттік университеті

Аңдатпа: Мақалада фосфор шикізаты құрамынан титан, ванадий қоспаларын бөліп алу үрдісі қарастырылған. Зерттеу жұмысы барысында титан, ванадий қоспаларын күкірт қышқылымен шаймалап сілтісіздендіру арқылы бөліп алып, алынған титан және ванадий құрамдас қосылыстар физика-химиялық әдістердің көмегімен зерттелді. Сондай-ақ титан және ванадий құрамдас қосылыстар негізінде көміртегі нанотүтікшелері өсірілді.

Түйінді сөздер: Фосфор шикізаты, ванадий, титан, физика-химиялық талдау әдістері, ИК-спектроскопия

ИЗВЛЕЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА И ВАНАДИЯ ИЗ СОСТАВА ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Аннотация: В статье рассматривается процесс отделения соединений титана и ванадия от фосфорного сырья. В ходе исследований соединения титана и ванадия были извлечены путем выщелачивания серной кислотой, далее полученные титан и ванадийсодержащие соединения были исследованы физико-химическими методами. А также на подложках на основе титан и ванадийсодержащих соединений были выращены углеродные нанотрубки.

Ключевые слова: фосфорное сырье, ванадий, титан, физико-химические методы анализа, ИК-спектроскопия

EXTRACTION OF TITANIUM AND VANADIUM COMPOUNDS FROM THE COMPOSITION OF PHOSPHATE ROCK AND STUDY OF THEIR PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES

Abstract: The article discusses the process of separation of titanium and vanadium compounds from phosphorus raw materials. In the course of the study, the titanium and vanadium compounds were recovered by leaching with sulfuric acid, and then obtained titanium and vanadium-containing compounds were studied by physicochemical methods. Also, carbon nanotubes were grown on substrates based on titanium and vanadium-containing compounds.

Key words: Phosphorus raw materials, vanadium, titanium, physicochemical methods of analysis, IR spectroscopy

Кіріспе

Фосфат кені фосфорлы өнеркәсіп өнімдерін өндіруге қажетті шикізат болып табылады. Ол ауыл шаруашылығында, химия өнер-

кәсібінде, тамақ өнеркәсібінде, фармацевтикада және т.б. кеңінен қолданылады. Әлемдегі фосфат қоры 70 млрд. тоннаға дейін жетеді.

Марокко ең үлкен фосфат ресурстарына ие, қоры 50 млрд тонна, бұл жалпы көлемнің 71,43% құрайды [1]. Фосфат ресурстарының минералдануы, магмалық шөгінділері, метаморфты шөгінділері және биогенді шөгінділері (гуано жинақталуы) бойынша төрт негізгі түрі бар. Фосфат ресурстарының шамамен 75%-ы шөгінділерге жатады [2].

Жоғары дәрежелі фосфат кені ылғал және пирогенді процестерден өтіп, әртүрлі фосфорлы тыңайтқыштар мен фосфаттар алу үшін пайдалануға болатын фосфор қышқылы мен фосфордың аралық өнімдерін алады. Ылғал фосфор процесінде қолданылатын фосфат концентратына қойылатын талаптар: P_2O_5 – 30% жоғары, CaO/P_2O_5 қатынасы 1,6-дан аз және MgO құрамы 1%-дан аз [3]. Алайда популяцияның өсуі және фосфатқа деген сұраныстың жоғарылауымен құрамында аз қоспасы бар жоғары сұрыпты фосфат кендері таусылуда. Фосфат кендерінің көп бөлігі қышқылдану процесінде тікелей қолдануға жарамсыз, өйткені олардың құрамы P_2O_5 салыстырмалы түрде төмен және әдетте құрамында қоспа минералдары, негізінен кварц, слюда, дала шпаты, доломит, кальцит, саз және т.б. Сондықтан фосфатты байыту саласы үлкен қиындықтарға тап болып отыр, яғни, бұл төмен сұрыпты фосфат кендерін

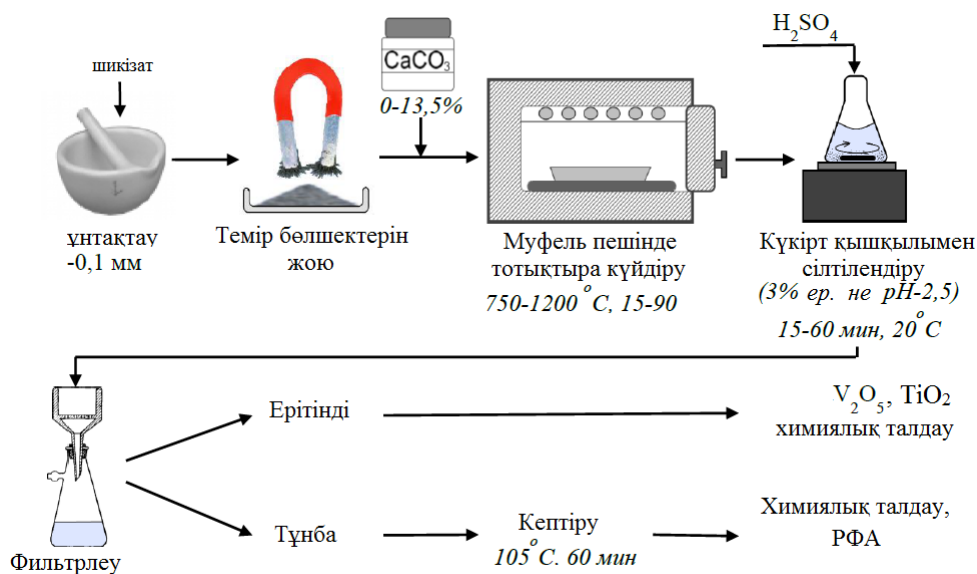
үнемді және тиімді пайдалану жолдарын іздеуге жол ашады [4-5].

Фосфаттың мөлшері төмен кендерін фосфат концентратын алу үшін алдын ала дайындау керек болғандықтан, фосфат минералдарының селективті бөлінуіне қол жеткізу үшін байыту әдістері мен реактивтер өте маңызды болып саналады. Руда құрамының әрқелкі құрамы мен құрылымына сүйене отырып, тиісті процестер мен реактивтер енгізіледі. Аталған мақалада фосфор шикізатының құрамынан титан, ванадий қоспаларын бөліп алу әдісі жан-жақты қарастырылып, олардың физика-химиялық қасиеттері зерттеледі.

Тәжірибелік бөлім

Зерттеудің мақсаты қышқыл ерітінділерімен сілтісіздендіру арқылы фосфор шикізатынан титан, ванадий қоспаларын бөліп алу болып табылады.

Фосфор шикізатын күйдіру әдістемесі төмендегі суретте келтірілген (1 сурет). Фосфорит концентратын қалпына келтіру арқылы алынған қож бөлшектерін мөлшері 0,1 мм дейін ұнтақтап, магнит көмегімен темір бөлшектерінен тазартылды. Салмағы 2 г үлгіні альдумды қайыққа салып, ауада 800-1250°C температура аралығында зертханалық муфель пешінде жағылды. Күйдіру 15-тен 90 минутқа дейін алынды.



1 сурет – Шламды тотықтыра күйдіру және өнімдерін сілтісіздендіру

Салқындағаннан кейін шлакты $Q:C = 1:25$ қатынасында 3% күкірт қышқылының ерітіндісімен сілтісіздендірілді (кейбір жағдайларда рН 2,5). Сілтісіздендіру бөлме температурасында 10-60 минут ішінде тұрақты түрде магнитті араластырғышпен жүргізілді.

Сілтісіздендірілгеннен кейін ерітінді қалдықтан вакуумды сүзгілеу арқылы бөлінді. Қалдық 105°C температурада кептірілген ыстық дистилденген сумен жуылды. Рентген-фазалық анализін қолдану арқылы технологиялық параметрлерге байланысты фазалық түрлендірулер және күйдіру кезіндегі титан, ванадийдің әрекеті зерттелді. Алынған ерітіндідегі титан, ванадий құрамы химиялық анализ көмегімен анықталды.

Нәтижелер және оларды талқылау

Күкірт қышқылы ерітінділерімен сілтісіздендіру арқылы фосфоритті көп компонентті концентраттан титан және ванадий қоспаларын бөліп алынатын руданың құрамы 1-кестеде келтірілген.

Кестеден көрініп тұрғанындай, фосфогипстің құрамындағы зерттеліп отырған элементтердің максималды мөлшері келесідей: титан (Ti) – 0,12%, ванадий (V) – 0,14%.

Титан химиялық активті ауыспалы элемент, қалыпты жағдайда титан оттегі мен суға төзімді. Ол жоғары беріктігімен және тоттануға төзімділігімен ерекшеленеді. Оның тотығу дәрежесі +4, сирек +3, +2. $500-550^{\circ}\text{C}$ -қа дейінгі температураларда металл бетінде оксид қабаты пайда болатындықтан ауада, теңіз суында, ылғал хлорда, хлоридтер мен азот және күкірт қышқылы ерітінділерінде

(HF , H_3PO_4 , концентрлі H_2SO_4 ерітінділерін қоспағанда), сілтілердің сұйытылған ерітінділерінде коррозияға тұрақты. Содамен Na_2CO_3 немесе потапен K_2CO_3 балқыған кезде титан оксиді титанаттар түзеді:

Қыздырғанда титан галогендермен әрекеттесіп (мысалы фтормен 150°C -та, йодпен 550°C -та, хлормен 300°C -та) галогенидтер түзеді. Бор, көміртек, кремний және селенмен әрекеттесіп, металға ұқсас қосылыстар түзеді [6].

Көптеген өндіріс салаларында титанның беріктігі оның шамамен болаттың беріктігінен кем еместігіне байланысты қолданылады. Құйма түріндегі титан авиация, зымыран, автомобиль, кеме жасауда маңызды құрылымдық материал болып табылады. Сонымен қатар радиоэлектроникада, тамақ, шарап, бояу, қағаз өнеркәсіптеріне қажетті аспаптар мен қондырғылар жасауда кеңінен қолданылады.

Ванадий элементін қарастыратын болсақ, оның техникада маңызы өте зор. Ванадий минералды тұздардың сулы ерітіндісіне төзімділігімен айырықшаланады. Алдымен ванадий ерекше болаттар өнеркәсібінде пайдаланылады. Ванадийдің қатысында болаттың құрылысы ұсақ дәнді және біртекті болады, жабысқақтығы жоғарылайды, барлық механикалық қасиеттері жақсартылады, балқыту қасиеттері артады.

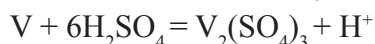
Ванадий сонымен қатар болаттағы оттектің мөлшерін төмендетеді, ванадийдің балку температурасы және басқа балқымаларға тұрақтылығы жоғары, сол үшін де ванадийді және оның құймаларын ядролық реакторда пайдаланады.

1 кесте – Фосфор шикізатының элементтік құрамы

Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Барл.
Спектр 1	20,80	19,16	5,77	5,27	0,29	0,24	0,09	27,87	7,71	0,12	0,00	0,34	12,32	100,00
Спектр 2	15,88	24,79	4,14	3,57	0,23	0,28	0,82	36,36	5,30	0,00	0,00	0,36	8,27	100,00
Спектр 3	27,86	11,56	7,10	6,93	0,48	0,21	0,41	18,60	11,27	0,00	0,14	0,29	15,16	100,00
орташа	21,51	18,51	5,67	5,25	0,34	0,24	0,44	27,61	8,09	0,04	0,05	0,33	11,92	100,00

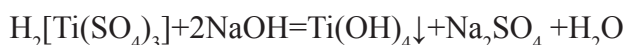
Ванадий активті катализатор болғандықтан, химиялық өнеркәсіпте маңызы зор. Күкірт қышқылы алынғанда ванадий катализаторы (V_2O_5) қолданады. V_2O_5 – катализатор ретінде әрқелкі органикалық химиядағы реакцияларда пайдаланылады.

Руда күкірт қышқылымен әрекеттескен кезде келесідей реакциялар жүреді:



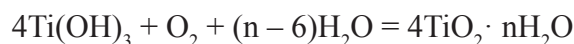
Рудалардың құрамына және титан мен ванадийдің қасиеттеріне сүйене отырып, осы элементтердің барлығы күкірт қышқылы ерітінділерімен шаймалау кезінде өнімді ерітіндіге сәтті өтеді деп болжам жасадық.

Күкірт қышқылында ыдыратылған фосфор шикізатын фильтрден өткізіп, одан кейін сұйық фазаға 10-15% NaOH ерітіндісін құйған кезде, титан және ванадий қосылыстары тұнбаға түседі.

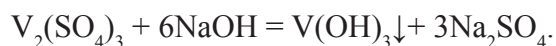


Титан (IV) гидроксиді өте тұрақсыз, сондықтан ол бірден титан (III) гидроксиді $\text{Ti}(\text{OH})_3$ айналады. $\text{Ti}(\text{OH})_3$ – сұр-күлгін тұнба, суда ерімейді, тек негізгі қасиеттерге ие,

яғни сілтілерде ерімейді, қышқылдармен әрекеттесіп, тиісті тұздар түзеді. Ті (III) қосылыстары тұрақсыз және тотықсыздандырғыш заттар болып есептеледі. Сондықтан титан (III) гидроксиді және оның тұздары атмосфералық оттегімен оңай тотығады және нәтижесінде тұнбаның түсі ақ түске айналады:

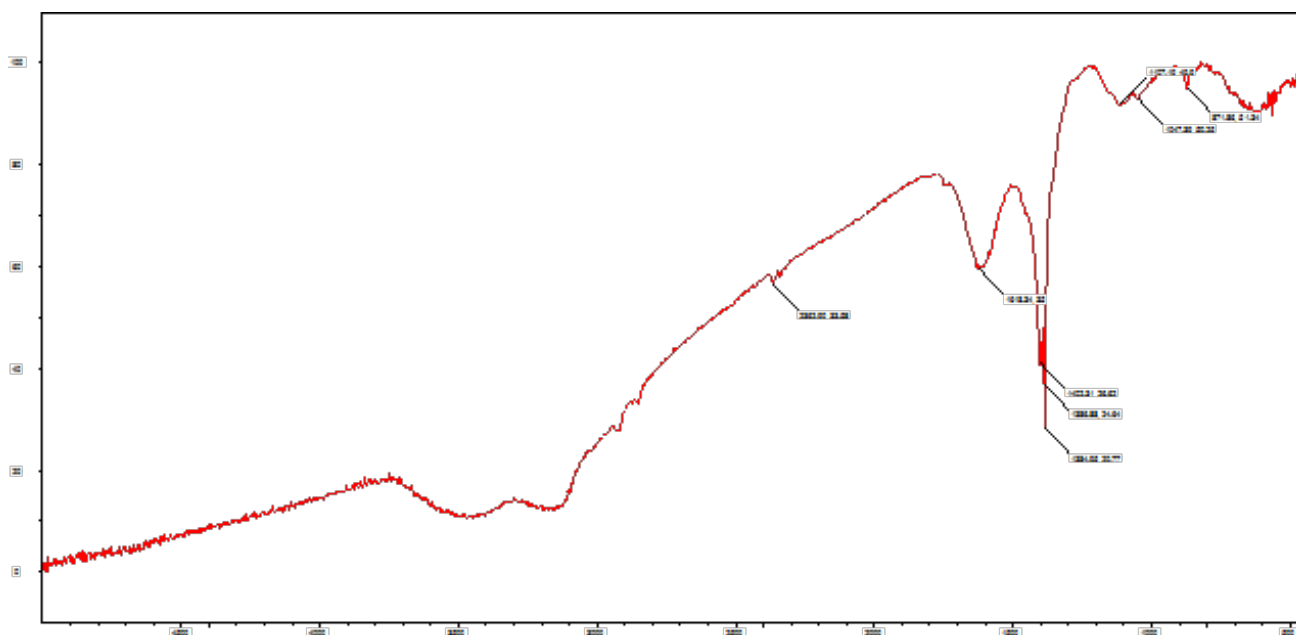


Ванадий (III) тұздары рН 4-5 тең болатын сілтімен әрекеттесіп, жасыл түсті $V(OH)_3$ гидроксидін алуға тырыстық. Ванадий гидроксиді негізінен өзінің негізгі қасиеттерін көрсетеді. Бұл зат күшті тотықсыздандырғыш болып табылады, ол ауада оңай тотығады да біртіндеп $VO(OH)_2$ қоңыр түсті оксотүріне айналады:



Ары қарай, алынған тұнбалар сүзіліп, қатты қалдықтың құрамындағы титан және ванадий элементтеріне физика-химиялық зерттеулер жасалды.

Қаратау фосфориттерінің ыдыратылған концентраттан бөлінген титан және ванадий қосылыстарының үлгілерін зерттеу үшін ИК-спектроскопиялық әдіс қолданылды (2 сурет).



2 сурет – Титан және ванадий құрамдас қоспа үлгісінің ИҚ-спектрі

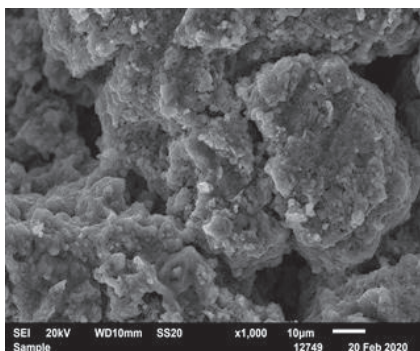
Синтезделген үлгілердің ИҚ-спектрінде ортаның сутектік көрсеткішіне қарамастан, $3950-2200\text{ см}^{-1}$ валенттік тербелістер ауданын және $2200-450\text{ см}^{-1}$ деформациялық тербелісінің ауданын бөлуге болады.

Жоғарыдағы 2-суретке сәйкес, 2363 см^{-1} жиіліктегі әлсіз көрсетілген жолақтар фосфор қышқылына тән, 1618 және 1402 см^{-1} жиіліктегі қарқынды жолақтар – ванадий және титанның сульфат иондарына тиесілі. $1387-1385\text{ см}^{-1}$ аймағындағы жиіліктері Ti-O және V-O байланыстарының деформациялық тер-

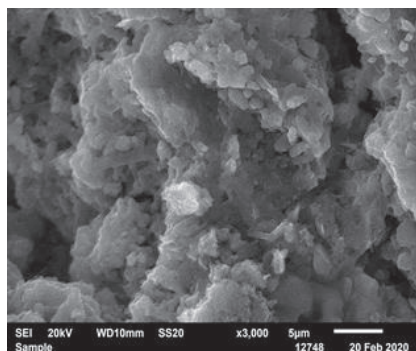
белістеріне, $1107-1047\text{ см}^{-1}$ Ti-OH және V-OH байланысының деформациялық жиіліктеріне, ал 871 см^{-1} TiO және VO қосылыстарының валенттік тербелістеріне тура келеді. Алынған ИҚ-спектрі нәтижелеріне сәйкес титан және ванадий құрамдас қосылыстар – сульфат және фосфат иондары қосылыстары түрінде болуы мүмкін.

Ары қарай алынған үлгілердің морфологиялық құрылымы СЭМ көмегімен зерттелді (3 сурет).

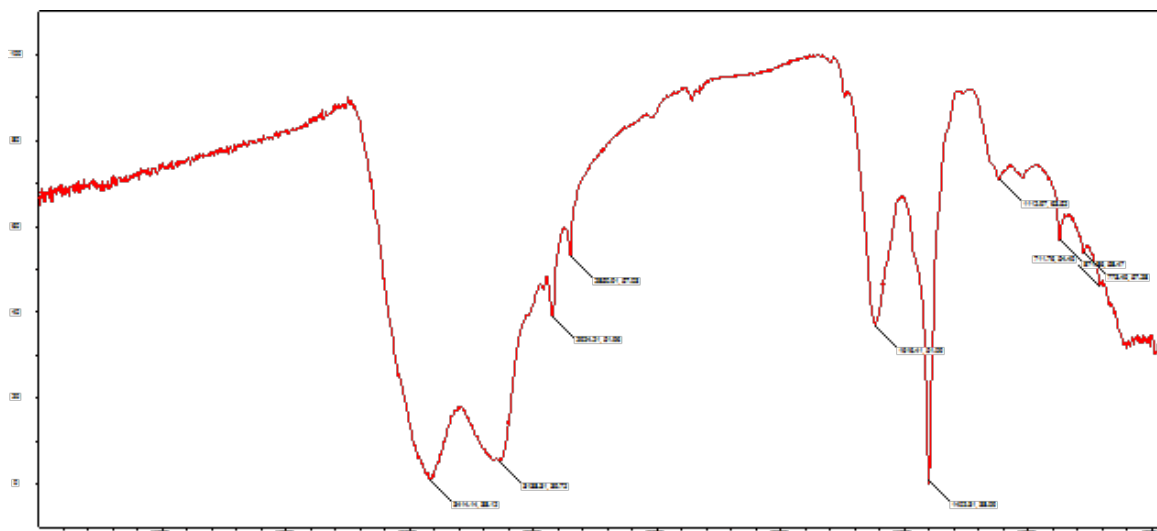
а) 1000 есе



ә) 3000 есе үлкейтілген



3 сурет – Титан және ванадий құрамдас қоспа үлгісінің микрофотографиясы (СЭМ)



4 сурет – Көміртегі нанотүтікшесі өсірілген үлгінің ИҚ-спектрі

Микрофотографиядан көрініп тұрғандай, металл бөлшектері дән түрінде көрсетілген, яғни натрий гидроксидін қосқан кезде ірі дәнді тұнбалардың шөгуін тудырады.

Осылайша фосфор шикізатынан құрамынан титан және ванадий құрамдас қоспалары бөлініп алынды. Ал осы үлгілердің

құрамындағы байланыс типі ИҚ-спектрі арқылы морфологиялық құрамы СЭМ көмегімен нақтыланды.

Күкірт қышқылында ыдыратылған фос-шикізат және фосфорит қалдықтарын сүзіп бөліп алған соң, сұйық фазаға 10-15% NaOH ерітіндісін құйған кезде, титан және ванадий

2 кесте – Фосфор шикізатының элементтік құрамы

Спектр	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Барл.
Спектр 1	22,51	40,35	16,87	4,30	3,55	0,14	0,22	0,19	13,63	11,85	0,00	0,00	0,24	8,67	100,00
Спектр 2	21,92	36,60	18,92	4,16	3,59	0,11	0,22	0,18	16,36	11,11	0,00	0,00	0,33	8,42	100,00
Спектр 3	22,15	37,01	19,96	4,31	2,84	0,22	0,12	0,00	16,09	11,35	0,11	0,00	0,00	7,98	100,00
орташа	22,39	37,99	18,58	4,26	3,33	0,16	0,19	0,12	15,36	11,44	0,04	0,00	0,19	8,36	100,00

қосылыстары тұнбаға түседі. Содан кейін тұнбаны сүзіп, кептіріп, титан және ванадий құрамды қосылыстардан таблеткалар жасалынды. Осы таблеткаларды «CN-CVD-100» (ULVAC JAPAN, Ltd.) құрылғысының көмегімен көлемі 1 см² болатын металл тасымалдағышта көміртегі нанотүтікшесі өсірілді. Нәтижесінде таблеткалардың түстері қара түске өзгеріп, оларға физика-химиялық зерттеулер жүргізілді (4 сурет).

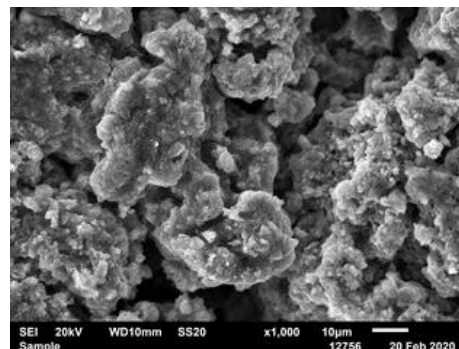
Суреттен көрініп тұрғандай, 3414 және 3138 см⁻¹ жиіліктегі қарқынды жолақтар ОН⁻ ионының валенттік тербелістеріне тән. 2924 және 2850 см⁻¹ жиілігіндегі әлсіз жолақтар Н₃О⁺ ионының валенттік тербелісіне, 1616 см⁻¹ жолағы δ(Н₂О) валенттік тербелісін көрсетеді. 1402 см⁻¹ жиіліктегі қарқынды жолақтар – ванадий және титанның гидроксид иондарының δ(Ме–О(Н)–Ме) деформациялық тербелістеріне тән. 1112 см⁻¹ Ti–ОН және V–ОН байланысының деформациялық жиіліктеріне, ал 871 см⁻¹ TiO және VO қосылыстарының валенттік тербелістеріне сәйкес келеді. Осылайша көміртегі нанотүтікшесі өсірілген үлгінің құрылымы зерттелді, құрамындағы иондар анықталды.

Көміртегі нанотүтікшесі өсірілген титан және ванадий құрамдас қоспа үлгісінің құрамына элементтік талдау жасалынды (2 кесте).

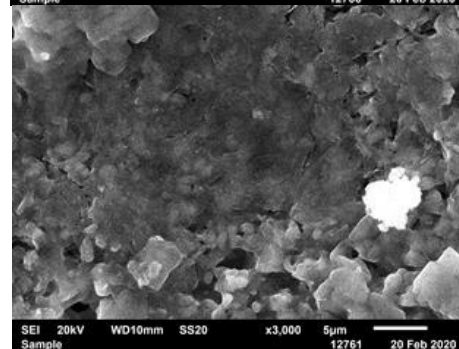
2-кестеден көріп отырғанымыздай, титан және ванадий құрамдас қосылыстар негізінде көміртегі нанотүтікшелері өсірілген үлгілердің құрамынан көміртектің бар екендігін байқауға болады, ол нанотүтікшелі көміртектің бар екендігін білдіреді.

СЭМ көмегімен титан және ванадий құрамдас қосылыстар негізінде көміртегі нанотүтікшелері өсірілген үлгілердің морфологиялық құрылымы зерттелді (5 сурет).

а) 1000 есе



ә) 3000 есе
үлкейтілген



5 сурет – Көміртегі нанотүтікшесі өсірілген титан және ванадий құрамдас қоспа үлгісінің микрофотографиясы (СЭМ)

Микрофотографиядан көрініп тұрғандай, көміртегі нанотүтікшелері өсірілмеген үлгілермен салыстырғанда, дән түріндегі металл бөлшектері сақталған. Ұнтақтағы бөлшектердің мөлшері 300-400 нм шамасында. Сондай-ақ алынған нанодисперсті ұнтақтың құрамының элементтік талдауының нәтижесіне сәйкес үлгі 22% көміртегінен тұратындығын көрсетті.

Қорытынды

Осылайша фосфор шикізатының құрамынан титан және ванадий құрамдас қосылыстары бөлініп алынып, ары қарай алынған үлгілерге көміртегі нанотүтікшелері өсірілді. Сонымен қатар бастапқы және соңғы үлгілердің құрылысы, морфологиялық құрамы мен элементтік талдау жасалды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

1. U.S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries; U.S. Geological Survey: Reston, VA, USA. – 2018. – pp. 122-123.
2. Abouzeid A.-Z.M. Physical and thermal treatment of phosphate ores. - Int. J. Miner. Process. - 2008. – P.59-84.
3. Sis H., Chander S. Reagents used in the flotation of phosphate ores: A critical review. – Miner. Eng. – 2003. – P. 577-585.
4. Zafar Z.I., Anwar M.M., Pritchard D.W. Innovations in beneficiation technology for low grade phosphate rocks. - Nutr. Cycl. Agroecosys. – 1996. – P. 135-151.
5. Ruan Y., Zhang Z., Luo H., Xiao C., Zhou F., Chi R. Effects of metal ions on the flotation of apatite, dolomite and quartz. – Minerals. – 2018. – P. 141.
6. Алимов У.К., Расулов А.А и др. Оптимальный режим процесса переработки фосфоритов центральных Кызылкумов упаренной экстракционной фосфорной кислоты // Universum. 2016 г. – №8 (29). – С. 26-32.