

М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті

ӘОЖ 61.31.37

Қолжазба құқығында

УЛБЕКОВА МАРИЯМ МУСКАНОВНА

**Қазақстанның гидроминералды шикізаттарынан литий тұздарын алу
технологиясын әзірлеу**

6D072000 – Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы

Философия докторы (PhD)
дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми кеңесшілер
техника ғылымдарының докторы,
профессор
Анарбаев А.А.
техника ғылымдарының кандидаты,
профессор
Тлеуова С.Т.
Шетелдік ғылыми кеңесші:
техника ғылымдарының докторы,
профессор

Лавров Б.А.

(Санкт-Петербург МТУ)

Қазақстан Республикасы
Шымкент, 2026

МАЗМҰНЫ

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР.....	4
АНЫҚТАМАЛАР.....	5
БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР.....	6
КІРІСПЕ.....	7
1 ЛИТИЙ ҚОСЫЛЫСТАРЫН АЛУДЫҢ ЗАМАНАУИ ӘДІСТЕРІНЕ ӘДЕБИ ШОЛУ.....	13
1.1 Литий қосылыстарының табиғаттағы тұзды көлдерде таралуы.....	15
1.2 Литий хлоридімен байытылған концентраттарды алу және селективті сорбциясы элюаттарынан литий өнімдерін алу.....	19
1.3 Құрамында литий бар қалдықтарды кәдеге жарату.....	23
1.4 Литий мен оның қосылыстарына қажеттілік.....	28
1.5 Қазақстан Республикасындағы литий қосылыстарының кен орны және шикізатты өндеудің келешек бағыттары.....	29
2 ЗЕРТТЕУ ЖӘНЕ ТАЛДАУ ӘДІСТЕРІ МЕН НЫСАНДАРЫ.....	35
2.1 Зерттеу мен талдау әдістері.....	35
2.2 Материалдар.....	37
2.3 Адсорбентті дайындау.....	38
3 ГИДРОМИНЕРАЛДЫ ЛИТИЙҚҰРАМДЫ ШИКІЗАТТАН ЛИТИЙ ХЛОРИДІНІҢ СОРБЦИЯЛЫҚ БӨЛІНУІН ЗЕРТТЕУ.....	41
3.1 Литий қосылыстарын бөліп алу мүмкіндігін термодинамикалық зерттеу.....	41
3.1.1 Жұмыс жүйесіндегі элементтердің тепе-теңдік таралу дәрежесіне температура мен компоненттердің қатынасының әсерін зерттеу.....	43
3.2 Құрамында гидроминералды литий бар шикізаттан литий хлоридінің сорбциялық бөлінуін зерттеу.....	45
3.2.1 Титан оксиді қосылған алюмосиликатты сорбенттердің физикалық және химиялық ерекшеліктері.....	45
3.2.2 Литий хлоридінің титан оксидімен модификацияланған алюмосиликатты сорбенттермен сорбциясын математикалық модельдеу.....	51
3.3 Гидроминералды шикізаттан литий хлоридін бөліп алуға арналған сорбциялық қондырғыны сандық модельдеу.....	61
3.3.1 Модельдік қондырғы геометриясының сипаттамасы.....	61
3.3.2 Модельдеу физикасы.....	63
3.3.3 Гидродинамиканы модельдеу нәтижелері.....	63
3.3.4 Жылу алмасу нәтижелері.....	66
4 ТҰЗДЫ ЕРІТІНДІДЕН ЛИТИЙ ХЛОРИДІН ЭКСТРАКЦИЯЛАП БӨЛІП АЛУ ПРОЦЕСІН ЗЕРТТЕУ.....	71
4.1 Арал теңізінің тұзды ерітіндісінен литий хлоридінің бөлінуін	

математикалық жоспарлау.....	82
4.2 Литий хлоридінің тұзды ерітінділерден экстракциялық бөліп алудың кинетикалық зерттеулері.....	87
5 ЛИТИЙ ХЛОРИДІН ЭКСТРАКЦИЯЛАП БӨЛУДІҢ ҮЛКЕЙТІЛГЕН-ЗЕРТХАНАЛЫҚ СЫНАҚТАРЫ.....	92
5.1 Литий хлоридін экстракциялау және қоспа заттардан тазалаудың зертханалық зерттеулері.....	92
5.2 Гидроминералды шикізаттан литий хлоридін экстракциялық бөлудің үлкейтілген-зертханалық сынақтары.....	99
5.3 Гидроминералды тұзды ерітіндіден литий хлоридін сорбциялап және экстракциялап бөліп алудың экономикалық тиімділігін есептеу.....	103
ҚОРЫТЫНДЫ.....	110
ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ.....	113
ҚОСЫМША	123

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Диссертациялық жұмыста келесідей нормативтік құжаттарға сілтемелер жасалынды:

МЕМСТ 8.315-97. Өлшем бірлігін қамтамасыз етудің мемлекеттік жүйесі. Өлшеу әдістемесі. Негізгі ережелер.

МЕМСТ 12.1.007-76. Еңбек қауіпсіздігі стандарттарының жүйесі. Зиянды заттар. Жіктелуі және жалпы қауіпсіздік талаптары.

МЕМСТ 1770-74. Шыны зертханалық ыдыс. Өлшеуіш цилиндрлер, өлшеуіш шыныаяқтар және өлшеуіш түтіктер. Техникалық шарттар.

МЕМСТ 18300-87. Күкірт қышқылы. Техникалық шарттар.

МЕМСТ 20448-90. Белсенді көмірді сынау әдістері. Бензол және басқа ұшпа заттардың адсорбциялық қабілеті.

МЕМСТ 25269-82. Гидрометаллургия. Металдардың құрамын анықтау әдістері.

МЕМСТ 29225-91. Литий карбонаты техникалық. Техникалық шарттар.

МЕМСТ 30290-95. Кенді және минералды шикізаттағы литий құрамын анықтау әдістері. Жалын фотометриясы және атомдық абсорбциялық спектроскопия.

АНЫҚТАМАЛАР

Диссертациялық жұмыста төмендегідей анықтамаларға сәйкес терминдер қолданылды:

Құрамында литий бар гидроминералды ресурстар-құрамында еріген литий иондары және басқа минералдар бар тұзды ерітінділер, жер асты сулары және тұнба шөгінділері сияқты табиғи су объектілері.

Экстракция-еріткіштің немесе экстрагенттің көмегімен қоспадан затты бөліп алу немесе бөлу процесі.

Сорбциялау-қатты немесе сұйық (сорбент) ортадан заттарды (газдар, булар, еріген заттар) сіңіру процесі.

Сілтілік ыдырау-материалдың құрылымын бұзу және мақсатты компоненттерді еритін түрге ауыстыру үшін сілтілі реагенттер қосылатын шикізатты химиялық өңдеу әдісі.

Сорбент-ерітіндіден, газдан немесе будан басқа заттарды сіңіруге және ұстауға қабілетті материал.

Реакция термодинамикасы-химиялық реакциялармен бірге жүретін энергетикалық өзгерістерді және олардың реакциялардың бағыты мен жылдамдығына әсерін зерттейтін физикалық химия саласы.

Экстракция процесінің кинетикасы-экстракция процесінде химиялық реакциялардың жылдамдығы мен механизмін зерттеу.

Тұзды ерітінді-тұзды көлдердегі табиғи рапа тұздығы.

COMSOL Multiphysics - әртүрлі физика-химиялық жүйелердің құрылғылары мен процестерін сандық модельдеуге және оңтайландыруға арналған бағдарламалық платформа.

HSC Chemistry - термодинамикалық есептеулерді орындауға, технологиялық процестерді модельдеуге, технологияларды оңтайландыруға мүмкіндік беретін металлургия және химия өнеркәсібіндегі модельдеу және есептеу бағдарламалық платформа.

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

Li	– литий
Na ₂ CO ₃	– натрий карбонаты
Li ₂ CO ₃	– литий карбонаты
ЛҚГМШ	– литий құрамды гидроминералды шикізат
ХТК	– химиялық ток көздері
МЕМСТ	– мемлекеттік стандарт
АҚШ	– Америка Құрама Штаттары
ДГАЛ-СІ	– алюминий және литий қос гидроксидінің хлорлы түрі
ШРК	– шекті рұқсат етілген концентрация
ЛХТК	– литий химиялық ток көздері
МЕМСТ	– мемлекеттік стандарт
ГОДАЛ	– литий гидроксилдиалюминат
Т, К	– Кельвин бойынша градус
т	– тонна
РЭМ	– растрлы электронды микроскопы
РФТ	– рентгенді-фазалық талдау
м	– масса, г
ИҚ	– икспектрометриялық талдау
ББЗ	– беттік белсенді зат
Е	– болжамды белсенділік энергиясы, кДж/моль
ρ	– тығыздық, кг/м ³
V	– көлем, см ³ , м ³
Дж, кДж	– джоуль, килоджоуль
Н	– энтальпия, Дж
α	– бөліп алу дәрежесі, %
τ	– үрдістің ұзақтылығы, сағ, мин
Т	– температура
РФТ	– рентгенофазалық талдау
С-С	– сұйық-сұйық жүйе
Қ-С	– қатты-сұйық жүйе
HSC	– термодинамикалық зерттеулерге арналған бағдарлама
Chemistry	жүйесі
айн/мин.	– айналым/минут

КІРІСПЕ

Зерттелінетін мәселенің өзектілігі. Литий-бірқатар ерекше қасиеттері бар ең жеңіл металл. Осыған байланысты литий және оның әртүрлі қосылыстары әлемнің жоғары дамыған елдерінің өндірісінің салаларында кеңінен қолданылады. Литий өнімдерін пайдаланудың ең үлкен бағыттары-алюминий электролизі, аккумуляторлар, медициналық препараттар, аэроғарыш, шыны, керамика өндірісі және атом өнеркәсібі сияқты әртүрлі салаларда кеңінен қолданылуына байланысты.

Литий шикізатының құрамында сподумен ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) және гекторит ($\text{Na}_{0.3}(\text{Mg}, \text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), петолит ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) минералдары және K, Al т.б. қоспалы литий слюдалары кездеседі. Минералды шикізаттардан литиді өңдеу қиын, себебі ілеспе металдардың құрамының күрделілігіне байланысты айтарлықтай экономикалық шығындарды қажет етеді.

Сондай-ақ литий, тұздық ерітінділерде, тұзды көлдер мен теңіздердің лайларында кездеседі, әр түрлі өзгермелі концентрациясы шамамен 200-7000 мг/л Li құрайды. Алайда, табиғи тұзды ерітінділерден литийді бөліп алу қатты минералды шикізаттардан литийді өңдеуге қарағанда төмен шығындарды талап етеді.

Қазақстанның литий құрамды гидроминералдық ресурстары хлорид, карбонат түріндегі сұранысқа ие литий қосылыстарын өңдеуге қажетті материал болып табылады.

Қазақстанда Арал өңірінің, Жақсықылыш көлінің және басқа да кен орындарының құрамында литий құрамды гидроминералдық ресурстардың елеулі қорлары бар. Алайда, литий өндірудің қолданыстағы әдістері көбінесе қажетті экономикалық және экологиялық тиімділікті қамтамасыз етпейді, бұл литий құрамды шикізатты өңдеудің жаңа технологияларын әзірлеу өзекті мәселе болып табылады.

Жергілікті гидроминералдық ресурстардан литий хлоридін экстракциялық және сорбциялық бөлудің тиімді әдістерін әзірлеу, бұл өндірістік қуаттылықты едәуір ұлғайтуға және шығындарды қысқартуға мүмкіндік береді, сондай-ақ Қазақстанды әлемдік нарықта литий өнімдерін бәсекеге қабілетті жеткізушіге айналдырады. Диссертацияда бутил спирті мен алюмосиликатты сорбенттерді пайдалану, Қазақстанның гидроминералдық ресурстарынан литий хлоридін экстракциялық және сорбциялық бөлу технологиясын зерттеу, сондай-ақ ұсынылған процестердің термодинамикалық және кинетикалық, математикалық және сандық модельдеудің талдаулары мен нәтижелері ұсынылған.

Зерттеудің мақсаты және міндеттері. Экстракциялық және сорбциялық әдістерді пайдалана отырып, Қазақстанның гидроминералдық ресурстарынан литий тұздарын бөлудің тиімді және экологиялық қауіпсіз технологиясын әзірлеу, сондай-ақ процестің экономикалық орындылығын арттыру үшін литийқұрамды шикізатты өңдеу жағдайларын оңтайландыру.

Диссертациялық жұмыста қойылған мақсатқа жету үшін келесі

міндеттер шешілді:

- литий қосылыстарын алудың заманауи әдістеріне аналитикалық шолу;

- Қазақстанның Арал теңізінің тұзды ерітінділері мен Жақсықылыш көлінің тұнба шөгінділері сияқты гидроминералдық ресурстарының құрамы мен қасиеттеріне литий көзі ретінде олардың жарамдылығын анықтау үшін талдау жүргізу;

- литий бар шикізатты өңдеудің оңтайлы жағдайларын анықтау үшін экстракциялық және сорбциялық процестерге термодинамикалық және кинетикалық модельдеуді жүргізу;

- бутилді спиртті экстрагент ретінде пайдалана отырып, гидроминералды ресурстардан литий хлоридін бөліп алудың экстракциялық процесінің технологиялық параметрлерін зерттеу және оңтайландыру.;

- титан диоксидімен модификацияланған жергілікті алюмосиликатты материалдарға негізделген сорбенттерді пайдаланып, литийді сорбциялық бөлу әдісін әзірлеу;

- гидроминералды ресурстарды өңдеудің және литий қосылыстарын бөліп алудың дамыған технологиясының экономикалық тиімділігі мен экологиялық қауіпсіздігін бағалау.

Зерттеу жұмысының нысандары. Диссертациялық жұмыстағы зерттеу объектілері Қазақстанның гидроминералдық ресурстары болып табылады, атап айтқанда:

Арал теңізінің тұзды ерітінділері – құрамында литий иондары және басқа еріген заттар бар жоғары минералданған сулы ерітінділер.

Жақсықылыш көлінің тұнба шөгінділері - сілтілі және сілтілі-жер металдарының хлоридті және сульфатты тұздарымен біріктірілген литийдің (1050 мг/кг дейін) едәуір концентрациясы бар тұзды көлдердің түбінде түзілетін шөгінділер.

Жергілікті материалдарға негізделген сорбенттер – гидроминералды ресурстардан литийді сорбциялық әдіспен бөлу үшін қолданылатын алюмосиликатты сорбенттер және титан диоксиді қосылған адсорбенттерді әзірлеу.

Экстрагент ретінде - гидроминералды шикізаттардан литий хлоридін экстракциялық әдіспен бөлу үшін бутил спирті қолданылды.

Зерттеу әдістері. Осы диссертация аясында Қазақстанның гидроминералдық ресурстарынан литий қосылыстарын алу технологиясын әзірлеу үшін мынадай әдістер қолданылды:

Экстрагент ретінде бутил спиртін пайдаланып, Арал теңізінің гидроминералды тұзды ерітінділерінен литий хлоридін алу процесін зерттеу. Сілтілік реагенттің әртүрлі концентрацияларының литий қосылыстарының шығуына әсерін зерттеу.

Гидроминералды тұзды ерітінділерден литийді сорбциялық бөліп алу үшін титан диоксиді қосылған алюмосиликат негізіндегі сорбенттерді қолдану. Адсорбция жағдайларын (температура, уақыт, ерітіндідегі литий

концентрациясы) және олардың сорбция тиімділігіне әсерін зерттеу.

Бастапқы сынамалар мен экстракция өнімдеріндегі литий құрамын анықтау үшін ContrAA 300 спектрометрін пайдалану. Атомдық-абсорбциялық спектроскопия (ААС) әдісі жоғары сезімталдықпен дәл сандық талдауға мүмкіндік береді.

Гидроминералды шикізат пен экстракция өнімдерінің зерттелетін үлгілерінің элементтік құрамын талдау үшін рентгенфлюоресценттік (РФТ) талдау қолданылды. РФТ күрделі көп компонентті қоспалардағы элементтердің концентрациясын тез және дәл анықтауға мүмкіндік береді. Литий адсорбциясы процесіне дейін және одан кейін сорбенттердің микроқұрылымы мен құрамын сандық және сапалық зерттеу үшін энергия дисперсиясын талдау жүйелері пайдаланылды.

Сорбенттер мен экстракция өнімдерінің элементтік құрамы мен микроқұрылымын зерттеу үшін төмен вакуумды растрлық электронды микроскопияны (JEOL JSM 6490 LV) пайдаланды. Талдау процесінде материалдың құрылымы мен құрылымының өзгеруін бағалауға мүмкіндік береді.

Литий қосылыстарын бөлу мен алудың әртүрлі жағдайларында термодинамикалық сипаттамалардың (энтальпия, энтропия, Гиббс энергиясы) өзгеруін есептеу үшін HSC Chemistry бағдарламалық кешенін қолданылды. Термодинамикалық модельдеу зерттелінген жүйелердің элементтерімен қосылыстардың тепе теңдік таралуын анықтайды.

Реакция жылдамдығы, реакция реті және активтену энергиясы сияқты литийді экстракциялаудың кинетикалық параметрлерін анықтайды. Экстракция процесінде химиялық реакциялардың жылдамдығы мен механизмін сипаттау үшін Ротинян-Дроздов теңдеуі сияқты формальды кинетикалық теңдеулерді қолдану.

COMSOL Multiphysics - физикалық жүйені жетілдірілген сандық әдістермен модельдеуге және оңтайландыруға арналған бағдарламалық платформа көмегімен, литий хлоридін бөліп алуға арналған сорбциялық қондырғының сандық модельдеуі жүргізілді.

Эксперименттік деректерді талдау, алынған нәтижелердің сенімділігі мен қайталануын анықтау үшін математикалық статистика әдістерін қолданылды.

Зерттелінген нәтижелерді және процестің оңтайлы жағдайларын анықтау мақсатында шығыс параметрлерінің (литий концентрациясы, экстракция дәрежесі, реакция жылдамдығы) уақытқа, температураға және басқа эксперименттік жағдайларға тәуелділігі кесте және график түрінде дәлелденді.

Зерттеудің ғылыми жаңалығы:

1. Алғаш рет литий қосылыстарын экстракциялау мүмкіндігі туралы термодинамикалық зерттеулер жүргізілді.

2. Гидроминералды шикізаттардан литий хлоридін тиімді экстракциялау үшін өндіріс шығындарын азайтуға және процестің

экологиялық қауіпсіздігін арттыруға мүмкіндік беретін титан диоксидімен өзгертілген жергілікті алюмосиликаттар негізінде сорбент әзірленді және қолданылды.

3. Алғаш рет Арал теңізінің тұзды ерітінділерінен литий хлоридінің максималды алынуын қамтамасыз ететін экстракция процесінің оңтайлы шарттары (температура, уақыт, экстрагент концентрациясы және ортаның рН) анықталды.

4. Алғаш рет негізгі факторларды анықтауға мүмкіндік беретін, литий хлоридін экстракциялау және сорбциялау процестерінің кинетикалық заңдылықтары анықталды.

5. Алғаш рет литий хлоридін экстракциялау тиімділігін айтарлықтай арттыруға мүмкіндік беретін бутилді спиртті экстрагент ретінде пайдаланылды. Гидроминералды шикізаттан литий хлоридін бөліп алуға арналған сорбциялық қондырғыны сандық модельдеу жүргізілді.

6. Өңірдегі экологиялық жағдайды жақсартуға ықпал ететін литий құрамды гидроминералды шикізатты өндеудің жаңа технологиялық схемасы әзірленді.

Жұмыстың тәжірибелік құндылығы:

1. Ұсынылған технология қалдықтардың төмен деңгейімен және қоршаған ортаға минималды әсерімен сипатталады. Экологиялық таза экстрагенттер мен сорбенттерді пайдалану, сондай-ақ шығарындылар мен ластануды азайтатын қайта өндеу әдістерін қолдану аймақтағы экологиялық жағдайды жақсартуға ықпал етеді.

2. Алынған нәтижелер Қазақстанның гидроминералдық ресурстарынан литий қосылыстарын алудың өнеркәсіптік процесін әзірлеу және енгізу үшін пайдаланылуы мүмкін. Бұл ішкі және халықаралық нарықтарда литийге өсіп келе жатқан сұранысты қанағаттандыруға, литий өнімдерін өндіруші ретінде Қазақстанның бәсекеге қабілеттілігін арттыруға және оның әлемдік экономикадағы позициясын нығайтуға мүмкіндік береді.

3. Литийқұрамды тұзды ерітінділерді бутил спиртімен экстракциялаудың теориялық және эксперименттік нәтижелері негізінде үлкейтілген-зертханалық сынақтар жүргізіліп, материалдық баланс пен экономикалық тиімділігі айқындалды.

4. Зерттеу нәтижелері 3 ҚР пайдалы моделіне патент (№3657, 21.10.2017 ж., №4959, 22.05.2020 ж. №5326, 28.08.2020 ж.) және үлкейтілген сынақтар актісімен (№22, 13.01.2026 ж.) және ҒЗЖ нәтижелерін оқу процесіне ендіру актілерімен расталды (№217, 218, 24.12.2024ж.) (Қосымша Б, В, Г).

Қорғауға ұсынылатын негізгі тұжырымдар:

1. Арал теңізінің тұзды ерітінділерінен литийдің максималды экстракциясын қамтамасыз ететін литий хлоридін (температура, уақыт, экстрагент концентрациясы және ортаның рН) алудың оңтайлы шарттарын анықтауға мүмкіндік беретін термодинамикалық және кинетикалық зерттеулердің нәтижелері.

2. Литийді 90%-ға дейін бөліп алынатын гидроминералды ресурстардан литийдің сорбциялық бөлінуінің жоғары тиімділігін қамтамасыз ететін жергілікті алюмосиликатты материалдар негізінде титан диоксидімен модификацияланған сорбентті пайдалану.

3. COMSOL Multiphysics бағдарламалық платформамен сорбциялық қондырғының геометриялық параметрлері есептеліп, ағын жылдамдығы 0,3 және 0,5 м/с болғанда, жоғары қысым айырмасы байқалды. 0,1 м/с кезінде қысым айырмасы төмен болады.

4. Литий хлоридін бөліп алудың жоғары дәрежесін қамтамасыз ететін, бутил спиртіні экстрагент ретінде пайдаланып, Қазақстанның гидроминералдық ресурстарынан литий хлоридін экстракциялық және сорбциялық бөлудің әзірленген жаңа технологиялары.

Ғылыми-зерттеу жұмысының жоспармен байланысы. Диссертациялық жұмыс М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, «Бейорганикалық және мұнай-химия өндірістерінің технологиясы» кафедрасының 2021-2025 жж. арналған МБ ҒЗЖ-21-03-02 «Жаңа перспективалық технологияларды әзірлеу және минералды шикізат пен техногендік қалдықтар негізінде бейорганикалық өнімдерді, экологиялық қауіпсіз тыңайтқыштар мен өсімдіктердің өсу стимуляторларын алудың дәстүрлі технологияларын жетілдіру» ғылыми-зерттеу жұмыстарының жоспары аясында орындалған.

Сенімділік дәрежесі және нәтижелер апробациясы. Нәтижелердің сенімділік дәрежесі жалынды атомдық-абсорбциялық спектроскопияны (ААС), рентгенфлуоресцентті талдауды (РФТ), энергодисперсиялық микроанализді, термодинамикалық және кинетикалық модельдеуді қоса алғанда, зерттеудің заманауи әдістерін, сондай-ақ әлемдегі жетекші өндірушілердің спектрометрлері мен микроскоптары (Analytik Jena AG, JEOL, Oxford Instruments) сияқты сертификатталған жабдықты пайдалану арқылы қамтамасыз етіледі.

Эксперименттік зерттеулер нәтижелердің дәлдігі мен қайталануын қамтамасыз ететін халықаралық стандарттар мен стандарттарға сәйкес жүргізілді. Зерттеу нәтижелері бірнеше рет қайталанған өлшеулермен, деректерді статистикалық өңдеумен және оларды қазіргі теориялық модельдерге сүйене отырып түсіндірумен расталады.

Жұмыстың негізгі нәтижелері ғылыми семинарларда, халықаралық және республикалық конференцияларда талқыланды, сондай-ақ зерттеу бағыты бойынша Scopus және ҚР ҒЖББМ ҒЖББСБК дерекқорына кіретін рецензияланатын халықаралық ғылыми журналдарда жарияланды. Зерттеу нәтижелері жоғары сенімділікке ие және ғылыми және кәсіби ортада сыналды, бұл олардың ғылыми және өндірістік практикада әрі қарай қолдану үшін өзектілігі мен маңыздылығын растайды.

Докторанттың әрбір жарияланымды дайындауға қосқан жеке үлесі. Диссертациялық жұмыс шеңберіндегі зерттеулердің нәтижелері бойынша 17 ғылыми еңбек жарияланды, оның ішінде 3 ҚР пайдалы моделіне

патент, уәкілетті орган ұсынған ғылыми басылымдарда 2 мақала (ҚР ҒЖББМ ҒЖББСБК), Scopus/Web of Science дерекқорында индекстелетін рецензияланатын ғылыми басылымдарда 5 мақала, халықаралық журналдарда, соның ішінде халықаралық ғылыми конференциялардың жинақтарында 10 мақала. Зерттеу нәтижелері бойынша оқу процесіне ғылыми зерттеу нәтижелерін енгізудің екі актісі алынды №217, №218 24.12.2024 ж.

1. «ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences» журналында жарияланған «Development prospects of new technologies of lithium-containing products» мақаласында литийдің мөлшері мен қоспалардың құрамын анықтау мақсатында эксперименттік зерттеулер жүргізіліп, алынған өнімдерге талдамалық сараптама жасалды. Зерттеу нәтижелері графикалық тәуелділіктер және кестелік деректер түрінде жүйеленіп, рәсімделді.

2. «The Open Chemical Engineering» (Sharjah, U.A.E.) журналында жарияланған «Mathematical Modeling of Sorptive Extraction of Lithium Chloride from Lithium-containing Brine of the Aral Sea Region» мақаласында Арал өңірінің литийқұрамды рассолдарынан литий хлоридін сорбциялық әдіспен бөліп алуға қатысты эксперименттік зерттеулер жүргізілді. Алынған нәтижелер көлемдік графикалық тәуелділіктер түрінде өңделіп, рәсімделді.

3. «The Open Chemical Engineering» (Sharjah, U.A.E.) журналында жарияланған «Investigation of the Process of Agglomeration of Phosphorites Using Phosphate-Siliceous Shales and Oil Sludge» мақаласында бастапқы және алынған өнімдердің физика-химиялық талдаулары айқындалып, сипатталды, сондай-ақ декарбонизация үдерісінің тәуелділіктері бойынша көлемдік графиктер рәсімделді.

4. «Journal of Ecological Engineering – Lublin» журналында жарияланған «Studies of Physicochemical Bases and Optimization of Environmentally Safe Technology of Lead Production Waste Recycling» мақаласында реакциялар бойынша Гиббс энергиясының өзгеруі зерттелді.

5. «Oriental Journal of Chemistry» (Bhopal) журналында жарияланған «Process of obtaining sorbents from bentonite and refractory clays using industrial wastes» мақаласында термодинамикалық сипаттамалар зерттелді.

6. «Қ. И. Сәтбаев атындағы ҚҰТЗУ хабаршысы» журналында жарияланған «Математическое моделирование процесса получения сорбентов для выделения фосфора из шламов» мақаласында сорбциялық материалдардың физика-механикалық көрсеткіштері анықталды.

7. «Қазақстан-Британ техникалық университетінің хабаршысы» журналында жарияланған «Математическое описание процесса сорбционной очистки сточных вод химических производств» мақаласында сорбциялық тазарту үдерісі зерттелді.

Диссертация құрылымы мен көлемі.

Диссертациялық жұмыстың көлемі 122 бет, 42 кесте, 52 сурет бар. Жұмыс кіріспе, 5 бөлім, қорытынды, 116 атаудан тұратын пайдаланылған көздер тізімі және 4 қосымшадан тұрады.

1 ЛИТИЙ ҚОСЫЛЫСТАРЫН АЛУДЫҢ ЗАМАНАУИ ӘДІСТЕРІНЕ ӘДЕБИ ШОЛУ

Қазіргі уақытта «Қазақстан-2050» стратегиясы: «Қалыптасқан мемлекеттің жаңа саяси бағыты» атты Қазақстан халқына жолдауын іске асыру болып саналады [1]. Үкіметтің алдына қойылған міндеттерді шешу аясында қазіргі уақытта экономикалық және экологиялық аймағы болып табылатын Арал теңізі аймағына ерекше назар аудару қажеттігі туындайды. Мемлекеттік бағдарлама аясында, Арал өңіріндегі бай гидроминералды шикізат негізінде, литий және литий тұздарын өндіруді ұйымдастыру мүмкіндігі бар. Осыған байланысты, зерттеудің өзектілігі- табиғи гидроминералды шикізатты ұтымды және кешенді пайдалану мәселелерін шешу өзекті мәселе болып саналады.

Литий-бірқатар ерекше қасиеттері бар ең жеңіл металл. Осыған байланысты литий металы да, оның әртүрлі қосылыстары да әлемнің жоғары дамыған елдерінің өндірісінің әртүрлі салаларында кеңінен қолданылады. Литий өнімдерін пайдаланудың ең үлкен бағыттары-алюминий электролизі, шыны және керамика өндірісі. Сонымен қатар, литий және оның қосылыстары майлау материалдарын, синтетикалық каучукты, электрлі батареяларын және басқа да техника салаларында қолданылады. Литийді қолданудың келешекті бағыттарының ішінде алюминий литий қорытпаларын, химиялық ток көздерін (ХТК), электромобиль аккумуляторларын өндіру маңызды болып табылады.

Әлемде литийдің анықталған шикізат ресурстары әлемдік тұтыну көлемі 65 мың тонна болған кезде 13 млн. тоннаға бағаланады. Бұл ретте расталған литий қорларының 22 % –ы пегматит кендерінде, ал 78% - ы гидроминералды шикізаттың әртүрлі түрлерінде шоғырланған. 90-шы жылдары Чилидегі ең бай литий тұзды ерітіндісінің кен орнының ашылуы мен игерілуі литий өнімдері нарығында түбегейлі төңкеріс жасады. Жер асты тұзды ерітінділері қатты кеннен литий карбонатын алумен салыстырғанда төмен шығындарға байланысты Li_2CO_3 өндірісі үшін бүкіл әлемде басым шикізатқа айналууда [2].

Чилиден басқа, құрамында литий бар тұзды ерітінділердің үлкен қоры Боливияда, Аргентинада, Қытайда және Ресейде кездеседі. Литий құрамды гидроминералды шикізат (ЛҚГМШ) қорлары бойынша әлемде бар ақпаратты жүйелі талдау негізінде ЛҚГМШ-ты оны тауарлық литий өнімдеріне үнемді өнеркәсіптік өңдеу үшін пайдалану перспективасы тұрғысынан жіктеу ұсынылады.

Ұсынылған классификацияға сәйкес барлық белгілі ЛҚГМШ екі үлкен классқа бөлуге болады: айқын құрғақ климаты бар аймақтарда орналасқан және табиғи булану концентрациясы үшін қолайсыз климаты бар жерлерде таралған ЛҚГМШ. Алғашқылардың қатарына Оңтүстік Американың саларлары, Сильвер Пик көлінің тұзды ерітінділері (АҚШ), Қытай көлінің тұзды ерітінділері, Дағыстан тұзды ерітінділері (Ресей), Карабұғаз шығанағы

(Түрікменстан), Израиль мен Иордания жағалауындағы Өлі теңіз тұзды ерітінділері жатады. Екіншісіне Шығыс Сібірдің жер асты тұзды ерітінділері, Батыс Сібірдің Сеноман көкжиегінің қабат және ілеспе мұнай сулары, Жаңа Зеландия, Жапония, АҚШ, Ресейдегі жас жанартау термалды сулары жатады. Өз кезегінде литий өнімдеріне ЛҚГМШ өнеркәсіптік өңдеу мүмкіндігін бағалау үшін литий құрамындағы белгіленген шарттарға сәйкес шикізатты мақсатты (литий мөлшері 0,01 кг/м³ жоғары) және мақсатты емес (литий мөлшері 0,01 кг/м³ төмен) деп бөлуге болады.

Ұсынылған классификацияға сәйкес әлемдегі ең танымал кен орындарының литий тұзды ерітінділерінің сипаттамалары 1-кестеде келтірілген.

Кесте 1- Әлемдегі ең танымал ЛҚГМШ орындарының сипаттамасы

p/c	Ел (орны)	Концентрациясы, кг/м3									R
		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	Br	Σтұздар	
Литий мөлшері жоғары құрамды шикізат, құрғақ климат											
1	АҚШ, Невада (СильверПик көлі)	0,44	88,0	11,0	0,7	0,6	128,5	–	–	220	2,9
2	Чили (Атокома)	0,5–0,2	113,4	32,1	11,4	0,5	210,6	17,2	–	~400	24
3	Боливия (Де Юни)	0,8–2,0	105,2	24,2	16,6	0,5	190,5	9,1	–	400	21
4	Ресей (Тарумовское)	0,2	67,0	3,8	0,8	10,1	127,3	–	0,6	210	60
5	Қытай, Цинн Хай (Дун Той)	0,49	68,6	17,7	29,3	–	190,4	23,1	–	330	60
6	Қытай, Цинн Хай	0,96	1,4	1,1	107,8	4,3	326,0	0,1	–	450	117
Литий мөлшері жоғары құрамды шикізат, климаты бореалды											
7	Ресей, Саха	0,414	35,6	20,3	11,2	65,5	220,0	–	4,8	360	192
8	Ресей, Краснодар аймағы	0,22	46,8	23,1	9,5	58,8	233,9	–	3,2	375	310
9	Ресей, Эвенкия (Верхнекостинское)	0,45	50,2	19,7	11,2	81,7	271,8	–	5,6	444	210
10	Ресей, Иркутск облысы (Знаменское)	0,48	2,4	4,3	28,5	134,3	322,5	–	10,6	503	340
11	Ресей, Иркутск облысы (Ковыктинское)	0,39	1,9	11,7	29,0	154,0	338,9	–	6,3	544	470
Литий мөлшері төмен құрамды шикізат, құрғақ климат											
12	Ресей, Дағыстан (Берекейское)	0,039	24,0	0,6	1,4	0,3	41,0	–	0,2	70	55
13	Ресей, Дағыстан (Южно-Сухокумское)	0,041	31,5	0,6	0,7	7,2	65,5	–	0,3	110	213
14	АҚШ, Юта (Үлкен тұзды көлі)	0,07	85,4	4,9	9,8	0,4	170,8	18,3	7,8	300	146
15	Қытай, Цин Хай (Чаэрхань)	0,027	67,5	736	36,7	1,3	219,5	–	–	340	1400
16	Түрікменстан (Кара БогазГол)	0,026	70,0	4,6	33,0	–	74,6	64,8	0,4	247	1270
17	Израиль, Иордания (Өлі теңіз)	0,018	30,3	7,3	40,3	3,0	190	0,5	4,0	275	2400
Мақсатсыз шикізат, бореалды климат											
18	Ресей, Тюменск және Томск облысы (ілеспе мұнай сулары)	0,004	8,5	0,1	0,03	0,74	8,3	0,02	–	18,0	192,5

Кестеден көрініп тұрғандай, ЛҚГМШ мақсатты шикізаты құрғақ климаты бар аудандарда да, климаттық жағдайы қолайсыз аудандарда да кең таралған. Оны үш топқа бөлуге болады: табиғи булану арқылы галургиялық схемаларды қолдана отырып литийде шоғырланған шикізат, булану арқылы литийде әлсіз шоғырланған шикізат және іс жүзінде шоғырланбаған шикізат. Галургиялық схемалар бойынша қазіргі уақытта Америка континентінің шикізаты шоғырланған-Оңтүстік Американың саларлары және СильверПик көлінің тұзды ерітінділері, АҚШ (№ 1 кесте). Екінші топтағы ЛҚГМШ Қытайдың жеке көл тұзды ерітінділерімен және Дағыстанның (Ресей) терең тұзды ерітінділерімен ұсынылған. ЛҚГМШ үшінші тобы, ең көп, негізінен магний хлориді, кальций хлориді немесе аралас типтегі тұзды ерітінділермен ұсынылған. Бұл топтың тұзды ерітінділері сілтілі жер металдары мен магний концентрациясының литий концентрациясына қатынасына тең R көрсеткішінің жоғары мәндерімен және, әдетте, жоғары минералданумен сипатталады. Бұл топтың тұзды ерітінділері Ресейдің шығысында және ішінара Қытайдың солтүстік-батысында кең таралған.

Литий бойынша концентрацияланбаған ЛҚГМШ өнеркәсіптік игерілген технологиясынан тауарлық литий өнімдерін алудың көптеген әрекеттеріне қарамастан, оларды қайта өңдеу осы уақытқа дейін жасалмаған. Дамудың осы бағытын дамытуда ұсынылған барлық компоненттер әртүрлі тауарлық өнімдерге қайта өңделіп, кешенді түрде алынса да, өндірілетін литий өнімдерінің өзіндік құнының бәсекеге қабілетті төмендеуіне әкелетін өндіріс көрсеткіштерін қамтамасыз етпейді. Сәтсіздіктің негізгі себебі-мәселені дәстүрлі әдістермен шешуге тырысу, бұл күрделі технологиялық схемаларға және әртүрлі реагенттердің көп мөлшерін қолдануға алып келеді [3].

Литий бойынша концентрацияланбайтын ЛҚГМШ-тен тауарлық литий өнімдерін алудың технологиялық процестерінің экономикалық көрсеткіштері жоғары R көрсеткіштері бар тұзды ерітінділерден литийді реакциясыз бөліп алуға және $R \leq 15$ көрсеткіші бар сулы литий ерітінділерін алуға мүмкіндік беретін арнайы әдістерді пайдалану кезінде оларды кейіннен кез келген белгілі әдіс бойынша шоғырландыру мүмкіндігіне ие болу үшін айтарлықтай артуы тиіс.

1.1 Литий қосылыстарының табиғаттағы тұзды көлдерде таралуы

XX ғасырда тұзды көлдер литийді өндіретін негізгі орынға айналды. Тұзды судан алынған литийдің алғашқы өнімдері (1975-2000 жж.) Оңтүстік Америкада (Чили мен Аргентинада) пайда болды. Соңғы онжылдықта бұл өнімді өндіру бойынша Қытай алғашқы орынға шықты. Литийлі пегматиттерді алу батыс Аустралияда, Канадада, Финляндияда өз жалғасын тауып жатыр. Канада мен Португалияда жаңа кен орындары ашылды [4].

Оңтүстік Америка, Қытай, Оңтүстік Сібір және Монғолиядағы тұзды көлдердің геологиялық жағдайы өте жақсы қалыптасқан. Тұзды көлдердің

минералдануы жер үсті, жер асты, тектоникалық, жанартаулық белсенділіктермен байланысты. Атакамадағы тектоникалық құлама, ондағы біркелкі болмаған шұңқырлар геоморфологиялық және құрылымдық жинағыш рөлін атқарады. Мұнда тұзды суларда (оның ішінде литий) жылжуы оңай және жеңіл араласушы компоненттер жиналады.

Экономикалық-геологиялық қорытындыға сүйенсек, өзендердегі тұзды сулар литий карбонатын өндіретін негізгі шикізатқа айналған. Бүкіл әлемде бұл шикізатты өңдеу жолының кең тарауы экономикалық жағынан тиімді, химия-металлургиялық зауыттарға тасымалдау ыңғайлы. Тұзды көлдердегі литийдің қоры бойынша алдыңғы қатарлы елдерге Боливия, Чили, Қытай және Аргентина жатады. Металлды литийді өндіру бойынша жетекші елдер: Чили, Аргентина, Қытай, АҚШ, Ресей. Оңтүстік Америка тұзды көлдеріндегі суларды өндеудің басты қолайсыздығы инфрақұрылымның жоқтығы. Ал Қытайдағы басты мәселе шикізатты тасымалдаушы теміржол мен тас жолдың жеткіліксіздігі. Бұл мәселелерді шешу өз орнымен дайын өнімнің бағасының осуіне өз ықпалын тигізеді.

Бүгінгі күнде литийдің әлемдік қоры 35 млн т-ға бағаланып жатыр. Шамамен 60%-ы тұзды көлдерде, 26%-ға жуығы литийлі пегматиттерде, қалған бөлігі отырмалы таужыныстарында және геотермальды және мұнайлы алаңның тұздысуларының құрамында орналасқан [5]. Литийдің ең ірі қорлары Аргентина, Чили, Боливияда биік таулы платадағы содалы-сілтілі көлдерде (тұзды суларды) орналасқан. Оларға: Атакама (Чили), Омбре Муэрто, Ринкон, Оларос (Аргентина), Уюни, Коипаса, Импекса (Боливия) көлдері (тұзды сулары) жатады. Сонымен қатар жоғары шоғырлы литий өндіруді жолға қойған орындар: жас континентальді вулкандық орындар-Лагуна Пастос Грандос, Лагуна Качи, Лагуна Калина, Лагуна Лоромайя және т.б. (Боливия), көлдер- Бонневиль (АҚШ), Цзабуйде, Ситайцзинайэр, Дунтайцзинайэр, Дансюнцо (Қытай).

Оңтүстік Америкадағы әлемдегі ең ірі литий өндіруші ел Чилиде жоғары дамыған өндіріс және транспорттық инфрақұрылым қалыптасқан. Сондай-ақ, климаты және географиялық жағдайын сулы ерітіндіні күн нұрына табиғи түрде буландыруға өте ыңғайлы. Чилидегі литийлі гидроминерал Атакамада орналасқан. Бұл тұзды көлдің беттік ауданы 3000 км² және алып жатқан аумағы 90x55 км, географиялық биіктігі- 2300 м. Атакама- әлемдегі ең құрғақ орын, мұнда 10 мм/жыл жауын жауады. Ал судың булануы 3000 мм/жыл. Мұндағы литийдің бағаланған қоры 6,9 т. Судың құрамындағы Mg/Li қатынасы 6,4. 1975 жылы кеннен алғашқы өнімдер өндіріле басталды. Бастапқыда біршама қиындықтар туындады, соның ішінде гидроминералды шикізатын өңдеудегі технологияның жеткіліксіздігі, шикізаттың географиялық-қолайсыз биікте орналасуы тасымалдау қиындығын туғызды. 2007-2009 жж. Чилидің әлемдік литий өндірісіндегі үлесі 41-43% жетті. Атакама көлінің құрамы кешенді, атап айтқанда, судағы калий мен бордың жоғары шоғыры литийді оңай бөліп алудың экономикалық тиімділігін арттырады [6,7].

Аргентина. Өндіріс Омбре Муэрто көлінен бастау алды. Бұл орын Чилидің Антрофогаст қаласының оңтүстік-шығысында 240 км жерде орналасқан. Беттік ауданы 565 км². 4300 м биіктікте орналасқан. Мұндағы судағы литийдің шоғыры 190-900 мг/л (орташа мәні 520 мг/л), жалпы қоры 0,8-0,85 млн т деп бағаланып отыр [8,9]. Омбре Муэрто көлінің артықшылығы тұзды судың геохимиялық спецификациясында (Mg/Li қатынасы 1,37 қосымшы заттардың шоғыры төмен), сондай-ақ тас жол және темір жол торабына жақын орналасуы қазылған шикізатты Антрофогаст (Чили) қаласына тасымалдауға жеңілдік тудырады.

Ринкон тұзды көлі - 3740 м биіктікте орналасқан Аргентинадағы басты гидроминералды-мультиэлементті орны болып саналады. Анд тауының Антофалла-Покитос вулканды жазықтығына жақын жерде орналасқан. Құрамында литийі бар тұзды су қоры 1450 млн т. жабық бассейн ауданы 250 км², тереңдігі 60 м. Тұзды судағы литийдің орташа құрамы 330 мг/л. Ғалымдардың зерттеген нәтижелері бойынша, мұндағы литийдің таза қоры 1,4 млн т. Бұл жерде алынатын литий үйлесімді зат негізінде басқа негізгі (KCl, Na₂SO₄, NaCl) өнімдерге қосымша ретінде өндіру жоспарланған. 2008 ж. зауыт өнімділігі 12 т (Li₂CO₃) жетті [10].

Боливия. Бұл елдегі тұзды көлдердің барлығын қосқандағы литийдің ең қоры бар. Басты орын - Уюни көлі, әлемдегі ең ірі тұзды көлдердің бірі, ауданы 10582 км², 3650 м биіктікте орналасқан [8]. Тұзды судағы литийдің құрамы 80-1150 мг/л (орташа 321 мг/л), өте сирек, бірақ кейбір жерлерінде кездесетін жоғары шоғыры 4700 мг/л [11]. Литийдің қоры 5-5,5 тен 8,9-9 млн т шамасында. Mg/Li қатынасы жоғары (18,6) екенін айта кеткен жөн. 2008 ж. кіші өндірісті ұйымдастыру жобасы басталған. 2009 жылы Рио-Гранде атты шағын зауыт литий карбонатының алғашқы өнімдерін шығара бастады [12,13].

Оңтүстік Америкадағы тұзды көлдердің таралу орны төмендегі 1 суретте көрсетілген.



Сурет 1 - Оңтүстік Америкадағы литий құрамды тұзды көлдердің экономика-геологиялық көрсеткіштері

Орталық Азия. Қытай. Қытайдағы зерттелген литийлі қордың үлесі 3,35 млн т. Бұл ел қазіргі күнде литий қоры бойынша әлемде үшінші орында тұр. Төртінші орында батыс Тибет пен Цайдам ойысы орналасқан Цинхай провинциясы алып отыр [14].

Цайдам ойысы Цинхай провинциясының солтүстік-бастысында 2600-3100 м. биіктікте орналасқан. Бұл жерде 37 көл орналасқан, оның 28-і тұзды. Цайдам ойысындағы көл суындағы Mg/Li қатынасы жоғары (67,7-40,3) [15]. Mg/Li қатынасы жоғары болғандықтан литийді бөліп алу қиындай түседі. Алайда, қазір түзілген жаңа технологияның арқасында жоғары магнезиалды ерітіндіден литий тұздарын бөліп алу қарастырылған [16]. Цайдам ойысындағы қор 1-2 млн т-ға бағаланып отыр [5,8,9]. Шикізат алу тек 2 көлде ғана жүргізіліп отыр: Тайцзиньайэр және Дунтай. Тайцзиньайэр көлі (басқаша атауы Синтай) 82 км² ауданды алып жатыр. Литий карбонатын өндіру 5000 т/ж. Бұл өндіріс көлемін болашақта 35000 т-ға жеткізілуі көзделіп отыр [9]. Дунтай көлінің ауданы 116 км². Литий карбонатының өндірісі бұл жерде- 3000 т/ж. Болашақта өнімділікті арттыру 20000 т-ға жеткізілуі үстінде. Тайцзиньайэр және Дунтай тұзды көлдеріндегі литий шоғыры 203 және 161 мг/л (көлдің түбіндегі шоғыр 591-638 мг/л) [9].

Цзабуе (Чабер) тұзды көлі Тибет автономиялық облысында, 4420 м биіктікте орналасқан [17]. Қытайдағы ең үлкен литий өндіруші орындардың бірі. 1987 ж. бұл жерде цзабуелит (құрамында Li₂CO₃ бар) атты жаңа минерал табылды. Көлдің ауданы 243 км² құрайды. Орташа тереңдігі 70 см, максималды тереңдігі 2м, көлдегі жалпы тұздардың маңызы 360-410 г/л, ал литийдікі 896-1527 мг/л [18]. Литийдің шоғыры бойынша Цзабуе әлемде 2-ші орында тұрады (алғашқы орында Чилидегі Атакама көлі 1600 мг/л). Мұндағы литий қоры шамамен 1,53 млн т. шикізатты өндіру алғаш рет 1982 жылы бастау алды [5,8,9]. Алғашында АҚШ Цзабуе өзенінің жағасында өзінің зауытын салып, 5000 т Li₂CO₃/жыл өнім шығара бастады. Болашақтағы өндіріс жоспары 20000 т/ж. жоспарлап отыр [19].

Тибет тауындағы тағы бір көл Дансюнцо. Ауданы 55 км², тереңдігі 7,6 м, теңіз деңгейінен биіктігі 4400 м. Тұзды судағы литий шоғыры 430 мг/л, Mg/Li қатынасы 0,22 (өте төмен). Жалпы қоры 140 мың т. Литий карбонатын өндіру 5000 т/жыл [9].

Оңтүстік Сібір және Монғолия. Алғашқы гидрогеохимиялық экспедиция 1995-1997, 2007-2010 жж. жүргізілді [20-24]. Оңтүстік Сібір көлдеріндегі зерттелген литийдің орташа маңызы 10 мг/л [25]. Хакаси (Туз) көлінде 2,6-2,9 мг/л. Монғолиядағы тұзды көлдердің микрокомпонентті құрамын зерттегенде литий, бром, уран, бор, мышьяк бар екені анықталды. Макрокомпоненттер- натрий, хлор, сульфаттар кездеседі. Монғолияның солтүстік-шығысындағы Дорнод аймағындағы өзендерде литийдің маңызы 48 мг/л, Солтүстік батыс аймағындағы көлдерде 98 мг/л дейін кездеседі [21, 22, 25].

1.2 Литий хлоридімен байытылған концентраттарды алу және селективті сорбциясы элюаттарынан литий өнімдерін алу

Өнеркәсіптік масштабта оңай көбейтілетін ең қарапайым және технологиялық әдіс селективті қайтымды сорбенттерді қолдана отырып, тұзды ерітінділерден литий алу болып табылады [26-27]. Сонымен қатар, АҚШ пен Чилидің өнеркәсіптік тәжірибесінде кең таралған натрий хлориді (сульфат хлориді) тұзды ерітінділерінің табиғи концентрациясының орнына, ерітінділерді литий хлоридімен сорбциялық байыту CaCl_2 және MgCl_2 фоны басым және R көрсеткіші 120...400 және одан жоғары, Ресей мен Қытайда кең таралған тұзды ерітінділерді өнеркәсіптік өндеудің жалғыз әдісі болып табылады.

Ең жақсы көрсеткіштер $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (ДГАЛ-Cl) ақаулы түрлерінен алынған сорбенттерге ие болды, олар рН төмен тұзды ерітінділерде төзімді. Жүргізілген зерттеулер негізінде ДГАЛ-Cl негізіндегі сыйымды қайтымды сорбенттер синтезделді, олар оңай түйіршіктеледі және ауқымды өнеркәсіптік пайдалану үшін тиімді [26-30]. Олардың негізінде кез-келген күрделі құрамдағы гидроминералды шикізаттан литий өнімдерін өнеркәсіптік өндіру процесінің технологиясы мен аппаратуралық дизайны жасалды [31]. Табиғи тұзды ерітінділерден ДГАЛ-Cl көмегімен LiCl түріндегі литий сорбциясы бөлме температурасына жақын температурада жүзеге асырылады, бұл оны жылытуға кететін шығындарды азайтады. Қаныққан сорбенттен LiCl десорбциясы 20...40°C температурада тұщы сумен жүзеге асырылады, өнім ретінде қоспалары аз LiCl (10 г/л) ерітіндісін алады. ДГАЛ-Cl негізіндегі түйіршікті сорбенттерді өнеркәсіптік пайдалану үшін сорбенттің қозғалмайтын және қозғалатын қабаты бар бағандарды қолдана отырып, сорбциялық-десорбциялық қондырғылар жасалды. Сібір және Қытай тұзды ерітінділерінен литий алу технологиясының сынақтары литийдің селективті сорбциясынан кейін элюат сәулеленуінің жоғары және тұрақты параметрлерін көрсетті және оны LiCl ерітінділері ретінде сорбенттен десорбциялады, R ($R \leq 8$) көрсеткіші төмен.

Соңғы жылдары литийді сорбенттен кез-келген литий қосылыстарына десорбциялағаннан кейін элюаттарды шоғырландыру және өндеу әдістері мен жабдықтары жасалды. Литий хлоридінің концентрацияланған ерітінділерінен (50...100 г/л LiCl) өнеркәсіптік дамыған технологиямен литий карбонаты алуға болады. Элюаттың терең концентрациясында сутек хлориді кристалданады, ал вакуумдық дегидратациядан кейін сусыз литий хлориді пайда болады, оны әлемдік нарықта бәсекеге қабілетті металды [32] алу үшін пайдалануға болады.

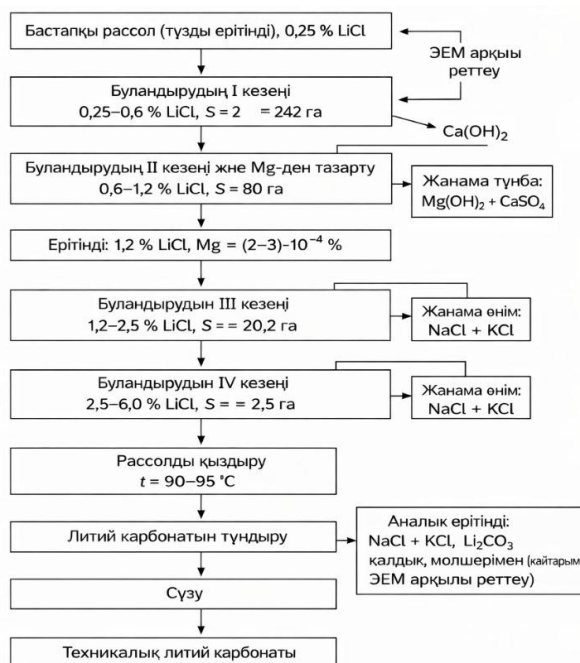
Концентрацияланған элюаттардан (~50...100 г/л) тұндыру әдісімен оларды ион алмасу арқылы тазартқаннан кейін HF немесе NaF тұндырғыш ретінде пайдаланған кезде жоғары тазалықтағы литий фторидін алуға болады. Элюаттарды Mg^{2+} және Ca^{2+} қоспаларынан алдын ала тазартпай

фторлау арқылы алюминий электролизі ванналарына тиімді кешенді қоспа алынады: LiF , MgF_2 , CaF_2 қоспасы, LiF құрамы кемінде 50 %. Сонымен қатар, элюаттардың фторлануын алюминий зауыттарында бар газ тазарту процесімен біріктіруге болады [33,34].

Концентрацияланған элюаттарды өндірудің негізгі технологиялық схемасы, хлорид, фтор және литий карбонатын шығарудың әртүрлі тұндыру әдістерінің схемалары, сондай-ақ LiOH және Cl_2 алу үшін LiCl және Li_2CO_3 электрохимиялық конверсиясы белгілі. Соңғысын тотығу үшін бромид тұзды ерітіндіні өңдеудің кешенді схемасында қолдануға болады немесе литий карбонатының сулы целлюлозаларымен сіңіп, содан кейін LiCl түзіледі [29].

LiOH алудың электрохимиялық процесі литий карбонатынан Li_2SO_4 ерітіндісінің электролизінен кейін пайда болған сульфатпен байланысқан кезде сульфатқа ауысу арқылы да жүзеге асырылуы мүмкін. Бұл әдіс 2-суретте келтірілген технология бойынша тұзды ерітіндіден алынған Li_2CO_3 -ті ғана емес, сонымен қатар техникалық Чили карбонатын қолдануға мүмкіндік береді [27].

Литийдің селективті сорбциясының элюаттарынан оларды Mg^{2+} және Ca^{2+} ден тазартқаннан кейін литий бромидін литийді элюаттан катионитке H^+ түрінде сорбциялау арқылы алуға болады, оның LiBr ерітіндісі ретінде кейінгі десорбциясы кальций хлоридінің бастапқы тұзды ерітіндісінде ұсталатын бромнан алынған сутегі бром қышқылымен жүзеге асырылады [35, 36]. Мысалы, Знаменский кен орнының (Иркутск облысы) тұзды ерітіндісі.

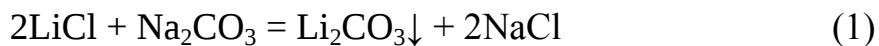


Сурет 2 –Сильвер-Пик кен орнының литий карбонатын алу арқылы тұзды ерітінділерін кешенді өңдеудің схемасы

Сильвер-Пик жер асты қабаттарының бірегей кен орны қараусыз қалған

кеніштер аймағында (АҚШ, Невада) орналасқан. Климаты құрғақ, булануы > 1700 мм/жыл [37]. Тұзды ерітінділердің тереңдігі 150-160 м, ұңғымалар қысымсыз. Булану жүйесі (10 карта) кептірілген мұз дәуіріндегі көлдің түбінде каскадты орналасқан. Тұздық ұңғымалардан суасты сорғыларымен алынады. Барлығы 30 ұңғыма жұмыс істейді. Жауын-шашын пайдаланылмайды, тұз толтырылған бассейндер-буландырғыштар пайдаланылмайды.

Сақтау бассейнінен шығарылған және LiCl байытылған концентрат болып табылатын тұзды ерітінді (литий хлоридінің мөлшері 2,5-6,0%) зауыттарда өңделеді. Литий карбонатын тұндырмас бұрын тұзды ерітінді магний қалдықтарынан әк сүтімен тазартылады, содан кейін сода әсерімен кальций қоспаларынан тазартылады. Литий карбонаты стандартты жағдайда содамен тұндырылады, нәтижесінде > 99% негізгі зат бар техникалық карбонат алынады

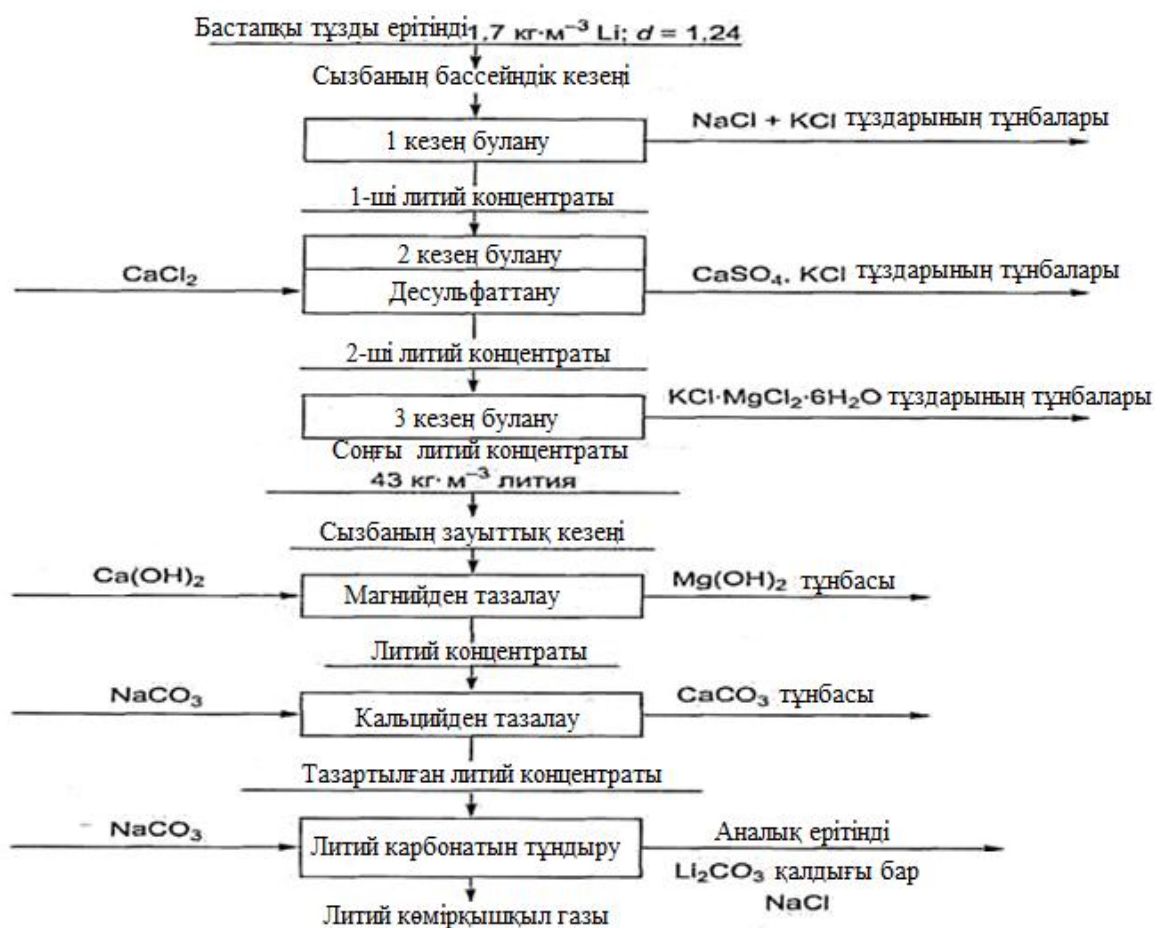


Өндіріс жаңа ұңғымаларды бұрғылау және булану карталарын салу арқылы бірнеше рет кеңейтілді. Литиймен бірге калий сульфатын өндіру жоспарланған болатын, бірақ жоба жүзеге асырылмады. Кәсіпорынның литий өнімділігі жылына ~10 мың тонна (карбонат баламасы). Бұл технологияның кемшіліктеріне сульфат иондары мен магнийді кетіру үшін қажет әктің жоғары шығыны және CaSO₄ және Mg(OH)₂ түрінде көптеген қалдықтардың пайда болуы жатады, олар өздерімен бірге литий бар тұзды ерітіндінің едәуір мөлшерін алады, нәтижесінде литийдің қайтымсыз жоғалуына әкеледі. Бұл өндірістің тағы бір маңызды кемшілігі-литийдің сода тұндыруына түсетін тұзды ерітіндідегі литийдің төмен концентрациясы (10 немесе 60 кг/м³ LiCl жоғары емес), бұл литий бар аналық ерітіндінің үлкен көлеміне әкеледі. Осыған байланысты литийдің 15%-ы айналымда болады.

ЛҚГМШ-тің бұл тобында Оңтүстік Американың саларлары ерекше орын алады, олар бастапқы табиғи тұзды ерітіндідегі литий концентрациясы 1,0-2,5 кг/м³ болатындығымен ерекшеленеді және галургиялық схема бойынша буланған кезде құрамында 40 кг/м³ жоғары литий бар концентраттар алуға болады. Литийдің гидроминералды қорының көп бөлігі Чилидің әйгілі салары Атакама түрінде шамамен 3000 км² құрайды. Ол Чилидің солтүстігінде 2300 м биіктікте орналасқан және шығыста Кордильера тармағымен, батыстан Атакама шөлі шектелген. Салар ауданындағы судың булануы жылына 3200 мм. Жауын - шашын мөлшері жылына 15 мм құрайды. Өндірістік тұзды ерітінділер 30-40 м тереңдікте орналасқан.

Саларды өнеркәсіптік игеру өткен ғасырдың 60-жылдарында американдық «Foot Minerals» компаниясы «Корфо» ұлттық компаниясымен бірлесіп басталды. Технологияның негізі (3-сурет) литий концентрациясын 1,7-ден 43 кг·м⁻³-ке дейін арттыратын тұзды ерітіндінің сатылы күн булануы

болып табылады. Процесс жалпы ауданы 1 км^2 болатын 12 бассейнде жүзеге асырылады [38, 39]. Сатылы күн булану кезінде галит, сильвинит, сондай-ақ $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ қос тұзы дәйекті тұндырылады. Қос тұздың тұнбасын болдырмау үшін құрамында литий бар тұзды ерітінді кальций хлоридінің әсерінен ішінара сульфаттандырылады, оның табиғи тұзды ерітіндісі салар маңында орналасқан. Концентрацияның үшінші сатысында десульфаттанғаннан кейін карналлит ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) түрінде магнийдің едәуір мөлшері тұзды ерітіндіден тұнбаға түседі. Галит, гипс, сильвинит және карналлит карталарында жауын-шашын және толтырылған карталар пайдаланылмайды. Осылайша алынған литий концентраты теміржол арқылы Антофагаста қаласында орналасқан зауытқа тасымалданады. Литий зауытында тұзды ерітінді магнийден әк сүтімен, кальцийден содамен және одан әрі содамен тазартылады, одан литий карбонаты стандартты жағдайда тұндырылады. Тұнба жуылады, кептіріледі және түйіршіктеледі. Оңтүстік Американың гидроминералды шикізатына негізделген литий өндірісінің кемшіліктеріне литий өнімдерінің кең спектрінің болмауы жатады. Осы уақытқа дейін бұл өндірістер тек литий карбонатын шығарумен шектеледі, оның жиілігі 98-99% құрайды.



Сурет 3 – «Foot Minerals» компанияның жобасы бойынша салара Атакама тұзды ерітінділерінен литий алудың схемасы

$R \leq 24$ көрсеткіші бар гидроминералды литий шикізатын өндеудің

барлық технологиялары (1-кестені қараңыз) табиғи су айдындарында күн әсерінен концентрациялауға, содан кейін литий мен калий тұздарын тұнбалауға негізделген.

1.3 Құрамында литий бар қалдықтарды кәдеге жарату

Литий химиялық ток көздерінің (ЛХТК) қоршаған ортаға әсерін талдау [40-46] зиянды әсерлері бойынша ЛХТК сынап-мырыш элементтерінен, қорғасын және никель-кадмий батареяларынан кейінгі екінші орында екенін көрсетеді. ЛХТК-нің қоршаған ортаға әсері су объектілері мен топырақтағы литийдің шекті рұқсат етілген концентрациясының (ШРК) шамаларымен сипатталады. Ресей Федерациясының Сытин А.Н. атындағы Санитария және гигиена институтының мәліметі бойынша, литийдің ШРК табиғи су айдындары үшін 0,03 мг/л және өндірістік үй-жайлардың ауасында 0,02 мг/м³ құрайды [40,41]. ЛХТК-і пайдаланудың орындылығы шығындарды азайту және ластанудан болатын зиянды азайту арқылы анықталады. Кейбір жағдайларда ЛХТК қолдану қолайсыз болып саналады (тұрмыстық техника, ойыншықтар және т.б.) және негізінен арнайы аймақтармен шектеледі. Қазіргі уақытта пайдаланылған ЛХТК-ні кәдеге жарату мәселесі ең өткір санатқа көтерілді және кейбір жағдайларда өнімдер шығарылымының ұлғаюын және олардың тұтынушылар шеңберінің кеңеюін тежейтін фактор болып табылады.

Литийлі ток көздерін кәдеге жарату қажеттілігі бірқатар факторлармен негізделген [40,41, 44,46-56]:

- ЛХТК – жоғары энергетикалық жүйе, энергияның жоғары көлемдік тығыздығына байланысты олар дәстүрлі жүйелерге қарағанда ашу кезінде қауіпті;

- анод ретінде қолданылатын литий өте белсенді, тез балқығыш, ылғалды ауа атмосферасында жану қабілеті бар болып табылады, белсенділігі оның балқытылған күйінде белсендігі артады, жану кезінде литий температурасы 1300°C дейін жетуі мүмкін;

- ЛХТК-да қолданылатын жоғары белсенді электродты және құрылымдық материалдар-бұл жарылыс энергиясын бөлумен өзара әрекеттесуге қабілетті күшті тотықтырғыш көп компонентті жүйелер болып табылады;

- бөлу материалы ретінде қолданылатын тоқыма емес полипропилен жанғыш материал болып табылады және балқу температурасы 147°C;

- органикалық еріткіштерге негізделген электролиттер тез тұтанғыш;

- кез-келген электролит 290°C-тан жоғары қызған кезде оның өздігінен тұтануы жүреді;

- батареялар мен электролиттерде қолданылатын кейбір заттар, өрт және жарылыс қаупінен басқа, улы қасиеттерге ие (кесте 2).

Олардың жануы нәтижесінде түзілетін газдар мен аэрозольдар түріндегі қосылыстар уытты болып табылады [40-43, 44-47].

Кесте 2 - ЛХТК-да қолданылатын заттардың уыттылығы туралы деректер

Зат	ШРК, мг/м ³	Адам ағзасына әсері
Литий	0,03-0,05	Шырышты қабықтарға және дымқыл теріге тиген кезде күйік тудырады
Диметоксиэтан	10	Тыныс алу жолдарының шырышты қабығын тітіркендіреді, тыныс алу органдарының қабыну процестерін тудырады
Пропиленкарбонат	50	Тыныс алу жолдарының шырышты қабығын тітіркендіреді, тыныс алу органдарының қабыну процестерін тудырады
Тионилхлорид	0,3	Теріге, көздің шырышты қабығына және жоғарғы тыныс жолдарына түскенде тітіркендіргіш күйдіргіш әсерге ие. Жоғары концентрацияда конъюнктивит, қабықтың бұлыңғырлануы, бронхопневмония және өкпе ісінуі, тыныс алудың рефлекторлық тоқтауы мүмкін

Литий-ионды аккумуляторлардың анодтары болып табылатын литий-графит электродтарынан литийді немесе оның қосылыстарын алудың экономикалық және экологиялық негізделген, қол жетімді әдісі ұсынылған. Процесс Li_xC_6 электродтарын сумен өңдеу (LiOH литий гидроксидін алу үшін сілтілеу, 1-ші кезең) және көмірқышқыл газының тогында пайда болған LiOH сілтісін кейіннен өңдеу (Li_2CO_3 литий карбонатын алу, 2-ші кезең) арқылы жүзеге асырылады. Алынған қосылыстарды құнды тауар өнімдері ретінде пайдалануға болады. Авторлар [47] ток көздерін кәдеге жарату кезіндегі басты мәселе өндірушіде қалған жұмыс істеген және ақаулы ЛХТК жинау болып табылатынын атап кеткен. Ақаулы және пайдаланылған ток көздерін жою схемаларын әзірлеуге әртүрлі көзқарасты қажет етеді. Біріншіден, анодты литий іс жүзінде пайдаланылмаған, ол катодты материалда жоқ. Екінші санаттағы ЛХТК-те, керісінше, литий металы мен анодты материал электрохимиялық реакциялар барысында құрамы бойынша өзгерістерге ұшырады [46-50]. Авторлар [40,46-50] ЛХТК-ті механикалық ұсақтау арқылы электролитті разрядтау кезінде аздап қыздыру және еріткіш буларын айдап герметизациялау технологиясын ұсынады.

ЛХТК өндірісінде қолданылатын литийдің 28%-на дейін қалдықтарға кететіні белгілі [41,47,48]. Сонымен қатар, литий халық шаруашылығының көптеген салаларында сұранысқа ие [46-51]: органикалық синтез, алюминий электролизі, жеңіл қорытпалар, шыны, керамика, құрылыс және майлау материалдары, литий химиялық ток көздерін өндіру. Литийдің қайталама металлургиясының [44,46] ғылыми негіздері әзірленді, олар литийдің

карбонаты мен гидроалюминатына әр түрлі өндірістердің литий бар қалдықтарын қайта өңдеумен, кейіннен литий алюминаттарын синтездеумен және одан әрі МЕМСТ талаптарын қанағаттандыратын литийді вакуумметриялық өндірумен байланысты (3-кесте). Мұндай металдың тәжірибелі партиясы ЛХТК өндірісінде қолданылатын Li/MnO_2 жүйелері: нәтижелері оң [46]. Литий алюминатын қалпына келтіргеннен кейінгі қалдықтарды алюминий электролиз ванналарын түзету үшін пайдалануға болады.

Кесте 3- Бастапқы және қайталама литий сапасының салыстырмалы деректері

Литий	Құрамы, %							
	Li	Na	K	Fe	Ca	SiO_2	Al	Нитридтер
ЛЭ-1	99,9	0,04	0,005	0,005	0,05	0,01	0,003	0,050
ЛЭ-2	99,0	0,1	0,01	0,01	0,03	0,05	0,050	0,050
Екінші реттік	99,7-99,9	0,001-0,1	0,005-0,001	0,007	-	-	0,050	0,035

Литий қалдықтарын тауарлық өнімдерге айналдыра отырып, оларды залалсыздандыру және регенерациялау литий қалдықтарын сөндіру арқылы литий өнімдерін өндіруші кәсіпорындарда экономикалық тұрғыдан тиімді екендігі көрсетілген (Кипп аппаратының жұмыс принципі бойынша импульсті реттелетін режимде немесе кальций алюминий гидраттарына негізделген су суспензиясында сөндіру) [51-56]. Нұсқаларды біріктіруге болады. Дайын өнімді алудың қысқа циклі жоғары температурада мүмкін, бұл жағдайда сутектің бөлінуі болмайды, бірақ металл ерігеннен кейін қалдықтардың өздігінен жану қаупі бар. Литийді қалпына келтірілген ток көздерінен алу белсенді литийді (фольга, ұнтақ электрод) құм қабатының астында кальциленген кезде соңғы ерітіндінің рН 7,7-ден асатын жағдайларда оны шаймалау кезінде [53], белсенді емес күйге ауыстыру арқылы мүмкін болады [52]. Литийдің бастапқы концентрациясы 0,03-тен 15 г/л-ге дейінгі ерітінділерден литий алу үшін стирол мен дивинилбензол сополимерлеріне негізделген жоғары қышқылды ион алмасу мембраналары бар электролизерлер қолданылады [59]. 1 г полимерге 3-4 мг эквактивті топтары бар триэтиламінді қолдана отырып, катион алмасу мембраналарын қолданған жөн. Электролиз рН=2...6, температура 5-50°C, ток тығыздығы 100-450 А/м² кезінде жүзеге асырылады. Бұл жағдайда ерітіндіні беру жылдамдығы диализаторда қажетті режимді қамтамасыз ету керек. Тазалаудың жоғары дәрежесін қамтамасыз ету үшін процесс токтың тығыздығы 5-50 А/дм² болғанда жүргізіледі [60]. Авторлар [61-63] LiAl қалдықтарын әртүрлі тотықтырғыштармен (O_2 , H_2O , Cl_2) балқыту және кейіннен тотықтыру кезінде LiAl қалдықтарын тұз балқымасында экстрагент металмен [62] электрохимиялық байланыстыру арқылы литийді басқа

металдармен қорытпаларынан алу және кейіннен кәдеге жарату технологияларын әзірледі [63].

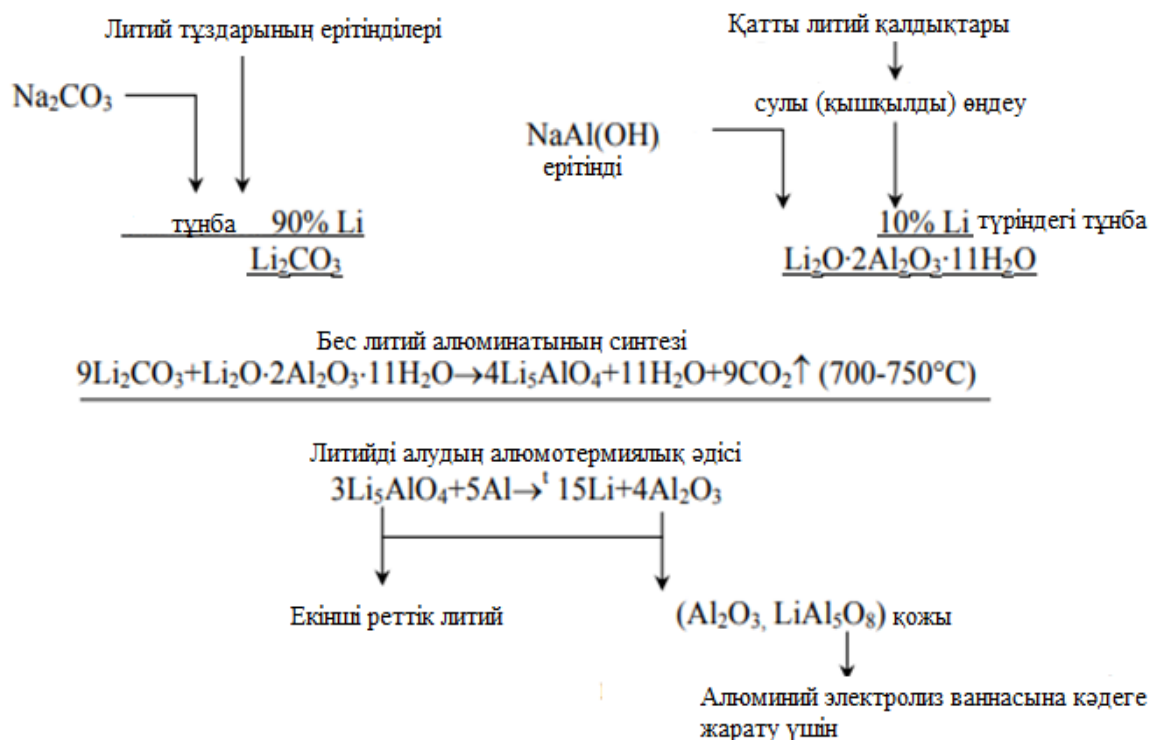
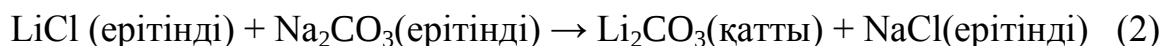
Ғылыми-техникалық және патенттік әдебиеттерді талдау литийді қалдықтардан кәдеге жарату литий хлориді ерітінділерінен литий алу технологиясын қолдануды болжайды. Бұл жағдайда келесі негізгі операцияларды қамтитын технологиялық схема ұсынылуы мүмкін (4-сурет) [46]:

1. Литийді ерітінділерден карбонат және гидроксодиалюминат түрінде бөліп алу.

2. Бес литий алюминатының синтезі.

3. Литийдің вакуумдық өндірісі.

Егер қалдықтарды хлор қышқылы ерітіндісінде өңдеу (қышқылмен өңдеу) жүргізілсе, онда Li_2CO_3 түрінде тұндыру арқылы концентрацияланған хлорид ерітінділерінен литий бөлінеді:



Сурет 4- Литийді алудың технологиялық сызбасы

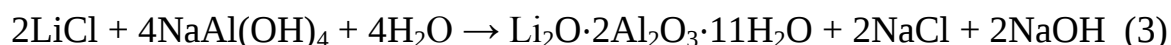
Литий карбонаты басқа сілтілі металдардың карбонаттарына қарағанда айтарлықтай аз ериді. Температураның жоғарылауымен литий карбонатының ерігіштігі төмендейді, сондықтан тұндыру процесін $85-90^\circ\text{C}$ температурада жүргізген жөн (4-кесте).

Кесте 4 - Литий карбонатының температураға байланысты суда ерігіштігі

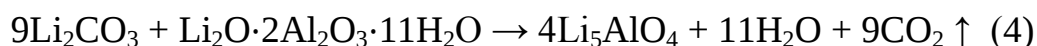
Температура, °С	0	10	20	50	75	100
Li ₂ CO ₃ ерігіштігі, %	1,539	1,409	1,328	1,181	0,866	0,728

Na₂CO₃ қатысуымен литий карбонатының ерігіштігі одан әрі төмендейді. Литий карбонаты қос немесе күрделі Na₂CO₃-ның тұздарымен түзілмейді, сондықтан соңғысы литий карбонатын тұндыру үшін ұсынылады.

Карбонат тұндырылғаннан кейін түзілетін сұйылтылған ерітінділерден реакцияға сәйкес 2,0-2,5 каустикалық модульмен литий алюминий ерітіндісін тұндыру арқылы литий гидроксодиалюминат түрінде бөлінуі мүмкін (ГОДАЛ Li₂O·2Al₂O₃·11H₂O):



Литий карбонаты мен ГОДАЛ литийді вакуумдық өндірудің бастапқы өнімі ретінде пайдалану мүмкін емес, өйткені олар қыздырылған кезде газ тәрізді өнімдердің - көмірқышқыл газы мен судың едәуір мөлшерін бөліп шығарады. Ең қолайлы – LiAlO₂ моноалюминаты және Li₅AlO₄ бес литий алюминаты. Бұл ретте моноалюминатпен (10,45 %) салыстырғанда литийдің (27,78%) жоғары болуына байланысты бес литий алюминатын қолданған жөн [46]. Бес литий алюминатының синтезі литий карбонатын ГОДАЛмен 700-750°С температурада 2 сағат бойы агломерациялау арқылы жүзеге асырылады:



Содан кейін литий вакуум жағдайында алюминий термиялық тотықсыздану арқылы алынады.

Технологиялық вакуум жағдайында (~10 Па) Li₅AlO₄-тің 90% - дан астам қалпына келу дәрежесі 1000°С-тан жоғары температурада мүмкін. Бес литий алюминатының алюминотермиялық тотықсыздануы нәтижесінде пайда болатын қож негізінен алюминий оксидінен тұрады және құрамында 1,0% - дан аспайтын литий бар. Мұндай қожды алюминий ванналарының электролитін түзету үшін пайдалану тиімді.

Литий қалдықтарын кәдеге жарату-үнемді және пайдалы бизнес. Мұны әлемдік нарықтағы литий құнының соңғы 30 жыл ішінде килограмна 20 доллардан 100 долларға дейін өсуі туралы деректер растайды

Бұл жұмыстың мақсаты литий-ионды аккумуляторларда анодтар ретінде қолданылатын литий-графит электродтарынан литий алу мүмкіндігін зерттеу болды.

1.4 Литий мен оның қосылыстарына қажеттілік

Литий-ең жеңіл металл және бірқатар ерекше қасиеттерге ие. Осыған байланысты литий металы, сондай-ақ оның қосылыстары әлемнің жоғары дамыған елдерінің өндірісінің әртүрлі салаларында кеңінен қолданылады. Литий өнімдерін қолданудың дәстүрлі бағыттары - алюминийді электролиздеу және шыны мен керамика өндірісі. Сонымен қатар, литий және оның қосылыстары майлау материалдарын, синтетикалық каучукты, электр батареяларын өндіруде және медицинада тіс эмальдарын жасау үшін қолданылады.

Соңғы қырық жылда литий өнімдерін тұтынудың әлемдік деңгейі жаңа қарқынды дамып келе жатқан салалардың (фармацевтика, синтетикалық каучуктар, термоэластопластар, жоғары таза литий тұздары, әртүрлі химиялық ток көздері) пайда болуымен 2,5-тен астам өсті. Литий өнімдерінің қазіргі әлемдік өндірісі, жалпы алғанда, жоғары тұрақтылыққа ие және жақсы даму перспективасына ие, өйткені Оңтүстік Америкада литий-гидроминералды шикізаттың (ЛҚГМШ) бай кен орындарын ашу және игеру литий өнімдері нарығында шикізаттың осы түрін тауарлы литий тұздарына және литий карбонатына өңдеу құнын күрт төмендету арқылы түбегейлі төңкеріс жасады [66].

Дамыған елдерде литий және оның қосылыстары әртүрлі салаларда кеңінен қолданылады. Әлемдік тәжірибеде литий өнімдерін тұтыну көлемі бойынша алюминий өнеркәсібі бірінші орынды мықтап ұстайды. Өз кезегінде алюминий өнеркәсібі үшін литий карбонатына сұраныс шетелдік қуаттардың дамуын және литий өндірісінің өсуін қамтамасыз етеді. Еуропа мен Жапонияда литий негізінен соққыға қарсы керамика мен жоғары беріктігі бар теледидар түтіктерін өндіру үшін қолданылады. Бұл өндірістерде литий тұздарының жоғары тазалығы қажет емес, сондықтан кен концентраттары қолданылады. Таза литий карбонаты оптикалық шыны мен қорытпаларды өндіруде қолданылады, олардың қолданылуы барған сайын кеңейіп келеді. Барлық тұтынушылардың шамамен үштен бір бөлігі майлау материалдарын, синтетикалық резеңке катализаторларын өндіретін кәсіпорындар, сонымен қатар медицина, аккумуляторлар мен батарейкалар өндірісі. Соңғы жылдары дыбыстан жоғары ұшақтар мен ғарыштық бағдарламаларда қолданылатын жеңіл және ультра жеңіл қорытпаларды өндіруде литийді (хлорид түрінде) тұтыну өсті. Литийге деген үлкен сұраныс тек аталған салалармен ғана емес, сонымен қатар ядролық реакторлар өндірісінің өсуімен де анықталатын болады. Тоңазытқыш жабдықтары үшін литий бромидіне деген қажеттілік артып келеді. Литий өнімдерін тұзды ерітінділерден алу перспективасы соңғы жылдардағы бірқатар басылымдарда көрсетілген. Әлемдік тәжірибеде литий тұзды ерітінділерінің бірнеше ірі кен орындары игерілді. Көлдердің тұзды ерітінділері өнеркәсіптік түрде өңделеді. Алдын ала тұзды ерітінділер бассейн жүйесінде табиғи булануға ұшырайды. Магний мен кальций қоспаларынан тазарту бассейндерде тікелей

жүзеге асырылады, өйткені олардың мөлшері аз. Құрамында негізінен NaCl және LiCl бар буланған тұзды ерітінді оны Mg және Ca қоспаларынан тазарту және литий карбонатын тұндыру жүргізілетін зауытқа келеді [2].

Әлемде литийдің анықталған шикізат ресурстары 13,76 млн. тоннаға бағаланады, бұл әлемдік өнеркәсіпті шамамен 200 жылға шикізатпен қамтамасыз етеді. Бұл ретте расталған литий қорының 22% - ы гематит кендерінде, ал 78% - ы гидроминералды шикізаттың әртүрлі түрлерінде шоғырланған. Сондықтан литий мен оның қосылыстарының әлемдік өндірісі екі тәуелсіз бағытта дамыды: негізінен құрамында сподумен бар пегматит кендері негізінде минералды шикізаттан тау-кен өндірісі және құрамында литий бар табиғи тұзды ерітінділерден гидрометаллургиялық өндіріс [67].

1.5 Қазақстан Республикасындағы литий қосылыстарының кен орны және шикізатты өндеудің келешек бағыттары

Литий (Li) кендері бар әлемдегі кен орындарының маңызды өнеркәсіптік-генетикалық түрі гранитті пегматиттер болып табылады. Қазақстан Республикасында литийдің (Li) кенденуі Шығыс Қазақстан облысындағы кен орындарының пегматиттерінде тарихи түрде белгілі: Белогорск, Бакен, Жоғарғы Баймурзин, Юбилейное, Тарғын, Ахметкино. Литий минералдануы альбитит кен орындарында да орнатылды: Жоғарғы Эспе, Қарасу, Азутау кен көріністері; Көккөл кварц-кен кен орнында. Қазақстан Республикасында литий қоры (Li) ілеспе элемент ретінде Шығыс Қазақстан облысындағы кен орындарының теңгерімінде тұрды немесе тұр: Жоғарғы-Баймурзин, Бакенн, Юбилейное, Ахметкино. Бұл объектілердің кендерінде басқа сілтілі металдар бар: рубидий (Rb), цезий (Cs). Литий қорларының (Li) авторлық есептеулері жақын маңдағы кен орындарында да жүргізілді: Тарғын және Белогорск. Жоғарғы Баймурзинское, Бакенное, Юбилейное, Белогорское кен орындары бірнеше онжылдықтар бойы пайдаланылды және қазіргі уақытта қорлардың негізгі бөлігі, соның ішінде литий (Li) өтелді. Осы кен орындарының терең қапталдарында негізгі кен түзуші элементтер қорларының бір бөлігін өндіру ресми ақпарат бойынша қазіргі уақытта рентабельді емес [68].

Әлемдік нарықта литийге деген сұраныс 2015 жылы 184 мың т құраса, 2025 жылы бұл көрсеткіш 534 мың т ға жетуі жобалануда. Сондықтан Қазақстанда бұл өндірісті қолға алу жоспарланып жатыр. Қазақстан Д.И.Менделеев кестесіндегі дерлік барлық элементке ие, соның ішінде литийдің едәуір мөлшерде кездесуіне табиғи жағдайлар бар. Мысалы, Арал аймағының құрғауы, суының көп бөлігінің күн нұрына табиғи түрде булануы көптеген сирек кездесетін элементтерді оңай жолмен алуға мүмкіндік береді. Литий қосылыстары Қазақстанда оңтүстік-батыс аймақта, Арал теңізінің ескі орнында қалған тұзды көл суының құрамында бар. Атап айтсақ Болғасынтұз, Қорғантұз, Жақсықылыш, Кішкенетұз, Бұғажайлы (Арыс көлі), Қаратұз ойпаттарындағы көлдерде кездеседі. Литий қосылыстары табиғатта өте сирек

кездесетін болғандықтан, оның судағы маңызын зерттеу өте маңызды. Судың құрамында литий хлоридімен бірге, галит NaCl , тенардит, мирабилит, эпсомит, астраханит тұздары да бар. Жақсықылыш көлдеріндегі мирабилит пен эпсомиттің қоры 10 млн тоннаға жуық. Гектарлиттің қоры 1998 жылғы зерттеу бойынша 29 млн. т шамасында. Көлдердің түбіндегі тұзды шөгінділер тақтай тәрізді немесе линза пішіндес жинақталған. Судағы тұздардың құрамында бром көп мөлшерде кездеседі. Литиймен салыстырғанда әлде неше есе артық келеді. Бор мен магний аздап кездеседі, ал йодтың мөлшері өте аз, мүлдем жоқ деуге де болады.

Тұзды қосылыстарды өндіру жұмыстары механикаландырылған және жоғары өнімді агрегаттар- тұз сорғылар, фрезалы кескіш кешендер, экскаватор т.б. арқылы жүргізіледі. Арал теңізін игеру көп қаржы, материал және еңбекті талап етпейді. Олардағы әртүрлі пішінді және өлшемді кен шоғырлары тұздардың бірнеше түрінен тұрады. Сондықтан мұндай көп құрамды шикізатты кешенді игеру өте тиімді [69].

Әлемдегі және Қазақстан Республикасындағы литий минералдануы, атап айтқанда, құрамы мен жасы бойынша әртүрлі жыныстардағы басқа аудандарда да анықталған және табылуы мүмкін. Бұл, ең алдымен, жер үсті және жер асты орталарында пайда болған тұзды ерітінділердің жоғары концентрациясы бар объектілер: тақырлардың тұзды сазды жыныстары; Арал теңізінің тұзды ерітіндісі; Каспий маңы ойпатындағы тұзды батпақтар мен кеуіп қалған немесе кеуіп жатқан көлдердің тұзды ерітінділерінде, Шу өзені бассейнінің аумағы және Қазақстан Республикасының басқа да табиғи және геологиялық жағдайлары бар аудандары; қарқынды минералданған жер асты сулары; мұнай, газ, Арал маңы және Каспий теңізі газ конденсаты кен орындары шегіндегі тау жыныстарының тұз асты және тұзаралық горизонттарындағы тұзды ерітінділер. Литий минералдануының болуы Шу өзені бассейнінің аумағындағы уран кен орындарында да кездеседі [68].

Қазақстанның гидроминералды литий шикізатының ақпараттық көздерін талдау негізінде литий қосылыстарын шаймалау және адсорбциялау әдісімен алу әдістерін ұсынылады.

Осы уақытқа дейін Азия континентінде (Ресей, Қытай) кездесетін тұзды ерітінділер литий қосылыстарын өнеркәсіптік сәулелендіру үшін пайдаланылмаған. Ресейдің тұзды ерітінділеріне қатысты бұл олардың таралатын жерлеріндегі қолайсыз климаттық жағдайларына байланысты тұзды ерітінділердің табиғи гелиоконцентрациясына (мысалы, Чилиде) мүмкіндік бермейді, және сонымен қатар кальций мен магний хлоридтерінің көп болуына байланысты олардың күрделі құрамына (450 г/л дейін) байланысты. Қытайдың климаттық жағдайлары, Ресейге қарағанда, табиғи гелиоконцентрлеу мүмкіндігін пайдалануға мүмкіндік береді, бірақ Қытайдың литий тұзды ерітінділеріндегі MgCl_2 өте жоғары мөлшері де бұл артықшылықты іс жүзінде жүзеге асыруға мүмкіндік бермейді. Мұндай тұзды ерітінділерді өңдеу, олардың құрамындағы LiCl жоғары құрамына қарамастан (2,0...6,0 г/л), қайтымды селективті сорбентті қолдана отырып,

тиімді сорбциялық технологияның болмауынан мүмкін емес. Бүгінгі күні белгілі болғандай, әлемнің әртүрлі елдерінің ғалымдары әзірлеген рН 7,0 жоғары минералданған хлоридті тұзды ерітінділерден литий алуға арналған селективті сорбенттердің ешқайсысы ауқымды өнеркәсіптік пайдалану деңгейіне жеткен жоқ.

Ұсынылған сорбенттер қымбат матрицаға ие және жеткілікті тұрақты емес, мысалы, MnO_2 негізіндегі иондық жады сорбенттері немесе сілтілі ортада ғана жоғары алмасу сыйымдылығын көрсетеді [70]. Авторлар тұрғысынан [71]. Қазіргі уақытта ең келешекті сорбенттер әмбебап литий сіңіргіш ретінде алюминий гидроксиді негізіндегі қосылыстар болып табылады.

Соңғы жылдары литий шыны, қорытпа және батарея өндірісінде, тоңазытқыш техникасында, электроникада, металлургияда, медицинада, аэроғарыш өнеркәсібінде, әскери өнеркәсіпте, атом энергетикасында және т.б. кеңінен қолданылатын сирек металдардың бірі болып табылады. Литий ресурстары табиғатта қатты кендерде немесе сұйық тұзды ерітінділерде болады.

Алайда, қатты литий кендерінің шектеулі қоры және оны өндіруге байланысты жоғары шығындар жетілдірілген технология бойынша литийді тұздарынан алудың тиімділігін көрсетеді.

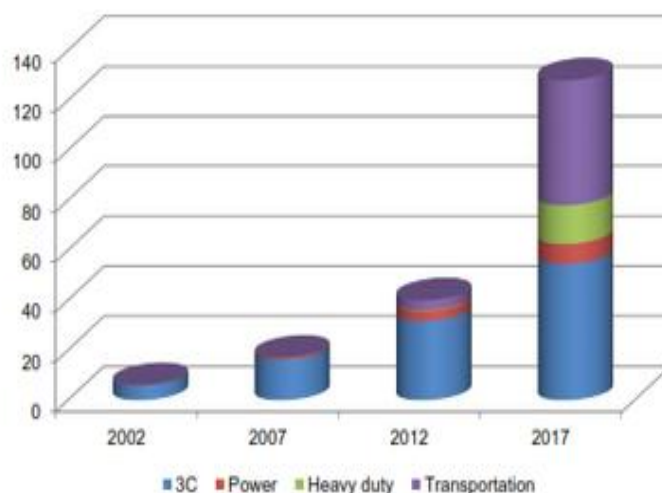
Соңғы қырық жылда литий өнімдерін тұтынудың әлемдік деңгейі фармацевтика, синтетикалық каучуктар, термоэластопластар, жоғары таза литий тұздары, түрлі химиялық ток көздері сияқты қарқынды дамып келе жатқан жаңа салалардың пайда болуының арқасында 2,5-тен астам өсті [72].

Құрамында литий бар гидроминералды шикізаттан литий өнімдерін өндірудің көшбасшылары Атакама шөлінің тұзды ерітінділерін негізгі шикізат көзі ретінде пайдаланатын «Cuprus Foot Minerals» (АҚШ), «Minsal SA» (Чили) және «SQM» (Чили) компаниялары болып танылды. Литий мөлшері жоғары гидроминералды шикізаттың сарқылмас қоры Еуразия континентінде Цинхай провинциясындағы (Қытай) магний типті литий хлоридінің көл тұзды ерітінділері және Иркутск облысында, Красноярск өлкесінде және Саха Республикасында (Ресей) кальций хлоридінің терең тұзды ерітінділері түрінде де бар. Алайда, құрамында кальций мен магнийдің көп болуына байланысты шикізаттың бұл түрлері дәстүрлі емес. Дәстүрлі емес гидроминералды шикізатты литий өнімдеріне реагенттік әдістермен қайта өңдеу әрекеттері, ресейлік және қытайлық мамандар бірнеше рет қабылдаған, осы уақытқа дейін оң нәтижелерге әкелген жоқ. Батыс Сібірдің минералданған суларының кальций және магний типті хлоридтерінің поликомпонентті тұзды ерітінділері түріндегі жаңа дәстүрлі емес литий бар гидроминералды шикізат көздерін әлемдік литий өндірісіне тарту бастапқы литий концентраттарын ала отырып, оларды литий бойынша реагентсіз байытуды жүзеге асыру мүмкіндігін қамтамасыз ететін жаңа шешімдерді іздеу арқылы ғана мүмкін болады. Осы негізде поликомпонентті құрамында литий бар тұзды ерітінділерді кешенді қайта өңдеудің қалдықсыз

технологияларын жасауға болады, олардан литий қосылыстарын өндіруді көздейтін, тауарлық өнімдер нарығында сұранысқа ие [72].

Литийдің бірегей қасиеттері басқа нарықтарда металды тұтынудың өсуін қолдайды, мысалы, майлар, шыны керамика, бастапқы батареялар және металлургиялық ұнтақтар өндірісі. Электр көліктері нарығының қажеттіліктерінің өсуіне байланысты сұраныс шамамен 8%-ға өсе береді (5-сурет).

Сонымен қатар, аккумулятор өндірісі литийді әлемдік тұтынудың шамамен 27% құрайды, ал 2007 жылғы 15% құрады.



(3C – компьютерлер, коммуникациялар, тұтынушылық тауарлар; Power - электроқұрал; Heavy Duty – қуатты қайта зарядталатын батареялар (12В); Transportation – электр көлік құралдары)

Сурет 5- Қайта зарядталатын батареялардағы литийді соңғы пайдалану сфералары бойынша тұтыну көлемі, 2002-2017 жылдар

Литий-ионды аккумулятор өндірушілерінің, сондай-ақ катодты материалдардың 60% - ға дейін өсуін көрсететін Қытай, Жапония және Оңтүстік Корея елдері болып табылады [73].

Соңғы 5 жылда көлемі 168 мың тоннадан астам құрайтын литий экстракциясы негізінен Австралияда, Чилиде, Аргентинада және Қытайда жүзеге асырылады, өнімнің жартысына жуығы өндірілген минералдардан өндіріледі, ал жартысы көл тұздарынан алынады.

Жетекші өндірушілер-Австралиядағы Talison Lithium, Чилидегі SQM және Rockwood Lithium және Аргентинадағы FMC. Австралияда минералдардан өндірілген литийдің үштен екісінен сәл астамы Қытайда химиялық өнімдерге өңделеді, онда Tianqi Lithium сияқты өндірушілер минералды өңдеу зауыттарын басқарады [73].

Литий қоры Қазақстанның шығысында орналасқан - бұл Қалба жотасындағы ірі кен орындары, сондай-ақ Арал маңында-құрғақ теңіз түбінде орналасқан. Арал өңірінің тұзды батпақтарында литий қоры бар екендігі туралы ақпарат ескі кеңестік анықтамалықтарда айтылған. Литийдің негізгі бөлігі көлдер мен көл лайларында, жер асты суларында, теңіз

суларында (10,5 масс. % дейін) кездеседі.

Гидроминералды шикізаттан литий тұздарын алу процесінде қосылыстың әр түрлі формасындағы литий құрамына байланысты бұрын бейорганикалық және органикалық сорбенттер қолданылған. Кешенді минералды қосылыстардан литий алу литийді тауарлық өнімге алудың төмен дәрежесіне байланысты әрқашан сәтті шешілмеді.

Жақсықылыш көлінің оңтүстік және солтүстік бассейнінің тұзды ерітіндісінде 20-120 мг/кг литий бар, ал лайларда оның мөлшері едәуір асып түседі және 60-400 мг/кг құрайды. Көлдер мен көл лайларында, тұзды ерітінділерде және Арал өңірінің тұзды шөгінділерінде гидроминералды шикізаттың қолда бар қоры литийге жылдық қажеттілікті қамтамасыз етуге мүмкіндік береді [69].

Гидроминералды шикізатты өңдеудің белгілі деректері мен ұсынылған технологияларын зерттеу, әрине, өзекті болып табылады, ал гидроминералды шикізаттың құрамын зерттеу және гидроминералды шикізат қоспаларының тұздарының ерігіштігін ескере отырып, жаңа нәтижелер алу экстракцияның оңтайлы жағдайларын, экстрагент шығынының нормаларын, сондай-ақ басқа да технологиялық параметрлерді анықтауға мүмкіндік береді.

1-бөлім бойынша қорытынды

Қазіргі әлемдік технологияларға шолу қазіргі жағдайларға ең үлкен қызығушылық сорбциялық әдістер, сондай-ақ еріткіштерді қолданатын экстракциялық процестер екенін көрсетті. Қазіргі заманғы жоғары селективті сорбенттерді қолдануды қамтитын сорбциялық технологиялар магний, кальций және натрий сияқты көптеген ілеспе компоненттер дамыған кезде де литийдің ең жоғары өндірілуін қамтамасыз етеді. Бұл әдістер реагенттердің құнын төмендетуге және қалдықтарды азайтуға мүмкіндік береді, бұл оларды үнемді және экологиялық таза етеді.

Гидроалюминаттар мен органикалық-бейорганикалық композиттерге негізделген сорбенттер сияқты жоғары минералдандырылған тұзды ерітінділермен жұмыс істеуге бейімделген селективті сорбенттерді Қазақстан жағдайлары үшін шикізат ресурсының күрделі химиялық құрамы деңгейінде сәтті қолдануға болады.

Алифатты спирттерді қолдануды қамтитын экстракциялық әдістер көп компонентті ерітінділермен жұмыс істегенде де жақсы нәтиже береді. Дегенмен, әдеби деректер литий секрециясының селективтілігін арттыру үшін экстракция жағдайларын оңтайландыру және ең қолайлы еріткіштерді таңдау қажеттілігін көрсетеді.

Гидроминералды көздің химиялық құрамын талдау натрий, магний, калийдің едәуір концентрациясының болуы литийдің тиімді бөлінуіне қосымша мүмкіндік беретіндігін көрсетті. Сондықтан сорбенттер мен экстрагенттердің селективтілігін арттыруға мүмкіндік беретін тұзды

ерітінділерді алдын-ала тазарту және дайындау технологияларын жасауға ерекше назар аудару керек.

Осылайша, әдеби шолудың қорытындысы Қазақстанда гидроминералды шикізат негізінде литий өнеркәсібін дамытудың елеулі әлеуетін айғақтайды. Ең перспективалы бағыттар жоғары минералдану жағдайларына және тұзды ерітінділердің көп компонентті құрамына бейімделген сорбциялық және экстракциялық технологияларды әзірлеу және енгізу болып табылады.

ЗЕРТТЕУ ЖӘНЕ ТАЛДАУ ӘДІСТЕРІ МЕН НЫСАНДАРЫ

Қазіргі заманғы технологиялар мен техниканың дамуы бұрын сұранысқа ие болмаған металдарға үлкен сұраныс берді. Осындай металдардың бірі-литий. Табиғи минералды ресурстардан литийді бөліп алудың технологиялық процесінің күрделілігі оны толық пайдалануға мүмкіндік бермеді, сондықтан литийді оның негізгі аймақтарында қолданудың дамуы өте баяу жүрді.

Соңғы жылдары техникалық прогреске және технологияның дамуына байланысты литий мен оның қосылыстарына сұраныс бірнеше есе өсті[74]. Гидроминералды шикізаттан литий тұздарын нақты тиімді әдіспен зерттеу жақсы нәтиже береді.

2.1 Зерттеу мен талдау әдістері

Литийді бөліп алудың заманауи әдістерін талдау әртүрлі алюминий сорбенттерін пайдалана отырып, литий хлоридін селективті сорбциялық бөлудің артықшылықтарын көрсетті [75].

Сонымен қатар, Қазақстанның литийкүрамды гидроминералды шикізатын экстракциялық ыдырау әдістерімен өңдеу технологияларын зерттеу келешектілігі белгілі.

Жұмыста экстракциялық ыдырау үшін литий хлоридін бөліп алу және литий карбонатын алу үшін бутил спиртіні қолдану қарастырылған.

Литий хлоридінің сорбциялық бөліп алуын зерттеуде титан оксидімен модификацияланған бентонит сазы негізіндегі сорбентті қолдану алдын ала қарастырылған.

Осы зерттеулер шеңберінде литий хлоридін бөле отырып, Арал теңізінің гидроминералды тұзды ерітінділерін өңдеу жоспарлануда. Зерттеу нысаны-Жақсықылыш кен орнының Арал теңізінің акваториясынан алынған гидроминералды тұзды ерітінділер.

Бастапқы және соңғы өнімдердің химиялық құрамын зерттеу химиялық талдау әдістерін қолдану арқылы жүзеге асырылады. ContrAA 300 жалынды атомдық абсорбциялық спектрометр («Analytikjena AG», Германия)-үздіксіз спектрлі ксенон шамы бар жаңа буын спектрометрі барлық элементтер бойынша талдау үшін пайдаланылды. Құрылғы талдаудың жоғары дәлдігімен және қайталануымен сипатталады.

Бастапқы шикізат үлгілеріне, сондай-ақ эксперименттер нәтижесінде алынған өнімдерге микроқұрылымдық және элементтік талдау JEOL JSM 6490 LV (Жапония) төмен вакуумды растрлық электронды микроскоптың көмегімен жүргізілді. Зерттеулердің дәлдігін қамтамасыз ету үшін Oxford Instruments (Ұлыбритания) әзірлеген INCA Energy 350 энергия дисперсиялық микроталдау және HKL Basic поликристалды материалдардың текстуралық талдауы жүйелері қолданылды.

Рентгенфлуоресцентті талдау (РФТ) бастапқы және соңғы

материалдардың сапалық және сандық құрамын талдау үшін пайдаланылды. Әдіс экспресс болып табылады, тіпті қолмен басқаруда да талдау уақыты 100 секундтан аспайды.

Ресей Федерациясының әдісінің бірегей мүмкіндіктері оны бақылау құралы ретінде технологиялық процестерде әртүрлі зерттеу салаларында қолдануға мүмкіндік береді.

Бұл әдіс катаң рентген сәулесінің әсерінен пайда болатын екінші реттік флуоресцентті сәулеленудің сипаттамалық спектрін талдауға негізделген. Екінші реттік сәулеленудің спектрлік құрамы талданатын үлгінің элементтік құрамын жеткілікті түрде көрсетеді, өйткені химиялық элементтердің атомдары берілген элемент үшін жеке сипаттамалық сызықтарға ие. Спектрде сипаттамалық сызықтардың болуы сынаманың сапалық құрамын көрсетеді, ал осы сызықтардың қарқындылығын өлшеу заттың концентрациясын сандық бағалауға мүмкіндік береді. Талданатын сынама затының құрамын сәйкестендіру нақты атомдар құрылымының ерекшеліктерін ескере отырып, ең ықтимал электрондық ауысулар бойынша анықтамалық әдебиеттерде ұсынылған сипаттамалық спектрлік сызықтар бойынша жүргізіледі.

Атом ядросынан бастап электронды қабықшалар латын алфавитінің әріптерімен белгіленеді: K, L, M, N, O және т.б. ядродан неғұрлым алыс болса, соғұрлым бұл қабықшалардың күрделілігі артады, энергия деңгейлерінің саны, олардағы электрондар саны артады және сонымен бірге электрондардың атомдармен байланыс энергиясы азаяды. Бұл жағдайда сәулеленген кванттың энергиясы электрондардың ауысуы болған деңгейлердің энергия айырмашылығымен анықталады. Үлгі атомдарын рентген түтігінен шығатын рентген кванттарымен соққылау нәтижесінде ядроға ең жақын қабықшалардың бірінен - K, L, M бар атом электрондары ыршып шығады және сәйкес қабықта бос орын пайда болады.

ИК-Фурье аспабы Shimadzu IR Prestige-21 спектрометрі Pike Technologies фирмасының Miracle толық ішкі шағылысуы префиксімен бастапқы және соңғы өнімдердің минералды компоненттерін сіңіру спектрлерін анықтау үшін пайдаланылды. ИҚ спектроскопиясы – тек осы үлгіге тән сіңіру жолақтарын тікелей тіркеу әдісі-қазіргі зертханалық тәжірибеде қолданылатын ең тиімді әдістердің бірі. Көптеген зерттеулерде тек ИҚ спектрі бойынша талданатын объектінің қасиеттері туралы нақты қорытынды жасауға болады. Қосымша артықшылығы-өлшеу процесінде, әсіресе қазіргі заманғы жоғары тиімді префикстер мен құрылғылардың көмегімен зерттелетін сынаманың бұзылуы мен жоғалуы болмайды.

Инфрақызыл спектроскопия (ИҚ спектроскопиясы), инфрақызыл аймақтағы электромагниттік сәулеленудің жұтылу және шағылысу спектрлерін зерттейтін молекулалық оптикалық спектроскопия бөлімі, яғни толқын ұзындығы 10-6-дан 10-3 м-ге дейінгі диапазонда координаттарда жұтылған сәулеленудің қарқындылығы-толқын ұзындығы (толқын саны) инфрақызыл спектр-бұл максимумдар мен минимумдардың көп саны бар

күрделі қисық.

Адсорбенттердің қаттылығы, үзілуге уақытша қарсылық ТКМ-459 (Ресей) ультрадыбыстық қатты өлшегішімен өлшенді.

Дисперсті материалдардың нақты беті ПСХ-К (Ресей) құралымен анықталды. Бұл нақты бетті $100-50000 \text{ см}^2/\text{г}$ аралығында өлшеуге мүмкіндік береді, ұнтақ бөлшектерінің орташа массалық мөлшері $0,1 - 250 \text{ мкм}$, орташа өлшеу қателігі $\pm 1,5\%$ құрайды.

Литий хлоридінің бөліп алу дәрежесі экстракциядан кейінгі соңғы ерітіндідегі литий тұзының бастапқы тұзды ерітіндідегі литий тұзының құрамына қатынасы ретінде есептелді.

Гиббс энергиясының өзгеруінің, энтальпиясының, энтропиясының, термодинамикалық сипаттамаларының өзгеруін есептеулерді реакцияларға қатысушылардың фазалық өзгерістерін ескере отырып, HCS10 Chemistry бағдарламалық кешені жүргізді.

Тұзды ерітіндіден литий хлоридінің сорбциялық және экстракциялық бөлінуін математикалық жоспарлау Фишер критерийі бойынша екінші ретті рототабельді жоспарлау әдісімен және STATISTICA бағдарламасымен жүргізілді.

Бутил спиртін қолдана отырып литий хлоридінің экстракциялық бөліп алуын кинетикалық зерттеу гетерогенді процестер үшін, эксперименттік деректерді Ротинян-Дроздов теңдеуімен өңдеп, жүргізілді.

COMSOL Multiphysics-кез-келген физикалық жүйені жетілдірілген сандық әдістермен модельдеуге және оңтайландыруға арналған бағдарламалық платформаны қолданып, гидроминералды шикізаттан литий хлоридін бөліп алуға арналған сорбциялық қондырғыға сандық модельдеу жүргізілді.

2.2 Материалдар

ҚР оңтүстігінде гидроминералды шикізаттан литий хлоридін сорбциялық бөлу үшін табиғи шикізат ретінде бентонит саздарының жеткілікті үлкен кен орындары бар.

Бентонит саздары әртүрлі заттарды, соның ішінде Cr^{3+} , Pb^{2+} , and Cd^{2+} [76], Eu(III) [77] металдарын бөліп алу үшін адсорбенттер ретінде кеңінен қолданылды. Бетінде катиондық кристалдардың болуы оның адсорбциялық белсенділігіне айтарлықтай әсер етеді, дегенмен оның механизмі әлі анық емес [78].

H_2TiO_3 сорбентін пайдалана отырып, табиғи теңіз суларынан және көл тұзды ерітіндісінен сілтілі металл хлоридінің сорбциялық бөлінуін ұқсас зерттеулер Li^+ 98,86% концентрациясымен бөліп алуға мүмкіндік берді [79].

Алюмосиликатты адсорбенттер кеуекті емес, ал механикалық беріктік пен кеуектілікті беру үшін белсендіру және термиялық өңдеу қажет.

Титан диоксидін қосу алюмосиликатты сорбенттің беріктігін, селективтілігін арттырады және литий хлоридінің десорбциясын жеңілдетеді.

Зерттеу жұмысында TiO_2 титан диоксиді литий хлоридінің сорбциялық бөлінуін арттыру үшін қосымша қоспа ретінде пайдаланылды.

Адсорбция процесін талдау кезінде экономикалық компонентті ескеру қажет. Сондықтан, Жақсықылыш кен орнының Арал теңізінің тұзды ерітіндісінен литий хлоридін сорбциялық бөліп алу үшін қол жетімді жергілікті бентонит саздарының негізінде сорбент әзірлеу түпкілікті өнімнің өзіндік құнын айтарлықтай төмендетуге мүмкіндік береді.

Күкірт қышқылы (концентрациясы 68%) бентонит сазын белсендіру үшін «Қазфосфат» ЖШС (Тараз, Қазақстан) минералды тыңайтқыштар зауытымен ұсынылды.

2.3 Адсорбентті дайындау

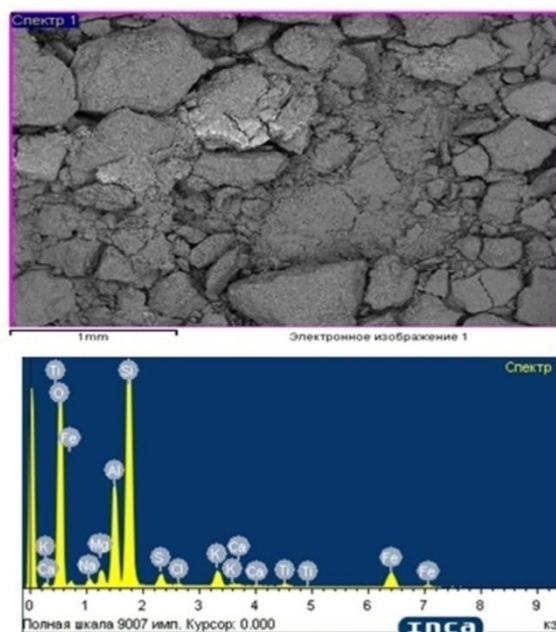
Литий хлоридін сорбциялық бөліп алу үшін адсорбенттің негізі ретінде Дарбаза кен орнының бентонит сазы пайдаланылды, сынаманың химиялық құрамы 5-кестеде келтірілген.

Кесте 5 - Дарбазин кен орнының бентонит сазының химиялық құрамы, %

Компоненттердің құрамы, %								
CaO	P ₂ O ₅	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O + K ₂ O	Fe ₂ O ₃	S
8,49	0,12	3,03	42,30	20,55	1,95	2,84	5,2	0,36

Бентонит сазының микроқұрылымының элементтік құрамы мен электрондық бейнесінің нәтижелері 6 суретте келтірілген.

Элемент	Салмақтық %	Қосылыстар түрі	Салмақтық %
O	51.98		
Na	1.16	Na ₂ O	1.76
Mg	1.73	MgO	2.63
Al	9.75	Al ₂ O ₃	14.81
Si	23.84	SiO ₂	36.23
K	2.37	K ₂ O	3.6
Ca	0.20	CaO	0.3
Ti	0.51	TiO ₂	0.77
Fe	6.75	Fe ₂ O ₃	10.58
		другие	29.6



Сурет 6 – Бентонит сазының микроқұрылымы және элементтік құрамы

Дарбаза кен орнының бентонит сазының сынамасының микроқұрылымында $\text{SiO}_2:\text{R}_2\text{O}_3$ қатынасы 6-8-ге жететін қабыршақты агрегаттардың монтмориллонит тобының минералдарының айтарлықтай басым болуы байқалады. Бентониттердегі гидрослюдтар гидраргиллит минералдарымен алтыбұрышты бензол плиталары және жалған гексоганальды қабыршақтар түріндегі каолинит, тұрақты емес тақтайшалар мен күрт тәрізді агрегаттар түрінде ұсынылған.

Алюмосиликатты материалдар негізінде сорбенттер сынамаларының қышқылдық активтенуі күкірт қышқылымен 0,1М, 0,5М, 1,8М, 2:1 қатынасында жүргізілді. Химиялық талдау нәтижелері SiO_2 және Al_2O_3 сияқты қышқыл компоненттердің құрамы күкірт қышқылының молдығы жоғарылаған сайын жоғарылайтынын көрсетті. Ал сілтілі және негізгі оксидтердің, сондай-ақ титан мен темір оксидтерінің мөлшері азаяды. Бұл өзгерістер олардың сульфат ерітінділеріне ауысуымен байланысты сияқты, олар жуылған кезде сульфат қосылыстары ретінде жуылады (6-кесте).

Кесте 6 – Белсендірілген және белсендірілмеген бентонит сазының химиялық құрамы

Компонент тердің құрамы	Белсендірілмеген сорбент	Күкірт қышқылымен белсендірілген		
		0,1 М	0,5 М	1,8 М
		Құрамы		
SiO_2	53,61	50,2	51,3	52,3
Al_2O_3	11,22	11,7	11,9	12
Fe_2O_3	5,6	5,6	5,3	4,8
TiO_2	1,2	1,2	1,0	0,8
Na_2O	0,63	0,4	0,33	0,2
K_2O	1,4	1,3	1,2	1,0
CaO	2,9	2,2	1,7	1,1
MgO	1,0	0,9	0,6	0,5

Қышқылмен белсендірілген саз сынамалары жуудан кейін алдын ала массалық күйге дейін кептірілді.

Бентонит түйіршіктерінің механикалық беріктігін зерттеу үшін бентониттің бастапқы шикізаты сумен араластырылды, алдын ала кептіруден кейін түйіршіктелді және ұзақтығы 60 минут болатын 800°C температурада муфель пешінде термиялық өңдеуден өтті. Салқындағаннан кейін термиялық өңделген түйіршіктер қатты өлшегіште механикалық беріктікке сыналды. Сынақ нәтижелері 7-кестеде келтірілген.

Кесте 7– Бентонит сазына негізделген сорбенттің сипаттамалары

Қоспа құрамы, %		Күйдіргенге дейінгі салмағы, г	Күйдіргеннен кейінгі салмағы, г	Күйдіру шарттары		Түйіршіктер диаметрі, мм		Түйіршіктердің механикалық беріктігі, МПа
Бентонит, г	Су, мл			T, °C	t, мин	Күйдіргенге дейін	Күйдіргеннен кейін	
200	80	239	186,35	800	60	3-3,2	4,8-5	2-3

Механикалық беріктікті зерттеу нәтижелері бентонит саз түйіршіктерінің 3,0 МПа дейін екенін көрсетті. Бұл нәтижелер бентонит сазының сорбент ретінде жарамдылығын көрсетеді. Алайда механикалық беріктігін арттыру үшін модификация қажет. Сондықтан түйіршіктеу алдында титан оксиді белсендірілген бентонит сазына 20-27% мөлшерінде қосылды.

Қоспаны түйіршіктеу 5-8 мм түйіршік мөлшеріне дейін түйіршіктеу табақшасында жүргізілді. Кептіргіш шкафта 100°C температурада кептіргеннен кейін алынған түйіршіктер 1 сағат бойы термиялық өңдеуден өтті. Термиялық өңдеу механикалық беріктігі мен кеуектілігін арттыру үшін зертханалық муфель пешінде (СНОЛ-1300, Ресей Федерациясы) 800°C температурада 60 минутта жүргізілді.

2-бөлім бойынша қорытынды

Осы бөлімнің қорытындысы Қазақстанның гидроминералдық шикізатынан литий тұздарын бөлу технологияларын әзірлеуге бағытталған зерттеулердің инновациялылығын айғақтайды. Жүргізілген талдау Арал өңірінің гидроминералдық ресурстарының өнеркәсіптік игеру үшін жоғары әлеуетке ие екендігін көрсетті. Зерттеу барысында литийді бөліп алу технологиясын оңтайландыру мақсатында сорбциялық және экстракциялық процестерді қоса алғанда, заманауи талдау әдістері қолданылды. Модификацияланған бентонит сорбенттерін қолданатын сорбциялық әдістер, сондай-ақ бутил спиртін қолданатын экстракциялық әдістер литий қосылыстарын өндіруде тиімділігін көрсетті.

Зерттеу нәтижелері титан оксидімен өзгертілген бентонит сазын қолдану сорбенттің сорбциялық өнімділігі мен механикалық беріктігін арттыратынын растады, бұл оны жоғары минералданған тұзды ерітінділерден литий алуға жарамды етеді.

3 ГИДРОМИНЕРАЛДЫ ЛИТИЙҚҰРАМДЫ ШИКІЗАТТАН ЛИТИЙ ХЛОРИДІНІҢ СОРБЦИЯЛЫҚ БӨЛІНУІН ЗЕРТТЕУ

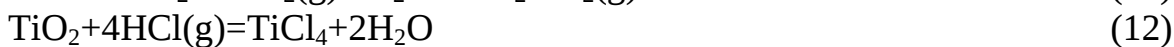
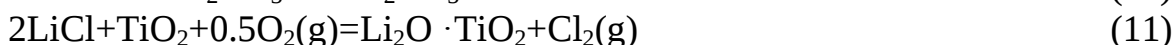
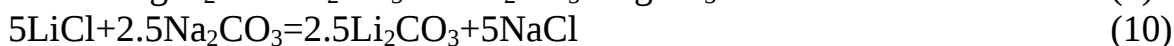
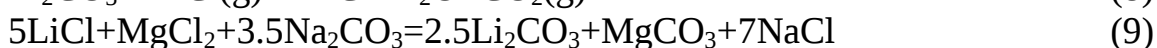
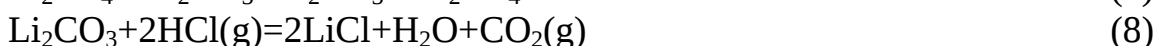
3.1 Литий қосылыстарын бөліп алу мүмкіндігін термодинамикалық зерттеу

Литий ресурстары табиғатта қатты кендер мен сұйық тұзды ерітінділер түрінде кездеседі. Алайда, қатты кендердің шектеулі қорына және оларды өндіруге кететін шығындарға байланысты, озық технологияларды қолдана отырып, гидроминералды көздерден литий алу алдағы уақытта тиімді болып табылады. Гидроминералды шикізат көздерінен литий бар өнімдерді өндіру саласындағы жетекші компаниялар «Cuprus Foot Minerals» (АҚШ), «Minsal SA» (Чили) және «SQM» (Чили) болып табылады. Құрамында осы металдың көп мөлшері бар литий тұзды ерітінділерінің сарқылмас қоры Еуразия құрлығында да кездеседі: Цинхай провинциясында (Қытай) магний түріндегі көл хлориді тұзды ерітінділері түрінде, сондай-ақ Ресей мен Қазақстанның Арал маңындағы терең натрий тұзды ерітінділерінде [72].

Литийге сұраныстың артуы жағдайында шикізатты негізгі компонент бойынша байыту маңызды міндет болып табылатын поликомпонентті тұзды ерітінділер сияқты жаңа дәстүрлі емес гидроминералды көздерді тарту өзекті болып табылады. Осыған байланысты поликомпонентті литий тұзды ерітінділерін кешенді қайта өңдеуге арналған қалдықсыз технологияларды әзірлеу ерекше маңыздылық пен уақтылыққа ие болады.

Литийді тауарлық хлорид немесе карбонат түрінде алу үшін тұзды және тұнба шөгінділерін кешенді өңдеу гидроминералды шикізатқа сұранысты арттырып қана қоймай, аймақтағы экологиялық жағдайды жақсартуға мүмкіндік береді.

Литий бар гидроминералды шикізатты өңдеудің ұсынылған әдісінің физика-химиялық сипаттамаларын негіздеу үшін HSC 10 Chemistry бағдарламалық кешенін [80] пайдалана отырып, әртүрлі литий қосылыстарын және оның карбонатын алу үшін бірқатар тиісті реакциялар бойынша термодинамикалық зерттеулер жүргізілді:

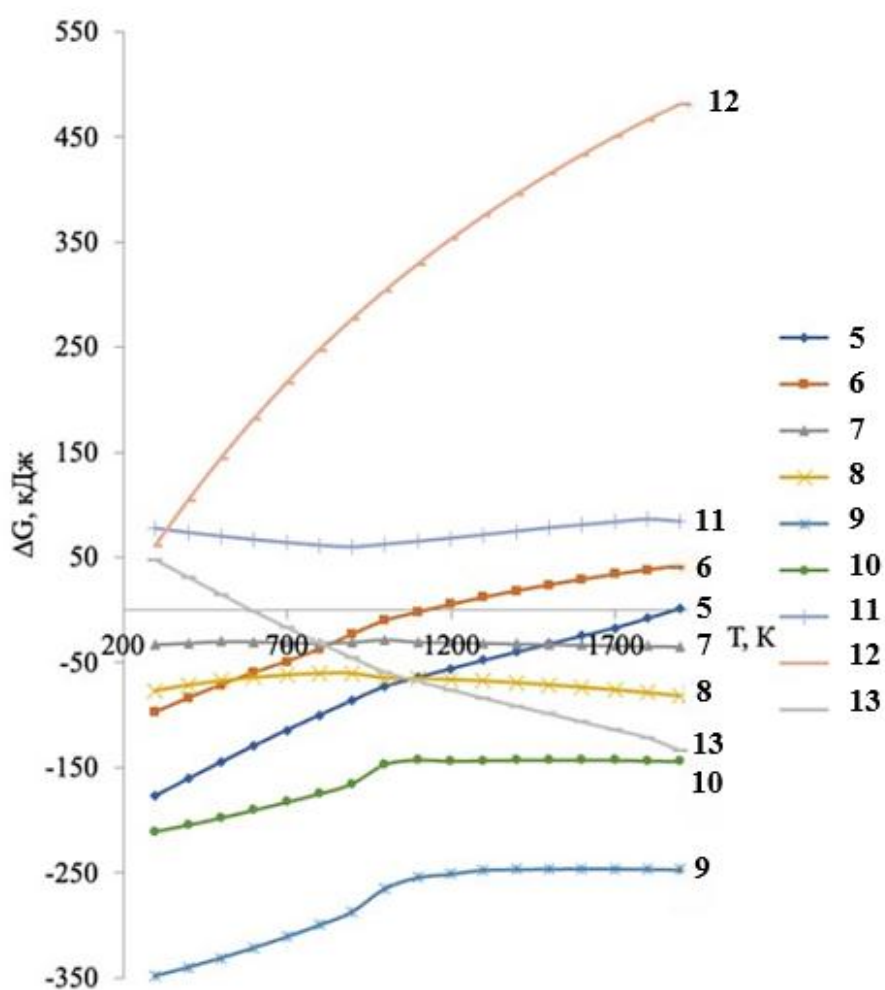


298-1898K зерттеу аймағындағы Гиббс энергиясының өзгеруінің

алынған болжамды деректерін талдау 1098K (А Қосымшасы) дейінгі төмен температуралы аймақта барлық реакциялардың ықтималдығы қолайлы екенін көрсетті. Температура 1898K дейін көтерілгенде, оның оксиді мен гидроксидінен литий карбонатының түзілуінің термодинамикалық ықтималдығы төмендейді, мұны оң мәндер көрсетеді (1798K-42,401 кДж/моль).

Литий карбонатының түзілуінің ең үлкен ықтималдығы (7),(9) және (10) реакцияларға ие, олар сәйкес теріс сипатталады бос энергияның өзгеру мәндері 298-1700K -32,827-34,692 кДж/моль (7), 347,840-246-709 кДж/моль (9) және 210,345-143,824 кДж/моль (10).

Гиббс энергиясының өзгеруінің зерттелетін реакциялардың температурасына тәуелділігі 7 суретте көрсетілген.



Сурет 7- Гиббс энергиясының өзгеруінің зерттелетін реакциялардың температурасына тәуелділігі

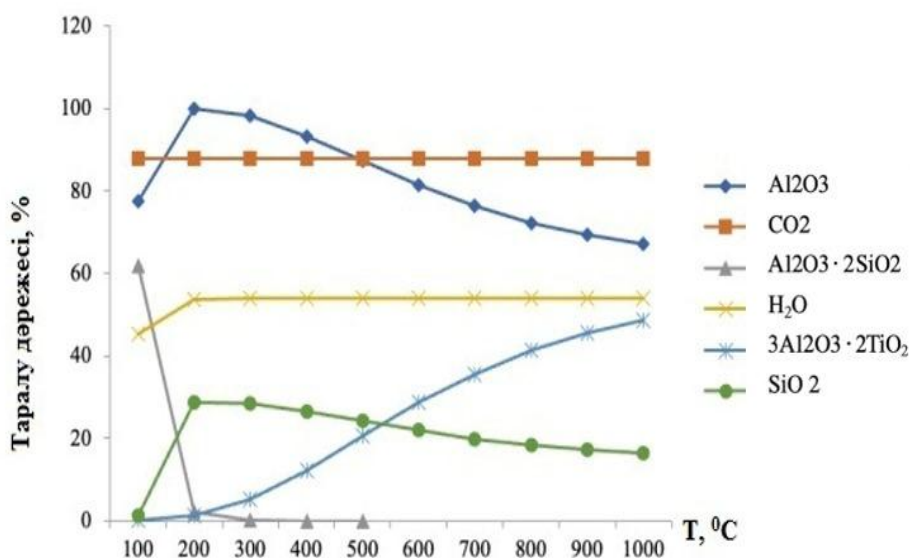
Тұзды ерітінділерден литий карбонатының түзілуінің бос энергиясының өзгеруінің жалпы заңдылығы 298-1098K төмен температуралы аймақта реакциялардың жүру мүмкіндігі болып табылады.

3.1.1 Жұмыс жүйесіндегі элементтердің тепе-теңдік таралу дәрежесіне температура мен компоненттердің қатынасының әсерін зерттеу

Алюмосиликатты сорбенттің жұмыс құрамының элементтері мен қосылыстарының тепе – теңдік таралуының өзгеруін анықтау үшін титан оксиді қосылған бентонитті саз компоненттерінің қатынасына тән $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,5\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{O}_2$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{O}_2$ жүйелері зерттелді. Зерттелетін жүйелерді термодинамикалық модельдеу Н.Э. Бауман атындағы ММТУ-да жасалған «Астра-4» көпфункционалы бағдарламасын қолдана отырып, $P = 0,101$ МПа кезінде $100-1000^\circ\text{C}$ температуралық аралықта жүргізілді [81].

Бұл кешен компьютерді қолдана отырып, шамамен 20 параметрді есептеуге мүмкіндік береді, оның ішінде газ және конденсацияланған фазалардың құрамы, реакция қатысушылары арасында элементтердің таралуы, газ фазасының көлемі, процестің жылу әсері. Бұл кешеннің термодинамикалық моделденуінің негізі максималды энтропияның фундаментальды принципіне негізделген.

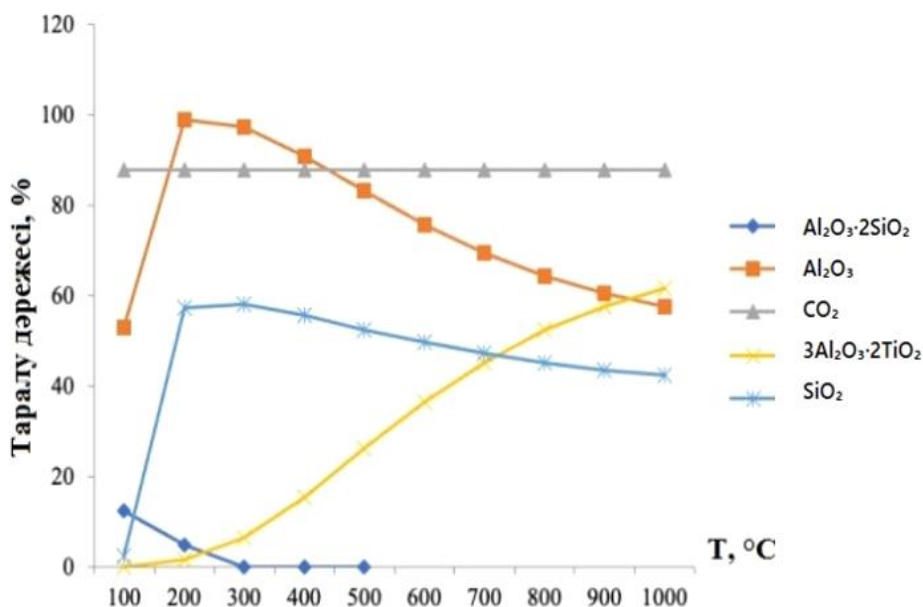
Зерттелген $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,5\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{O}_2$ жүйесінің қосылыстарының сандық таралуының температураға тәуелділігі 8 суретте көрсетілген.



Сурет 8- $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,5\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{O}_2$ жүйеде қосылыстардың тепе-теңдік таралу дәрежесіне температураның әсері

$\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,5\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{O}_2$ жүйесіндегі қосылыстардың тепе-теңдік таралуының графикалық тәуелділігін талдау, TiO_2 қосылған бентонит саз негізіндегі сорбенттің жұмыс құрамына тән, бастапқы құрамның сандық өзгерісін көрсетті және алынған өнімдер $100-200^\circ\text{C}$ диапазонында гидроалюминосиликаттың, сондай-ақ TiO_2 титан оксиді қосылысы сандық көрсеткішінің айтарлықтай төмендеуі байқалады. Дәл осындай диапозонда

Al_2O_3 -тің 99%-ға дейін максималды түзілуі байқалады, бұл $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$ түрлену процесіне байланысты. 200°C -тан 700°C -қа дейін алюминий оксиді мен кремнийдің мөлшері азаяды, бұл алюмотитанаттың пайда болуына байланысты. Сол диапазонда алюмосиликат $3\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$ максималды түзілуі 59%-ға дейін байқалады. Зерттелетін $\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{O}_2$ жүйесінің сандық көрсеткіштері $100-1000^\circ\text{C}$ аралығында элементтер мен қосылыстардың сандық түзілуі 9 суретте келтірілген [82, 83].



Сурет 9 – $\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{O}_2$ жүйеде қосылыстардың тепе-теңдік таралу дәрежесіне температураның әсері

Температураға байланысты қосылыстардың тепе-теңдік таралуы бентонит сазы мен титан оксидін пайдаланудың жұмыс жүйесіне сәйкес ұсынылған. $100 - 1000^\circ\text{C}$ аралығындағы қосылыстардың тепе-теңдік таралуының өзгеруін талдау алдыңғы жүйеге ұқсас. Айырықша ерекшелігі $100 - 300^\circ\text{C}$ аралығындағы $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{TiO}_2$ құрамының 17,5%-дан 2,4%-ға дейін күрт төмендеуі, бұл алюмосиликатты қосылыстардың өзгеруіне байланысты.

Осылайша, Гиббс энергиясының өзгеруі бойынша $290-1898\text{K}$ температура аймағындағы әртүрлі жүйелерден литий қосылыстарын бөліп алу ықтималдығы туралы жүргізілген термодинамикалық зерттеулер литий карбонаттарының түзілуінің және оның оксидтері мен хлоридтерінің бөлінуінің жоғары мүмкіндігін көрсетті.

Титанат пен титан хлоридінің пайда болуының термодинамикалық ықтималдығы мүмкін емес, өйткені температура жоғарылаған сайын Гиббс энергиясының өзгеруі оң аймаққа ауысады. Титан оксиді қосылған алюминий силикат жүйелерінің жұмыс қоспаларының тепе-теңдік таралуы төмен температуралы аймақта силикат минералдары мен алюминий титанаттарының басым болуы байқалады. Жоғары температуралы аймақта молекулалық қатынасы жоғары алюмосиликаттар басым, бұл SiO_2

мөлшерінің төмендеуіне сәйкес келеді.

3.2 Құрамында гидроминералды литий бар шикізаттан литий хлоридінің сорбциялық бөлінуін зерттеу

Литийді алудың заманауи әдістерін талдау литий хлоридінің селективті сорбциялық бөлінуінің артықшылықтарын көрсетті, өйткені ол сулы ерітінділерден литий алу дәрежесін 99% дейін арттыруға мүмкіндік береді [84].

Еріткішті алу және тұздау арқылы тұндырудың дәстүрлі әдісі [85, 86] құрамында Li бар теңіз сулары мен тұзды көл тұзды ерітіндісінің аз мөлшеріне жарамайды. Табиғаты ұқсас сілтілі және сілтілі металдарды бөлудің жаңа технологиясы [87, 88] иондық функцияларды есте сақтайтын бейорганикалық бөлгіш материалдан пайда көреді. Қазіргі уақытта литий-ионды сорбентті зерттеу негізінен литий-ионды марганец сорбентіне бағытталған [89-91]. Титан-литий ионды сорбент аз еритін шығындар және тұрақты құрылым сияқты жақсы артықшылықтарға ие. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ золь-гель әдісімен синтезделді [92, 93].

Бентонит кристалдарының бетінде катиондардың болуы оның адсорбциялық белсенділігіне айтарлықтай әсер етеді.

Теріс зарядтың арқасында пакеттің бетінде оң бір, екі және үш валентті катиондар орналасқан. Бұл негізінен Na, K, Ca, Mg және Fe. Сумен өзара әрекеттесу нәтижесінде осы катиондардың айналасында гидрат қабықшалары пайда болуы мүмкін және пакеттер жиынтығы ісінеді. Әр түрлі катиондар үшін гидрат қабығының көлемі әр түрлі болатыны тән. Сілтілік металл иондары және ең алдымен натрий ылғалдандыру қабілетіне ие. Сілтілі жер металдарының иондары айтарлықтай аз ылғалдандырады: адсорбциялық қасиеттерге теріс әсер ететін кальций мен магний. Кальций мен магний қышқылды белсендіру арқылы жойылады, оларды сульфат түрінде жуады [94-97].

Бентонит саздарын гидроминералды тұзды ерітіндіден литий тұздарын бөліп алу үшін сорбенттер ретінде пайдалану үшін келесі компоненттік қатынастар дайындалды: бентонит:титан оксиді; 100: 20,100: 27. Бұл жағдайда литийдің титанға $R=n(\text{Li})/n(\text{Ti})$ қатынасы 1,98-2,05-ке тең болды.

3.2.1 Титан оксиді қосылған алюмосиликатты сорбенттердің физикалық және химиялық ерекшеліктері

Литий хлоридінің сорбциялық бөлінуіне арналған TiO_2 27,0% қоспасы бар сорбенттің рентгендік-флуоресцентті талдауы (РФТ) процеске әсер ететін элементтердің құрамы мен таралуы туралы ақпаратты қамтиды. Зерттеудің негізгі мақсаты-компоненттердің сандық құрамын анықтау және олардың литий хлоридінің бөлінуіне әсерін талдау. Зерттелетін сорбент-бұл сорбциялық процесс үшін ерекше қасиеттері бар TiO_2 қосылған қоспа.

Тұзды ерітіндідегі хлордың (Cl) мөлшері 9,40% құрайды, бұл сорбция процесіне тиімді әсер етеді. Хлордың жоғары концентрациясы сорбенттегі литий хлоридтерінің TiO_2 мен сорбциясын көрсетеді. Бұл көрсеткіш бірнеше рет қолдануға арналған өңделген сорбенттің әлеуетін қамтиды.

Титан диоксидінің мөлшері 27,0% құрайды, бұл сорбентті негіз ретінде қолдануды растайды. TiO_2 сорбенттің құрылымдық тұрақтылығын қамтамасыз етеді және оның жоғары меншікті беті мен жақсы тұрақтылығына байланысты сорбция процесіне белсенді қатысады. Титан диоксиді катиондарды адсорбциялаудың жоғары қабілетіне ие, бұл оны литийді, әсіресе көп компонентті ерітінділерден сорбциялық бөліп алудың тиімді құралы етеді. TiO_2 фотокаталитикалық қасиеттерге ие, олар қоспалардың бөлінуін және алынған литийдің тазалығын арттыруды қамтамасыз ете алады.

28,3% кремний оксидінің жоғары мөлшері сорбенттің силикат негізін көрсетеді, бұл оның адсорбциялық қасиеттерін арттырады. Кремний диоксиді жоғары окшауланған бетке және кеуекті құрылымға ие, бұл сорбциялық процестің тиімділігін арттырады. SiO_2 сорбенттің белсенді орталықтарын қалыптастыру үшін негіз ретінде әрекет етеді және оның механикалық беріктігін қамтамасыз етеді.

6,37% сорбентте Al_2O_3 болуы оның сорбенттің текстуралық қасиеттерін және оның белсенді бетін өзгертуге қабілетті құрылымдық модификатор ретіндегі рөлін көрсетеді. Оксид сорбенттерде олардың бетінде қышқыл және негізгі белсенді орталықтардың пайда болуы арқылы иондарды ұстау қабілетін реттеу үшін қолданылады. Бұл алюминий орталықтарымен үйлестіру байланыстарын қалыптастыру арқылы литий сорбциясының тиімділігін арттырады.

2,33% мөлшерінде кездесетін магний оксиді де сорбция процесіне қатысады, литий иондарымен әрекеттесуге қабілетті белсенді орталықтар жасайды. MgO сорбенттің негізділігін арттыратын және ерітіндідегі литий иондарымен әрекеттесу үшін қосымша мүмкіндіктер беретін типтік компонент болып табылады, бұл сорбция процесінің тиімділігіне оң әсер етеді.

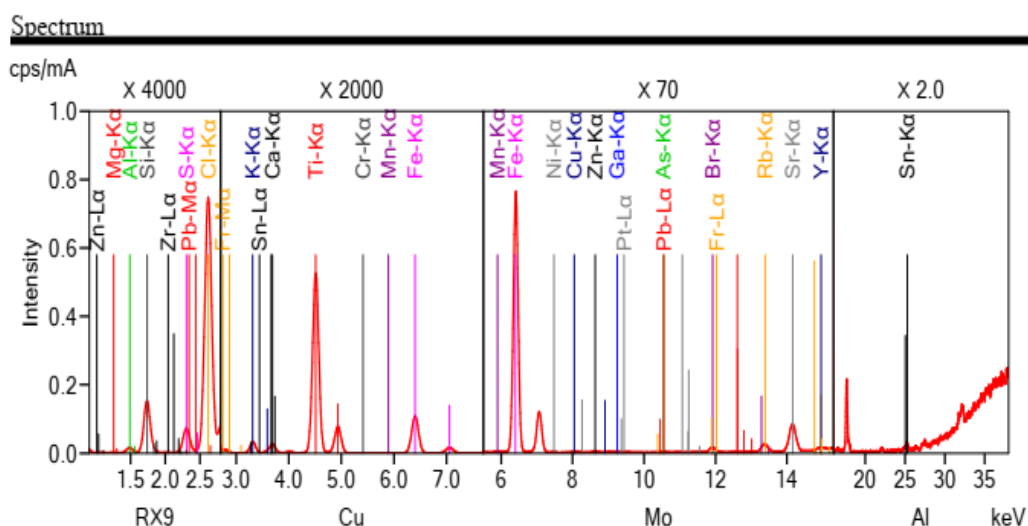
CaO түріндегі кальций (2,35%) сорбция үшін қосымша белсенді орталықтарды құруда да маңызды рөл атқарады. CaO ерітіндідегі иондардың байланысуын қамтамасыз ететін ерекше қасиеттерге ие. CaO болуы сорбенттің тұрақтануына және оның химиялық беріктігінің жақсаруына ықтимал әсерін көрсетеді.

Құрамындағы калий оксиді K_2O (3,99%) сорбент бетіндегі өзара әрекеттесуді күшейтеді және ерітіндіден литий иондарын алу кезінде оның тиімділігін арттырады. Калий де мүмкін ион алмасуына қатысады, литий иондарымен әрекеттесу кезінде сорбенттің селективтілігін арттырады.

SO_3 күкірт оксидінің болуы (4,20%) сульфат қосылыстарын сипаттайды, олар да сорбцияланады. Сульфат топтары литий иондарымен иондық жұптар түзеді. Бұл сорбция тиімділігіне одан әрі әсер етеді.

Сорбенттегі басқа оксидтер мен элементтердің құрамы, мысалы, Fe_2O_3 (1,59%), Cr_2O_3 (0,0074%), MnO (0,0127%) және ZrO_2 (0,199%), сорбенттің құрылымдық және адсорбциялық қасиеттеріне әсер ететін қоспалардың болуын көрсетеді.

Сорбенттің рентгендік-флуоресцентті талдауы (РФТ), құрамында литий хлоридін сорбциялық бөліп алу үшін қолданылатын TiO_2 20% - ы бар, сорбент компоненттерінің егжей-тегжейлі құрамын көрсетті, бұл оның сорбция процесінде тиімділігін бағалауға мүмкіндік берді (10-сурет, 8 кесте).



Сурет 10 – TiO_2 20% қоспасы бар алюмосиликатты сорбенттің рентгенфлуоресценттік талдауы

Кесте 8 - TiO_2 20% қоспасы бар алюмосиликатты сорбенттің элементтік құрамы

No.	Component	Result	Unit	Stat. Err.	LLD	LLQ
1	Cl	10.9	mass%	0.0081	0.0028	0.0084
2	Br	0.0027	mass%	<0.0001	<0.0001	0.0002
3	Mg	1.60	mass%	0.0346	0.0635	0.190
4	Al	3.87	mass%	0.0228	0.0233	0.0698
5	Si	15.3	mass%	0.0236	0.0015	0.0046
6	S	1.95	mass%	0.0051	0.0072	0.0216
7	K	3.82	mass%	0.0152	0.0076	0.0227
8	Ca	1.95	mass%	0.0093	0.0084	0.0251
9	Ti	18.8	mass%	0.0197	0.0016	0.0048
10	Cr	0.0096	mass%	0.0003	0.0003	0.0009
11	Mn	0.0115	mass%	0.0007	0.0013	0.0039
12	Fe	1.29	mass%	0.0044	0.0010	0.0029
13	Ni	0.0012	mass%	0.0002	0.0004	0.0011
14	Cu	0.0024	mass%	0.0002	0.0003	0.0009
15	Zn	0.0024	mass%	0.0001	0.0002	0.0006
16	Ga	0.0009	mass%	<0.0001	0.0002	0.0006
17	Rb	0.0035	mass%	<0.0001	<0.0001	0.0002
18	Sr	0.0095	mass%	0.0001	0.0001	0.0004
19	Y	0.0021	mass%	<0.0001	<0.0001	0.0002
20	Zr	0.171	mass%	0.0016	0.0005	0.0014
21	Sn	0.0019	mass%	0.0002	0.0003	0.0010
22	Pt	(0.0010)	mass%	0.0002	0.0004	0.0012
23	Pb	0.0011	mass%	<0.0001	0.0002	0.0006

Сорбенттегі хлордың мөлшері 10,9% құрайды, бұл литий хлоридінің бастапқы ерітіндіден сәтті сорбциялық алынуын қамтамасыз етеді. Хлордың жоғары концентрациясы TiO_2 20% негізіндегі сорбенттің жоғары тиімділігін көрсетеді.

Титан диоксиді сорбент массасының 20% құрайды және негізгі құрылымдық элементке кіреді. TiO_2 жоғары химиялық тұрақтылығымен, агрессивті ортаға төзімділігімен, сондай-ақ катиондардың адсорбция қабілетімен танымал, бұл оны сорбцияда қолдануға тұрақты етеді. Титан диоксиді литий иондарының байланысуына ықпал ететін белгілі бір бетті және электрлік белсенді орталықтарды қамтамасыз етеді.

Кремний оксидінің мөлшері массалық сорбенттің 15,3% құрайды және материалдың кеуектілігі мен адсорбциялық қабілетін қамтамасыз ететін компонент ретінде қызмет етеді. Кремний қосылыстары сорбенттердің белгілі бір бетін ұлғайтуға және литий иондарын ұстау мүмкіндігін арттыратын қосымша адсорбциялық орталықтарды қамтамасыз етуге мүмкіндік береді.

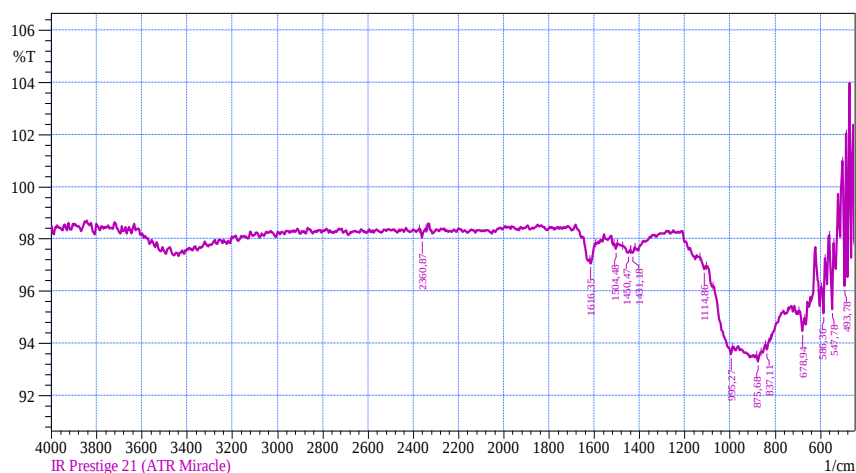
3,87% сұйықтықта болатын алюминий оксиді сорбенттің адсорбциялық қабілетін арттыруға көмектеседі. Алюминий бетінде қышқыл және негізгі орталықтар түзеді. Бұл литий иондарының селективтілігін арттырады және материалдың адсорбциясының жалпы өнімділігін жақсартады. Al_2O_3 болуы сорбенттің жоғары температурада және агрессивті ортада төзімділігін арттырады, оны әртүрлі сорбция жағдайларында қолдануға қолдануға болатынын көрсетеді.

Магний оксиді 1,60% мөлшерінде сорбент құрылымын өзгертуші рөлін атқарады. MgO литий иондарымен әрекеттесетін және олардың адсорбциясын бақылайтын негізгі белсенді орталықтарды жасайды.

Калий оксиді қосымша белсенді орталықтарды құруда және адсорбциялық материалдың жалпы қабілетін арттыруда маңызды рөл атқарады. Калий ион алмасуына ауысады, бұл литийдің сорбциясына ықпал етеді. Сондай-ақ, K_2O сорбенттің жалпы сілтілігін арттыруға қызмет етеді, бұл ерітіндіден иондардың бөліну тиімділігіне оң әсер етеді.

Кальций оксиді 1,95% мөлшерінде ион алмасу процестеріне оң әсер ететін кальций фазаларының болуын көрсетеді. Кальций беттік сорбенттің белсенді орталықтарын жасайды және координациялық қосылыстар түзу арқылы литий иондарын ұстауға қатысады.

20% TiO_2 қоспасы бар бентонит сазына негізделген сорбенттің ИҚ спектрометриялық талдауы $532\text{-}887\text{см}^{-1}$ аймағындағы толқындардың қызықты тербелістерімен сипатталады. $470\text{-}532,35\text{см}^{-1}$ сіңіру спектрлері бар шыңдар Si-O-Fe деформациялық тербелістерімен, ал $594\text{-}675,09\text{ см}^{-1}$ Si-O-Al валенттік байланыстарымен сипатталады. $887,25\text{ см}^{-1}$ қарқынды шыңы монтмориллониттің байланысын сипаттайды. $1122,57\text{ см}^{-1}$ толқындарының аз қарқынды тербелістері Si-O валенттік байланыстарына сәйкес келеді (11-сурет, кесте 9).

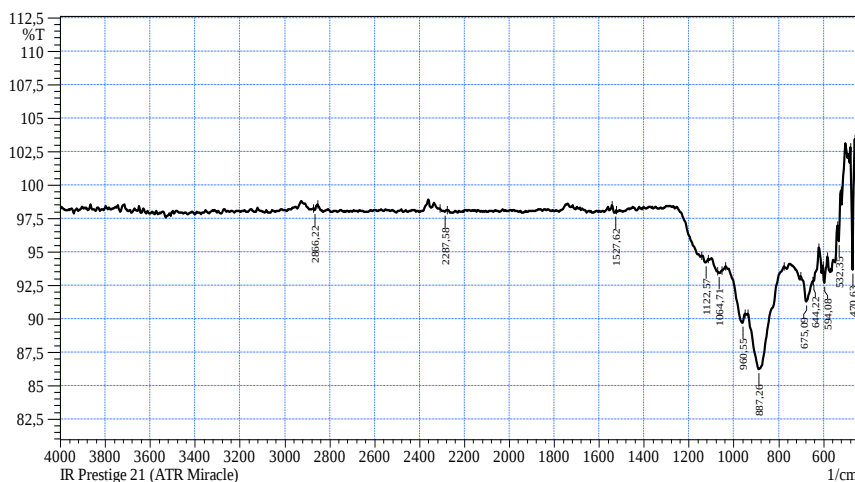


Сурет 11- Термоөңдеуге дейін 20% TiO_2 қоспасы бар алюмосиликатты сорбент

Кесте 9 - Термоөңдеуге дейін 20% TiO_2 қоспасы бар алюмосиликатты сорбенттің шындары

No.	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	493,78	96,206	5,286	501,49	486,06	0,074	0,173
2	547,78	95,315	2,645	559,36	540,07	0,283	0,113
3	586,36	95,132	1,567	594,08	578,64	0,276	0,051
4	678,94	94,465	0,579	694,37	671,23	0,529	0,023
5	837,11	93,757	0,271	844,82	821,68	0,628	0,013
6	875,68	93,312	0,280	883,40	864,11	0,567	0,014
7	995,27	93,581	0,467	1076,28	987,55	2,117	0,145
8	1114,86	96,832	0,257	1134,14	1103,28	0,403	0,013
9	1431,18	97,456	0,168	1438,90	1419,61	0,210	0,009
10	1450,47	97,464	0,173	1473,62	1438,90	0,368	0,012
11	1504,48	97,610	0,209	1512,19	1496,76	0,154	0,006
12	1616,35	97,043	0,242	1620,21	1593,20	0,308	0,012
13	2360,87	98,045	0,342	2372,44	2345,44	0,207	0,016

20% TiO_2 қосылған сорбенттің ИҚ спектрометриялық талдауы 800°C температурада термиялық өңдеуден кейін $547,78\text{--}995,27\text{ см}^{-1}$ кең тербеліс аймағына ие, монтморилониттің Si-O-Al коваленттік байланыстарына тән. Сорбентті термиялық өңдеуден кейін $1431,18\text{--}1504,48\text{ см}^{-1}$ Si-O валенттік байланыстарында толқындардың аз қарқынды тербелістері пайда болады (12-сурет, кесте 10).



Сурет 12- Термоөңдеуден кейін 20% TiO_2 қоспалы сорбент спектрі

Кесте 10 - Термоөңдеуден кейін 20% TiO₂ қоспасы бар алюмосиликатты сорбенттің шыңдары

No.	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	470,63	93,676	9,352	478,35	459,06	0,103	0,357
2	532,35	95,768	1,833	536,21	520,78	0,162	0,044
3	594,08	92,669	1,551	601,79	582,50	0,563	0,070
4	644,22	92,793	0,379	648,08	621,08	0,785	0,064
5	675,09	91,241	1,736	702,09	648,08	1,901	0,193
6	887,26	86,240	5,224	937,40	775,38	7,696	1,914
7	960,55	89,684	1,129	1037,70	948,98	3,270	0,100
8	1064,71	93,409	0,144	1072,42	1053,13	0,565	0,007
9	1122,57	94,202	0,319	1141,86	1114,86	0,677	0,023
10	1527,62	97,935	0,213	1543,05	1523,76	0,158	0,012
11	2287,58	98,005	0,119	2310,72	2276,00	0,295	0,013
12	2866,22	98,120	0,239	2873,94	2854,65	0,147	0,011

Титан оксиді қосылған активтендірілген бентонит негізіндегі адсорбентті пайдалану үшін литий ионын тұзды ерітіндіден сорбциялау үшін термиялық өңдеуден кейін олардың физикалық-механикалық көрсеткіштері зерттелді, олардың нәтижелері 11-кестеде келтірілген.

Кесте 11 - Термиялық өңдеуден кейінгі сорбенттердің физика-механикалық көрсеткіштері

Сынама	Тығыздық, г/см ³	Меншікті беті, см ² /г	Түйіршіктердің орташа диаметрі, мм	Беріктік, МПа
Қышқылмен белсендірілген бентонит	1,93	1396	15,9	4,8
10% титан оксиді қосылған қышқылмен белсендірілген бентонит	2,29	1420	17,9	5,11
15% титан оксиді қосылған қышқылмен белсендірілген бентонит	2,44	1511	18,3	5,23
20% титан оксиді қосылған қышқылмен белсендірілген бентонит	2,56	1559	18,5	5,29
27% титан оксиді қосылған қышқылмен белсендірілген бентонит	2,59	1572	18,5	5,3

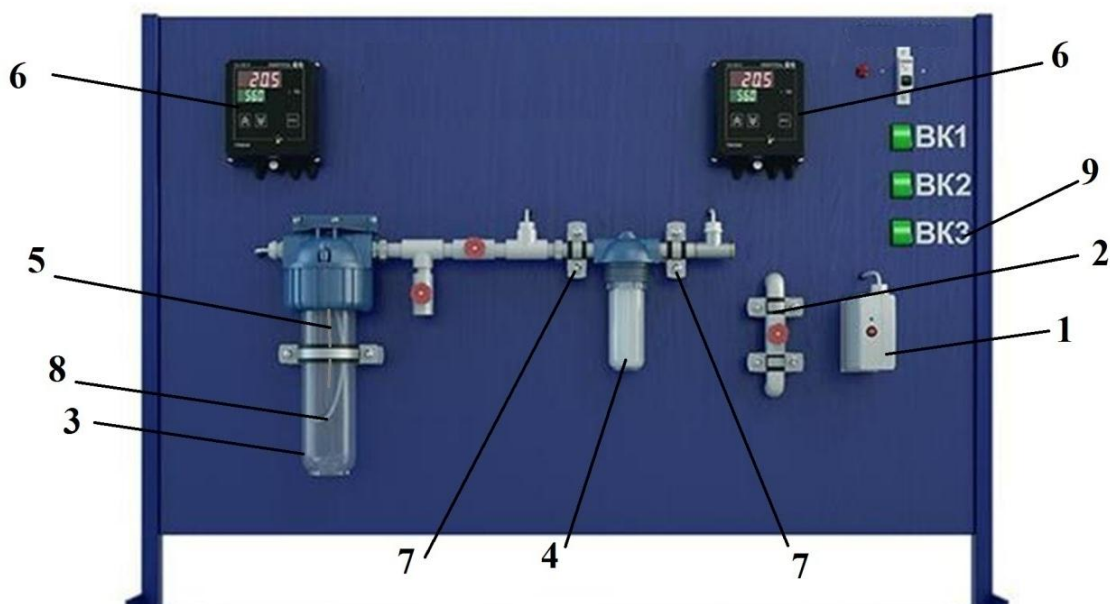
800⁰С температурада және 60 минутқа созылатын термиялық өңделген титан оксиді қоспасының әртүрлі арақатынасы бар сорбенттерді физика-

механикалық зерттеу нәтижелері 20-27% TiO_2 қоспасында жоғары физика-механикалық көрсеткіштер мен меншікті беті бар екенін көрсетті. Бұл көрсеткіштер түйіршіктердің орташа диаметрінің 15,9-дан 18,5 мм-ге дейін ұлғаюымен расталады. Бұл түйіршіктердің механикалық беріктігі 5,29-5,3 МПа жетеді [83].

Осылайша, литий хлоридін сорбциялық бөліп алу үшін қолданылатын TiO_2 негізіндегі сорбенттің рентгендік флуоресцентті талдауы сорбенттің құрамында сорбция процесінің тиімділігін қамтамасыз ететін хлордың айтарлықтай мөлшері (9,40%) бар екенін көрсетті. TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 және MgO сияқты негізгі компоненттер сорбенттің негізгі сорбциялық сыйымдылығы мен төзімділігін анықтайды, ал Fe_2O_3 , Cr_2O_3 және басқа оксидтер сияқты қоспалар оның адсорбциялық сипаттамаларына әсер етеді. Нәтижелер TiO_2 негізіндегі сорбенттің табиғи және техногендік тұзды ерітінділерден литийді бөліп алу процесінде пайдалану үшін ең үлкен әлеуетке ие екенін көрсетеді.

3.2.2 Литий хлоридінің титан оксидімен модификацияланған алюмосиликатты сорбенттермен сорбциясын математикалық модельдеу

Зерттелетін тұзды ерітіндіден литий хлоридін сорбциялық бөліп алу үшін MeasLAB техникалық және технологиялық параметрлерін бағдарламалық реттеумен зертханалық адсорбциялық қондырғы пайдаланылды (13-сурет).



1 – компрессор, 2 – шығын өлшегіш, 3 – зерттелетін тұзды ерітіндісі бар қолба, 4 – адсорбері бар қолба, 5 – тен, 6 – ТРМ сандық түрлендіргіші, 7 – ылғалдылық датчиктері, 8 – ауа бөлгіш, 9 – жылыту реттегіші TC4S.

Сурет 13 - Адсорбер қондырғысының схемасы

Зертханалық адсорбциялық қондырғы келесі схема бойынша жұмыс істейді. Ауа ағыны (1) компрессордан (2) ине клапаны бар шығын өлшегіш арқылы келеді. Содан кейін ол қолбадағы су арқылы өтеді (3). Ауаның ылғалдылығы салыстырмалы ылғалдылық сенсорымен өлшенеді (7). Қолбадан өтіп, ауа атмосфераға шығарылады (4). Ылғалдылық пен ауа температурасының параметрлері ТРМ200 (6) сандық аспаптарында көрсетіледі. Судың температурасын реттеу ТС4S (9) жүйесімен жүзеге асырылады. Судың максималды рұқсат етілген температурасы 70⁰С. Дайындалған сорбенттер (4) қолбаға жүктеледі, ал зерттелетін литий құрамында тұзды ерітінді (3) қолбаға құйылады.

Бағдарлама келесі теңдеулер негізінде сорбция процесін есептейді.

Сорбция майданының параллель қозғалысы сатысындағы адсорбент қабатының жұмыс ұзақтығы ($L > L_0$ кезінде) Н.А. Шилов теңдеуі бойынша есептеледі :

$$\tau = KL - \tau_0 \quad (14)$$

мұндағы τ - қабаттың қорғаныс әрекеті уақыты, с;

K - қорғаныш әсер ету коэффициенті, ұзындығы 1 м қабаттың қорғаныш әсер ету уақытын көрсететін, с/м;

L - қабат ұзындығы, м;

τ_0 - қорғаныс әрекетінің уақытын жоғалту, бірге (масса алмасу жылдамдығына пропорционалды кинетикалық тұрақты, шексіз үлкен жылдамдықта нөлге айналады).

Сорбциялық процесті зерттеу кезінде сорбцияның шығыс қисығы өлшенеді-адсорбент қабатының артындағы уақыт бойынша сіңірілген зат концентрациясының өзгеруі. Содан кейін сорбция динамикасының кеңейтілген теңдеуін қолданылады:

$$\tau = KL - KW(\ln(x_0/x) - 1)/K_V \quad (15)$$

Координаттарда график құрылады:

$$\ln(x_0/x - 1) = f(\tau).$$

Абсцисса осінде кесілген кесінді $K \cdot L$, ал түзудің көлбеу бұрышының тангенсі $K \cdot W/K_V$ тең. Мұнда W теңдеуінде-аппараттың толық қимасына жатқызылған ағынның көлемдік жылдамдығы, м³/(м²·с);

$$K = a_0/(Wx_0) \quad (16)$$

мұндағы a_0 - сорбцияның шекті мәні, адсорбенттің 1 м³ қабатына кг сорбцияланған зат; K_V - масса беру коэффициенті, с⁻¹

Бу газ қоспасының көлемдік жылдамдығы W ағын теңдеуімен анықталады:

$$V = WS \quad (17)$$

Уақыттың әр сәті үшін X_0 кірісі мен X адсорбциялық бағанының шығысындағы ауаның ылғал құрамын анықтаймыз:

$$x = 0.622 \varphi P_c / (735 - \varphi P_c) \quad (18)$$

мұндағы P_c - құрғақ t_c термометрлерінің температурасында ауадағы қаныққан су буының қысымы, мм сын.бағ. ст.

Қаныққан су буының қысымын Антуан теңдеуіне ұқсас теңдеу арқылы есептеуге болады, ол 0-ден 60 °C-қа дейінгі температура диапазонындағы су буы үшін келесідей болады:

$$\ln P = 18.76 - 4081.18 / (236.77 + t) \quad (19)$$

немесе

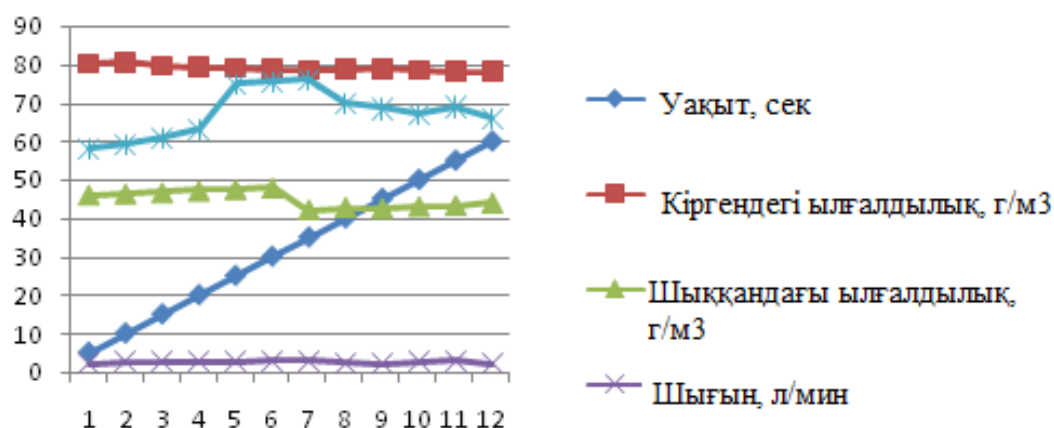
$$P = e^{18.76 - 4081.18 / (236.77 + t)} \quad (20)$$

40°C температуралық интервалда литий хлоридінің сорбциялық бөлінуінің нәтижелері, зерттелетін сұйықтықтың шығыны 2,1-2,3 л/мин , ылғалдылығы 42-48 г/м³ 14-15 суреттерде келтірілген.



Сурет 14 - Зерттелетін сорбциялық процестің кіріс параметрлері

Алынған графикалық тәуелділіктерді талдау температураның жоғарылауымен, зерттелетін сұйықтықтың шығыны мен ұзақтығының жоғарылауымен сорбенттегі литий хлоридінің бөліну дәрежесінің жоғарылауына ықпал ететіндігін көрсетті. Ұзақтықтың одан әрі артуы литий хлоридінің бөліну дәрежесіне айтарлықтай әсер етпейді.



Сурет 15 - Литий хлоридінің бөлінуіне технологиялық көрсеткіштердің әсері

Дарбазин бентонит сазына негізделген сорбенттерді, титан оксидін қолдана отырып, Арал маңындағы тұзды ерітінділерден литий хлоридінің сорбциялық бөліну процесін математикалық жоспарлау үшін екінші ретті айналмалы жоспарлау әдісі қолданылды [69, 82, 98 - 99].

Литий хлоридін тұзды ерітіндіден бөліп алудың сорбциялық моделін құру үшін 12-кестеде көрсетілген айнымалылардың өзгеру аралықтары қабылданады. Эксперименттерді жоспарлау матрицасы 13-кестеде көрсетілген.

Кесте 12 - Тәуелсіз айнымалылардың өзгеру аралықтары

Айнымалылар	Тұзды ерітінді ылғалдылығы, %	Тұзды ерітінді шығыны, л/мин
Негізгі деңгей (0)	64	3,1
Жоғарғы деңгей (+1)	82,3	3,9
Төменгі деңгей (-1)	45,7	2,3
Жоғарғы «жұлдызды» иық (+1,414)	89,880	4,231
Төменгі «жұлдызды» иық (-1,414)	38,120	1,969

Кесте 13 - Тәуелсіз айнымалылардың өзгеру аралықтары

Айнымалылар	Литий хлоридінің бөліну дәрежесі, %	Тұзды ерітінді шығыны л/мин
Негізгі деңгей (0)	96.3	3.1
Жоғарғы деңгей (+1)	98.1	4.2
Төменгі деңгей (-1)	59.6	2.0
+1,414	98.1	4.2
-1,414	95.2	2.0

Эксперименттік адсорбция мәндерін қолдана отырып, адекватты теңдеулердің түрін тұзды ерітіндінің ылғалдылығы бойынша анықтады:

$$\alpha_{sorb} = 0.0017076502732240437158 \cdot z_1 \cdot z_2 - 0.0089021768341843590433 \cdot z_1^2 + 1.1207095090925378482 \cdot z_1 - 1.5328125 \cdot z_2^2 + 9.5428978825136612022 \cdot z_2 + 2.1464546058967123534 \quad (21)$$

мұндағы z_1 - тұзды ерітіндінің ылғалдылығы, %; z_2 – сорбцияға арналған тұзды ерітінді шығыны, л/мин

Литий хлоридінің бөліну дәрежесі бойынша:

$$\alpha_{sorb} = 0.14344262295081967213 \cdot z_1 \cdot z_2 - 0.024015348323330048673 \cdot z_1^2 + 2.679341634566574099 \cdot z_1 - 12.61375 \cdot z_2^2 + 71.039672131147540984 \cdot z_2 - 105.52656037990086297 \quad (22)$$

мұндағы z_1 - литий хлоридінің бөліну дәрежесі, %; z_2 - сорбцияға арналған тұзды ерітінді шығыны, л/мин

Теңдеулердің сәйкестігі Фишер критерийі бойынша тексерілді (F критерийі). Егер теңдеу F-критерий кесте $>$ F-критерий есептеу болса адекватты деп саналады. Біздің жағдайда литий хлоридін тұзды ерітіндіден бөліп алу үшін F-критерий кесте $>$ F-критерий есептеуден (F (кесте)=6,59 $>$ F (есептеу)=6,05949976) үлкен және адекватты болып саналады.

Тәжірибелер санын азайту үшін тәжірибені айналмалы жоспарлау қолданылды. Айналмалы орталық композициялық жоспарларды құру үшін «жұлдызды иық» деп аталады (жұлдызды нүктелердің иығы). Екі фактор үшін «жұлдызды иық» мәні $\phi=1,414$ (кодталған масштабта). Тәуелсіз факторлар ретінде процестің температурасы мен ұзақтығы болды.

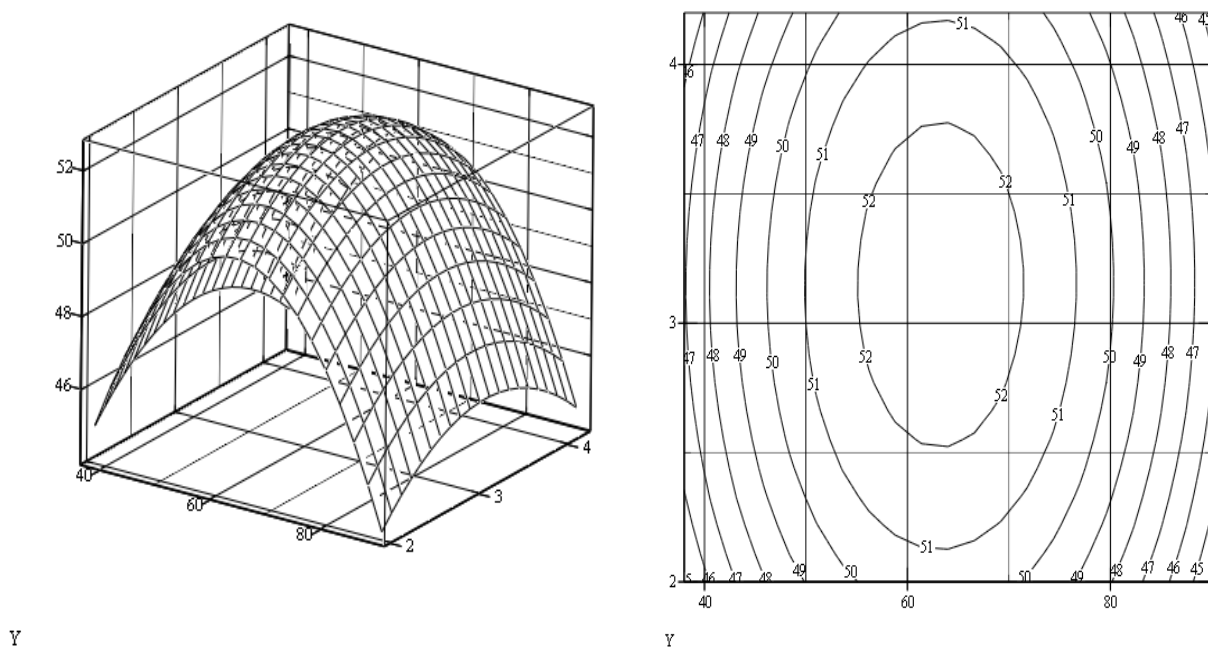
Регрессия теңдеуінің коэффициенттерінің маңыздылығын бағалау Стьюдент критерийін қолдана отырып жүргізілді (14-кесте). Регрессия теңдеуінің сәйкестігін тексеру Фишер критерийі бойынша жүргізілді [100-104].

Кесте 14- Тұзды ерітінді сорбциясын жоспарлау матрицасы және ылғалдылық эксперименттерінің нәтижелері

№ сынама	Өлшемсіз кіреберістер		У-ылғалдылық бойынша шығу эксперименттік көрсеткіштер	У-есептік		% қателіктер	
	x1	x2		Барлық коэффиц иенттер	Басым коэффиц иенттер	Барлық коэффиц иенттер	Басым коэффиц иенттер
1	-1	-1	47,6	48,79	48,6375	-2,50003	-2,17962
2	+1	-1	47,2	48,2468	48,6375	-2,21783	-3,04555
3	-1	+1	46,4	48,9782	48,6375	-5,55643	-4,82220

14 кестенің жалғасы							
4	+1	+1	46,1	48,5350	48,6375	-5,28197	-5,50434
5	+1.414	0	48	46,2888	46,6375	3,565091	2,838542
6	-1.414	0	48,9	46,9862	46,6375	3,913612	4,626790
7	0	+1.414	53,6	50,8059	50,6375	5,212848	5,527052
8	0	-1.414	51,3	50,4991	50,6375	1,619715	1,291423
9	0	0	50,6	52,6000	52,6000	-3,95257	-3,952570
10	0	0	52,2	52,6000	52,6000	-0,76629	-0,766285
11	0	0	53,2	52,6000	52,6000	1,127820	1,127820
12	0	0	54	52,6000	52,6000	2,592593	2,592593
13	0	0	53	52,6000	52,6000	0,754717	0,75472
Std						-0.48023	-0.04877

Сорбция дәрежесінің ағын мен температураға үш өлшемді тәуелділігі 16-суретте көрсетілген.



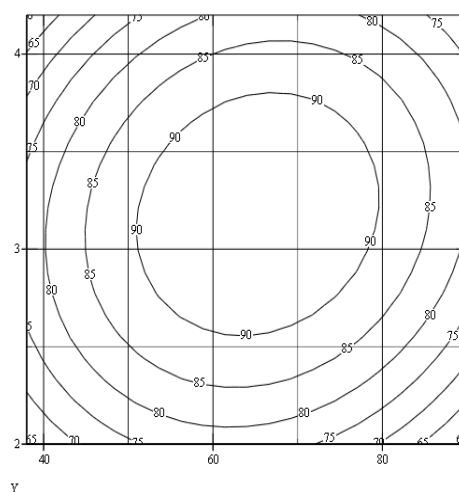
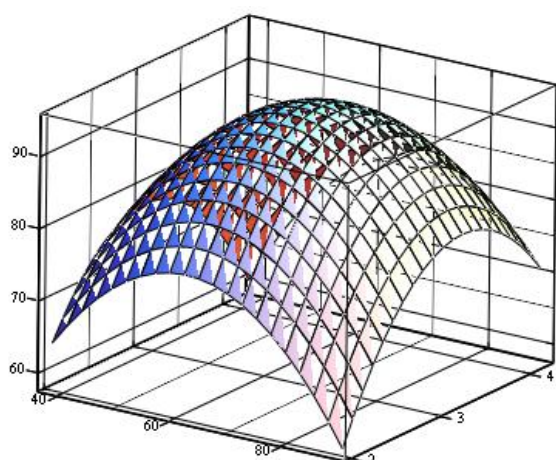
Сурет 16 - Сорбция дәрежесінің ағын мен температураға үш өлшемді тәуелділігі

Тұзды ерітіндіні сорбциялауды жоспарлау матрицасы және литий хлоридінің бөліну дәрежесі бойынша эксперименттердің нәтижелері 15-кестеде және 17-18 суреттерде келтірілген.

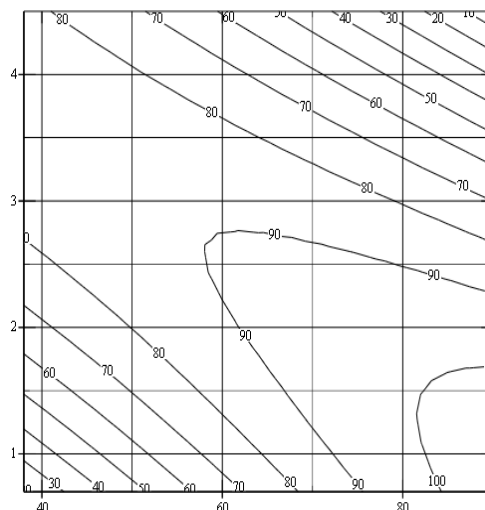
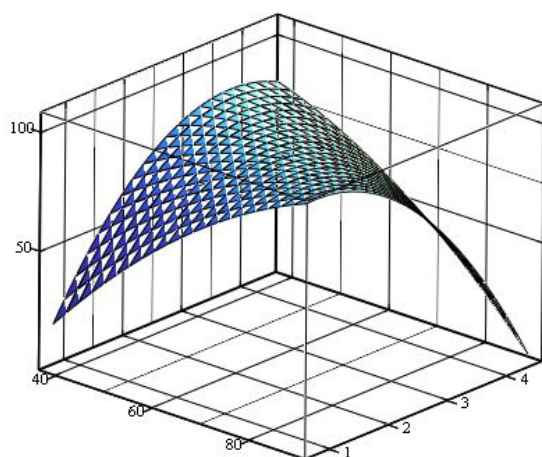
Алынған үшөлшемді графикалық тәуелділіктерді талдау нәтижесінде тұздық ерітіндіден литий хлоридін бөліп алу дәрежесінің 90% ең жоғары мәні TiO_2 қоспасы 27% қосылған сорбентті қолданғанда, тұзды ерітіндінің шығыны 3 л/мин болғанда және сорбция температурасы 60°C кезінде байқалатыны анықталды.

Кесте 15 - Тұзды ерітіндіні сорбциялауды жоспарлау матрицасы және литий хлоридінің бөліну дәрежесі бойынша эксперимент нәтижелері

№ сынама	Өлшемсіз кіреберістер		У- литий хлоридінің бөліну дәрежесі бойынша шығу эксперименттік көрсеткіштер	У-есептік		% қателіктер	
	x1	x2		Барлық коэффициенттер	Басым коэффициенттер	Барлық коэффициенттер	Басым коэффициенттер
1	-1	-1	60	79.0464	79.0464	-31.74408	-31.74408
2	+1	-1	60.1	76.6882	76.6882	-27.58444	-27.58444
3	-1	+1	59.6	77.7718	77.7718	-30.48952	-30.48952
4	+1	+1	68.1	83.8036	83.8036	-23.05955	-23.05955
5	+1.414	0	96.3	80.6703	80.6703	16.230239	16.230239
6	-1.414	0	97.2	78.0797	78.0797	19.67107	19.67107
7	0	+1.414	98.1	81.3435	81.3435	17.081037	17.081037
8	0	-1.414	95.2	77.2065	77.2065	18.900738	18.900738
9	0	0	94.1	95.4600	95.4600	-1.445271	-1.445271
10	0	0	94.6	95.4600	95.4600	-0.909091	-0.909091
11	0	0	95.8	95.4600	95.4600	0.3549061	0.3549061
12	0	0	96.2	95.4600	95.4600	0.7692308	0.7692308
13	0	0	96.6	95.4600	95.4600	1.1801242	1.1801242
StD						-1.324019	-1.324019



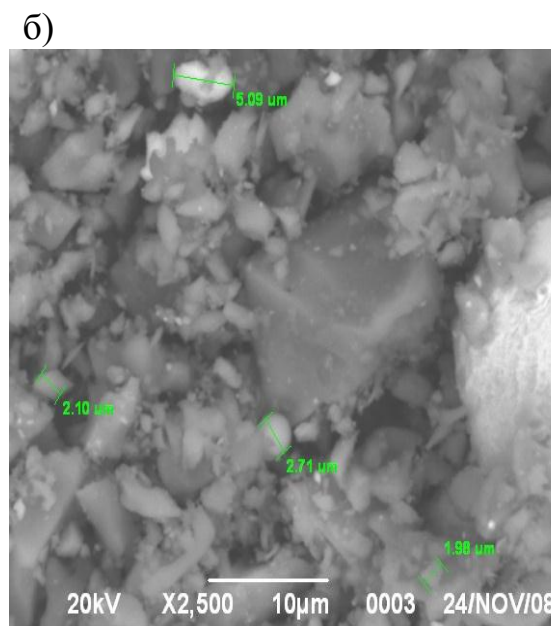
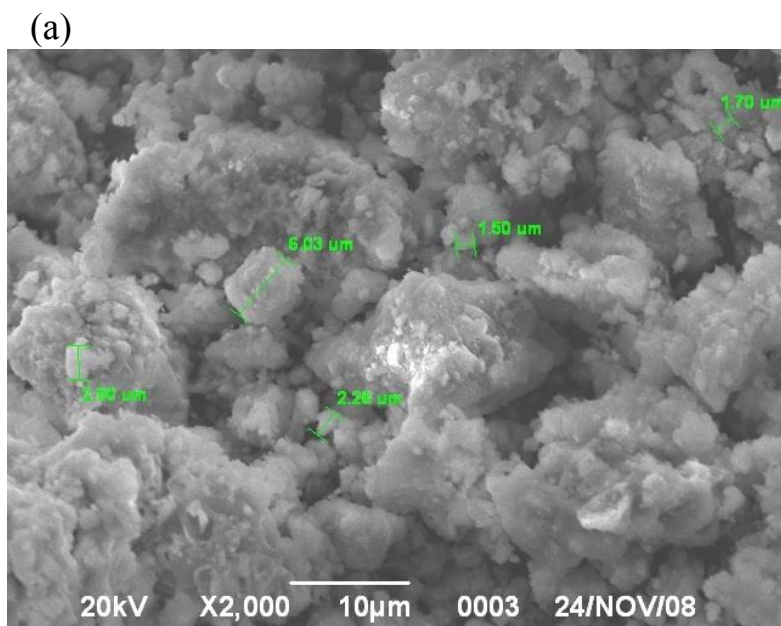
Сурет 17 - TiO_2 20% қоспасындағы сорбция дәрежесінің ағын мен температураға үш өлшемді тәуелділігі

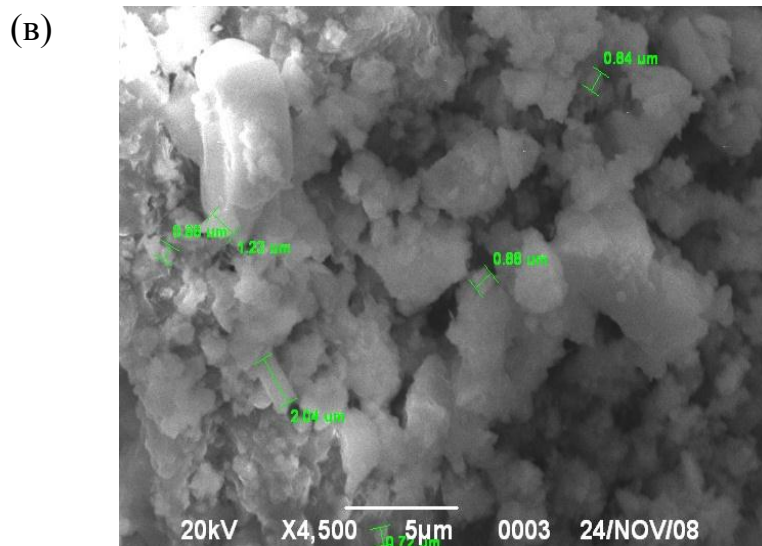


Сурет 18 - TiO_2 27% қоспасындағы сорбция дәрежесінің ағын мен температураға үш өлшемді тәуелділігі

Литий хлоридінің сорбциялық бөлінуінен кейін алынған микрофуреттердің талдауы 19-суретте көрсетілген. Сорбенттерді 20% титан оксиді қоспасымен қолданған кезде кристалдардың микрографиясы мен құрылымы натрий хлоридтерінің басым болуымен сипатталады, олар үйінді, призмалық кристалдармен (а) ұсынылған. TiO_2 қоспасы бар сорбенттерді қолданған кезде литий хлоридінің дөңгелектелген кристалдары болады.

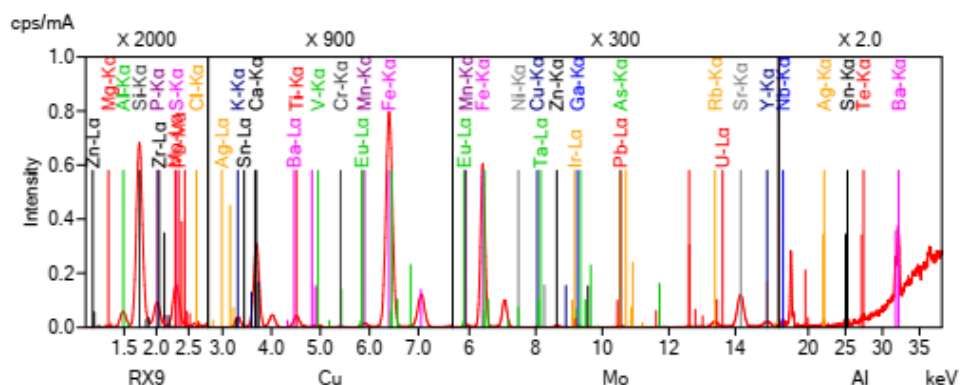
Бентонит негізіндегі (б) титан оксидінің 30% дейін қоспасы бар сорбенттерді пайдаланған кезде натрий хлоридінің литий хлоридінің (в) бетінде ұсақ дөңгелек кристалдары бар натрий хлоридінің максималды мөлшері байқалады.





Сурет 19 - Гидроминералды шикізатты сорбциялық тазартудан кейінгі сорбенттердің микросуреттері

Литий хлоридін бөліп алған соң кейін сорбенттің рентгенфлуоресцентті талдауы (РФТ) материалдың қалдық химиялық құрамын және сорбциялық процесс пен термиялық өңдеуден кейін болған өзгерістің мөлшерін бағалауға мүмкіндік береді. Бұл талдау литий хлориді мен сорбентті қайта пайдалану, сондай-ақ ықтимал сорбция және десорбция критерийлерін анықтау үшін бөліп алу процесінің тиімділігінің маңызды қадамы болып табылады (20-сурет, 16 кесте).



Сурет 20- Литий хлориді бөлінгеннен кейін сорбент

Кесте 16 - Литий хлориді бөлінгеннен кейін сорбент шыңдары

No.	Component	Result	Stat. Err.	LLD	LLQ
1	Cl	0.112 mass%	0.0006	0.0002	0.0006
2	MgO	1.85 mass%	0.0258	0.0409	0.123
3	Al ₂ O ₃	9.73 mass%	0.0258	0.0217	0.0651
4	SiO ₂	55.1 mass%	0.0373	0.0862	0.259
5	SO ₃	5.04 mass%	0.0076	0.0070	0.0211
6	K ₂ O	1.82 mass%	0.0102	0.0032	0.0096

16 кестенің жалғасы					
7	CaO	11.8 mass%	0.0243	0.0141	0.0423
8	TiO ₂	11.95 mass%	0.0049	0.0032	0.0095
9	V ₂ O ₅	0.027 mass%	0.0016	0.0045	0.0134
10	Cr ₂ O ₃	0.013 mass%	0.0005	0.0010	0.0029
11	MnO	0.069 mass%	0.0014	0.0023	0.0070
12	Fe ₂ O ₃	3.76 mass%	0.0039	0.0017	0.0052
13	NiO	0.003 mass%	0.0002	0.0004	0.0013
14	CuO	0.004 mass%	0.0002	0.0003	0.0009
15	ZnO	0.008 mass%	0.0002	0.0001	0.0004
16	Ga ₂ O ₃	0.001 mass%	0.0001	0.0002	0.0007
17	As ₂ O ₃	0.002mass%	<0.0001	0.0002	0.0005
18	Rb ₂ O	0.009mass%	<0.0001	<0.0001	0.0002
19	SrO	0.045mass%	0.0002	0.0002	0.0006
20	Y ₂ O ₃	0.007mass%	<0.0001	0.0001	0.0004
21	ZrO ₂	0.202 mass%	0.0015	0.0005	0.0015
22	Nb ₂ O ₅	0.003 mass%	0.0002	0.0005	0.0014
23	MoO ₃	0.003 mass%	0.0007	0.0016	0.0047
24	Ag ₂ O	0.0011mass%	<0.0001	0.0002	0.0005
25	SnO ₂	0.0026mass%	0.0002	0.0003	0.0010
26	TeO ₂	0.0019mass%	0.0002	0.0005	0.0016
27	BaO	0.0407mass%	0.0009	0.0017	0.0050
28	Ta ₂ O ₅	0.0035mass%	0.0004	0.0009	0.0028
29	Ir ₂ O ₃	0.0011mass%	0.0002	0.0006	0.0018
30	PbO	0.0029mass%	0.0001	0.0002	0.0006

Сорбция процесінен кейінгі сорбенттегі хлордың мөлшері небәрі 0,112% құрайды, бұл сорбентті қолданғаннан және оны жуғаннан кейін хлордың айтарлықтай төмендегенін көрсетеді.

Кремний оксидінің мөлшері 55,1% құрайды, бұл сорбент құрамындағы кремний диоксидінің бірінші басымдылығын көрсетеді. SiO₂ жоғары мөлшері адсорбциялық сыйымдылықты сипаттайтын материалдың кеуектілігін көрсетеді. Кремний диоксиді-сорбенттің негізгі құрамдас бөлігі және литий иондарының сорбциясы үшін маңызды дамыған кеуекті құрылымды құру құралы. SiO₂ болуы сорбентке жоғары механикалық беріктік пен агрессивті ортаға төзімділікті қамтамасыз етеді, бұл оны қайта пайдалануға жарамды етеді.

Кальций оксиді сорбция процесінде шешуші рөл атқарады, литий иондарымен әрекеттесуге қабілетті жетекші белсенді орталық ретінде қызмет етеді. СаО-ның жоғары концентрациясы сорбенттердің механикалық беріктігін арттыруға мүмкіндік береді, бұл оны бірнеше рет сорбция және десорбция процесінде ұзақ уақыт пайдалану үшін маңызды.

Оксид түріндегі алюминий сорбент массасының 9,73% құрайды және

бетінде белсенді орталықтар құруда рөл атқарады. Алюминий оксиді материалдың сорбциялық қасиеттерін және оның литий иондарын ұстау қабілетін жақсартатын қышқыл және негізгі белсенді аймақтарды жасайды. Сонымен қатар, Al_2O_3 сорбенттің термиялық және химиялық деградацияға төзімділігін арттырады, бұл оны жоғары температурада және агрессивті жағдайларда қолдануға мүмкіндік береді.

3,76% мөлшерінде ұсынылған темір оксиді құрамында сорбенттің сорбциялық сипаттамаларына ықпал ететін темір бар қоспаларды көрсетеді. Темір сорбент бетінде литий иондарын ұстауға мүмкіндік беретін қосымша белсенді орталықтар түзеді.

K_2O — 1,82%, сорбенттің жалпы сілтілігін қамтамасыз етеді және материалдың сорбциялық қабілетіне оң әсер ететін қосымша Белсенді орталықтар жасайды. Калий ион алмасу процесіне қатысады, литий сорбциясына және сорбент селективтілігінің жоғарылауына ықпал етеді.

MgO орталықтары ретінде ұсынылған 1,85% материалдың сорбциялық сыйымдылығын арттыратын негізгі беттік сорбентті жасауға қызмет етеді. MgO болуы сорбенттің механикалық беріктігі мен термиялық тұрақтылығын арттырады, бұл оны қайта пайдалануға жарамды етеді.

Талдау сонымен қатар V_2O_5 (0,0269%), Cr_2O_3 (0,0134%), MnO (0,0692%), ZrO_2 (0,202%), сияқты элементтердің, сондай-ақ Ni , Cu , Zn , Ga сияқты сорбциялық белсенділікке ықпал ететін элементтердің болуын анықтады.

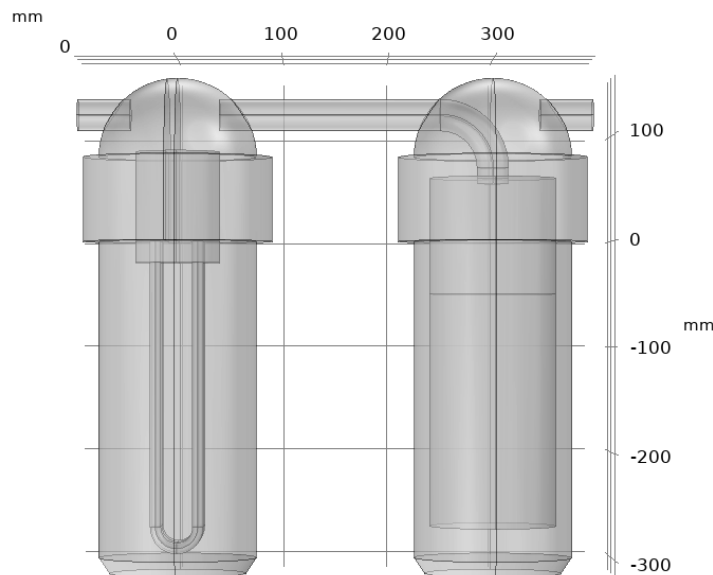
Литий хлориді бөліп алғаннан кейін сорбенттің рентгендік флуоресцентті талдауының нәтижелері материалдың құрылымдық тұтастығы мен адсорбциялық қасиеттерін сақтайтынын көрсетеді. Сорбенттің негізгі компоненттері, мысалы, SiO_2 , CaO және Al_2O_3 , кеуектілікті, төзімділікті және литий иондарын ұстау қабілетін қамтамасыз етеді. 0,112% хлордың мөлшері литийдің жоғары десорбциясымен расталады, бұл сорбентті қайта пайдалану мүмкіндігін көрсетеді.

3.3 Гидроминералды шикізаттан литий хлоридін бөліп алуға арналған сорбциялық қондырғыны сандық модельдеу

3.3.1 Модельдік қондырғы геометриясының сипаттамасы

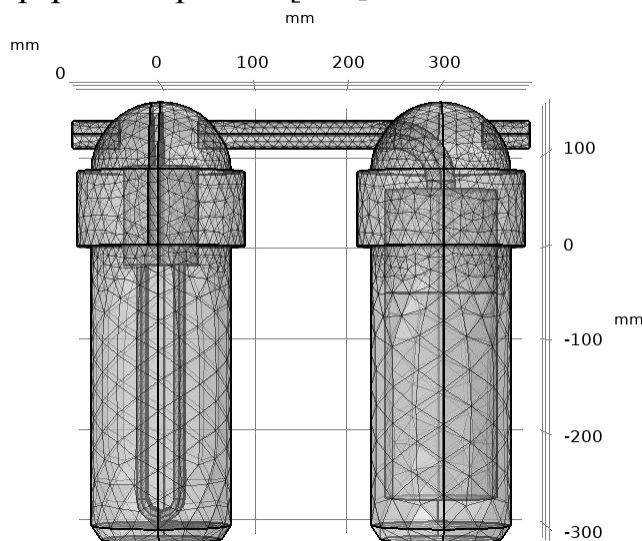
Гидроминералды шикізаттан литий хлоридін бөліп алуға арналған сорбциялық қондырғыны сандық модельдеу үшін COMSOL Multiphysics® бағдарламасы қолданылды [105]. Зерттелетін құрылғының геометриялық сызбасы 21 суретте көрсетілген. Тұзды ерітіндіден литийді сорбциялық бөліп алу қондырғысы бір-бірімен байланысқан екі ыдыстан тұрады. Бірінші ыдыста қыздыру элементі орналасқан, ол екінші блокқа берілмес бұрын ерітіндіні алдын ала қыздыруды қамтамасыз етеді. Бірінші ыдыстың мақсаты-тұзды ерітіндінің температурасын 52°C дейін көтеру, бұл литий хлоридін адсорбциялау үшін қажет.

Екінші ыдыс сорбция процесін жүзеге асыруға, яғни ерітіндіден литий хлориді иондарын бөліп алуға арналған. Оның орталық бөлігінде қыздырылған тұзды ерітінді өтетін кеуекті адсорбенттің қабаты бар контейнер орналасқан. Ерітінді адсорбентпен әрекеттескен кезде нысаналы компонент алынады және оның қондырғыдан шығатын концентрациясы төмендейді. Осылайша, берілген конструкцияда жылу алмасу, гидродинамика және адсорбция процестерінің дәйекті үйлесімі жүзеге асырылады.



Сурет 21 – Сорбциялық қондырғы геометриясы

Модельдеудің маңызды кезеңі-Mesh модельдік торын таңдау және оның параметрлерін баптау болып табылады. Сорбциялық қондырғыны модельдеу үшін normal тор өлшемі таңдалды, сурет 22. Бұл тор өлшемі нәтижелердің дәлдігі мен есептеу жылдамдығы арасындағы тепе-теңдікті қамтамасыз етеді. Торды талдау таңдалған өлшемнің дұрыс екенін көрсетті, өйткені өлшемнің азаюы нәтижелердің өзгеруіне алып келмеді және ол қосымша есептеулер үшін жарамды [106].



3.3.2 Модельдеу физикасы

Адсорбент арқылы өткен тұзды ерітінді құрамының өзгеруін сипаттау үшін *transport of diluted species in porous media* физикасы қолданылды. Адсорбенттің кеуекті құрылымының ішіндегі қоспалардың қозғалысы тиімді диффузия эффективті коэффициентін қолдана отырып сипатталады. Бұл коэффициент арналардың кеуектілігі мен геометриясына тәуелді және кеуекті кеңістіктің бұралуы салдарынан тасымалдаудың баяулауын көрсетеді.

Осылайша, аталған физика түрін қолдану тұзды ерітіндіден қоспаларды жою үдерісін сандық тұрғыдан сипаттауға және сұйықтық пен кеуекті материал көлемінде концентрацияның таралуын бағалауға мүмкіндік береді. Сорбция кинетикасын есептеу үшін COMSOL екі заңдылықты пайдаланады: біріншісі — заттардың тепе-теңдік теңдеуі, екіншісі — Фик заңы [106].

$$\nabla \cdot J + u \cdot \nabla C = R + S \quad (23)$$

$$J = -(D_d + D_e) \nabla C \quad (24)$$

где, J – компоненттің диффузиялық ағыны, моль/м³·с;

u – сұйықтық ағынының жылдамдық векторы, м/с;

C - ерітіндідегі компоненттің концентрациясы, моль/м³;

R – химиялық реакция жылдамдығы моль/м³·с;

S – заттың сорбциясы, моль/м³·с;

D_d - сұйықтықтағы заттың молекулалық диффузия коэффициенті, м²/с;

D_e – адсорбентті ескеретін заттың тиімді диффузия коэффициенті, м²/с.

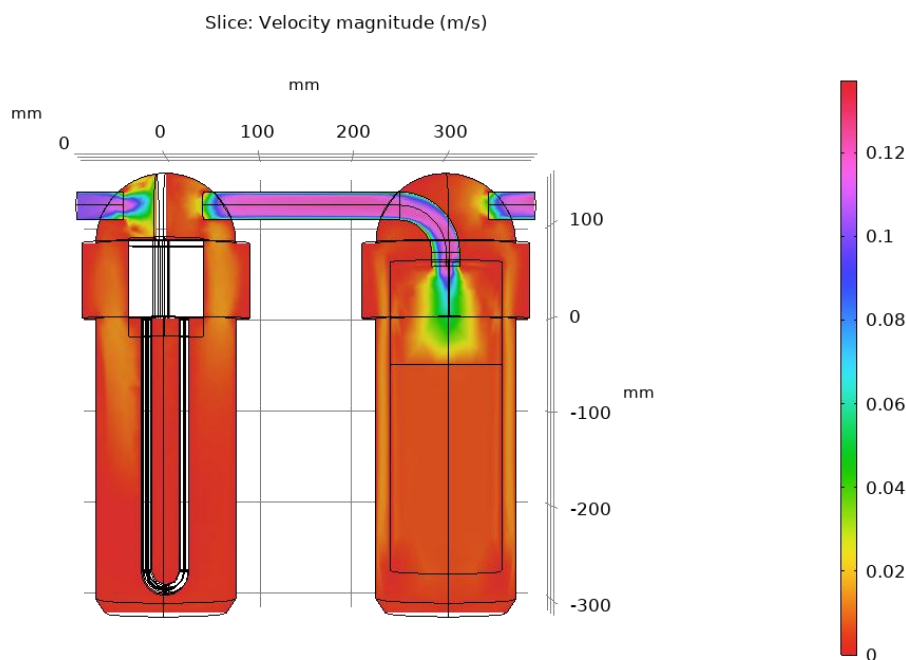
Заттардың тепе-теңдік (23) теңдеуі еріген компоненттердің тасымалдануын сипаттайды, сонымен қатар тұзды ерітінді қозғалған кезде компоненттер массасының сақталуын көрсетеді. Фик заңына негізделген (24) теңдеу зат ағынын оның концентрация градиентімен байланыстырады, заң заттардың тепе-теңдік теңдеуімен тікелей байланысты. Заңдылық заттың ең жоғарыконцентрациялы аймақтан ең аз концентрациялы аймаққа ауысуын көрсетеді. Модельде бұл қоспалардың тұзды ерітіндіде де, адсорбенттің кеуекті құрылымында да қайта бөлінуін дұрыс сипаттауға мүмкіндік береді .

3.3.3 Гидродинамиканы модельдеу нәтижелері

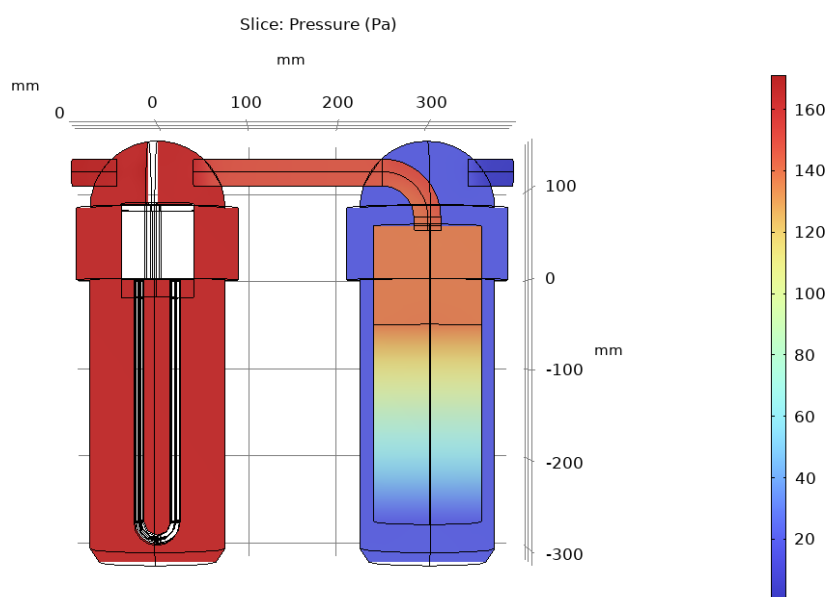
Гидродинамиканы модельдеу нәтижелері көрсеткендей, тұзды ерітіндінің жылдамдығы 0,1 м/с, 0,3 м/с және 0,5 м/с болғанда, адсорбенттің кеуекті қабатының ішінде жылдамдық пен қысымның сипаттамалық профильдері пайда болады, сурет 23 және 24. 25 және 26-суреттерде

модельденген қондырғы гидродинамикасының нәтижелері келтірілген. 25 суреттен көрініп тұрғандай, ағынның жылдамдығы 0,1 м/с болғанда жылдамдық магнитудасының өзгерісі елеусіз болады. Қабат көлеміндегі жылдамдық іс жүзінде тұрақты, ал адсорбент ұзындығы бойынша қысымның төмендеуі ең аз және бірнеше ондаған паскальдан аспайды (23-сурет).

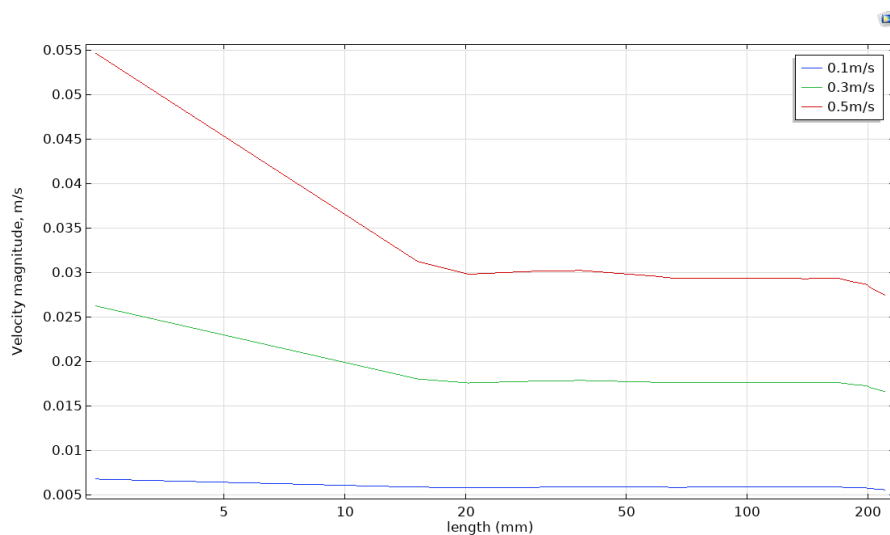
Ағын жылдамдығы 0,3 м/с болғанда, адсорбент ішіндегі жылдамдықтың анағұрлым айқын төмендеуі байқалады және бұл қысым айырмасының үш есеге жуық артуымен қатар жүреді, бұл сүзгілеу кедергісінің жоғарылауын көрсетеді.



23 сурет-Сорбциялық қондырғыдағы ерітінді жылдамдығының өзгерісі

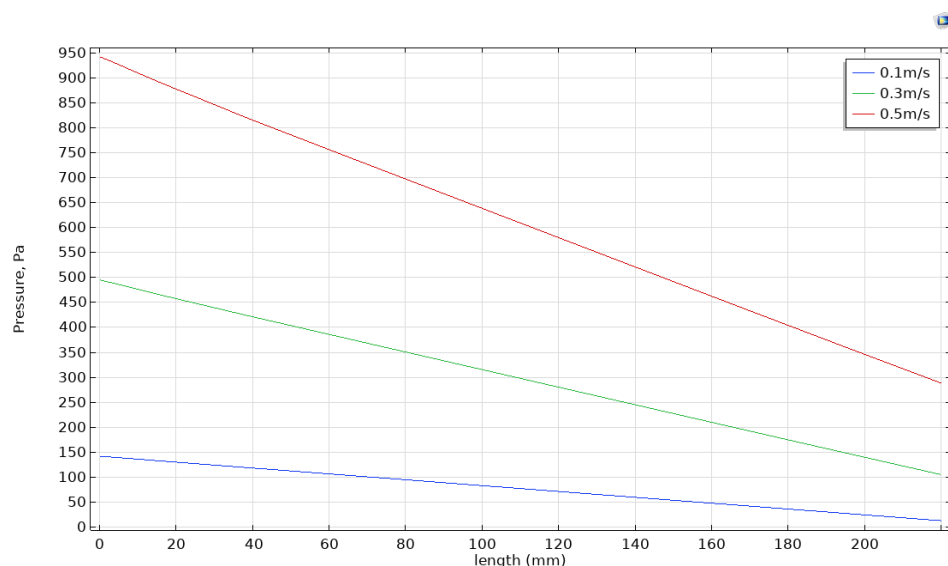


24 сурет-сорбциялық қондырғыдағы қысымның өзгерісі



25 сурет - Сорбент қабатының биіктігі бойынша ерітінді жылдамдығының өзгерісі

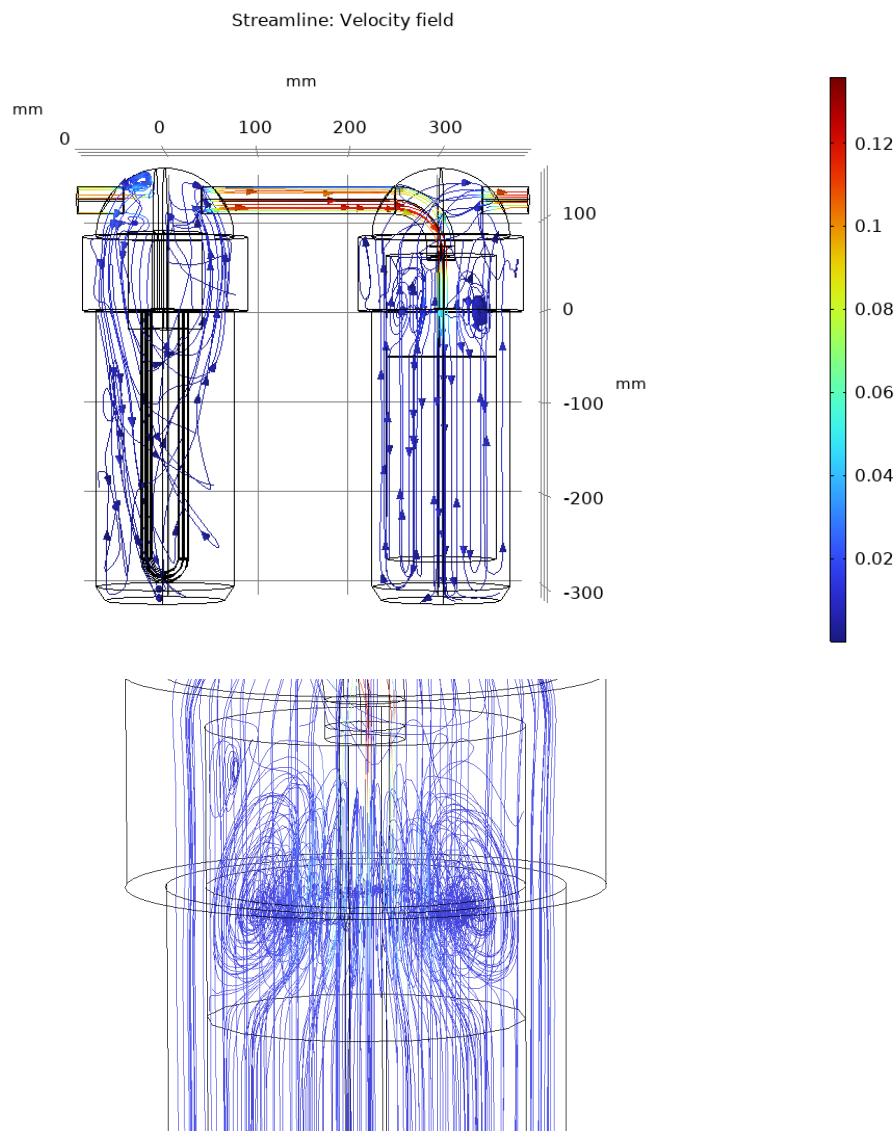
Ең айқын өзгерістер ерітінді 0,5 м/с жылдамдықпен берілген кезде байқалады. Кіріс жылдамдық жоғары болғанымен, кеуекті орта ішінде ол күрт төмендеп, тұрақтанған деңгейге келеді, ал қысым айырмасы ең жоғары мәндерге жетіп, 600 Па-дан асады. Осылайша, модельдеу нәтижелері тұзды ерітінді жылдамдығы артқан сайын адсорбентке түсетін гидродинамикалық жүктеме ұлғаятынын, қысым градиентінің артатынын және кеуекті қабат көлемінде жылдамдық кемуінің күшейетінін көрсетеді.



26 сурет - Сорбент қабатының биіктігі бойынша ерітінді қысымының өзгерісі

Streamlines ағын сызықтары екінші ыдыстағы сұйықтың қозғалыс сипатын көрнекі түрде көрсетуге мүмкіндік береді, 27-сурет. Адсорбент қабатына кірер алдында құйындану аймақтарының қалыптасатыны

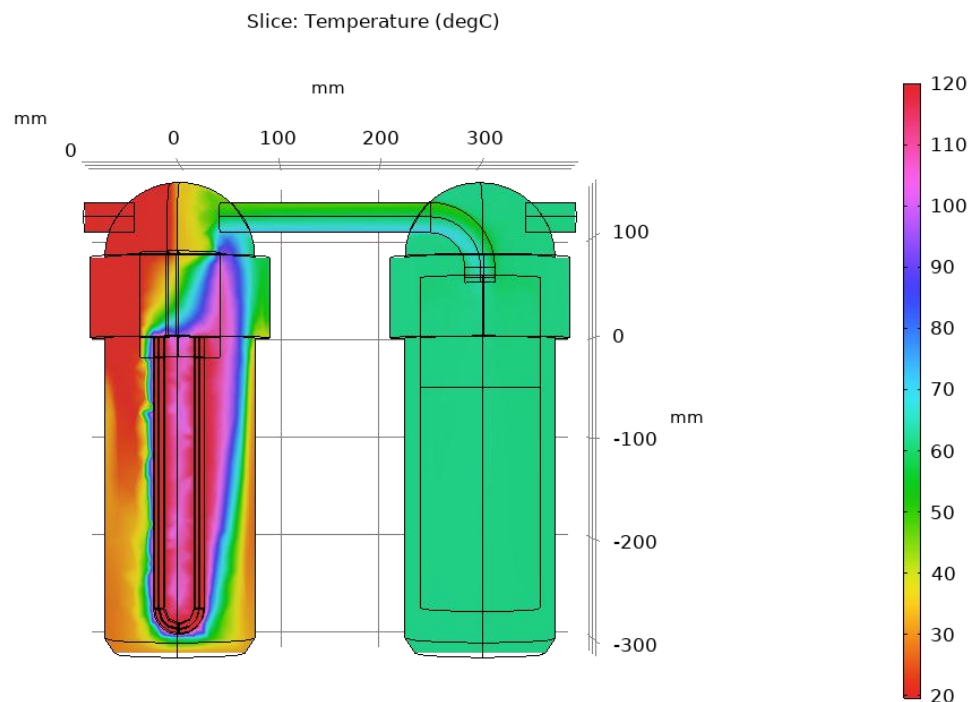
анықталды. Ерітінді ағынының құйындануы ыдыстың еркін көлемінен кеуекті материал аймағына өткен кездегі қозғалыс шарттарының күрт өзгеруімен байланысты. Адсорбенттің кедергісі әсер еткен ағын ішінара баяулап, бағытынан ауытқиды, бұл бөліну шекарасына жақын аймақта құйындық құрылымдар пайда болуына алып келеді.



Сурет 27 – Ерітіндінің Streamlines

3.3.4 Жылу алмасу нәтижелері

Модельдеу нәтижелері қондырғының бірінші ыдысы тұзды ерітіндіні берілген температураға дейін тиімді қыздыратынын көрсетті. Қыздырғыш элементтен жылу берілуі қыздыру блогынан шығатын сұйықтың температурасының біркелкі таралуын қалыптастырады (28-сурет). Екінші ыдысқа түсетін тұзды ерітінді ағыны алған жылулық энергияны сақтап, айтарлықтай жылулық шығындарсыз адсорбенттің кеуекті қабаты арқылы қозғалады.

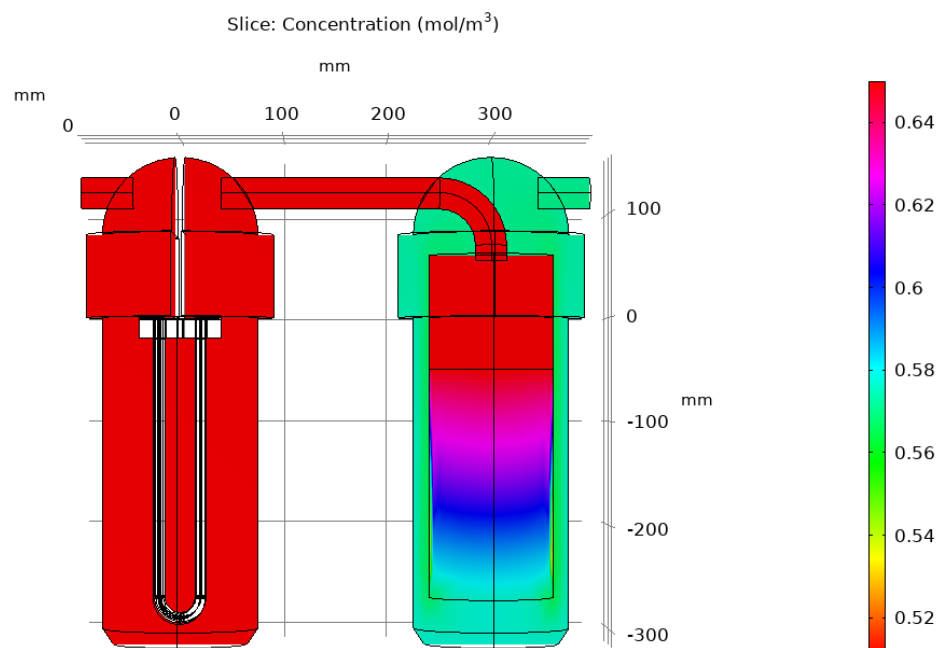


Сурет 28 – Сорбциялық қондырғыдағы температураның өзгерісі

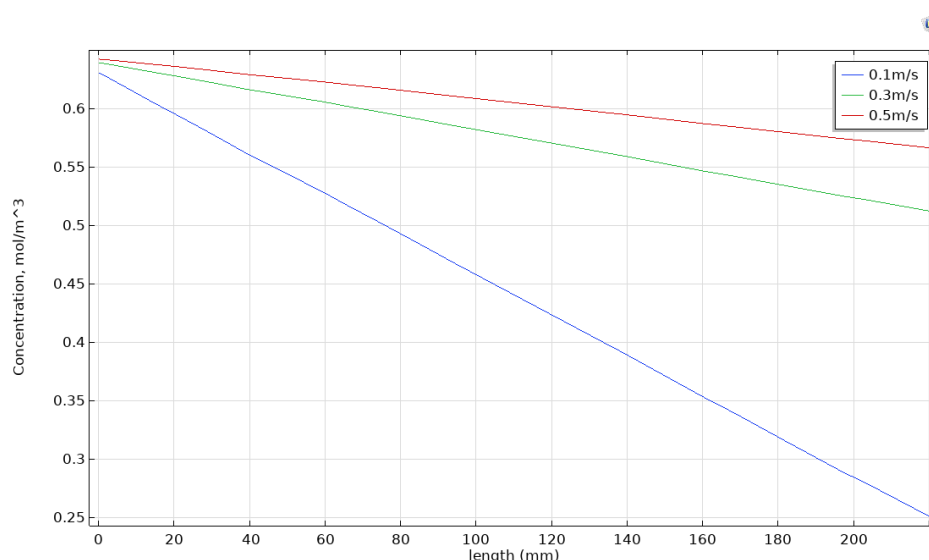
Екінші ыдыста тұзды ерітіндінің температурасы бүкіл көлем бойынша іс жүзінде біркелкі сақталады, бұл жылудың тиімді конвективтік тасымалдануын және жылуөткізгіштік не сәулелену арқылы болатын елеулі шығындардың жоқтығын көрсетеді. Мұндай нәтиже қондырғының конструкциясы мен таңдалған жұмыс режимдері сорбция аймағында жылулық шарттардың тұрақтылығын қамтамасыз ететінін дәлелдейді. Бұл литийді бөліп алу процестері үшін ерекше маңызды, өйткені тұрақты температура термиялық тербелістердің сорбция сипаттамаларына ықпалын болдырмауға мүмкіндік береді.

Модельдеу нәтижелері тұзды ерітінді жылдамдығының мәндері сорбция тиімділігіне елеулі әсер ететінін көрсетеді. Ерітінді адсорбент арқылы төмен жылдамдықпен өткенде литийдің сіңірілуі анағұрлым қарқынды жүретіні байқалады (29, 30-сурет). Бұл ерітіндінің кеуекті құрылыммен жанасу уақытының ұзаруымен және массаалмасу процестерінің неғұрлым толық жүру мүмкіндігімен байланысты. Ал ерітінді қозғалысының жылдамдығы артқан сайын литийдің сіңірілуі айқын төмендейді.

Тиімділіктің кемуі тұзды ерітіндінің сорбент аймағында болу уақытының қысқаруына және соның салдарынан материалдың белсенді бетінің толық пайдаланылмауына байланысты. Осылайша, модельдеу сүзгілеудің жеткілікті жылдамдығы мен тазартудың ең жоғары дәрежесі арасындағы тепе-теңдікті қамтамасыз ететін оңтайлы гидродинамикалық режимдерді дұрыс таңдаудың маңызын растады.



Сурет 29 – Сорбциялық қондырғыдағы ерітінді концентрациясының өзгерісі



30 сурет - Сорбент қабатының биіктігі бойынша тұзды ерітінді концентрациясының өзгерісі

Модельдеу нәтижелерінен гидродинамикалық параметрлердің сорбция кинетикасына елеулі әсер ететіні көрінеді. Гидродинамикалық талдау адсорбенттің үстіңгі аймағында ерітінді ағынының құйындануы пайда болатынын көрсетті. Ағын жылдамдығы 0,3 және 0,5 м/с болғанда, жоғары қысым айырмасы байқалады, ал 0,1 м/с кезінде қысым айырмасы төмен болады.

Жылуалмасу нәтижелерін талдау, қыздырылған тұзды ерітіндінің екінші ыдысқа түскеннен кейін температураны елеулі шығындарсыз сақтайтынын көрсетті, соның нәтижесінде сорбция процесі тұрақты температура жағдайында жүреді.

Тұзды ерітінді жылдамдығы жоғары болғанда сорбция кинетикасы айтарлықтай төмендейді, ал төмен жылдамдықта сорбция кинетикасының тиімді көрінісі байқалады. Бұл төмен жылдамдық кезінде ағынның адсорбентпен жанасу уақытының ұзаруына байланысты. Осылайша, тұзды ерітінді құрамындағы компоненттердің тиімді жұтылуы қамтамасыз етіледі.

3-бөлім бойынша қорытынды

Литий бар минералды ресурстардың таралуы және оның қосылыстарына сұраныстың кеңеюі туралы келтірілген деректерді талдау осы металды алудың ұтымды әдістерін әзірлеуді талап етеді. Арал маңындағы литий бар гидроминералды ресурстарды талдаудың физика-химиялық әдістерімен литий қосылыстарының ерекшеліктері хлоридті, сілтілі және сілтілі жер металдарының сульфатты тұздарының қоспалары түрінде анықталды.

Литий хлоридін сорбциялық бөліп алу үшін қолданылатын TiO_2 негізіндегі сорбенттің рентгендік флуоресцентті талдауы сорбенттің құрамында сорбция процесінің тиімділігін қамтамасыз ететін хлордың айтарлықтай мөлшері (9,40%) бар екенін көрсетті. TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 и және MgO сияқты негізгі компоненттер сорбенттің негізгі сорбциялық сыйымдылығы мен төзімділігін анықтайды, ал Fe_2O_3 , Cr_2O_3 және басқа оксидтер сияқты қоспалар оның адсорбциялық сипаттамаларына әсер етеді. Нәтижелер TiO_2 негізіндегі сорбенттің табиғи және техногендік тұзды ерітінділерден литийді бөліп алу процесінде пайдалану үшін ең үлкен әлеуетке ие екенін көрсетеді.

Литий хлоридінің сорбциялық секрециясына арналған сорбенттің рентгендік флуоресцентті талдауы оның TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , K_2O және CaO элементтерін пайдаланатын күрделі көп компонентті құрамын көрсетті. Хлордың жоғары мөлшері (10,9%) литий хлоридін алу кезінде сорбенттің тиімділігін қамтамасыз етеді. Сорбент титан диоксиді, кремний диоксиді және кальций мен магний оксидтерінің болуына байланысты жақсы механикалық және адсорбциялық қасиеттерге ие. Қоспалар және темір, хром және цирконий сияқты кейінгі элементтер сорбенттің адсорбциялық қасиеттеріне оң әсер етеді. Бұл нәтиже литийді мақсатты түрде алу үшін TiO_2 негізіндегі сорбенттің жоғары тиімділігін көрсетеді.

Титан оксиді қосылған бентонит сазына негізделген сорбенттердің ИҚ-спектрометриялық талдауы $547\text{--}995\text{ см}^{-1}$ Si-O-Al коваленттік байланыстарында кең сіңіру спектрімен және $1114\text{--}1431\text{ см}^{-1}$ тән Si-O-Ti -де аз қарқынды шыңдармен сипатталады.

Пайдалы компоненттің құрамына байланысты сорбенттің динамикалық сыйымдылығына және сызықтық сүзу жылдамдығына байланысты тұзды ерітінділерден литий хлоридінің сорбциялық бөліп алуын эксперименттік зерттеу нәтижесінде литий хлоридінің бөліну дәрежесіне тәуелділік анықталды.

Сорбенттегі литий хлоридінің бөлінуінің максималды дәрежесіне динамикалық сыйымдылығы 252 мэкв/г және тұзды ерітіндідегі литий хлоридінің мөлшері 1000 мг/л, сызықтық жылдамдықпен 0,25 минута болады.

Ұсынылған сорбенттегі литий хлоридінің сорбция дәрежесінің үш өлшемді тәуелділігі ылғалдылық 46% - ға дейін төмендегенде және ұзақтығы 70 с-қа дейін 90% - ға дейін максималды бөліну мүмкіндігін көрсетті.

Модельдеу нәтижелерінен гидродинамикалық параметрлердің сорбция кинетикасына елеулі әсер ететіні анықталды. Гидродинамикалық талдау адсорбенттің үстіңгі аймағында тұзды ерітінді ағынының құйындануы пайда болатынын көрсетті. Ағын жылдамдығы 0,3 және 0,5 м/с болғанда, жоғары қысым айырмасы байқалады, ал 0,1 м/с кезінде қысым айырмасы төмен болады.

Жылуалмасу нәтижелерін талдау, қыздырылған ерітіндінің екінші ыдысқа түскеннен кейін температураны елеулі шығындарсыз сақтайтынын көрсетті, соның нәтижесінде сорбция процесі тұрақты температура жағдайында жүреді.

Тұзды ерітінді жылдамдығы жоғары болғанда сорбция кинетикасы айтарлықтай төмендейді, ал төмен жылдамдықта сорбция кинетикасының тиімді көрінісі байқалады. Бұл төмен жылдамдық кезінде ағынның адсорбентпен жанасу уақытының ұзаруына байланысты. Осылайша, тұзды ерітінді құрамындағы компоненттердің тиімді жұтылуы қамтамасыз етіледі.

4 ТҰЗДЫ ЕРІТІНДІДЕН ЛИТИЙ ХЛОРИДІН ЭКСТРАКЦИЯЛАП БӨЛІП АЛУ ПРОЦЕСІН ЗЕРТТЕУ

Литий-бірқатар ерекше қасиеттері бар ең жеңіл металл және оның тұзды қосылыстары әлемнің жоғары дамыған елдер өндірісінің әртүрлі салаларында кеңінен қолданылады. Литий өнімдерін пайдаланудың ең үлкен бағыттары-алюминий электролизі, шыны және керамика өндірісі. Сонымен қатар, литий және оның қосылыстары майлау материалдарын, синтетикалық каучукты, электр батареяларын, тоңазытқыш жабдықтарын және стоматологияны өндіруде қолданылады.

Алифатты спирттерді қолдануды қамтитын экстракциялық әдістер процестің жеткілікті оңтайландырулары болған кезде сәтті болуы мүмкін. Осыған байланысты бутил спиртін қолданып, гидроминералды шикізатты экстракциялық әдіспен өңдеу технологиясы ұсынылды. Зерттеу нысаны-Арал теңізінің гидроминералды тұзды ерітіндісі. Ұсынылған технология-бутил спиртін қолдана отырып, гидроминералды шикізаттан литий хлоридін бөліп алу қамтамасыз етеді.

Тұзды ерітінділерден литий хлоридін бөліп алу бойынша зерттеулер жүргізу үшін элементтік құрамы ContrAA 300 («Analytikjena AG», Германия) талданды. Талдау көрсеткендей, Жақсықылыш көлінің Оңтүстік және Солтүстік бассейндерінің тұзды ерітінділеріндегі литий концентрациясы 165-463 мг / кг аралығында өзгереді, ал тұнба шөгінділерінде оның мөлшері едәуір жоғары, 511-1125 мг/кг-ға жетеді. Олар литийге және оның қосылыстарына өсіп келе жатқан сұранысты қанағаттандырады (17 және 18 кестелер). Қолданыстағы деректерге талдау жүргізу және гидроминералды шикізатты қайта өңдеудің жаңа технологияларын әзірлеу маңызды міндет болып табылады. Тұздар мен қоспалардың ерігіштігін ескере отырып, гидроминералдық ресурстардың құрамын терең зерттеу экстракция жағдайларын оңтайландыруға, экстрагент ағынының нормаларын нақтылауға және маңызды технологиялық параметрлерді анықтауға мүмкіндік береді [107-109].

Кесте 17- Жақсықылыш кен орнының тұзды ерітіндісінің құрамы *

Сынама	1	2	3	4
Li,мг/кг	258,601	463	165,4	189,027

*- тұзды ерітінді кен орнының әр түрлі орындарынан алынған

Кесте 18 - Арал маңындағы тұзды көлдер тұнбасының құрамы

Сынама	1	2	3	4
Li мг/кг	1125,670	1063,455	520,110	511,220

19 және 20-кестелердегі мәліметтерден тұзды ерітіндідегі литийдің мөлшері $127,455 \div 320,853$ мг/кг, ал тұнбаларында $511,220 \div 1125,670$ мг/кг аралығында өзгередінін көруге болады.

Кесте 19- Жақсықылыш кен орнының тұзды ерітіндісінің құрамы *,
мг/кг

Номер образца	1	2	3	4
Li	264	312	128	142
B	103	751	95	226
Na	70640	89000	76000	83490
Mg	23510	43707	17750	19030
Al	25	237	17	10
La	0.005	0.021	0.005	0.0025
Ce	0.008	0.021	0.005	0.01
Pr	0.003	0.005	0	0

*- тұзды ерітінді кен орнының әр түрлі орындарынан алынған

19 - кестедегі мәліметтерден тұзды ерітіндідегі литий мөлшері 128-ден 264 мг/кг-ға дейін, ал сирек жер элементтерінің мөлшері шамалы екенін көруге болады. Na және Mg мөлшері литий хлоридіне қарағанда бірнеше есе жоғары. Натрий 70640-89000 мг/кг дейін. Магний 17750-43707 мг/кг дейін.

Тауарлық өнім – литий хлоридін бөліп алу арқылы тұзды және тұнбаны кешенді өңдеу, гидроминералды шикізатқа сұранысты арттыруға мүмкіндік береді.

Химиялық талдау нәтижелері Арал теңізінің, Жақсықылыш көлі бассейнінің тұзды ерітіндісінде литий мөлшері айтарлықтай өзгеретінін, ал лайларда мөлшері 403-1001,7 мг/кг құрайтынын көрсетті [3; 15-19] (20-кесте).

Кесте 20-Жақсықылыш кен орнының рапа құрамы*

Сынама	1	2	3	4
Li мг/л	1001,725	1051,35	415,404	403,314

Арал маңындағы тұзды ерітінділердегі, лайлардағы және рапалардағы литий құрамын талдау кең ауқымда өзгереді. Арал өңіріндегі көлдер мен көл лайларындағы, рапалардағы және сортаң шөгінділеріндегі гидроминералды шикізаттың қорлары құрамында литий бар өнімдерге жоғары қажеттілікті қамтамасыз етуге мүмкіндік береді.

Арал маңындағы тұзды ерітіндінің экстракциялық ыдырату үшін бутил спирті пайдалану мақсатында Жақсықылыш кен орны тұзды ерітіндісінің орташа құрамының минералды құрамдас бөліктерінің ерекшеліктері зерттелді.

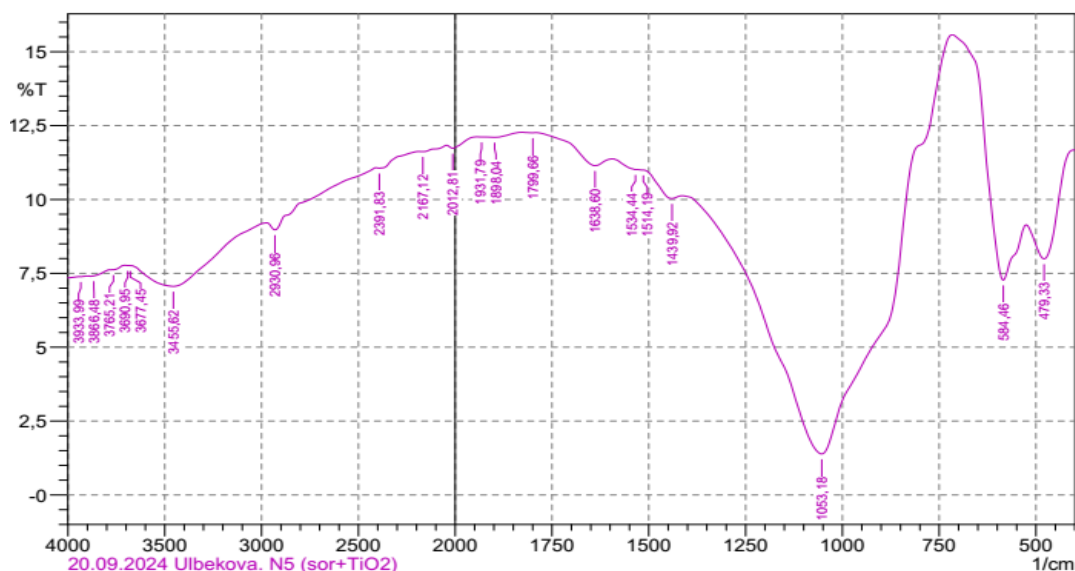
ИҚ спектроскопия – тек осы үлгіге тән сіңіру жолақтарын тікелей тіркеу әдісі-қазіргі зертханалық тәжірибеде қолданылатын ең тиімді әдістердің бірі. Көптеген зерттеулерде тек ИҚ спектрі бойынша талданатын объектінің қасиеттері туралы нақты қорытынды жасауға болады. Қосымша артықшылығы-өлшеу процесінде, әсіресе қазіргі заманғы жоғары тиімді

префикстер мен құрылғылардың көмегімен зерттелетін сынаманың бұзылуы мен жоғалуы болмайды.

Инфрақызыл спектроскопия, инфрақызыл аймақтағы электромагниттік сәулеленудің жұтылу және шағылысу спектрлерін зерттейтін молекулалық оптикалық спектроскопия бөлімі, яғни толқын ұзындығы 10-6 - дан 10-3 м-ге дейінгі диапазонда координаттарда жұтылған сәулеленудің қарқындылығы-толқын ұзындығы (толқын саны) инфрақызыл спектр-бұл максимумдар мен минимумдардың көп саны бар күрделі қисық.

Олардың тұзды ерітінділерін талдауы нәтижесінде кристалл құрамындағы толқындардың әртүрлі тербелістеріне сәйкес келетін шыңдар жиынтығы болып табылатын спектрлік деректер алынды. Спектрде құрылымдық элементтер мен тұзды ерітінділерінің құрамдас бөліктерін тануды қамтамасыз ететін жолақтардың болуы көрінеді.

Шамамен 479 см^{-1} және 584 см^{-1} аймақтағы шыңдар литий және хлор сияқты элементтерді қамтитын қосылыстардың деформациялық тербелістерімен байланысты, нәтижесінде галогенді қосылыстар, соның ішінде ықтимал литий хлориді пайда болады. 1053 см^{-1} және 1439 см^{-1} аймақтарында пайда болатын кейінгі шыңдар көп компонентті тұзды ерітінділерге тән қалдық компоненттермен немесе басқа аниондармен байланысты болуы мүмкін толқындардың айнымалы тербелістеріне сәйкес келеді. Сондай-ақ, 1534 см^{-1} және 1638 см^{-1} аймақтарындағы шыңдар оксидтердегі немесе гидроксидтердегі байланыстардың ауытқуларына сәйкес келеді, бұл бастапқы шикізатта қоспалардың болуы мүмкіндігін көрсетеді (31-сурет, кесте 21).



Сурет 31 - Жақсықылыш кен орнының тұзды ерітіндісінің ИҚ спектры

Кесте 21 - Жақсықылыш кен орнының тұзды ерітіндісінің ИҚ

спектрлері

No.	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	479,33	7,991	2,079	524,66	401,21	126,957	5,445
2	584,46	7,272	3,861	715,62	525,62	183,44	10,129
3	1053,18	1,387	11,553	1412,92	716,59	856,694	229,319
4	1439,92	10,032	0,321	1513,22	1413,88	97,71	0,691
5	1514,19	10,996	0,001	1530,58	1513,22	16,64	0,002
6	1534,44	11,012	0,019	1594,23	1531,55	59,665	0,053
7	1638,6	11,146	0,424	1790,98	1595,2	182,397	0,918
8	1799,66	12,257	0,003	1802,56	1791,95	9,67	0
9	1896,04	12,104	0,059	1926,97	1830,52	88,242	0,113
10	1931,79	12,115	0,002	1942,4	1927,93	13,261	0
11	2012,81	11,734	0,189	2044,63	1943,37	93,661	0,337
12	2167,12	11,62	0,036	2189,3	2045,6	133,924	0,174
13	2391,83	11,06	0,06	2410,16	2190,26	207,668	0,173
14	2930,96	8,974	0,377	2973,4	2411,12	559,298	1,029
15	3455,62	7,059	1,153	3671,66	2974,36	768,644	20,623
16	3677,45	7,759	0,004	3680,34	3672,62	8,565	0,001
17	3690,95	7,764	0,002	3695,77	3688,05	8,563	0,001
18	3765,21	7,622	0,011	3769,07	3706,38	69,832	0,039
19	3866,48	7,412	0,003	3867,44	3789,32	87,843	0,043
20	3933,99	7,387	0,006	3940,74	3921,45	21,822	0,004

2930 см^{-1} және 3455 см^{-1} жоғары жиілікті аймақтағы жолақтар О-Н топтарының валенттік тербелістерінің өзгеруімен сипатталады, бұл құрылымдық суларды немесе тұзды ерітінділерге тән хлоридтердің гидратталған түрлерін көрсетеді. 3455 см^{-1} және одан жоғары аймақта бірқатар қарқынды шыңдардың болуы гидратталған кешендерге тән.

Литий хлоридін тұзды ерітіндіден бөліп алу арқылы алынған ИҚ спектрлерін егжей-тегжейлі талдау үшін ықтимал құрылымдық элементтер мен қоспаларды және әртүрлі толқын тербелістерінің табиғатын анықтау үшін әрбір негізгі аймақты ескеру қажет. Гидроксил және басқа топтардың валенттік тербелістері байқалатын жоғары жиіліктерге ауысумен 1500 см^{-1} дейінгі шыңдарды қамтитын төмен жиілікті аймақта.

479 см^{-1} шыңы-төмен жиілікті шың, литий хлоридінің кристалдық торында литий мен хлор бар молекулалардың деформациялық тербелістерін көрсетеді. Бұл тербелістер Li-Cl байланысына тән, өйткені жеңіл атомдық салмағы төмен литий атомдары төмен жиілікті деформациялық тербелістерге сәйкес келеді.

584 см^{-1} шыңы бұл жолақ тұзды ерітінділерге тән қоспалар толқындарының, Mg немесе Ca тербелістерімен байланысты.

Тербелмелі толқындары бар 1053-1439 см^{-1} шыңдары карбонатты және сульфатты қосылыстармен байланысты. Бұл шыңдардың болуы карбонат қоспалары пайда болады, олар тұзды ерітінділер құрамындағы ең көп таралған қосылыстар болып табылады. Соңғы литий хлоридінің тазалығын есептеу кезінде карбонат қоспаларын ескеру қажет.

Орташа жиілікті шыңдар 1514 және 1534 см^{-1} гидратталған иондардың, соның ішінде органикалық немесе гидроксил қоспаларының тербелістеріне тән.

2930-3455 см^{-1} жоғары жиілікті шыңдары О-Н тобының валенттік тербелістеріне байланысты, бұл тұзды ерітіндіде гидратталған түрдегі сілтілі және сілтілі жер металдарының қосылыстарының болуын көрсетеді. 3455

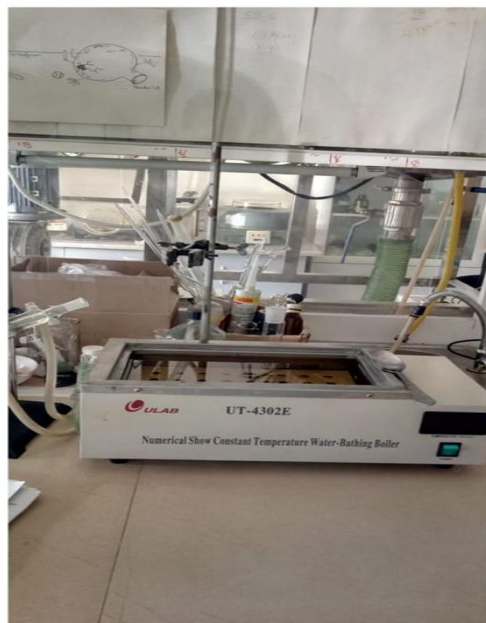
cm^{-1} және 3677 cm^{-1} -дегі екі айқын шыңдар литий иондарымен және кальций немесе магний сияқты басқа металдармен тығыз байланысты су молекулаларының болуын көрсетеді. Олардың болуы литий хлоридінің жоғары гигроскопиясына байланысты, ол қоршаған ортадан суды белсенді түрде сіңіріп, кристалды гидраттар түзеді.

3677 cm^{-1} , 3690 cm^{-1} аймағындағы интенсивті емес шыңдар тұзды ерітіндінің құрылымындағы әлсіз байланысқан су молекулаларына тән.

Егжей-тегжейлі талдау спектрлерге 479 cm^{-1} және 584 cm^{-1} аймақтарындағы тән төмен жиілікті тербелістермен расталған литий хлоридінің болуының айқын белгілері кіретінін көрсетті. Гидраттар түріндегі судың болуы $3000\text{-}3700 \text{ cm}^{-1}$ аймағында айтарлықтай жолақтармен қамтамасыз етіледі. $1500\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ аймағындағы шыңдар карбонаттардың ықтимал қоспаларын көрсетеді. ИҚ спектрлік талдауы карбонаттар мен басқа металдардың қоспалары бар жоғары гидратталған литий-натрий хлоридінің болуын көрсетті. литий хлоридінің жоғары тазалығы қажет болса, қосымша тазартуды енгізе алады. Осылайша, спектрлік деректер литий хлоридінің сумен және тұзды ерітіндіде тұрақты жүйені қамтамасыз ететін басқа ілеспе компоненттермен бірге болуын растайды.

Литий хлоридін тұзды ерітіндіден (рападан) алу процесін зерттеу 25°C , 30°C , 40°C температурада және процестің ұзақтығы 5-25 минутта жүргізілді. Тұзды ерітінді шығыны 100-102% стехиометриялық бутанол шығыны кезінде 100 мл-ден 200 мл-ге дейін өзгерді. Эксперименттер 26 суретте көрсетілген зертханалық қондырғыда жүргізілді.

Тұзды ерітіндіден литий хлоридінің бөлінуіне зертханалық зерттеулер 32-суретте көрсетілген зертханалық қондырғыда жүргізілді.



Сурет 32- Литий хлоридін экстракциялау үшін зертханалық қондырғы

Зерттеу нәтижелері 22 кестеде келтірілген және 33 және 34-суреттерде көрсетілген.

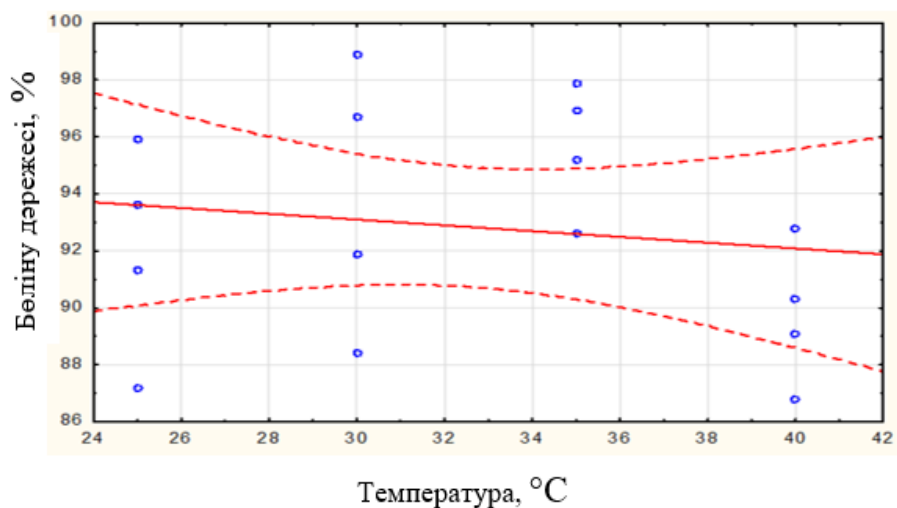
Литий хлоридінің бөліну дәрежесіне тұзды ерітіндінің және бутанол спиртінің қалыпты шығыны, температура және экстракция ұзақтығына әсері 22 кестедегі мәліметтермен келтірілген.

Кесте 22 - Литий хлоридінің бөліну дәрежесіне тұзды ерітіндінің және бутанол спиртінің қалыпты шығыны, температура және экстракция ұзақтығына әсері

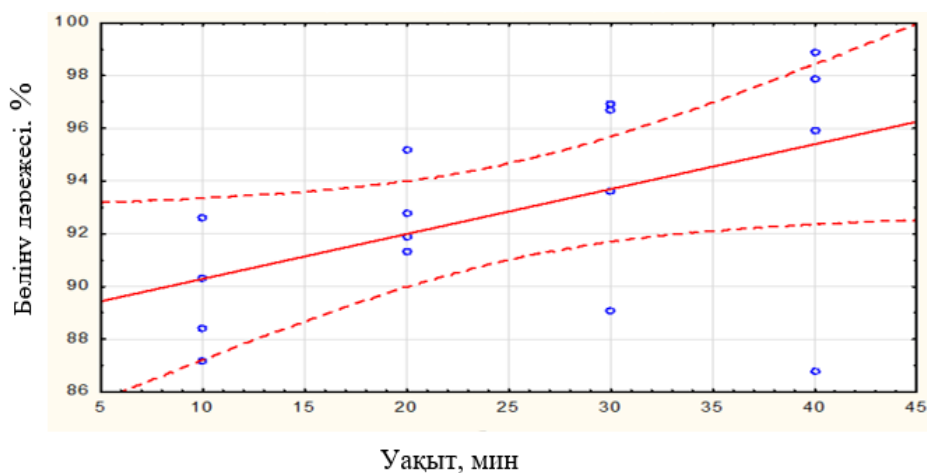
№ тәжірибе	Тұздықтың көлемі, мл	Бутанол көлемі, мл	Бутанол шығыны, %	Экстракция уақыты, мин.	Экстракт массасы, г.	Бөліну дәрежесі LiCl, %
Температура -25°C						
1	100	300	100	10	31,1	87,2
2	100	300	100	20	41,6	91,3
3	100	300	100	30	45,2	93,6
4	100	300	100	40	46,8	95,9
Температура-30°C						
5	100	300	100	10	32,4	88,4
6	100	300	100	20	41,9	91,9
7	100	300	100	30	47,3	96,7
8	100	300	100	40	49,6	98,9
Температура-35°C						
9	100	300	100	10	42,9	92,6
10	100	300	100	20	46,3	95,2
11	100	300	100	30	47,8	96,9
12	100	300	100	40	48,4	97,9
Температура-40°C						
13	100	300	100	10	41,6	90,3
14	100	300	100	10	42,3	92,8
15	100	300	100	10	39,0	89,1
16	100	300	100	10	32,6	86,8

Температура мен уақыттың жоғарылауымен реагенттердің тұрақты тұтынылуымен литийдің экстракция дәрежесі біртіндеп арта түсетіндігін көруге болады. 25°C температурада және 10-40 минут уақыт аралығында литийдің бөліну дәрежесі 87,2-95,95% құрайды, 30°C - 88,4-98,9% құрайды, 35°C - 92,6-97,9%, ал 40°C литийдің экстрактқа бөліну дәрежесі 90,3%-дан 86,8% - ға дейін төмендейді.

Графикалық тәуелділік литийдің температура мен уақытқа бөліну дәрежесі 33 және 34-суреттерде көрсетілген.



Сурет 33 - бутанолдың 100% мөлшерінде литийдің бөліну дәрежесіне температураның әсері



Сурет 34- бутанолдың 102% мөлшерінде литийдің бөліну дәрежесіне уақыттың әсері

33 және 34-суреттерден көрініп тұрғандай экстракциялау процесінің ұзақтығы 10 минуттан 40 минутқа дейін аралықта ұлғайғаны байқалады және температураның 25°C -тан 35°C қа дейінгі аралықта бөліну дәрежесі жоғарылайды, содан кейін температураны 40°C -қа дейін жоғарылатқанда литийдің бөліну дәрежесі төмендейді.

Осылайша, алынған эксперименттік деректер тұзды кен орындарының тұзды ерітіндісінен литий хлориді мен ас тұзының концентратын алуға мүмкіндік береді. Бұл ретте бутил спирті экстрагентінің тұтыну нормасы 100% - дан 102% дейін ұлғайған сайын температураның жоғарылауы және процесс ұзақтығының нәтижесінде литий хлоридін бөліп алу дәрежесі ұлғаяды. Экстрагент нормасы 102%, температура 30°C және уақыт 40 минутқа жеткенде литий хлоридінің концентратқа бөліну дәрежесі 99,1% құрайды, ал уақыттың одан әрі жоғарлауы литий хлоридінің концентратқа бөліну дәрежесінің төмендеуіне әкеледі.

Бастапқы шикізаттың сілтілі ыдырауының оңтайлы технологиясын жасау үшін бутанол және беттік белсенді затпен (ББЗ) біріктірілген табиғи

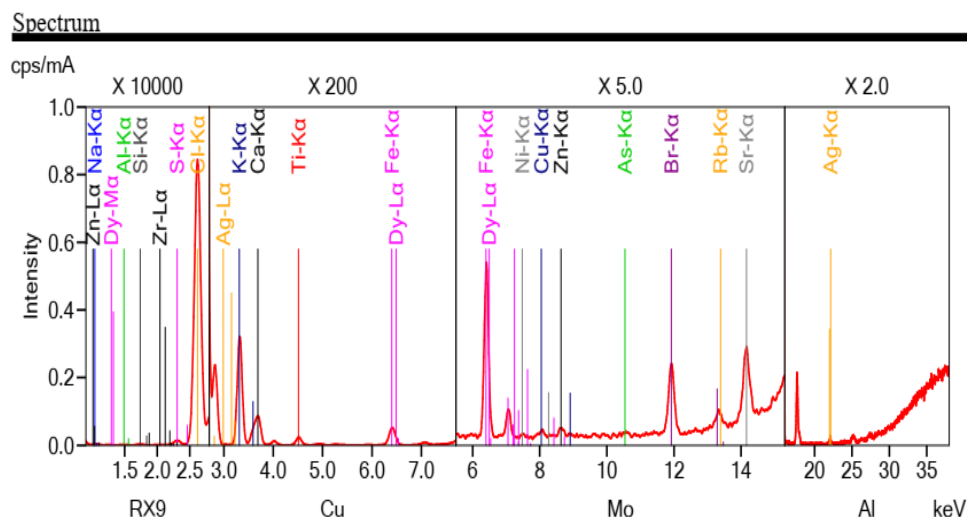
гидроминералды тұзды ерітінді қолданылды. 1:3:0,015-0,020 қатынасында дайындалған қоспа 20-35°C температурада 10-30 минут бойы экстракцияланды. Бұл операция барысында натрий хлоридінің тұнбасы экстрагенттен бутанолды айдау арқылы бөлініп, қатты фазада литий хлоридін алуға мүмкіндік берді.

Бірінші кезеңде литий хлоридін бутанолмен ББЗ (сульфанол) қатысуымен экстракциялау жүргізілді, бұл тұзды ерітіндінің бутанолмен әрекеттесу бетінің ұлғаюына байланысты литий хлоридінің экстрагентке максималды ауысуына ықпал етті. Бұл жағдайда баз еріту процесі еріткіш бетіндегі молекулалардың алмастырылуымен және молекулалардың жылдам және қайтымды алмасуы арқылы беткі қабаттағы молекулааралық қашықтықтардың кеңеюімен қатар жүрді. Натрий хлоридінің кристалды тұнбасы экстрагент пен ерітіндіден бөлініп, бутанол литий хлориді концентратынан айдау арқылы жойылды. Құрамында кальций, магний, бор және сульфат иондарының қоспалары бар алынған концентрат сода-эк әдісімен кейіннен тазартылды.

Бутил спирті қолдана отырып, гидроминералды шикізаттан литийді экстракциялау процесі еріткіш пен ерітінді компоненттері арасындағы физика-химиялық өзара әрекеттесуге негізделген көп сатылы технологиялық сызба болып табылады. Бастапқы кезеңде минералды ерітіндіні орташалаандыруды және талдау үшін аликвоттарды іріктеуді қамтитын сынама дайындау жүргізілді. Үлгі магниттік араластырғышқа орнатылған 100 мл зертханалық колбаға орналастырылды, ол 600 айн/мин жылдамдықпен біркелкі араластыруды қамтамасыз етеді. Сынамаға 30-50 мл бутил спирті қосылады, ол литий тұздарына қатысты жоғары селективті экстрагент ретінде әрекет етеді. Сусыз бутанолды қолдану натрий хлоридімен ұсынылған алкоголь-су фазаларының шекарасында ақ тұнбаның түсуіне ықпал етті. Бұл тұнба иондардың екі фаза арасында таралуы нәтижесінде түзіледі. Араластыру кезінде литий иондарының органикалық фазаға тиімді көшуіне ықпал ететін термодинамикалық тепе-теңдікке қол жеткізу үшін қоспаны белсенді күйде ұстады.

Белгіленген уақыттан кейін қоспаны бөлу шұңқырына ауыстырды, онда органикалық және су фазалары бөлінді. Сулы ерітіндіден тұратын төменгі қабат ағызылып, литий тұздарымен қаныққан бутанолдың жоғарғы органикалық қабаты қалды. Бұл қабат вакуум жағдайында құрғақ күйге дейін буланған, бұл литий компонентінің жоғалуына жол бермей, бутил спирті кетіруге мүмкіндік берді. Бутанолдың қалдық іздерін жою үшін өнім кептіргіш шкафта 130°C температурада қосымша кептірілді.

Тұзды ерітіндіні бутил спиртімен экстракциялағаннан кейін тұнбаның рентген-флуоресцентті талдауы келесі құрамды көрсетті 35-сурет, 23 кесте) және қалдық материалда әртүрлі элементтердің болуын егжей-тегжейлі бағалауға мүмкіндік берді. Зерттеудің негізгі мақсаты экстракциядан кейінгі тұнба құрамын анықтау, қалдық элементтердің құрамын бағалау және экстракция процесінің тиімділігіне және одан кейінгі тұнбаны өңдеуге әсер ететін ықтимал факторларды анықтау болды.



Сурет 35 - Бутил спиртімен тұзды ерітіндінің экстракциясынан кейінгі тұнба

Кесте 23 - Бутил спиртімен тұзды ерітіндінің экстракциясынан кейінгі тұнба құрылымы

No.	Component	Result	Unit	Stat. Err.	LLD	LLQ
1	Cl	28.6	mass%	0.0202	0.0016	0.0047
2	Br	0.0018	mass%	<0.0001	<0.0001	0.0001
3	Na ₂ O	41.8	mass%	0.623	2.12	6.35
4	Al ₂ O ₃	1.18	mass%	0.0339	0.0719	0.216
5	SiO ₂	1.01	mass%	0.0175	0.0307	0.0921
6	SO ₃	1.95	mass%	0.0152	0.0365	0.110
7	K ₂ O	4.89	mass%	0.0206	0.0105	0.0314
8	CaO	0.951	mass%	0.0088	0.0122	0.0366
9	TiO ₂	0.127	mass%	0.0019	0.0011	0.0033
10	Fe ₂ O ₃	0.0561	mass%	0.0010	0.0006	0.0018
11	NiO	(0.0006)	mass%	0.0001	0.0003	0.0008
12	CuO	0.0011	mass%	0.0001	0.0002	0.0007
13	ZnO	0.0009	mass%	<0.0001	0.0002	0.0005
14	As ₂ O ₃	0.0004	mass%	<0.0001	<0.0001	0.0003
15	SrO	0.0021	mass%	<0.0001	<0.0001	0.0001
16	Rb ₂ O	0.0005	mass%	<0.0001	<0.0001	0.0002
17	ZrO ₂	0.139	mass%	0.0014	0.0004	0.0012
18	Ag ₂ O	0.0012	mass%	<0.0001	0.0001	0.0004
19	Dy ₂ O ₃	(0.0025)	mass%	0.0006	0.0015	0.0046

Тұнбаның негізгі құрамдас бөлігі-натрий оксиді (Na₂O), оның құрамы жалпы массаның 41,8% құрайды. Бұл тұнбадағы натрий қосылыстарының негізгі тұрақтылығын көрсетеді. Бұл бутил спиртінің бастапқы ерітіндідегі еріген натрий тұздарымен реакциясына байланысты түзіледі. Натрий ион алмасу процесіне белсенді қатысады және натрий тұздарының түзілуін қамтамасыз етеді, бұл олардың натрий қалдығы ретінде тұндырылуына әкеледі. Na₂O -ның жоғары мөлшері тұнбаны одан әрі пайдалану үшін күрделі жағдайлар жасайды, өйткені оның сілтілік қасиеттері материалды бейтараптандыру немесе жою үшін қосымша өңдеу қадамдарын қажет етеді.

Екінші маңызды компонент-хлор (Cl), ол 28,6% мөлшерінде болады. Тұнбада хлордың жоғары деңгейінің болуы бастапқы тұзды ерітіндіден басқа хлорид қосылыстарының жеткіліксіз алынуын көрсетеді. Бұл бутил спиртіндегі кейбір хлоридтердің басқа қосылыстардың шөгінді түрлерінде

шектеулі ерігіштігіне байланысты. Түзілген тұнбадағы хлордың қалдық мөлшері сонымен қатар хлоридтерді кетіру тиімділігін арттыру және олардың мөлшерін азайту үшін экстракция процесін оңтайландыру қажеттілігін көрсетеді.

Калий оксиді 4,89% құрамында болады, бұл оның бастапқы ерітіндіде құрамында калий бар қосылыстар түрінде болуын көрсетеді, олар бутил спиртімен алынбаған және қалдық материалдың құрамына енген. Калий натриймен бірге жауын-шашынға, әсіресе жоғары сілтілік жағдайында түсуі мүмкін тұздардың пайда болуына әкеледі.

Күкірт оксиді 1,95% мөлшерінде тұнбада болады, бұл сульфат қосылыстарының болуын көрсетеді. Сульфаттар бастапқы еріткіш пен алкоголь компоненттерін біріктіру процесінде түзіледі және ерімейтін формалар түрінде тұнбаға түседі. Тұнбада сульфат қосылыстарының болуын кейінгі өңдеу кезінде ескеру қажет, өйткені сульфаттар соңғы өнімнің физика-химиялық қасиеттеріне әсер етеді және коррозиялық құбылыстарды сақтайды.

Тұнбаның құрамында 1,18% және 1,01% мөлшерінде оксидтер (Al_2O_3) және кремний табылды. Al_2O_3 болуы экстракцияға ұшырамаған және тұнбаға түскен бастапқы тұзды ерітіндіде алюмосиликат қоспаларының болуымен байланысты. Алюминий тұрақты шөгінді формалардың пайда болуына мүмкіндік береді, әсіресе натрий мен калий сияқты сілтілі элементтерді қолданғанда.

Кремний оксиді тұнба құрамында силикаттардың болуын көрсетеді. Силикаттар белгілі бір еріткіштерде ерімейді, ал бутил спирті олардың тұнбаға түсуіне әкеледі.

0,951% мөлшерінде табылған кальций оксиді шөгіндідегі кальций бар фазалардың даму деңгейіне сәйкес келеді. Кальций көбінесе жоғары сілтілік жағдайында карбонаттар немесе басқа ерімейтін қалдық материалда болуына байланысты.

Тұнбадағы титан диоксиді мөлшері 0,127% құрайды. Бұл бутил спиртінде ерімейтін және тұнбаға түсетін бастапқы материалда титан бар қоспалардың болуына байланысты болуы мүмкін. Титанның құрамында еруге төзімділігі жоғары, сондықтан тұнбада қалатын әртүрлі оксидтер мен гидроксидтер болуы мүмкін.

Тұнба құрамында никель NiO , Rb_2O , CuO , Zn , ZrO_2 басқа оксидтердің іздік мөлшері де табылды. 0,139% мөлшерінде цирконийдің болуы жауын-шашынның термиялық және химиялық әсерлерге төзімділігінің жоғарылауына әкелуі мүмкін. Кейінгі концентрациядағы Никель, мыс және мырыш бастапқы ерітіндінің немесе технологиялық материалдардың нәтижесі болуы мүмкін. Бұл компоненттер тұнбаның физика-химиялық қасиеттеріне әсер етуі мүмкін.

Рентгендік-флуоресцентті талдау нәтижелері тұзды ерітіндіні бутил спиртімен экстракциялағаннан кейінгі тұнбада натрий мен хлордың едәуір мөлшері, сондай-ақ K_2O , SO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 және CaO сияқты басқа оксидтер бар екенін көрсетті, бұл мақсатты компоненттердің жеткіліксіз алынуын

және қалдық тұздардың айтарлықтай мөлшерінің болуын көрсетеді.

Сипатталған процестің нәтижесінде қоспалардан тазартылған және өңдеудің келесі кезеңдеріне немесе тікелей қолдануға дайын литий хлоридінің қатты тұнбасы алынды. Бұл технология литийді табиғи тұзды ерітінділерден және жоғары литий тұздары бар көл лайларынан тиімді алуға мүмкіндік береді, бұл соңғы өнімнің тұрақтылығы мен сенімділігін қамтамасыз етеді. Бұл оны литий бар қосылыстарды өндіру үшін өнеркәсіптік жағдайларда қолдануға мүмкіндік береді.

Бутил спиртімен тұзды ерітінді экстракциясының ерітіндісі мен тұнбасы 36 суретте көрсетілген.



Сурет 36- Бутил спиртімен тұзды ерітінді экстракциясының ерітіндісі мен тұнбасы

Негізгі қадамдарды қамтитын гидроминералды шикізаттан литийді бутил спиртімен экстракциялаудың технологиялық сызбасы 37-суретте көрсетілген.

Сынама дайындау: тұзды ерітінді (минералды ерітінді) сынамасы алдын ала орташаландырылады және зерттеу үшін аликвот іріктеледі. Біркелкі араластыруды қамтамасыз ету үшін сынама айналу жылдамдығы реттелетін (600 айн/мин) магниттік араластырғышта орнатылған көлемі 100 мл колбаға орналастырылады.

Бутил спиртіні қосу: үлгіге 30 мл бутил спирті қосылады. Бұл ерітінді литийді шығару үшін экстрагент ретінде қызмет етеді. Сусыз бутанолды қолдану натрий хлоридінен тұратын фазалық шекарада (алкоголь – су) тұнбаға әкеледі.

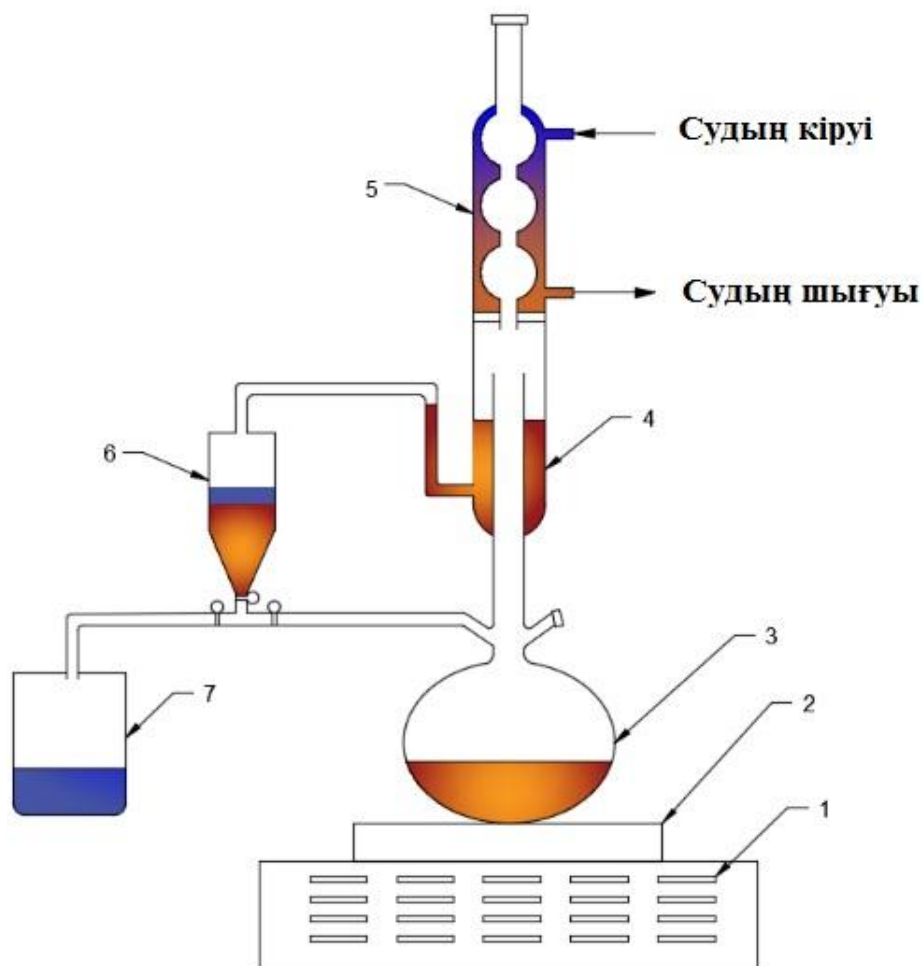
Араластыру: тиімді фазалық өзара әрекеттесуді және литийдің бутанолдың органикалық фазасына өтуін қамтамасыз ету үшін үлгі белгіленген уақыт ішінде араластырылады. Араластыру кезінде натрий тұнбасының ішінара бөлінуі жүреді.

Фазалық бөлу: араластырғаннан кейін қоспаны фазаларды бөлу үшін бөлгіш құйғышқа ауыстырады. Алынған компоненттері бар төменгі су қабаты төгіліп, жоғарғы алкоголь қабатын ерітілген литий тұздарымен

қалдырады.

Бутил спиртің буландыру: бутил спиртің кетіру және қатты қалдық алу үшін вакуумдық қондырғыда алкоголь қабаты құрғақ күйге дейін буланады. Бутанолдың іздерін толығымен буландыру үшін қалдық 130°C температурада кептіргіш шкафта қосымша кептіріледі.

Соңғы өнімді алу: шығару процесінің нәтижесінде литий хлоридінің тұнбасы алынады, ол тазартылады және одан әрі қолдануға дайындалады.



Сурет 37- Гидроминералды шикізаттан литийді бутил спиртімен экстракциялаудың технологиялық сызбасы

Бұл әдіс литийді литий хлориді түрінде Арал теңізінің тұзды ерітінділері мен көл шөгінділерінен бөліп алуға мүмкіндік береді.

4.1 Арал теңізінің тұзды ерітіндісінен литий хлоридінің бөлінуін математикалық жоспарлау

Қазіргі заманғы технологиялар мен техниканың дамуы бұрын сұранысқа ие болмаған металдарға үлкен сұраныс берді. Осындай металдардың бірі-литий. Литийдің қасиеттерінің ерекшелігі оны толық пайдалануға мүмкіндік бермеді, сондықтан оның негізгі аймақтарында

литийді қолданудың дамуы өте баяу жүрді.

Литийдің маңызды қосылыстарының бірі-литий хлориді. Литий хлориді сілтілі металл мен хлордың LiCl формуласы бар химиялық қосылысы. Литий хлоридінде текше сингонияда кристалданатын ак гигроскопиялық кристалдар бар. Оның тығыздығы 25°C температурада $2,07 \text{ г/см}^3$, балқу температурасы 614°C , қайнау температурасы 1380°C . Литий хлориді өте гигроскопиялық және ауада бұлыңғыр. Литий хлориді өте жоғары ерігіштікке ие, температураның жоғарылауымен жоғарылайды. Литий хлоридінің бөлме температурасында ерігіштігі 83 г/100 мл құрайды. Литий хлориді молекуласындағы байланыс әдетте иондық емес, нәтижесінде бұл қосылыс көптеген органикалық еріткіштерде жақсы ериді: спирттер, соның ішінде көп атомды, ацетон, эфирлер, хлороформ. Ақпараттық мәліметтерге сәйкес, литийдің басқа сілтілі металдардан бөлінуі осы қасиетке негізделген [69,83].

Литий-бірқатар ерекше қасиеттері бар ең жеңіл металл. Осыған байланысты литий металы да, оның әртүрлі қосылыстары да әлемнің жоғары дамыған елдерінің өндірісінің әртүрлі салаларында кеңінен қолданылады. Зерттеу нысаны-Арал теңізінің гидроминералды тұзды ерітіндісі. Ұсынылған технология-бутил спиртін қолдана отырып, гидроминералды шикізаттың сілтілі ыдырауы.

Эксперименттік деректердің нәтижелері 24 кестеде келтірілген.

Кесте 24 – Тұзды ерітіндінің көлеміне байланысты тұнбаның шығуын өзгерту

Сынама көлемі V , мл	m , г	Экстракция уақыты, мин	Экстракция дәрежесі, LiCl , %
100	0,3408	15	86,9
200	0,3412	15	87,5
300	0,3500	15	84,2
500	0,3540	15	83,9

Кестедегі мәліметтерден тұзды ерітінді көлемінің ұлғаюымен бутил спирті экстрагентінің тұрақты шығыны мен уақытының ұлғаюымен литийдің экстракция дәрежесі біртіндеп төмендейтінін көруге болады. 100-200 мл тұзды ерітінді тұтыну кезінде экстракция дәрежесі $86,9\%$ - $87,5\%$ құрайды, тұзды ерітінді 500 мл-ге дейін ұлғайған кезде литий экстракциясы дәрежесі $83,9\%$ дейін төмендейді.

Нәтижелер алынған тұзды ерітінді көлемінің өзгеруімен тұнба массасының өзгеретінін көрсетті. Тұзды ерітінді шығыны неғұрлым көп болса, соғұрлым шөгінді массасы артады. 100 мл тұзды ерітінді экстракциясында тұнба шығымы $0,3408 \text{ г}$, ал 500 мл тұзды ерітінді экстракциясында-тұнба шығымы $0,3540 \text{ г}$ құрайды.

Тұзды ерітіндінің бастапқы материалын тұтыну $100 \div 50 \text{ мл}$; бутил спирті (бутанол) немесе тұзды ерітіндінің қатынасы : бутил спирті.

Зерттеулер 25°C тұрақты температурада және процестің ұзақтығы 15 минутта жүргізілді.

Қазіргі уақытта ғылыми зерттеулер әдіснамасының негіздері - математикалық модельдеу және есептеу эксперименті қалыптасты. Бұл әдістеменің мәні бастапқы объектіні STATISTICA бағдарламасының эксперименттік деректерін одан әрі өңдеумен оның математикалық моделімен ауыстыру болып табылады.

Ең жиі қолданылатын әдістер-сәйкестікті анықтаудың эксперименттік-статистикалық әдістері. Олар модельдеу кезінде, модельді іске асырудың сандық нәтижелерін салыстыру кезінде, модельдеуден кейін эксперименттік деректердің нәтижелерін өңдеуде қарастырылған жүйелі эксперименттерді жүргізуге негізделген [108, 109].

Зерттеуде бутил спирті қолданатын әртүрлі жағдайларда тұзды ерітіндіден литий хлоридін экстракциялаудың эксперименттік деректері келтірілген.

Ньютон түріндегі интерполяциялық көпмүшелер интерполяция нүктесі басталуға жақын болса (Ньютонның тікелей формуласы) немесе соңына (Ньютонның кері формуласы) жақын болса, қолдануға ыңғайлы

Ньютон түріндегі интерполяциялық көпмүшені есептеу

$y=f(x)$ функциясының мәндер кестесі берілген

$x \ x_0 \ x_1 \dots \ x_n$

$y \ y_0 \ y_1 \dots \ y_n$

және аргументтің екі мәні $x = a$ және $x = b$, және кестедегі мәліметтерден өзгеше. Үшінші дәрежелі Ньютон көпмүшелерінің көмегімен $y = f(x)$ функциясының жуықталған мәндерін $x = a$ және $x = b$, яғни $f(a)$ және $f(b)$ нүктелерінде есептеу қажет.

Бұл жағдайда x мәні тұзды ерітіндідегі литий хлоридінің құрамына сәйкес келеді. y мәні бутил спиртімен экстракциялау кезінде зерттелетін тұзды ерітіндідегі литий хлоридінің бөліну дәрежесіне сәйкес келеді. Алынған эксперименттік деректер мен салыстырмалы айырмашылықтардың нәтижелері 25 және 26 кестелерде келтірілген

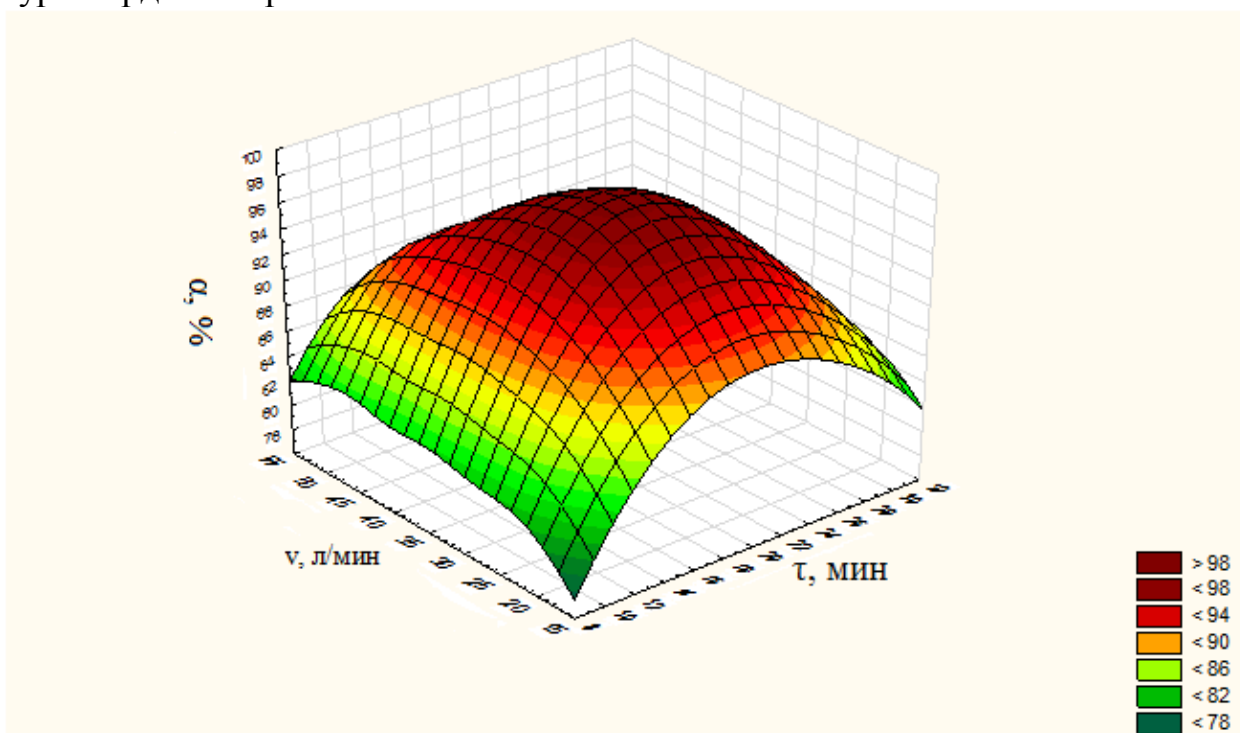
Кесте 25 - Литий хлоридінің бөлінуі туралы деректер

x_i	5	30	70	200	$a=500$
y_i	95,2	98,9	99,1	85,8	$b=86,2$

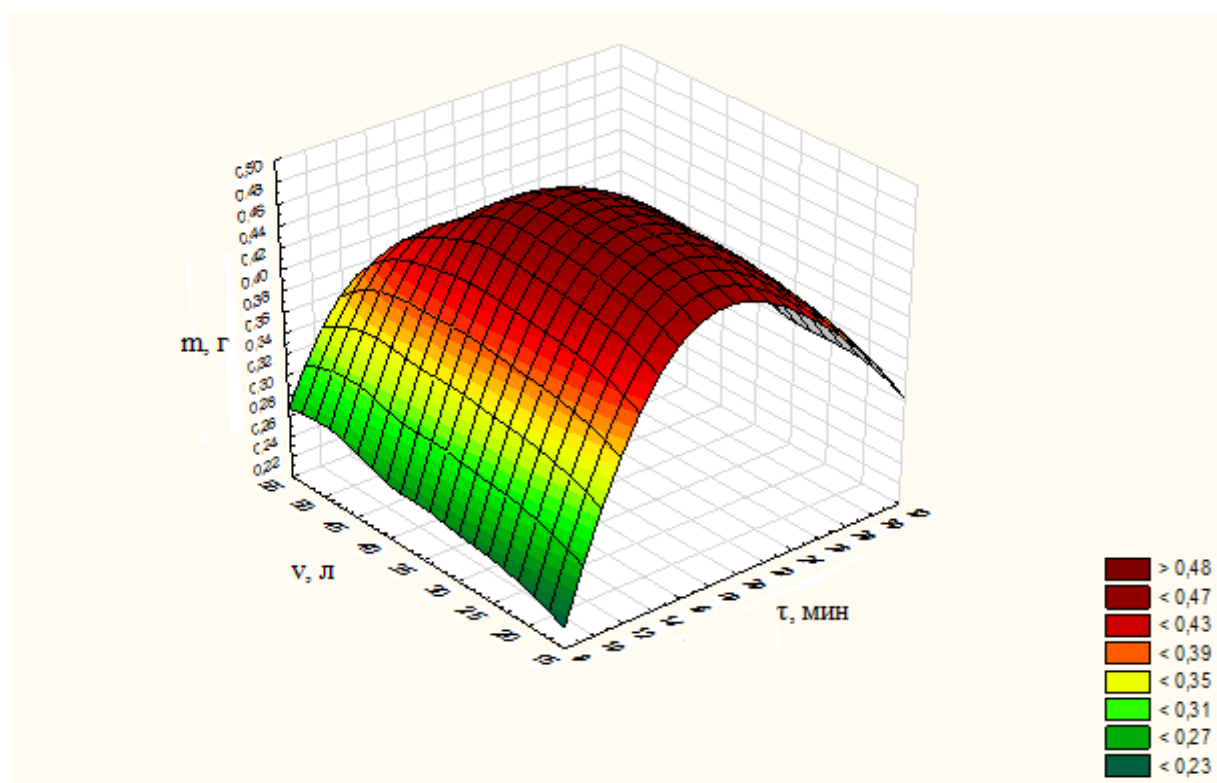
Кесте 26 - Соңғы айырмашылықтардың нәтижелері

№	x_i	y_i	Δy_i	$\Delta^2 y_i$	$\Delta^3 y_i$
0	5	95,2	4,9	24,01	-19,11
1	30	98,9	1,7	2,89	-1,19
2	70	99,1	0,236	0,056	0,18
3	200	85,8	-10,06	-101,2	-111,26

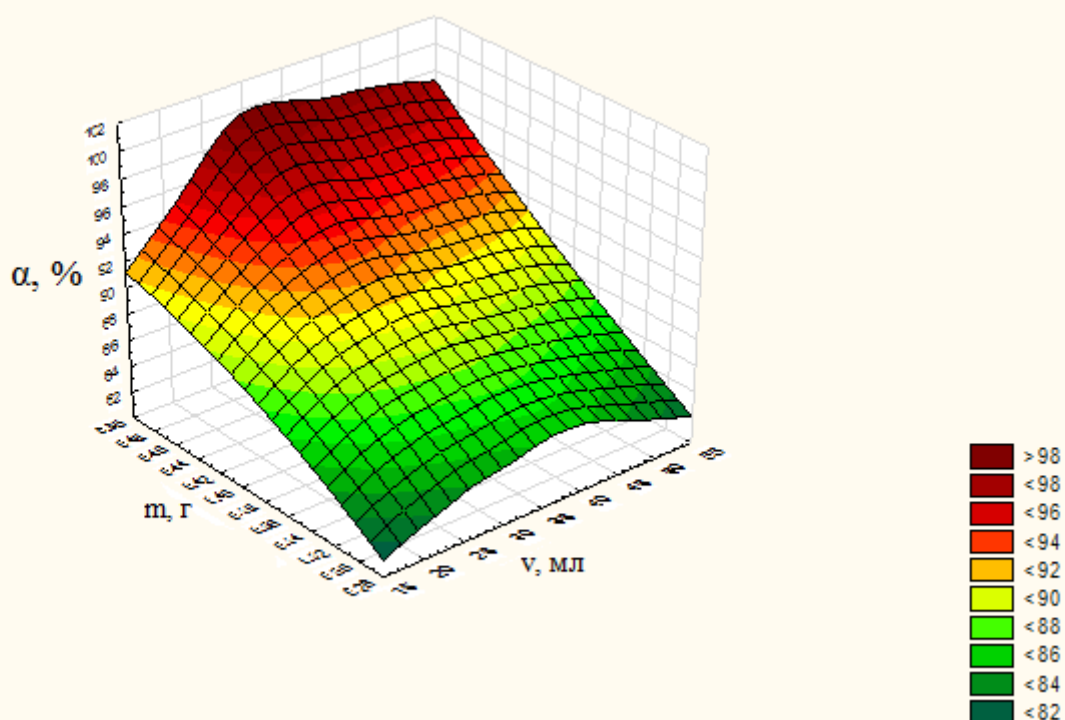
Бутил спиртімен экстракциялау кезінде литий хлоридінің тұзды ерітіндіден бөліп алу дәрежесінің оның шығыны мен ұзақтығына, сондай-ақ сығындының массасына байланысты үш өлшемді тәуелділігі 38-41 суреттерде келтірілген.



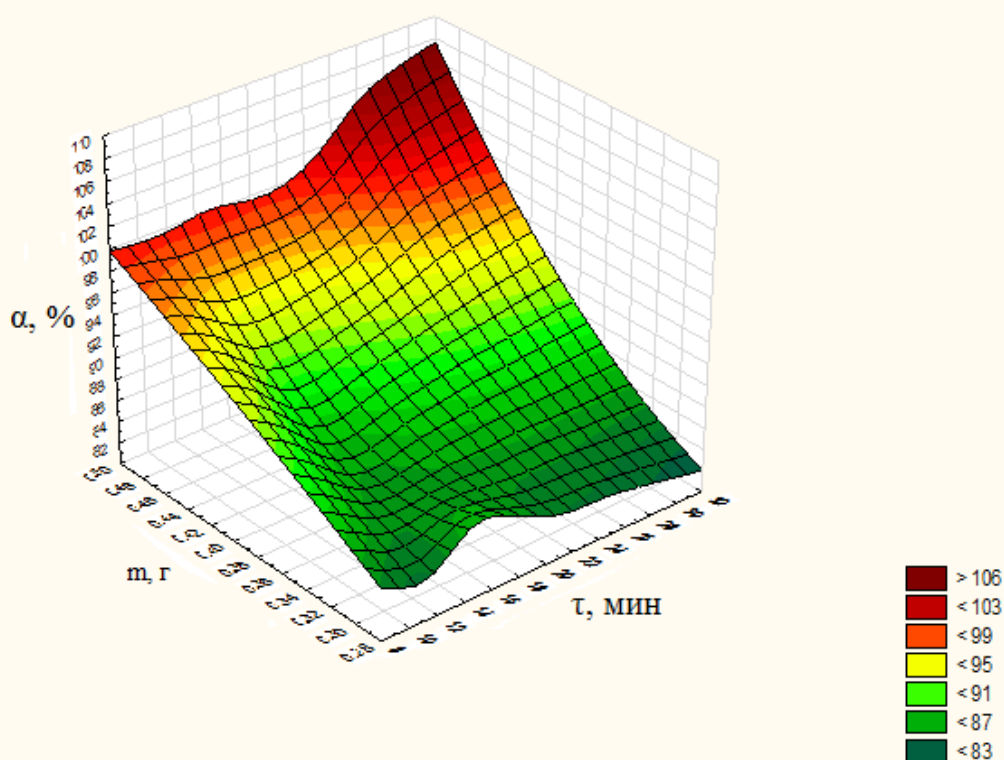
Сурет 38- Литий хлоридінің бөліну дәрежесінің экстракция уақытына және бутил спиртің тұтынуына тәуелділігінің үш өлшемді графигі



Сурет 39- Экстракт массасының экстракция уақытына және бутил спиртінің шығыны тәуелділігінің үш өлшемді графигі



Сурет 40-Литий хлоридінің бөліну дәрежесінің бутил спиртін тұтынуға және экстракт массасына тәуелділігінің үш өлшемді графигі



Сурет 41- Литий хлоридінің бөліну дәрежесінің экстракт уақыты мен массасына тәуелділігінің үш өлшемді графигі

Алынған графикалық тәуелділіктерді талдау (38-41суретер) литий хлоридінің бөліну дәрежесі тұзды ерітіндідегі литий хлоридінің мөлшері 200-400мг/л-ге дейін өсетінін көрсетті, ал литий хлоридінің бөліну дәрежесінің максималды мәні 30-40 мл бутил спиртіні тұтыну кезінде 98,9% қол жеткізіледі.

Осылайша, Ньютон интерполяциясын қолдана отырып, математикалық жоспарлаудың нәтижелері Арал маңындағы тұзды ерітіндіден литий хлоридін экстракциялау эксперименттерінсіз аралық мәндерді табуға мүмкіндік берді.

4.2 Литий хлоридінің тұзды ерітінділерден экстракциялық бөліп алуының кинетикалық зерттеулері

Гетерогенді жүйелердің кинетикасын зерттеу компоненттердің ұзақтығына, температурасына және мазмұнына байланысты химиялық процестердің заңдылықтарын анықтауда маңызды рөл атқарады.

Экстракциялық процестің кинетикалық зерттеулері тұзды қоспалардың бөліну механизмін зерттеуге және жаңа реакцияларды іздеуге бағытталған. Бұл жағдайда гидроминералды шикізат компоненттерінің ыдырау процесінің өзін зерттеу ерекше маңызға ие. Бұл негізгі реагенттің ұзақтығына, температурасына және ағынына химиялық реакциялардың ағымына әсерін зерттей отырып, экстракция процесін басқарған кезде мүмкін болады.

Химиялық кинетиканың негізгі постулаты негізінде зерттеулерде химиялық реакция жылдамдығының формальды кинетика теңдеулері бойынша реакцияға түсетін заттардың концентрациясына тәуелділігін табу әдісі қарастырылады[110 -112].

Реакция жылдамдығын көлем бірлігіне жатқызу арқылы әртүрлі реакциялардың жылдамдығын салыстыруға болады. Сондықтан реакция жылдамдығы көлем бірлігінде уақыт бірлігінде әрекеттесетін берілген заттың молекулаларының немесе мольдерінің санымен анықталады.

Химиялық реакцияның жылдамдығын анықтау үшін процестің уақыты мен температурасына байланысты жүйенің бір компонентінің мөлшерінің уақыт бойынша өзгеруін анықтау жеткілікті.

Бутил спиртіні қолдану арқылы гидроминералды шикізаттан литий хлоридінің спирттік экстракциясының кинетикалық зерттеулерінің эксперименттік деректерін өңдеу үшін реакция өнімдерінің сұйық-сұйық, қатты-сұйық типті жүйелердің өзара әрекеттесу процестерінің жылдамдығына әсерін анықтайтын Ротинян-Дроздов теңдеуі қолданылды.

$$\frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1-\alpha} - \beta \frac{\alpha}{\tau} = M \quad (25)$$

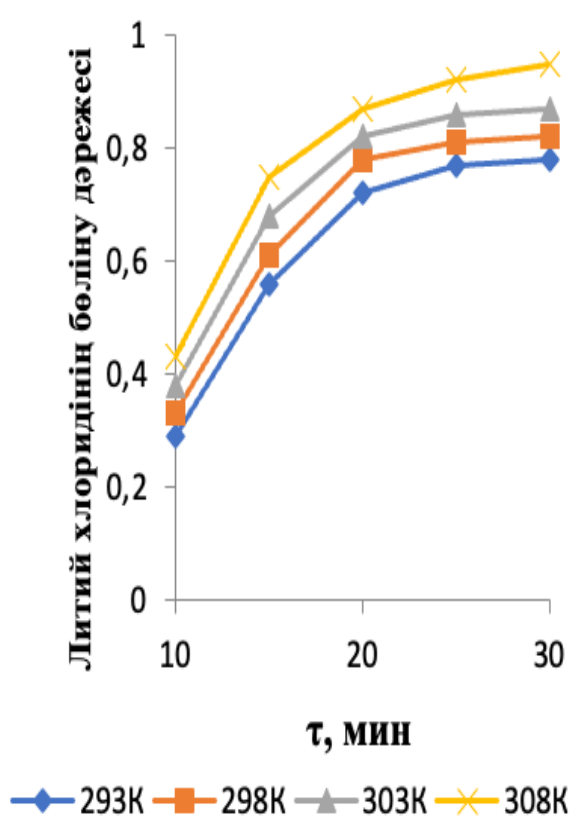
мұндағы M – процесс жылдамдығының тиімді тұрақтысы, β – реакция өнімдерінің өзара әрекеттесу процесінің жылдамдығына әсерін анықтайтын тежеу коэффициенті.

293-308K температураға және 10-30 минут экстракция процесінің ұзақтығына байланысты 1000 және 2000 мл гидроминералды литий бар шикізатты тұтыну кезінде литий хлоридінің бөліну дәрежесінің графикалық тәуелділігі келтірілген.

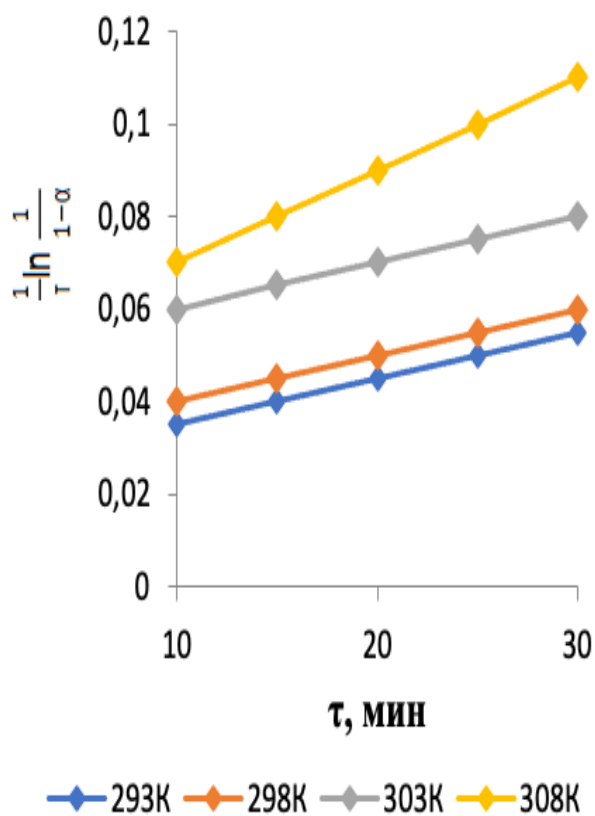
Айта кету керек, әр түрлі тұзды ерітінді шығындарында литий хлоридінің бөліну дәрежесінде шамалы өзгерістер болады. Соңғы уақыт аралығында 30 мин литий хлоридінің бөліну дәрежесі 2000 мл-ден 2 бірлікке төмен 1000 мл-ге қарағанда.

Ротинян-Дроздов теңдеуі бойынша эксперименттік деректердің графикалық тәуелділіктері түзу сызықты, бұл осы теңдеудің қолданылуын көрсетеді (42-47 суреттер).

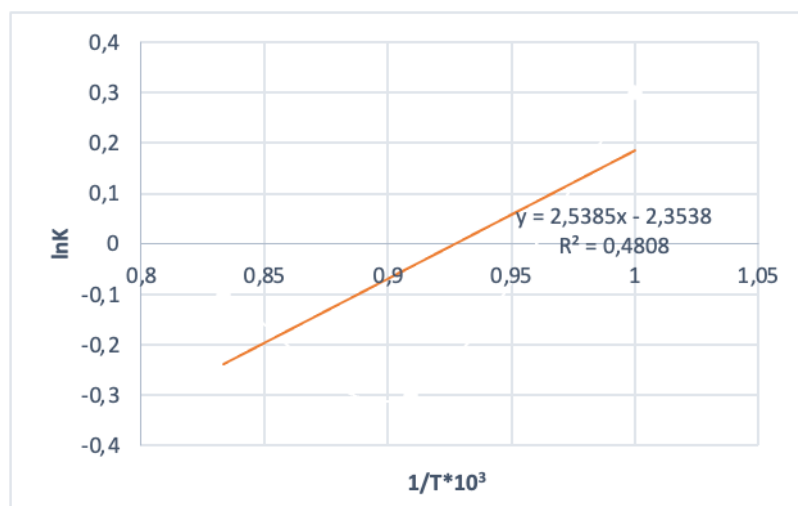
«Болжамды» активтендіру энергиясы графикалық тәуелділіктен $\lg k = f(1/T)$ формула бойынша есептелді. $E_{\text{көр}} = 8,314 \cdot \text{tg} \varphi$ (кДж/моль). Тұзды ерітінді шығыны 1000мл $E_{\text{көр}} = 1,91$ кДж/моль, ал 2000мл шығынға 27,68 кДж/моль сәйкес келеді. Бұл деректер диффузиялық аймақтағы температура мен ұзақтыққа байланысты құрамында литий бар тұзды ерітіндіні бутил спиртімен алу процесінің барысын көрсетеді.



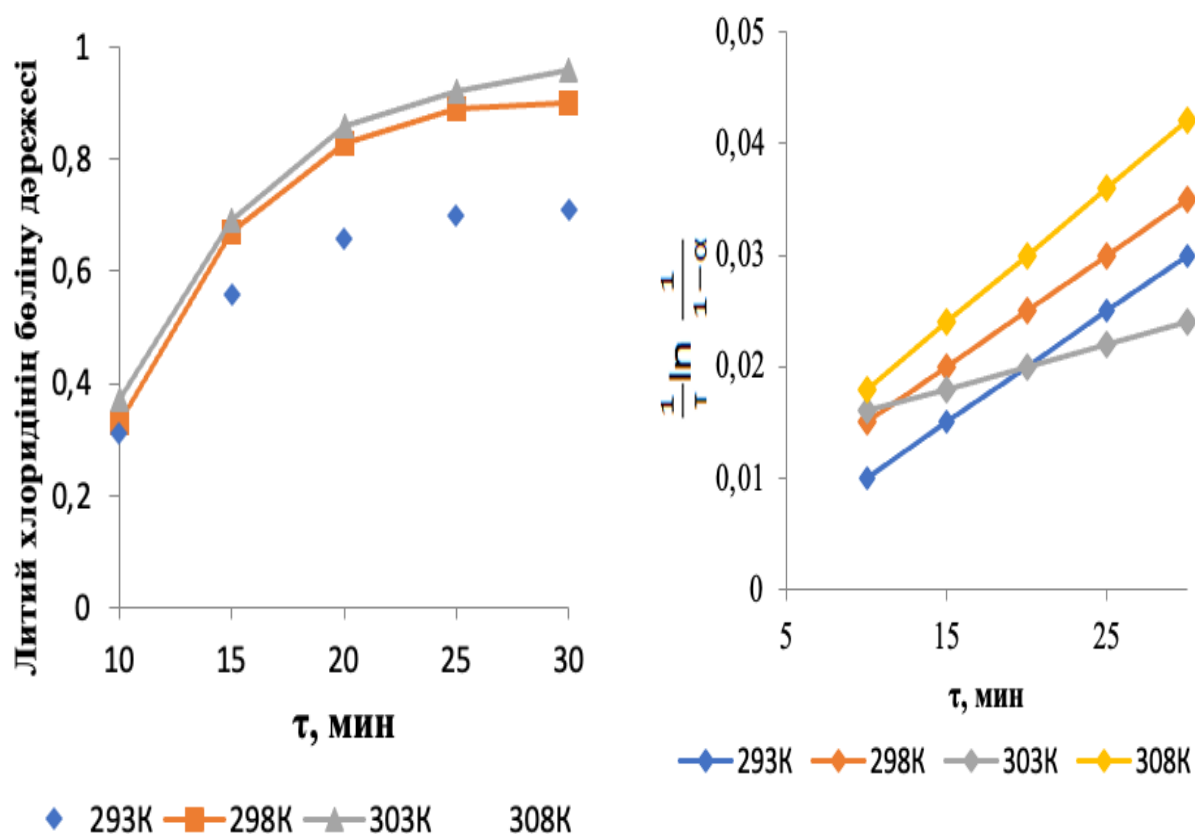
Сурет 42- 1000 мл тұтыну кезінде литий хлоридінің бөліну дәрежесіне температура мен экстракция ұзақтығының әсері



Сурет 43- Ротинян-Дроздов теңдеуінің экстракция процесіне қолданылуы

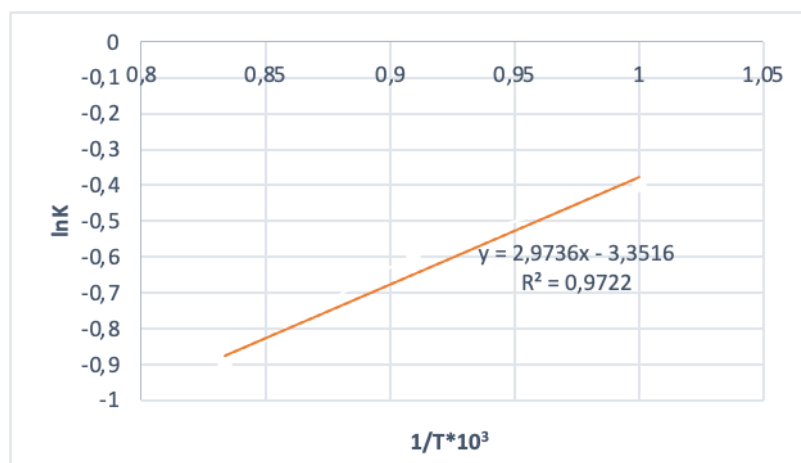


Сурет 44- 1000мл тұтыну кезіндегі $\lg K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ тәуелділігі



Сурет 45- 2000мл тұтыну кезінде литий хлоридінің бөліну дәрежесіне температура мен экстракция ұзақтығының әсері

Сурет 46- Ротинян-Дроздов теңдеуінің экстракция процесіне қолданылуы



Сурет 47- 2000мл тұтыну кезіндегі $\lg K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ тәуелділігі

Бутил спирті қолдана отырып, гидроминералды шикізаттан литий хлоридінің бөліп алуын кинетикалық зерттеу нәтижелері және эксперименттік деректерді Ротинян-Дроздов теңдеуімен өңдеу сұйық-сұйық жүйесіндегі ыдырау реакциясының анықтаушы факторы экстракцияның температурасы мен уақыты екенін көрсетті (45-47суреттер). Алынған «болжамды» активтендіру энергиясының сандық деректері 1,91-27,68 кДж/моль аралығында болады, бұл диффузиялық аймақтағы процестің жүруін сипаттайды.

4-бөлім бойынша қорытынды

Осылайша, жүргізілген зерттеулер бутил спирті қолдану арқылы литий хлоридін бөліп алу үшін Арал маңындағы гидроминералды шикізатты сілтілі экстракциялық өңдеу технологиясының жоғары тиімділігін растады.

Тұзды ерітінділердің, балшықтардың және тұзды ерітіндінің химиялық құрамын талдау Жақсықылыш кен орнының литий құрамындағы айтарлықтай ауытқуларды анықтады, бұл экстракциялық процестің технологиялық параметрлерін мұқият оңтайландыруды қажет етеді.

Беттік белсенді заттармен бірге бутил спирті қолдану және кейінгі термиялық өңдеу литийдің органикалық фазаға ауысуының жоғары деңгейін білдіреді, бұл ұсынылған тәсілдің тиімділігін қамтамасыз етеді.

Литий хлоридінің жоғары гидратталған түрлерінің болуын спектрлік зерттеу белгілі бір тазалық дәрежесі бар соңғы өнімді алу үшін қоспалардан тазарту қажеттілігін көрсетеді.

Алынған нәтижелер отандық литий өнімінің орнықты дамуы мен бәсекеге қабілеттілігін қамтамасыз ететін Қазақстанның гидроминералдық ресурстарынан литий қосылыстарын өнеркәсіптік алу үшін осы технологияны қолдану перспективасын растайды.

Бутил спирті қолдана отырып, тұзды ерітінділерден литий хлоридінің экстракциялық бөлінуіне жүргізілген кинетикалық зерттеулер процестің тиімділігіне әсер ететін параметрлерді анықтауға мүмкіндік берді. Мұндай

параметрлер температураны, экстракция ұзақтығын және экстрагентті тұтынуды белгілейді.

Эксперименттік деректерді өңдеу үшін Ротинян-Дроздов теңдеуін қолдану параметрлер жүйесін тұзды ерітіндінің көлемі, температура және процестің жылдамдығына әсер ететін экстрагент ағыны ретінде анықтады.

Литий хлоридінің бөліну дәрежесіне байланысты Ротинян-Дроздов теңдеуінің берілген жүйеге қолданылуын қамтамасыз ететін түзу сызықты сипатты айқын көрсетеді.

1,91-ден 27,68 кДж/мольге дейінгі активтендіру энергиясын есептеу нәтижелері $lgK = f\left(\frac{1}{T}\right)$ графикалық тәуелділігінен алынған процестің диффузиялық аймақта жүретіндігін анықтады. Бұл деректер бутил спиртін пайдалану жағдайында гидроминералды шикізаттан литий хлоридін алу процесі диффузиялық процестермен шектелетінін көрсетеді.

5 ЛИТИЙ ХЛОРИДІН ЭКСТРАКЦИЯЛАП БӨЛҮДІҢ ҮЛКЕЙТІЛГЕН-ЗЕРТХАНАЛЫҚ СЫНАҚТАРЫ

5.1 Литий хлоридін экстракцияла және қоспалардан тазалаудың зертханалық зерттеулері

Литий хлоридін хлоридті тұзды ерітінділерден бөліп алудың ұсынылған әдісінің экологиялық-экономикалық көрсеткіштері процестің техникалық және экологиялық сипаттамаларын жақсартумен байланысты. Техникалық нәтиже литий хлоридін хлоридті тұзды ерітінділерден алу және литий хлоридін алу технологиясын жеңілдету және алу дәрежесін арттыру арқылы процесті арзандату болып табылады. Бұған литий, натрий, кальций және магний хлоридтері бар табиғи тұзды ерітінділерді бастапқы өнім ретінде пайдалану, содан кейін оны алу арқылы қол жеткізіледі.

Жоғары таза литий хлоридін алу үшін бірінші кезеңде сульфанолдың қатысуымен бутанолмен литий хлоридін алу жүргізіледі. Литий хлориді тұзды ерітіндінің бутанолмен жанасу бетінің ұлғаюы және тұнбаға түсуі натрий хлориді кристалдары әсерінен мүмкіндігінше экстрагентке өтеді. Тұзды ерітіндінің бутанолмен жанасу бетінің ұлғаюы белсенді заттың артында жүреді және сульфанол мен литий хлоридін экстрагентке алу дәрежесі артады. Сульфанолды тұзды ерітіндіде еріту кезінде еріткіштің бетіндегі молекулалар алмастырылады және молекулалардың бетінің тез және қайтымды алмасуына байланысты молекулааралық қашықтықтардың беткі қабатында ұлғаяды. Бұл жағдайда натрий кристалды хлориді тұнбаға түседі. Кристалды тұнба натрий хлориді экстрагент пен қалдық ерітіндіден бөлінеді. Бутанол литий хлоридінің концентратын айдау арқылы бөлінеді.

Алынған концентрат литий хлориді құрамында кальций, магний, ион сульфаты бар бор химиялық сода-эк әдісімен тазартылады. Алдымен кальций CaCO_3 түріндегі натрий карбонатының ерітіндісімен, магний- Mg(OH)_2 түріндегі натрий гидроксидтеріне тазартылады, бор кальций бораты - CaB_4O_7 түрінде әкпен тұндырылады, барий сульфаты - BaSO_4 сульфат-ион тұндыру арқылы барий карбонатымен тазартылады.

Реакция 25-40°C температурада және 10-30 минут уақыт аралығында, рН 8-10 кезінде жүреді. Сонымен қатар, рН гидроксид пен натрий карбонатымен қамтамасыз етіледі. Кальций, магний, бор және барий тұздары тұнбаға түседі.

Бұл жағдайда литий хлоридінің концентрацияланған ерітіндісі алынады. Алынған Mg(OH)_2 , CaB_4O_7 , BaSO_4 , CaCO_3 сүзіледі, құрамында литий хлориді бар тазартылған сүзгі буланады, сүзгі жаңа тұзды ерітіндіні қоспалардан тазарту үшін циклге жіберіледі.

Литий хлоридін бөліп алудың оңтайлы параметрлерін анықтау үшін орташа бастапқы тұзды ерітінді қолданылды: сульфанол қатысуымен LiCl 1034,82 мг/кг, NaCl 488308,77мг/кг, CaCl_2 4780,91мг/кг, MgCl_2 82710,49 мг/кг, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 1959,58мг/кг, Na_2SO_4 16410,89 мг/кг, Fe_2O_3 664,93мг/кг, SiO_2

8315,52 мг/кг қатысуымен бутанол экстрагенті. Бастапқы материалдың шығыны 100÷200 мл тұзды ерітінді, 300 мл бутанол, сульфанол ,2÷2,7 мл. немесе тұзды ерітінді: бутанол: сульфанол=1:3:0,017 арақатынасы бойынша алынды. Зерттеулер 25°C тұрақты температурада және 10-35 мин уақыт аралығында жүргізілді. Экстракция процесі аяқталғаннан кейін тұнба натрий хлориді негізгі сұйықтықтан бөлінеді, содан кейін сығынды тұзды ерітіндінің сулы бөлігінен бөлінеді. Алынған натрий кристалды хлориді келесі құрамға ие, массалар. %: NaCl-99,8; Na₂SO₄-0,001; MgCl₂-0,001; CaCl₂-0,002; H₂O-0,196 [113-114].

Зертханалық зерттеулердің нәтижелері 27-кестеде келтірілген.

Кесте 27 - Тұзды ерітінді шығындарының, сульфанолдың және процестің ұзақтығының литий хлоридін алу дәрежесіне әсері

№ сынама	Тұзды ерітінді көлемі, мл	Бутанол көлемі, мл	Сульфанол шығыны, мл.	Экстракция уақыты, мин	Экстракт массасы,г	Экстракция дәрежесі LiCl,%
1	100	300	1,2	10	3,12	85,1
2	100	300	1,2	15	4,72	92,3
3	100	300	1,2	20	4,76	94,0
4	100	300	1,2	25	4,26	91,9
5	100	300	1,2	30	3,64	88,1
6	100	300	1,2	35	3,65	88,2
7	100	300	1,7	10	3,28	87,5
8	100	300	1,7	15	4,82	96,8
9	100	300	1,7	20	4,86	98,9
10	100	300	1,7	25	4,31	95,2
11	100	300	1,7	30	3,64	89,0
12	100	300	1,7	35	3,66	89,2
13	100	300	2,2	10	3,29	87,7
14	100	300	2,2	15	4,81	96,9
15	100	300	2,2	20	4,73	96,3
16	100	300	2,2	25	4,25	93,1
17	100	300	2,2	30	3,72	89,7
18	100	300	2,2	35	3,73	89,8
19	100	300	2,7	10	3,27	86,9
20	100	300	2,7	15	4,60	95,3
21	100	300	2,7	20	4,61	95,4
22	200	300	1,7	10	3,49	87,4
23	200	300	1,7	15	3,03	85,2
24	200	300	1,7	20	3,07	85,8

Кестеден 25°C температурада және ұзақтығы 10-35 мин 100 мл тұзды ерітіндіні және экстрагент көлемі 300 мл тұрақты тұтыну кезінде, процестің ұзақтығының артуымен сульфано́лдың қатысуымен литий хлоридін алу дәрежесі біртіндеп артады. Ұзақтығы 10 минут және тұтыну кезінде сульфано́л 1,2 мл, экстракция ұзақтығы 20 минутқа дейін литий хлоридінің экстракция дәрежесі 85,1% құрайды. LiCl экстракция дәрежесі 94,0% құрайды. Ал одан әрі экстракция процесінің ұзақтығы 35 мин. литий хлоридінің экстракция дәрежесі төмендейді және 88,2% құрайды.

Ұзақтығы 10 минут және 1,7 мл сульфано́лды тұтыну кезінде литий хлоридінің экстракция дәрежесі 87,5% құрайды, экстракция ұзақтығы 20 минутқа дейін ұлғайған кезде LiCl экстракция дәрежесі 98,9% құрайды, ал одан әрі экстракция процесінің ұзақтығы 35 мин литий хлоридінің экстракция дәрежесі төмендейді және 89,2% құрайды.

Болашақта сульфано́л шығыны 2,2 мл-ге дейін ұлғаюымен және экстракция ұзақтығы 10-20 мин аралығында LiCl экстракция дәрежесі 87,7-96,3% құрайды. Сульфано́лды тұтыну 2,7 мл-ге дейін жоғарылауы литий хлоридін алу дәрежесіне әсер етпейді және 95,4% құрайды. Яғни, литий хлоридін алудың ең үлкен дәрежесіне процестің ұзақтығы 20 мин жетеді және 98,9% құрайды. Сонымен қатар, тұзды ерітіндіден тұнба массасының шығыны (концентрат) басы артады, содан кейін экстракция уақыты ұлғайған сайын тұнба массасының шығымы азаяды. Ұлғаюымен тұзды ерітінді көлемі бутано́л экстрагентінің тұрақты ағынында және уақыт литийдің экстракция дәрежесі біртіндеп төмендейді, ал ұлғаюы тұтыну сульфано́л 1,7 мл-ден жоғары литий хлоридінің сығындыға бөліну дәрежесіне әсер етпейді. 100 мл тұзды ерітіндіні тұтыну кезінде литийді алудың ең жоғары деңгейі 98,9% құрайды, тұзды ерітіндіні тұтынудың 200 мл-ге дейін жоғарылауымен литийді алу деңгейі 85,8% - ға дейін төмендейді.

Тұзды ерітіндіні тұтыну неғұрлым көп болса, соғұрлым шөгінді массасы аз болады. 100 мл тұзды ерітінді алу кезінде тұнба шығымы 4,6 г, ал 200 мл тұзды ерітінді алу кезінде - тұнба шығымы 3,07 г құрайды. Оңтайлы параметр-экстракция уақыты 15-20 мин, тұзды ерітінді қатынасы: бутано́л: сульфано́л = 1:3: 0,017. 4,87 г концентраттың шығымы литийдің сығындыға бөліну дәрежесі 96,9-98,9% құрайды. Алынған литий хлориді концентратының оңтайлы шарттарының құрамы 28-кестеде келтірілген.

Кесте 28 - Литий хлориді концентратының мөлшері

№ сынама	Литий концентратының құрамы, г/кг							Ескерт у
	LiCl	CaCl ₂	MgCl ₂	Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ SO ₄	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	
1	11,94	8,10	33,89	69,70	30,04	0,42	3,39	тәжірибие-8
2	12,71	7,72	33,78	70,92	31,12	0,39	4,38	тәжірибие-9

Осылайша, бутанолмен тұзды ерітіндіні алу мүмкіндігі көрсетілген сульфанол және құрамында 11,94-12,71 г/кг LiCl бар литий хлориді концентратын алу, оны тазартқаннан кейін жоғары таза литий хлориді алуға болады.

Кальций, магний, бор, сульфат ионы, темір, кремний қоспалардан тазарту үшін алдыңғы тәжірибеден алынған литий хлориді концентратын пайдаланады. Тұзды ерітіндіні алу арқылы алынған литий хлориді концентратының химиялық талдауы оның құрамында CaCl_2 , MgCl_2 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_2SO_4 , Fe_2O_3 , SiO_2 қоспаларының болуын көрсетеді.

Алдын ала алынған литий хлориді концентратына натрий мен кальций гидроксиді ерітіндісінің, сода мен барий карбонатының белгілі бір мөлшері қосылды. Алынған қоспаны 25-30 минут араластырды, тұндырды, литий хлориді ерітіндісінен тұнбаны сүзді. Зерттеулер литий хлориді ерітіндісінің әртүрлі концентрацияларында, ерітіндінің рН, ерітіндімен жауын-шашын мен температурада тұнба байланысының уақыты $\text{Mg}(\text{OH})_2:\text{CaB}_4\text{O}_7:\text{BaSO}_4:\text{CaCO}_3=1:0,38-0,39:0,25-0,26:0,04$ қатынасы бойынша жүргізілді.

Құрамында литий бар концентратты әк-сода әдісімен тазарту екі кезеңде жүзеге асырылады. Бірінші кезеңде концентратқа натрий гидроксиді мен әк ерітіндісі енгізіледі, концентраттан тұндыру үшін - магний мен бор. Литий хлоридін осылайша тазарту $\text{Mg}(\text{OH})_2$ және CaB_4O_7 түзеді және олар тұнбаға түседі, ал NaCl және NaOH ерітіндіге өтеді [115, 116].

Екінші кезеңде кальций натрий карбонатының ерітіндісімен тазартылып, CaCO_3 түзеді, сульфат ионы BaSO_4 тұндырылған барий карбонатымен, ал NaCl және Na_2CO_3 ерітіндісінде тазартылады.

Осылайша, сынамаларды тазарту магний реагенттерінің стехиометриялық ағынында $\text{Mg}(\text{OH})_2$ түріндегі натрий гидроксиді ерітіндісімен, CaCO_3 түріндегі натрий карбонаты ерітіндісімен жүргізіледі және сульфат ионы барий карбонатымен BaSO_4 және Na_2CO_3 түрінде әкпен тұндырылады. Реакция 25-30 температурада және 10-30 минутта, рН 8-10 кезінде жүреді. Сонымен қатар, рН гидроксид пен натрий карбонатымен қамтамасыз етіледі. рН 8-10 кезінде магний, бор және барий және кальций тұздары ғана емес, сонымен қатар Fe_2O_3 , SiO_2 тұнбаға түседі. Литий хлоридін тазарту процесінде түзілген қоспаның төрт компонентті реактиві қатынасында $\text{Mg}(\text{OH})_2:\text{CaB}_4\text{O}_7:\text{BaSO}_4:\text{CaCO}_3=1:0,38-0,39:0,25-0,26:0,04$ қоспалардың бөлшектері тұндырғыш рөлін атқарады. Тазартылған литий хлоридінің құрамы 29-кестеде келтірілген.

Сүзуден кейін литий хлоридінің ылғалды тұнбасы 100-120°C температурада кептіріледі. Литий хлоридінің құрғақ тұнбасы келесі құрамға ие болды (мас,%): LiCl-99,9, Na-0,0001, K-0,00011, B-0,0001, Mg-0,00002, SO_4^{2-} -0,001. Талдаулар көрсеткендей, алынған өнім жоғары тазалықтағы литий хлоридіне сәйкес келеді.

Кесте 29 - тазартудан кейінгі қоспалардың қалдық құрамы г/кг, және тазарту дәрежесі, %

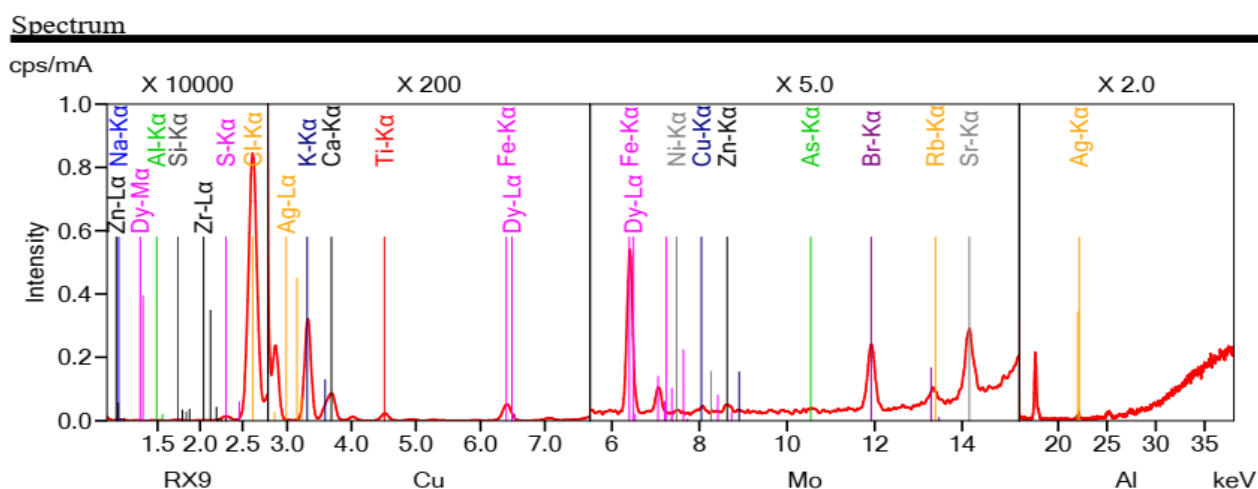
№ сынама	Тазартылған литий концентратының құрамы, г/кг						
	LiCl	Ca ²⁺	Mg ²⁺	B ²⁺	SO ₄ ²⁻	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
1		0,0051	0,0079	0,0071	0,019	0,0039	0,0003
	13,97	99,60*	99,99*	99,99*	99,92*	98,99*	99,99*
2	14,71	0,0058	0,0076	0,0068	0,019	0,0042	0,0003
		99,62*	99,99*	99,99*	99,93*	98,99*	99,99*

*- бөлгіш-тазарту дәрежесі, %.

Осылайша, сульфанолдың қатысуымен литий хлоридінің тұзды ерітінділерін бутанолмен алу және алынған литий концентраттарын төрт компонентті Mg(OH)₂, CaB₄O₇, BaSO₄, CaCO₃ тұндырғыштарының қатысуымен қоспалардан тазарту хлоридті тұзды ерітінділерден литий хлоридін алуға мүмкіндік береді.

Сынама үлгісінде ұсынылған бутил спиртімен тұзды ерітіндіні экстракциялағаннан кейінгі тұнбаның рентгендікфлуоресцентті талдауы (РФТ) экстракция процесінен кейін пайда болған тұнбаның химиялық құрамын егжей-тегжейлі қарастыруға мүмкіндік береді. Бұл талдау экстракция процесінің тиімділігін, түзілетін фазалардың құрамын және қалдық элементтерді түсіну үшін маңызды, бұл әсіресе литий хлоридін одан әрі қолдануға қатысты.

Спирттік экстракциясынан кейінгі тұнбаны рентген-флуоресцентті талдау (РФТ) нәтижелері 48-суретте, 30-кестеде көрсетілген.



Сурет 48- Спирттік экстракциядан кейінгі тұнбаның рентгенофлуоресценттік талдауы

Кесте 30 - Спирттік экстракциядан кейінгі тұнбаның құрылымы

No.	Component	Result	Unit	Stat. Err.	LLD	LLQ
1	Cl	30.6	mass%	0.0215	0.0017	0.0051
2	Br	0.0019	mass%	<0.0001	<0.0001	0.0001
3	Na	32.9	mass%	0.516	1.66	4.99
4	Al	0.665	mass%	0.0191	0.0405	0.121
5	Si	0.502	mass%	0.0087	0.0153	0.0460
6	S	0.835	mass%	0.0065	0.0156	0.0469
7	K	4.34	mass%	0.0184	0.0093	0.0278
8	Ca	0.726	mass%	0.0067	0.0093	0.0280
9	Ti	0.0813	mass%	0.0012	0.0007	0.0021
10	Fe	0.0421	mass%	0.0008	0.0004	0.0013
11	Ni	(0.0005)	mass%	<0.0001	0.0002	0.0007
12	Cu	0.0009	mass%	<0.0001	0.0002	0.0006
13	Zn	0.0008	mass%	<0.0001	0.0001	0.0004
14	As	0.0003	mass%	<0.0001	<0.0001	0.0002
15	Rb	0.0005	mass%	<0.0001	<0.0001	0.0002
16	Sr	0.0019	mass%	<0.0001	<0.0001	<0.0001
17	Zr	0.110	mass%	0.0011	0.0003	0.0010
18	Ag	0.0012	mass%	<0.0001	0.0001	0.0004
19	Dy	(0.0023)	mass%	0.0005	0.0014	0.0041

Тұнбаның негізгі құрамдас бөлігі натрий (Na) болып табылады, оның құрамы жалпы массаның 32,9% құрайды. Натрийдің жоғары мөлшері бутил спиртімен өңдеу процесінде алынбаған натрий тұздарының едәуір қалдық мөлшерін көрсетеді. Натрий тұнбада хлоридтер және экстракция процесінде толық алынбаған басқа да еритін тұздар түрінде қалған болуы мүмкін. Натрийдің көп мөлшері тұнбаның сілтілік қасиеттеріне айтарлықтай әсер етуі мүмкін, бұл өз кезегінде оны одан әрі өңдеуді қиындатуы немесе бейтараптандыру үшін қосымша жуу қадамдарын қажет етуі мүмкін.

Тұнбадағы хлордың (Cl) мөлшері 30,6% құрайды, бұл сонымен қатар бастапқы тұзды ерітіндіден хлорид қосылыстарының толық алынбағанын көрсетеді. Тұнбадағы хлордың жоғары концентрациясы ерімейтін қосылыстардың пайда болуымен немесе қазіргі жағдайда экстракция тиімділігінің жеткіліксіздігімен байланысты болуы мүмкін. Қалдық хлордың бұл деңгейі литий тұздарының шығымдылығын жақсарту және тұнбадағы хлоридтің қалдық мөлшерін азайту үшін экстракция жағдайларын нақтылау қажеттілігін көрсетеді.

Калий (K) 4,34% басында шөгінділерде болады. Бұл оның құрамында калий бар тұздар түрінде болуын көрсетеді, олар да процесте тиімді алынбаған. Калий, натрий сияқты, сілтілі металл болып табылады және ерітіндінің басқа компоненттерімен ион алмасуына қатыса алады, бұл оның тұнбада жиналуына әкеледі. Калийдің жоғары концентрациясы қосымша тазарту қадамдарын қажет ететін шөгінділерді кейінгі өңдеуді қиындатуы мүмкін.

Күкірт (S) 0,835% мөлшерінде тұнбада кездеседі. Күкірттің құрамы спирте толық ерімеген және жауын-шашынға батып кеткен сульфат қосылыстарының болуын көрсетуі мүмкін. Сульфат формалары әдетте бутил спирті сияқты белгілі бір еріткіштерде төмен ерігіштікке ие, бұл олардың қалдық материалда болуын растайды. Сульфаттардың болуы тұнбаның физика-химиялық қасиеттеріне де әсер етуі мүмкін және оны одан әрі өңдеу

кезінде ескеруді қажет етеді.

Кальций (Ca) мөлшері 0,726% құрайды. Кальцийді тұнбада карбонаттар немесе экстракциядан кейін қалған басқа ерімейтін қосылыстар түрінде қолдануға болады. Кальций ерімейтін қосылыстар түзуге бейім, әсіресе жоғары сілтілік жағдайында, бұл оның тұнбаға түсуіне әкелуі мүмкін.

Алюминий (Al) және кремний (Si) жауын-шашын кезінде сәйкесінше 0,665% және 0,502% концентрациясында кездеседі. Бұл элементтер экстракциядан кейін қалған алюминий силикаты қоспаларының құрамында болуы мүмкін. Тұнбада кремнийдің болуы экстракция жағдайында толығымен ерімеген сазды минералдардың немесе силикаттардың болуын көрсетеді. Мұндай қосылыстар шөгінділердің түсі мен кеуектілігіне әсер етуі мүмкін.

0,0813% мөлшеріндегі титанның (Ti) құрамы құрамында титан бар қосылыстардың бар екендігін көрсетеді, олар бутил спиртінде ерімейтін болуы мүмкін және сәйкесінше экстракция процесінде тұнбаға түседі.

Темір (Fe) 0,0421% құрайды және ерімейтін қосылыстар түзіп, тұнба құрамында қалуы мүмкін. Темірдің болуы соңғы өнімнің тазалығына теріс әсер етуі мүмкін және оны жою қажеттілігін бағалау үшін қосымша зерттеулер қажет.

0,110% мөлшерінде цирконий (Zr), сондай-ақ никель (Ni), мыс (Cu), мырыш (Zn), күміс (Ag), стронций (Sr), рубидий және диспрозий (Dy) сияқты келесі элементтер аз мөлшерде болады. Цирконий мен диспрозий термиялық және химиялық әсерлерге төзімділікті арттыруы мүмкін, бірақ олардың болуы одан әрі технологиялық процестерге де әсер етуі мүмкін. Мысалы, цирконий тұнбаның механикалық қасиеттеріне және оның жоғары температураға төтеп беру қабілетіне әсер етуі мүмкін.

Осылайша, натрий мен хлордың көп мөлшері бар бутил спиртімен тұзды ерітіндіні экстракциялағаннан кейін тұнбаның рентгендік-флуоресцентті талдауының нәтижелері бұл компоненттердің тұзды ерітіндіден толық алынбағанын көрсетеді. Қалдық натрий (32,9%) және хлор (30,6%) мөлшері литийдің бөліну тиімділігін және қалдық тұздардың тұнба құрамын жақсарту үшін экстракция процесін одан әрі оңтайландыруды қажет етеді. Калий мен кальций де айтарлықтай мөлшерде болады, бұл қосымша тазарту қадамдарын қажет ететін ерімейтін қосылыстардың болуын көрсетеді. Тұнбада кремний, титан және темірдің болуы қоспаның талаптарына сәйкес келеді, бұл оны одан әрі өңдеуді жеңілдетеді және қосымша тазалау немесе жою әдістерін қажет етеді. Цирконий және прозий сияқты кейінгі элементтер шөгінділердің тұрақсыздығын арттыруы мүмкін. Тұтастай алғанда, деректерді талдау қазіргі экстракция жағдайлары материалдың қасиеттерін жақсартуға және одан әрі пайдалану үшін оның тиімділігін арттыруға мүмкіндік беретін тұтас компоненттерді алудың жоғары деңгейіне және шөгіндідегі қалдық қоспалар санына қол жеткізу үшін оңтайландыру үшін қажет екенін көрсетеді.

5.2 Гидроминералды шикізаттан литий хлоридін экстракциялап бөлудің үлкейтілген-зертханалық сынақтары

Гидроминералды литий құрамды шикізатты экстракциялауға арналған үлкейтілген-зертханалық қондырғы араластырғышы бар экстрактордан, кері тоңазытқыш, тұзды ерітінді сыйымдылығы, экстрагент сыйымдылығы (бутанол), араластырғыш реактор, центрифуга және сорғыдан тұрады.

Үлкейтілген зертханалық қондырғыда жүргізілген сынақ негізінде литий хлоридін бөліп алу процесінің келесі оңтайлы параметрлері анықталды және ұсынылды:

- процесс температурасы 30-35⁰С,
- уақыт 40 минут,
- тұзды ерітінді:бутанол:сульфанола 1:3:0,017 қатынасында экстрагент ағынының стехиометриялық нормасы-102%

49-суретте тұзды ерітіндіден литий хлоридін алу үшін үлкейтілген-зертханалық қондырғы көрсетілген.



Сурет 49 - Литий хлоридін экстракциялауға арналған үлкейтілген-зертханалық қондырғы

Үлкейтілген қондырғы - бұл экстрагент шығынын болдырмау үшін кері тоңазытқышқа қосылған көлемі 2,0м³ араластырғыш реактор. Экстрактор араластырғыштың айналу жылдамдығын, реактор ішіндегі және аппараттың сыртындағы температураны автоматты реттеу жүйесімен жабдықталған. Тұнбаны сүзу үшін ФГШ-401К-05 центрифугасы мен ерітінділер жинақтағышы, сондай - ақ суасты сорғысы бар араластырғыш реактор қолданылады. Араластырғыш реакторға (3-сурет) алдымен 500 кг мөлшерінде тұзды ерітінді құйылады, ал реактордағы температураға 30⁰С жеткеннен кейін алдын ала 150 кг мөлшерінде экстрагент (бутанол:сульфанола) беріледі. Экстрагентті дозировкасы 10 минут ішінде жүргізілді. Экстракция 35-40 минут ішінде жүргізілді және процестің бірінші

кезеңі аяқталғаннан кейін экстракт ерітіндіден (пульпа) бөлінді. Пульпа кристалды натрий хлоридін бөлу үшін центрифугада сүзілді. Сүзілген ерітінді жинақтағышқа жіберілді. Құрамында бутанол мен литий хлориді бар экстракт литий хлоридін алудың екінші сатысында циклге оралды. 498,29 кг мөлшеріндегі жұмсалған тұзды ерітінді литий кристалды хлоридін бөліп алу үшін сүзуге берілді. Сүзуден кейін 96,93 кг мөлшерінде кристалды натрий хлориді және 401,36 кг сүзінді алынды. Сүзінді жинақтағышқа жіберілді. Бутанолды литий хлоридінен бөлу үшін экстракт қыздырылып, алынған бутанол конденсаты литий хлоридін алудың келесі цикліне жіберілді. Алынған литий хлориді концентратының құрғақ тұнбасы 97 г мөлшерінде LiCl - 94% құрайды. Концентрат кейінірек литий карбонатын алу үшін қолданылады. Алынған тұнбада литий құрамын анықтау үшін FPA 2-01 жалынды фотометрі қолданылды. Зерттеу нәтижелері бойынша литийді экстракциялау дәрежесі есептелді. Тұнба қосымша JEOL JSM 6490 LV және ДРОН-4 құрылғыларда зерттелді. Тұзды ерітінді пен алынған өнімдердің құрамы 39,40 кестеде келтірілген.

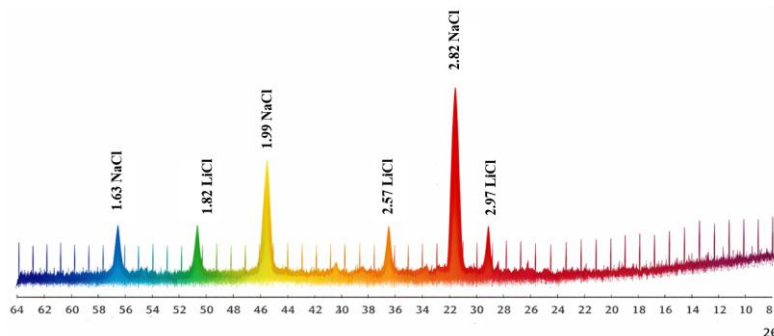
Кесте 39-Тұзды ерітінді мен өнімдердің химиялық құрамы

№	Сынамалар атауы	Құрамы, %							
		Li ⁺	Cl ⁻	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Fe ³⁺	H.о.
1	Тұзды ерітінді	0,02	18,86	7,83	0,19	2,50	0,82	0,02	0,26
2	Жұмсалған ерітінді (сүзінді)	із	12,74	3,47	0,22	2,87	1,58	0,03	0,31
3	Кристаллды NaCl	-	39,31	60,59	-	-	-	-	-

Кесте 40- Алынған литий хлориді концентратының құрамы

Литий концентратының құрамы, %						
LiCl	CaCl ₂	MgCl ₂	Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ SO ₄	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
98,9	0,03	0,83	0,04	0,13	0,02	0,05

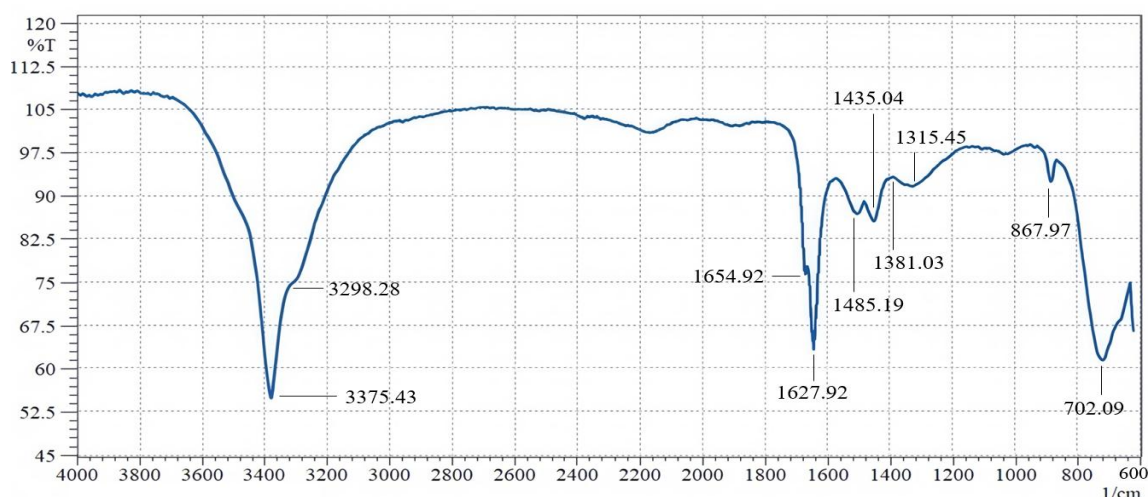
Құрамында литий хлориді бар экстракт дифракторграммасы 50-суретте көрсетілген.



Сурет 50- Алынған концентраттың диффрактограммасы

50 суретте алынған литий хлориді концентратының рентгенқұрылымдық дифрактограммасы берілген, мұнда негізгі интенсивті рефлекстердің LiCl және NaCl кристалдық фазаларына сәйкес келетіні анықталды: 2,97; 2,57; 1,82 Å аралықтары LiCl қосылысына, ал 2,82; 1,99; 1,63 Å мәндері NaCl-ге тән. Шыңдардың айқын әрі салыстырмалы түрде жіңішке болуы өнімнің жоғары кристалдылық дәрежесін және концентраттың басым бөлігінің кристалдық күйде екенін көрсетті. Сонымен қатар NaCl-ге тән рефлекстердің болуы литий хлоридімен бірге натрий хлоридінің ілеспе түрде кристалданғанын дәлелдейді, ал CaCl_2 , MgCl_2 , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Fe_2O_3 және SiO_2 сияқты қоспалардың дифрактограммада айқын байқалмауы олардың мөлшерінің төмендігімен және аморфты, гидратталған күйде болуы мүмкіндігімен түсіндіріледі. Сондықтан алынған концентраттың фазалық құрамы бойынша негізінен LiCl-нен тұрады және аздаған NaCl қоспасымен сипатталады.

51-суретте алынған литий хлоридінің ИҚ спектрі көрсетілген.



Сурет 51- Алынған литий хлоридінің ИҚ спектрограммасы

Алынған литий хлоридінің ИҚ спектрі Li-Cl байланысының болуын көрсетті, оның интенсивтілігі 102,09, 861,91, 1414,04, 1621,92 1/cm сәйкес келеді (51-сурет).

Осылайша, бутанолмен тұзды ерітіндіні (рапа) экстракциялау және литий хлориді концентратын алу мүмкіндігі көрсетілген, одан таза литий тұзын бөліп алуға болады.

Тұзды ерітіндіден литий хлориді концентратын алу - литий хлоридінің экстракциясы, экстрактты ерітіндіден (пульпа) бөлу, кристалды натрий хлоридін сүзу, сирек жер элементтерін бөліп алу, бутанолды буландыру және литий хлориді концентратын алу бөлімдерінен құралады.

Алынған мәліметтер мен химиялық талдау нәтижелері негізінде литий хлоридін тұзды ерітіндіден алудың материалдық балансы жасалды (41-кесте).

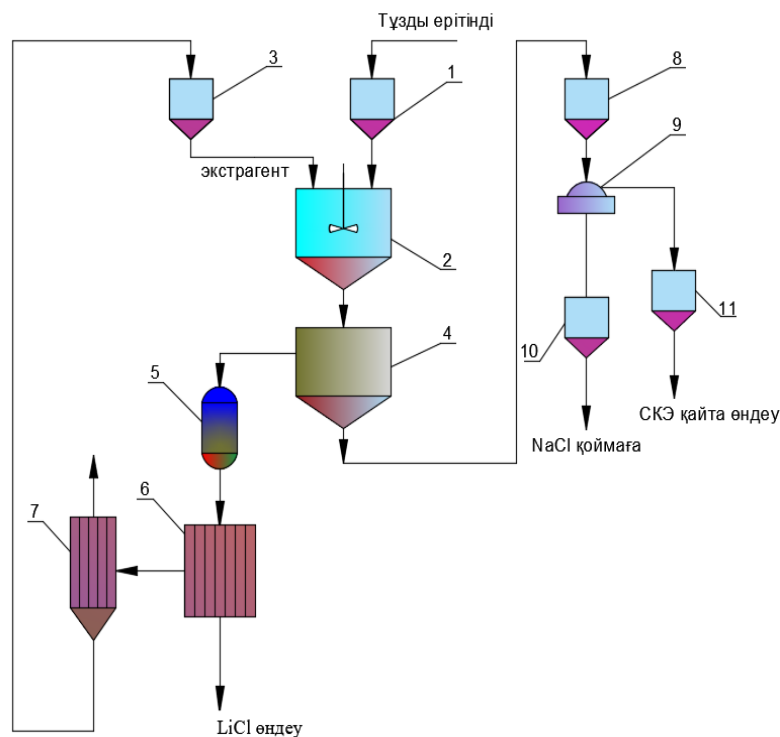
41кесте - Литий хлориді экстракциясының тәжірибелік сынақтарының материалдық балансы

Кіріс	кг	Шығыс	кг
1.Тұзды ерітінді, соның ішінде	500,0	1.Экстракт, соның ішінде	1496,097
LiCl	0,103	LiCl	0,097
NaCl	153,92	C ₄ H ₉ OH	1496,0
Na ₂ SO ₄	6,68	2.Кристаллды NaCl	96,93
Na ₂ B ₄ O ₇	0,99	3.Жұмсалған ерітінді, соның ішінде	401,36
MgCl ₂	73,31	LiCl	0,006
MgSO ₄	8,22	NaCl	56,99
SiO ₂	2,15	Na ₂ SO ₄	6,68
CaCl ₂	4,24	Na ₂ B ₄ O ₇	0,99
CaSO ₄	0,005	MgCl ₂	73,31
Fe ₂ O ₃	0,67	MgSO ₄	8,22
ΣРЗЭ	0,0002	SiO ₂	2,15
H ₂ O	299,51	CaCl ₂	4,24
2.Экстрагент (бутанол)	1050,0	CaSO ₄	0,005
		Fe ₂ O ₃	0,67
		ΣРЗЭ	0,0002
		H ₂ O	394,84
		Шығындар	5,613
Жалпы	2000,0	Жалпы	2000

52-суретте тұзды ерітіндіден литий тұзын алудың технологиялық схемасы көрсетілген.

Жүргізілген зерттеу нәтижелері мен үлкейтілген сынақтар негізінде литийкұрамды тұзды ерітіндіні экстракциялау арқылы литий хлоридін алудың технологиялық схемасы әзірленді. Гидроминералды шикізатты өңдеу технологиясы келесі кезеңдерден тұрады:

- бастапқы шикізатты дайындау
- литий хлоридін экстракциялау
- экстрактты ерітіндіден бөлу,
- натрий хлоридін сүзу және алу,
- сирек жер элементтерін алу,
- литий хлориді мен бутанолды бөлу



1-тұзды ерітінді сыйымдылығы, 2-экстрактор, 3-экстрагент сыйымдылығы, 4-бөлгіш ерітінді сыйымдылығы, 5-экстракт жинақтағышы, 6-буландырғыш аппарат, 7-конденсатор, 8-қаныққан натрий хлориді жинақтағышы, 9-центрифуга, 10-кристалды натрий хлориді жинақтағышы, 11-сирек жер элемент ерітінділерін жинақтағыш

52 - сурет-Литий тұзын экстракциялап алудың технологиялық схемасы

Литийқұрамды тұзды ерітіндіні экстракциялаудың ұсынылған технологиялық схемасы литий мен натрий хлоридтерінің мақсатты өнімдерін алуды қамтамасыз ететін тұйық, экологиялық таза циклды құрайды.

5.3 Гидроминералды тұзды ерітіндіден литий хлоридін сорбциялап және экстракциялап бөліп алудың экономикалық тиімділігін есептеу

Сорбциялық материалдардың өзіндік құнын есептеу бентонит сазын және алюминий оксидінің негізінде күкірт қышқылымен белсендірілген және титан қосындыларымен модификацияланған сорбенттердің экономикалық көрсеткіштерін салыстыруға мүмкіндік береді.

Таблеткаланған сорбент (ТС) алюминий оксидінің негізінде күкірт қышқылымен белсендірілген және титан хлоридімен модификацияланған сорбенттің Дарбаза бентониті негізінде өндіруге арналған материалдардың шығындарын есептеудің негізгі нәтижелері 31 -38 кестеде келтірілген.

Кесте 31 – Дарбаза кен орнының бентониті негізінде 1т сорбциялық материалды өндіруге арналған материалдардың өзіндік құнын есептеу

Материал атауы	Өлшем бірліктері	1 т өнімге жұмсалатын шығын	Бағасы, 1 т үшін. теңге	Құны, теңге
Бентонит	т	1,0	36000	36 000
Күкірт қышқылы	кг	0,4	700	280
Титан оксиді	кг	0,3	2500	750
Жиыны				37 030

Кесте 32 – Таблеткаланған сорбент өндіруге арналған материалдардың өзіндік құнын есептеу (ТС)

Материал атауы	Өлшем бірліктері	1 т өнімге жұмсалатын шығын	Бағасы, 1 кг үшін. теңге	Құны, теңге
Алюминий оксиді	кг	878 000	878	878 000
Титан хлориді (IV)	мл	0,04	80 000	3 200
Жиыны				881 200

Сорбциялық материалдарды өндіру кезінде жабдыққа жұмсалатын күрделі шығындарды есептеу 33, 34-кестелерде келтірілген.

Кесте 33 –Таблеткаланған сорбент өндірісіне арналған жабдыққа күрделі шығындар

Жабдықтың атауы	Бірлік бағасы, теңге	Бірлік саны	Құны, теңге
Араластыру шнегі	340 000	1	340 000
Z-қалақтары бар араластырғыш	462 000	1	462 000
таблеткалауға арналған машина	1 900 000	1	1 900 000
Термоөңдеуге арналған айналмалы пеш	5 800 000	1	5 800 000
Дайын өнімді жинауға арналған ыдыс	20 000	1	20 000
Жиыны			8 522 000
Жеткізу және монтаждау шығындары	Σқұның 15 %		1 278 300
Жиыны			9 800 300

Кесте 34 - Дарбаза кен орнының бентониті негізінде сорбциялық материалды өндіруге арналған жабдықтарға күрделі шығындар

Жабдықтың атауы	Бірлік бағасы, теңге	Бірлік саны	Құны, теңге
Ұсақтағыш	300 000	1	300 000
Жуу ыдысы	255 000	1	255 000
Араластырғыш	380 000	1	380 000
Кептіру камерасы	250 000	1	250 000
Гранулятор	1 200 000	1	1 200 000
Термоөңдеуге арналған айналмалы пеш	5 800 000	1	5 800 000
Жиыны			8 185 000
Жеткізу және монтаждау шығындары	құнынан 15%		1 227 750
Жиыны			9 412 750

Сорбциялық материалдарды дайындау үшін 4 штаттық қызметкерлердің жалақысы:

ТС және Дарбаза кен орнының бентонитінен сорбент өндіру үшін 1 тонна жылдық шығарылымын ескере отырып бастапқы кезеңде, 1 кг сорбентке арналған орташа жалақы 388,626 теңге/кг құрайды.

Жылдық жұмсалған электр энергиясының есептеулері мына формуламен анықталады:

$$\mathcal{E} = N \cdot T \cdot \mathcal{E} \cdot D \quad (26)$$

мұндағы N – электр жабдықтарының қуаты, кВт; T – жабдықтың жұмыс істеу уақыты, сағ; $\mathcal{E}$ – 1 кВт/сағ электр энергиясының құны (37 000 теңге); D – бір жылдағы жұмыс күндерінің саны (291 күн).

35 және 36 кестелерде ТС және Дарбаза кен орнындағы бентонит негізіндегі сорбциялық материалды өндіру кезіндегі электр энергиясының шығындарының есебі берілген.

Кесте 35 - ТС-2 электр энергиясына шығындарды есептеу

Құрал-жабдықтар	Қуат, кВт	Жұмыс күні, сағ.	Жылына электр энергиясының құны, теңге.
Жылыту қаптамасы мен мешалкасы бар араластырғыш	8	3	888 000
Араластырғыш	2,5	5	462 500

35 кестенің жалғасы			
Вакуум-сүзгі	2, 0	2	148 000
Кептіру камерасы	3,0	4	444 000
Араластыру шнегі	0,8	8	236 800
Таблетка машинасы	4, 2	7	168 780
Термоөңдеуге арналған айналмалы пеш	9,2	16	5 624 000
Жиыны			7 972 080

Кесте 36 - Дарбаза кен орнының бентониті негізінде сорбциялық материалды өндірудегі жылдық электр энергиясының өзіндік құнының есебі берілген

Құрал-жабдықтар		Қуат, кВт	Жұмыс күні, сағ.	Жылына электр энергиясының құны, теңге.
1	Кептіру камерасы	2,6	3	288 600
2	Жууға арналған ыдыс	1,4	3	155 400
3	Араластырғыш	2,4	5	444 000
4	Гранулятор	4,8	8	1 420 800
5	Термоөңдеуге арналған айналмалы пеш	9, 5	16	5 624 000
	Жиыны			7 932 800

1 кг ТС сорбентіне жұмсалған жылдық электр энергиясы:

$$7\,972\,080/1000 = 7\,972,08 \text{ теңге.}$$

Дарбаза кен орнының бентониті негізінде 1 кг сорбциялық материалға жұмсалған жылдық электр энергиясы:

$$7\,932\,800/1000 = 7\,932,8 \text{ теңге}$$

37 кестеде 1 кг ТС сорбенттің өзіндік құны келтірілген.

Кесте 37 – ТС өзіндік құнының есебі

№ п/п	Шығындар туралы	Өнім өндіруге арналған шығындар, теңге
1	Шикізат пен негізгі материалдарға арналған шығындар	881 200
2	Шығындар: - электр энергиясы	5 624, 0
3	Жалақы қоры	388, 626
4	Салықтар (34 % жалақыдан)	132,132
5	Жабдықты жөндеу және техникалық қызмет көрсету шығындары (жабдық құнының 1%)	7 972 080
6	Амортизациялық аударымдар, 10 %	797 208
	Толық құны	10 044 870, 132

38 -кестеде Дарбаза кен орнының бентонитінің өзіндік құнын есептеу бойынша жиынтық деректер көрсетілген

Кесте 38 – Дарбаза кен орнының бентонитінің өзіндік құнын есептеу

№	Шығындар туралы	Өнім өндіруге арналған шығындар, теңге
1	Шикізат пен негізгі материалдарға арналған шығындар	37 030
2	Шығындар: - электр энергиясы	7 932, 8
3	Жалақы қоры	388,626
4	Салықтар (21 % жалақыдан)	18,5
5	Жабдықты жөндеу және техникалық қызмет көрсету шығындары (жабдық құнының 1%)	9 412 750
6	Амортизациялық аударымдар, 10 %	9412, 75
	Толық құны	9 467 532, 67

ТС маркалы және Дарбаза бентонитінен сорбциялық материал өндіруге жүргізілген салыстырмалы техникалық-экономикалық есептеулер біздің сорбенттердің құны $10\,044\,870,132 - 9\,467\,532,67 = 577\,337,462$ теңгеге төмен екенін көрсетеді.

Литий хлориді экстракциялық бөлінуінің техникалық-экономикалық бағалауын есептеу үшін 10.11.2025 жылғы жағдай бойынша мынадай нарықтық бағалар қабылданды.

Электр энергиясы , кВт	19,79тг.
Литий хлориді, т	9066 тг.
Бутанол, т	795,4 тг
Су, м ³	200.0тг
Бу, м ³	3 590тг.
Отын, м ³	40тг

42 кестеде литий хлоридін алу процесінің баланстық көрсеткіштері келтірілген.

42 кесте-Литий хлоридін алу процесінің баланстық көрсеткіштері

Литий хлоридінің 1 тоннасына жұмсалатын шығындар					
№	Аталуы	Өлшем бірлігі	Тұтыну	Бағасы , тг	Жалпы сомасы, тг
1	LiCl тұзды ерітіндісі	т	1,15	9 066	10425
2	Экстрагент	т	3,54	795,4	2816
4	Сульфанол	кг	0,85	3700	3145
5	Отын	м ³	40	3600	144000

42 кестенің жалғасы					
6	Электр энергиясы	кВт	42	19,79	831
7	Су	м ³	16	200	3200
8	Бу	м ³	0,8	3500	2800
	Жалпы				167217
Өнім					
№	Аталуы	Өлшем бірлігі	Тұтыну	Бағасы, тг	Жалпы сомасы, тг
1.	Литий хлориді	т	1,0	15 000 000	15 000 000
	Жалпы				15 000 000

94% литий хлоридін бөліп алу кезіндегі шикізат пен энергияның жалпы өзіндіккұны:

$$167217:0,94= 177890,0 \text{ тг}$$

Өнімді сату есебінен табыс мөлшері:

$$15\,000\,000 - 177890,0 = 14\,822\,110 \text{ тг.}$$

5 бөлім бойынша қорытынды

Гидроминералды тұзды ерітінділерден литий хлоридін экстракциялау технологиясының экологиялық-экономикалық көрсеткіштеріне жүргізілген зерттеулер процестің тиімділігі мен өндіріс шығындарын азайту тұрғысынан ұсынылған тәсілдің айтарлықтай артықшылықтарын көрсетті. Сульфанол технологиясында бутил спиртін қолдануға негізделген технологияны әзірлеу жеңілдетілген технологиялық схеманы сақтайды және литийдің жоғары өндірілуін қамтамасыз етеді. Құрамында литий, натрий, ерітінді және магний хлоридтері бар тұзды ерітінділердің көрсеткіштерін экстракция және тазарту арқылы пайдалану соңғы өнімнің — литий хлоридінің жоғары тазалығына қол жеткізуді қамтамасыз етеді, бұл жүргізілген химиялық талдаулармен расталады.

Температура, процестің ұзақтығы және реагенттердің қатынасы сияқты экстракция жағдайларын оңтайландыру литийдің жоғары өндірілуін қамтамасыз ететін оңтайлы параметрлерді анықтауға мүмкіндік берді. Атап айтқанда, бутанол мен сульфанолдың оңтайлы концентрациясы 1:3:0,017, сондай-ақ процестің ұзақтығы 10-35 минут болған кезде литийді алу деңгейі 98,9% - ға жетті. Бұл параметрлер мақсатты өнімді бөліп алу үшін де, процестің экономикалық тиімділігі үшін де жақсы нәтиже береді.

Дарбаза бентонитінен сорбентті өңдеу ТС маркалы сорбентке қарағанда 577 337,462 теңгеге төмен екені анықталды.

Гидроминералды шикізаттан литий хлоридін экстракциялық бөлу бойынша үлкейтілген-зертханалық сынақтардың нәтижесінде тұзды ерітінді:бутанол:сульфанола 1:3:0,017 қатынасында экстрагент ағынының стехиометриялық нормасы-102% қолданғанда литий хлоридін бөліп алу дәрежесі 94% құрайды. Алынған литий хлориді концентратының құрғақ тұнбасы 97 г тең. Сонымен қатар, экстракциялық процесте қосымша алынған өнім-натрий хлоридінің мөлшері 56,99кг болды.

Литий хлоридін алу процесінің баланстық көрсеткіштеріне сәйкес 94% литий хлоридін бөліп алу кезіндегі шикізат пен энергияның жалпы өзіндік құны 40018 тг, ал өнімді сату есебінен табыс мөлшері 14 822 110 тг құрайды.

ҚОРЫТЫНДЫ

Диссертациялық зерттеулер Қазақстанның гидроминералдық шикізатынан литий тұздарын алу технологиясы бойынша кешенді ғылыми негіздеме және эксперименттік жұмыс болып табылады. Жұмыс гидроминералдық ресурстардың құрамын зерттеу, оларды қайта өңдеу әдістерін әзірлеу, технологиялық параметрлерді оңтайландыру және экологиялық-экономикалық тиімділікті бағалауды қоса алғанда, көптеген мәселелерді қамтиды. Жүргізілген зерттеулер Қазақстанның литийді өнеркәсіптік алу үшін гидроминералдық ресурстарының перспективасын көрсетті және елдегі бәсекеге қабілетті литий өнеркәсібін дамыту үшін негіз қалыптастырды.

Қазақстанның гидроминералдық ресурстарынан литий алу технологияларын әзірлеудің теориялық негіздемесі жүргізілді.

Әлемдік тәжірибе мен осы ресурстардың құрамы туралы деректерді талдау гидроминералды тұзды ерітінділер литий көзі ретінде өнеркәсіптік игеру әлеуетін білдіретінін көрсетті. Сонымен қатар, қарастырылып отырған тұзды ерітінділердің жоғары минералдануы және көп компонентті құрамы литийді тиімді бөліп алу үшін жоғары селективті әдістерді қолдануды талап етеді. Бұл талдау зерттеу тақырыбының өзектілігін және Қазақстан жағдайында литий алу үшін бейімделген технологияларды әзірлеу қажеттілігін растады.

Талдау және модельдеу әдістерін зерттеу литийдің бөліну жағдайларын тереңірек зерттеуге мүмкіндік берді. Спектрлік талдау және термодинамикалық талдау әдістерін қолдану температура, қысым және жұмыс қоспалары сияқты литийдің максималды экстракциясына қол жеткізудің оңтайлы жағдайларын анықтауға мүмкіндік берді.

Термодинамикалық модельдеу нәтижелері тұзды ерітінділер компоненттерінің сорбенттермен және экстрагенттермен өзара әрекеттесуі Гиббс энергиясының температураға және элементтер мен қосылыстардың тепе-теңдік таралуына байланысты болатынын көрсетті. Литий карбонатының түзілуінің ең үлкен ықтималдығы (7),(9) және (10) реакцияларға ие, олар сәйкес теріс сипатталады бос энергияның өзгеру мәндері 298-1700К -32,827-34,692 кДж/моль (7), 347,840-246-709 кДж/моль (9) және 210,345-143,824 кДж/моль (10). Бұл реакциялар литийдің гидратынан, сульфатынан, хлоридінен литий карбонаты түзілуінің термодинамиклық мүмкіндігін көрсетеді. Алюмосиликатты сорбенттің $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,5\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{O}_2$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{O}_2$ жұмыс жүйлері элементтерінің 300-1000⁰С аралығында алюминий оксидінің мөлшерінің төмендеуі, титан алюминатының пайда болуымен байланысты. Алюмосиликатты сорбенттің құрамына 27% титан оксидін қосқанда, түйіршіктердің беріктігі 4,8 МПа-дан 5,3 МПа-ға дейін және меншікті беті 1396 см²/г-нан 1572 см²/г дейін көтеріледі.

Бұл деректер гидроминералды шикізатты өңдеудің тиімді әдістерін

әзірлеуде эксперименттік бөлімде зерттеудің теориялық негізін қалыптастыруға мүмкіндік берді.

Литий хлоридін тұзды ерітіндіден сорбциялық бөліп алу үшін титан оксидімен модификацияланған бентонит сазына негізделген белсендірілген сорбенттер қолданылды, олар литий иондарына жоғары сорбциялық сыйымдылық пен селективтілікті көрсетті. Жүргізілген тәжірибелер көрсеткендей, бұл сорбенттер магний мен кальций катиондарының жоғары мөлшері жағдайында литий хлоридінің жоғары өндірілуін қамтамасыз етеді.

Модификацияланған сорбенттерді пайдалана отырып, сорбциялық әдістерді әзірлеу және сынақтан өткізу тиімді болып табылады, өйткені ол жоғары минералдануы бар күрделі көп компонентті жүйелерден литий хлоридін алуға мүмкіндік береді, бұл әсіресе Қазақстан жағдайлары үшін өзекті.

Бутил спиртін пайдаланып литий хлоридін бөліп алудың экстракциялық әдісін зерттеу осы әдістің тиімділігін растады. Литий хлоридін алу дәрежесі температураны, процестің ұзақтығын және бағдарлау фазасын қоса алғанда, оңтайлы экстракция жағдайларын пайдаланған кезде 98,9% - ға жетті. Беттік белсенді зат-сульфаномен қосылыста бутил спиртін қолдану қауіпсіздіктің жоғары деңгейінде реагенттерге ең аз шығындармен литийдің жоғары өндірілуін қамтамасыз етті.

Литий хлоридін экстракциялау процесінің кинетикасын зерттеу Ротинян-Дроздов теңдеуін қолдану арқылы жүзеге асырылады. Кинетикалық зерттеулер температура мен ұзақтық сияқты негізгі параметрлер литийдің бөліну дәрежесіне және процестің жылдамдығына шешуші әсер ететінін көрсетті. 1,91-ден 27,68 кДж/мольге дейінгі «болжамды» активтендіру энергиясының алынған мәндері диффузиялық аймақ процесінің жүру мүмкіндігін көрсетеді.

Модельдеу физикасына сәкес сорбция кинетикасын есептеу үшін COMSOL екі заңдылықты пайдаланды: біріншісі — заттардың тепе-теңдік теңдеуі, екіншісі — Фик заңы. Нәтижесінде тұзды ерітіндіден қоспаларды жою үдерісі сандық тұрғыда 0,1, 0,3, 0,5 м/с жылдамдықта қысымның жоғарылауына алып келеді. Модельдеу нәтижелері сорбция дәрежесін арттыру үшін жылдамдықтың 0,1 м/с шамасы тиімді екенін көрсетті.

Бутил спиртін сульфаномен бірге қолданудың экологиялық-экономикалық көрсеткіштерін зерттеу нәтижелері реагенттерге ең аз шығындармен және экологиялық нормаларды сақтай отырып, литийдің жоғары өндірілу дәрежесін алуға мүмкіндік берді. Литий концентратын кальций, магний, бор және сульфат-ион қоспаларынан тазарту жоғары тазалықтағы өнімді (99,9%) алуға мүмкіндік берді, бұл литий өнімдерін өндірудің жоғары технологиялық салаларының талаптарына толық сәйкес келеді. Экологиялық-экономикалық талдау ұсынылған технологияның бәсекеге қабілеттілігін растады, бұл оны ҚР-да өнеркәсіптік қолдану үшін перспективалы шешім ретінде қарастыруға мүмкіндік береді.

Зерттеудің ғылыми жаңалығы литий иондарына қолданғанда

селективтілікті қамтамасыз ететін модификацияланған сорбенттерді пайдалануда, сондай-ақ бұрын осы шарттарда зерттелмеген алифатты спирттермен экстракцияны пайдалануда жатыр.

Үлкейтілген-зертханалық сынақтардың нәтижесінде тұзды ерітінді:бутанол:сульфанола 1:3:0,017 қатынасында литий хлоридін бөліп алу дәрежесі 94% құрайды. 500 кг литийқұрамды шикізаттан 97г литий хлориді және 56,99кг натрий хлориді қосымша өнім ретінде алынды. Литий хлоридін алу процесінің баланстық көрсеткіштеріне сәйкес 94% литий хлоридін бөліп алу кезіндегі шикізат пен энергияның жалпы өзіндікқұны 40018 тг, ал өнімді сату есебінен табыс мөлшері 14 959 982 тг құрайды.

Ұсынылған технологиялық схемаға сәйкес дайындалған ТС маркалы және Дарбаза бентонитінен сорбциялық материал өндіруге жүргізілген салыстырмалы техникалық-экономикалық есептеулер сорбенттердің құны 577 337,462 теңгеге төмен екенін көрсетеді.

Жүргізілген зерттеулерде автордың жеке үлесі сорбциялық және экстракциялық әдістерді қамтитын Қазақстанның литийқұрамды гидроминералды шикізаттан литийді бөлудің эксперименттік кешенді технологиясын әзірлеу болып табылады. Процестің технологиялық параметрлері жоғары минералдану және тұзды ерітінділердің көп компонентті құрамы жағдайында қолдану параметрлерін оңтайландыру арқылы жүзеге асырылады.

Диссертацияда қойылған барлық міндеттер гидроминералды шикізаттан литий хлоридін бөліп алу технологияларын әзірлеу арқылы сәтті шешілді. Литийқұрамды гидроминералды ресурстарға жүргізілген физика-химиялық зерттеулер, термодинамикалық және кинетикалық заңдылықтар мен процестерді оңтайландыру Қазақстанның тұзды ерітінділерінен литийдің тиімді бөлінуін дәлелдеді.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Н.Ә. Назарбаевтың «Қазақстан-2050 Стратегиясы қалыптасқан мемлекеттің жаңа саяси бағыты» Қазақстан халқына Жолдауы, Астана қ., 2012 жылғы 14 желтоқсан <https://adilet.zan.kz/kaz/docs/K1200002050> 27.09.2024.
- 2 Рябцев А. Д. Гидроминеральное сырьё - неисчерпаемый источник лития в XXI веке // Известия Томского политехнического университета . – 2004. – Т. 307, № 7. – С. 64-70.
- 3 Остроушко Ю.И., Дегтярёва Л.В. Гидроминеральное сырьё – неисчерпаемый источник лития. – М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ, 1999. – 64 с.
- 4 Moores S., Between a rock and a salt lake// Industrial Minerals. 2007. №. 47. – P. 58-69.
- 5 Evans R. K. Lithium Production and Resources-Possible Short Term Oversupply. <http://seekingalpha.com/instablog/245042-r-keith-evans/110375-lithium-production-and-resources-possible-short-term-oversupply> 17.06.2024.
- 6 Evans R. K. Lithium abundance – world lithium reserve. <http://lithiumabundance.blogspot.com/2008/03/> 17.06.2024.
- 7 Kunasz I. A. Lithium resources // Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets and Uses. – 7th ed. – Littleton: Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc., 2006. – P. 599–613.
- 8 Garrett D. Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride: Their Deposits, Processing, Uses and Properties. –Amsterdam: Elsevier Acad. Press., 2004. – 476 p.
- 9 Clarke G. M., Harben P.W. Lithium Availability Wall Map. Referenced at International Lithium Alliance. <http://www.lithiumalliance.org/aboutlithium/lithium-sources/85-broad-based-lithiumreserves> 01.07.2024.
- 10 Ecclestone C. Rincon Lithium. Hallgarten & Company. http://www.hallgartenco.com/file.php?path=Mining&filename=Rincon_Lithium.pdf 01.07.2024.
- 11 Tahil W. The Trouble with Lithium 2. Under the Microscope. – Martainville: Meridian Int. Research, 2008. – 54 p. http://www.meridian-int-res.com/Projects/Lithium_Microscope.pdf
- 12 Risacher F., Fritz B. Quaternary geochemical evolution of the salars of Uyuni and Coipasa, Central Altiplano, Bolivia // Chem. Geol. – 1991. – Vol. 90, № 3–4. – P. 211–231. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(91\)90101-V](https://doi.org/10.1016/0009-2541(91)90101-V)
- 13 Evans R. K. An Abundance of Lithium: Part 2. http://www.worldlithium.com/An_Abundance_of_Lithium_-_Part_2.html 17.06.2024.
- 14 Global & China Lithium Carbonate Industry Report, 2008-2010

- <http://www.researchinchina.com/Report/Material/5430.html> 17.06.2024.
- 15 Zheng M., Liu X. Hydrochemistry of Salt Lakes of the Qinghai-Tibet Plateau, China // *Aquat. Geochem.* – 2009. – Vol. 15, № 1–2. – P. 293–320. DOI:[10.1007/s10498-008-9055-y](https://doi.org/10.1007/s10498-008-9055-y)
 - 16 Рябцев А. Д. Сорбционная технология получения соединений лития из природного и техногенного гидроминерального сырья // Тез. Всерос. науч.-практ. совещ. с междунар. участием «Литий России: минерально-сырьевые ресурсы, инновационные технологии, экологическая безопасность». – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. – С. 127–132.
 - 17 Zheng M. An Introduction to Saline Lakes on the Qinghai-Tibet Plateau. – Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1997. – 294 p.
 - 18 Jaskula B. W. Lithium // *USGS 2009 Minerals Yearbook.* – April, 2011. – P. 44.1–44.10.
 - 19 Владимиров А. Г., Исупов В. П., Ариунбилэг С., Мороз Е. Н., Волкова Н. И., Кусковский В. С., Белозеров И. М. // Тез. Всерос. науч.-практ. совещ. с междунар. участием «Литий России: минерально-сырьевые ресурсы, инновационные технологии, экологическая безопасность». – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. – С. 21–27.
 - 20 Исупов В. П., Владимиров А. Г., Ляхов Н. З., Шварцев С. Л., Ариунбилэг С., Колпакова М. Н., Шацкая С. С., Чупахина Л. Э., Куйбида Л. В., Мороз Е. Н. Ураноносность высокоминерализованных озер Северо-Западной Монголии // *Докл. РАН.* – 2011. – Т. 437, № 1. – С. 85–89.
 - 21 Исупов В. П., Ариунбилэг С., Владимиров А. Г., Шварцев С. Л., Волкова Н. И., Шацкая С. С., Колпакова М. Н., Мороз Е. Н., Куйбида Л. В. Гидроминеральные ресурсы соленых озер Западной Монголии // *Литий России: минерально-сырьевые ресурсы, инновационные технологии, экологическая безопасность: тез. Всерос. науч.-практ. совещ. с междунар. участ.* – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. – С. 56–58.
 - 22 Исупов В. П., Владимиров А. Г., Шварцев С. Л., Ляхов Н. З., Шацкая С. С., Чупахина Л. Э., Куйбида Л. В., Колпакова М. Н., Ариунбилэг С., Кривоногов С. К. Химический состав и гидроминеральные ресурсы соленых озер Северо-Западной Монголии // *Химия уст. разв.* – 2011. – Т. 19, № 2. – С. 141–150.
 - 23 Складорова О. А., Складоров Е. В., Меньшагин Ю. В., Данилова М. А. Динамика формирования и рудогенерирующий потенциал минерализованных озер Забайкалья и Северо-Восточной Монголии // *Литий России: минерально-сырьевые ресурсы, инновационные технологии, экологическая безопасность: материалы Всерос. науч.-практ. совещ. с междунар. участием.* – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. – С. 82–85.

- 24 Балашов Л. С., Голицын М. С., Ефремочкин Н. В., Бондаренко С. С. Методические рекомендации по геохимической оценке и картированию подземных редкометалльных вод. – М.: ВСЕГИНГЕО, 1977. – 87 с.
- 25 Шварцев С. Л., Исупов В. П., Владимиров А. Г., Колпакова М. Н., Мороз Е. Н., Ариунбилэг С. Главные факторы литиеносности и ураноносности бессточных озер Западной Монголии // Литий России: минерально-сырьевые ресурсы, инновационные технологии, экологическая безопасность: материалы Всерос. науч.-практ. совещ. с междунар. участием. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. – С. 86–92.
- 26 Коцупало Н. П., Менжерес Л. Т., Рябцев А. Д. Выбор комплексной технологии для переработки рассолов хлоридного кальциевого типа // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – Вып. 7. – С. 157–167.
- 27 Пат. 2223142 РФ. МПК В01J 20/02, С01D 15/00. Способ получения сорбента для извлечения лития из рассолов / Л. Т. Менжерес, А. Д. Рябцев, Е. В. Мамылова, Н. П. Коцупало. – Заявл. 22.11.2001. – Оpubл. 10.02.2004. – Бюл. № 4.
- 28 Пат. 2205796 РФ. МПК С01D 15/04. Способ получения бромистого лития из рассолов / Л. Т. Менжерес, Н. П. Коцупало, А. Д. Рябцев, А. Г. Вахромеев, Е. В. Мамылова. – Заявл. 15.04.1998. – Оpubл. 10.06.2003. – Бюл. № 16.
- 29 Менжерес Л. Т., Коцупало Н. П. Гранулированные сорбенты на основе $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, Вып. 10. – С. 1623–1627.
- 30 Рябцев А. Д., Менжерес Л. Т., Коцупало Н. П., Серикова Л. А. Получение гранулированного сорбента на основе $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ безотходным способом // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – Вып. 7. – С. 343–349.
- 31 Пат. 2050184 РФ. МПК В01J 20/00, В01J 20/30. Способ получения гранулированного сорбента / Л. Т. Менжерес, Н. П. Коцупало, Л. Б. Орлова. – Заявл. 11.02.1993. – Оpubл. 20.12.1995. – Бюл. № 35.
- 32 Рябцев А. Д., Кишкань Л. Н., Коцупало Н. П., Менжерес Л. Т. Получение хлорида и гидроксида лития из природных рассолов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – Вып. 9. – С. 61–69.
- 33 Рябцев А. Д., Серикова Л. А., Коцупало Н. П., Вахромеев А. Г. Использование природных рассолов для получения фторида лития и литийсодержащих фтористых солей с целью применения их в электролитическом производстве алюминия // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2003. – № 4. – С. 30–34.
- 34 Пат. 2184704 РФ. МПК С01F 7/54, С25С 3/18. Способ получения Li -содержащих фтористых солей для электролитического

- производства алюминия / А. Д. Рябцев, Л. А. Серикова, Н. П. Коцупало, А. Г. Вахромеев, С. А. Беляев. – Заявл. 06.09.1999. – Опубл. 10.07.2002. – Бюл. № 19.
- 35 Пат. 2157339 РФ. МПК C01D 15/04. Способ получения бромистого лития / А. Д. Рябцев, Л. А. Серикова, Н. П. Коцупало, Л. Т. Менжерес. – Заявл. 15.09.1998. – Опубл. 10.10.2000. – Бюл. № 28.
- 36 Рябцев А. Д., Коцупало Н. П., Серикова Л. А., Менжерес Л. Т., Мамылова Е. В. Технология получения брома и бромида лития из бромонесущих литийсодержащих рассолов // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76, Вып. 12. – С. 1943–1947.
- 37 Silver Peak gives bright look to Foot Minerals lithium picture // Eng. and mining. J. – 1974. – V. 171, N 4. – P. 71.
- 38 Ramadesigan V. et al. Modeling and simulation of lithium-ion batteries from a systems engineering perspective // Journal of The Electrochemical Society. – 2012. – V. 159, N 3. – P. R31–R45.
- 39 Grier R. D. Lithium: Resources and Prospects // Mining. Mag. – 1986. – V. 48, N 2. – P. 48–153.
- 40 Миклушевский В. В. Утилизация литиевых химических источников тока // Экология и промышленность России. – 2002. – № 12. – С. 24–26.
- 41 Сергеев А. Г. Влияние литиевых источников тока на окружающую среду в сравнении с другими распространенными источниками тока // Тез. докл. II совещ. по литиевым источникам тока. – Саратов, 15–17 сентября 1992. – С. 143.
- 42 Harben P. W., Edwards G. H. The global lithium industry: a portrait of rapid flux // JOM. – 1997. – Vol. 49, № 6. – P. 21–22.
- 43 Линде Т.П., Ставров О.Д., Юшко Н.А. и др. Литий России: состояние, перспективы освоения и развития минерально-сырьевой базы // Минеральное сырье. – 2000. – № 6. – С. 664–668.
- 44 Миклушевский В. В., Ватулина И. И. Установка для вакуумметрического получения лития из продуктов переработки литийсодержащих отходов // Экология и промышленность России. – 2002. – № 3. – С. 36–38.
- 45 Alexander J. H. Lithium Supply Exceeds Demand // Eng. Min. J. – 2000. – Vol. 201, № 3. – P. 317–321.
- 46 Миклушевский В.В., Ватулин И.И. Технология переработки литиевых отходов // Экология и промышленность России. – 2003. – № 1. – С. 23–25.
- 47 Кулифеев В.К., Тарасов В.П., Миклушевский В.В. Научные основы технологии утилизации отработанных и бракованных ЛХИТ с неводным электролитом // Тез. докл. IV Междунар. конф. по энергетике. – М., 1996. – С. 136.
- 48 Кулифеев В.К., Миклушевский В.В., Спасенников С.В., Тарасов В.П. Утилизация отработанных ЛХИТ и отходов их производства // Тез.

- докл. III совещ. стран СНГ по ЛИТ. – Екатеринбург, 1994. – С. 88.
- 49 Бондарь Е.И., Плахотник В.Н., Гуливец И.Л. и др. Переработка и вторичное использование материалов реакторной части литиевых источников системы $(CF)_x-Li$ // Тез. докл. II Всес. совещ. по литиевым источникам тока. – Саратов, 1992. – С. 136.
- 50 Плахотник В.Н., Бондарь Е.И., Гуливец И.Л. и др. Обезвреживание и утилизация реакторной части литиевых батарей системы $Li/LiBF_4$, $\gamma-BL/(CF)_x$ // Тез. докл. III совещ. стран СНГ по ЛИТ. – Екатеринбург, 1994. – С. 87.
- 51 Беляев В.А., Евстигнеев А.Н., Низов В.А., Попыхов Н.П. Утилизация литиевых отходов // Тез. докл. II совещ. по литиевым источникам тока. – Саратов, 1992. – С. 135.
- 52 Невская И.В., Шордин С.Д., Нахшин М.Ю. Безопасный способ уничтожения отходов лития и его сплавов // Литиевые источники тока: Тез. докл. I Всесоюз. совещ. – Новочеркасск, 1990. – С. 134.
- 53 Kunugita E., Kim I.H., Kamasawa I. Процесс извлечения лития из отработанных литиевых батарей // Kagaku Kogaku Ronbunshu. – 1989. – Vol. 15, № 4. – P. 857-862.
- 54 Плахотник В.Н., Мэрши Д.Т., Фролов В.П. и др. Обезвреживание и переработка литиевых батарей электрохимической системы $Li/LiBF_4$ // Конверсия и экология: материалы Междунар. конф. – Днепропетровск, 1999. – С. 86-88.
- 55 Плахотник В.Н., Игдаков И.М., Фролов В.Л. и др. Экологические аспекты утилизации литиевых батарей системы ФУЛ // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: материалы VII Междунар. конф. – Саратов, 2002. – С. 134-135.
- 56 Плахотник В.Н., Игдаков И.М., Фролов В.Л. и др. Проблемы экологии при производстве и обезвреживании литиевых элементов // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: материалы IV Междунар. конф. – Саратов, 1999. – С. 81-82.
- 57 Вредные вещества в промышленности: справочник / под ред. Н.В. Лазарева, Э.Н. Левиной. – В 3 т. – Т. 1: Органические вещества. – 7-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1976. – 592 с.
- 58 Вредные вещества в промышленности: справочник / под ред. Н.В. Лазарева, Э.Н. Левиной. – В 3 т. – Т. 3: Элементоорганические соединения. – 7-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1976. – 624 с.
- 59 Пат. 4636295 США. МКИ C25B 1/16. НКИ 204/182.4. Method for the recovery of lithium from solutions by electrodialysis / B.L. Ball, D.A. Bacteng // РЖХимия. – 1987. – № 22. – С. 19.
- 60 А.с. 939399 СССР. МКИ C02F 1/46. Способ очистки сточной воды от лития, цинка, хрома / В.Н. Голубев, Б.А. Пурин, В.П. Суэтин, Н.Т. Ванага, К.М. Дюмаев, Е.В. Загорина, Э.Н. Шлома. – № 2781882/23-26. – Заявл. 19.06.1979. – Опубл. в БИ. – 1982. – № 24.

- 61 Пат. 2016140 РФ. МКИ C25C 3/02. Способ извлечения лития из отходов алюминиево-литиевых сплавов / А.А. Леонов, В.Н. Лебедев, В.И. Сальников. – № 5017988/02. – Заявл. 23.01.1991. – Опубл. 15.07.1994 // РЖ Электротехнология. – 1995. – № 17. – С. 17.
- 62 Пат. 4973390 США. МКИ H01M, C25C 3/02. Process and apparatus for producing lithium from aluminium-lithium alloy scrap in a three-layered lithium transport cell / R.A. Christini, E.Z. Clark, R.D. Cirt; Aluminum Co. of America. – № 217764. – Заявл. 11.07.1988. – Опубл. 27.11.1990.
- 63 Wilson W.R., Allen D.I. Aluminium-lithium aerospace alloys: a new challenge for recyclers // Mater. Conf. – Birmingham, London, 1990. – P. 311-315.
- 64 Справочник химика: в 6 т. – Т. 2: Неорганические соединения. Органические соединения. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1966. – 1168 с.
- 65 Рачинский Ф.Ю., Рачинский Ф.Ю., Рачинская М.Ф. Техника лабораторных работ. – Л.: Химия, 1982. – 432 с.
- 66 Анализ лития в геологических пробах с помощью портативной лазерной эмиссионной спектроскопии (LIBS). <https://club-miners.ru/download/file.php?id=992> (дата обращения: 21.11.2024).
- 67 Pacific Lithium Ltd. Qinghai Lithium Limited (QLL). – 2000. <http://www.pacificlithium.com/technology/associations.html> (дата обращения: 04.04.2000).
- 68 Литий (Li) в Республике Казахстан. – URL: <http://kazspecgeo.com/article/litij.html> (дата обращения: 21.11.2024).
- 69 Anarbayev A., Ylbekova M., Tleuova S., Yeskendirova M., Khusanov Zh., Kabyrbekova B., Anarbayev N. Development prospects of new technologies of lithium-containing products // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2020. – V. 15, № 10. – P. 1151-1157.
- 70 Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, йода и их соединений. – М.: Химия, 1995. – 299 с.
- 71 Менжерес Л.Т., Рябцев А.Д., Мамылова Е.В. Селективный сорбент для извлечения лития из хлоридных высокоминерализованных рассолов // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307, № 7. – С. 76-80.
- 72 Полож. решение по заявке 2002133821 РФ. МПК B01J 20/20, C01D 15/00. Способ получения сорбента для извлечения лития из рассолов / Менжерес Л.Т., Рябцев А.Д., Мамылова Е.В., Коцупало Н.П. – Заявл. 05.12.2002.
- 73 Мировой рынок лития. Обзор рынка. <https://www.ereport.ru/articles/commod/lithium.htm> (дата обращения: 21.11.2024).
- 74 Tabelin C.B., Dallas J., Casanova S., Pelech T., Bournival G., Saydam S., Canbulat I. Towards a low-carbon society: A review of lithium resource

- availability, challenges and innovations in mining, extraction and recycling, and future perspectives // Minerals Engineering. – 2021. – Vol.163. – 106743. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106743>
- 75 Paranthaman M.P., Li L., Luo J.Q., Hoke T., Ucar H., Moyer B.A., Harrison S. Recovery of lithium from geothermal brine with lithium-aluminum layered double hydroxide chloride sorbents // Environmental Science & Technology. – 2017. – Vol.51, № 22. – P. 13481-13486.
 - 76 Niu M., Li G., Cao L., Wang X., Wang W. Preparation of sulphate aluminate cement amended bentonite and its use in heavy metal adsorption // Journal of Cleaner Production. – 2020. – Vol. 256. – 120700 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120700>
 - 77 Sun Z., Chen Y.-G., Cui Y.-J., Ye W.-M. Adsorption of Eu(III) onto Gaomiaozi bentonite corroded by cement waters: Effect of cement solutions on the long-term sorption performance of bentonite in the repository conditions // Journal of Cleaner Production. – 2020. – Vol. 251. – 119692 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119692>
 - 78 Zhong J., Lin S., Yu J. Li⁺ adsorption performance and mechanism using lithium/aluminum layered double hydroxides in low grade brines // Desalination. – 2021. – Vol. 505. – 114983 <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.114983>
 - 79 Shi X.-C., Zhang Z.-B., Zhou D.-F., Zhang L.-F., Chen B.-Z., Yu L.-L. Synthesis of Li⁺ adsorbent (H₂TiO₃) and its adsorption properties // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2013. – Vol. 23, № 1. – P. 253-259. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62453-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62453-X)
 - 80 Агеев Н.Г., Набойченко С.С. Металлургические расчеты с использованием пакета прикладных программ HSC Chemistry: учеб. пособие. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. – 124 с.
 - 81 Синярев Г.Б., Ватолин Н.А. и др. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1982. – 264 с.
 - 82 Ulbekova M.M., Tleuova S.T., Anarbayev A.A., Pazylova D.T. Mathematical Modeling of Sorptive Extraction of Lithium Chloride from Lithium-containing Brine of the Aral Sea Region // The Open Chemical Engineering Journal. – 2024. – Vol. 18. – e18741231333549 <https://doi.org/10.2174/01187412313335492409090708331>
 - 83 Userbayeva B.A., Tleuova S.T., Tleuov A.S., Arystanova S.D., Baiysbai U.P., Kurbanbayeva S.N., Baiysbaeva M.P. Process of Obtaining Sorbents from Bentonite and Refractory Clays Using Industrial Wastes // Oriental Journal of Chemistry. – 2019. – Vol. 35, No. 1. – P. 370-376. <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/350146>
 - 84 Kamran U., Park S.-J. Microwave-assisted acid functionalized carbon nanofibers decorated with Mn-doped TNT nanocomposites: Efficient contenders for lithium adsorption and recovery from aqueous media // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2020. – Vol. 92. – P.

- 263-277 <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.09.014>.
- 85 Van G.S.W., Tang Y., Rittmann B.E. Impact of precipitation on the treatment of real ion-exchange brine using the H₂-based membrane biofilm reactor // *Water Sci Technol.* – 2011. – Vol. 63, № 7. – P. 1453-1458
- 86 Hamzaoui A.H., Hammi H., Mnif A. Operating conditions for lithium recovery from natural brines // *Russ J Inorg Chem.* – 2007. – Vol. 52, № 12. – P. 1859-1863.
- 87 Yang S.T., Kim J., Ahn W.S. CO₂ adsorption over ion-exchanged zeolite beta with alkali and alkaline earth metal ions // *Microporous Mesoporous Mat.* – 2010. – Vol. 135, № 1-3. – P. 90-94.
- 88 Bruzzoniti M.C., Di Carlo R.M., Fiorilli S., Onida B., Sarzanini C. Functionalized SBA-15 mesoporous silica in ion chromatography of alkali, alkaline earths, ammonium and transition metal ions // *J Chromatogr A.* – 2009. – Vol. 1216, № 29. – P. 5540-5547.
- 89 Wang L., Meng C.G., Ma W. Study on Li⁺ uptake by lithium ion-sieve via the pH technique // *Colloid Surf A.* – 2009. – Vol. 334, № 1-3. – P. 34-39.
- 90 Zhang Q.H., Sun S.Y., Li S.P., Jiang H., Yu J.G. Adsorption of lithium ions on novel nanocrystal MnO₂ // *Chem Eng Sci.* – 2007. – Vol. 62, № 18-20. – P. 4869-4874.
- 91 Wang L., Ma W., Liu R., Li H.Y., Meng C.G. Correlation between Li⁺ adsorption capacity and the preparation conditions of spinel lithium manganese precursor // *Solid State Ionics.* – 2006. – Vol. 177, № 17-18. – P. 1421-1428.
- 92 Xiang H.F., Tian B.B., Lian P.C., Li Z., Wang H.H. Sol-gel synthesis and electrochemical performance of Li₄Ti₅O₁₂/graphene composite anode for lithium-ion batteries // *J Alloy Compd.* – 2011. – Vol. 509, № 26. – P. 7205-7209.
- 93 Wang D., Ding N., Song X.H., Chen C.H. A simple gel route to synthesize nano-Li₄Ti₅O₁₂ as a high-performance anode material for Li-ion batteries // *J Mater Sci.* – 2009. – Vol. 44, № 1. – P. 198-203.
- 94 Переломов Л.В., Лагунова Н.Л., Переломова И.В., Сюдюкова К.В., Хасая Д.А., Найдю Р. Адсорбция свинца натриевым бентонитом и бентонитом, модифицированным гидроксидом алюминия, в присутствии органических кислот // *Известия ТулГУ. Технические науки.* – 2013. – Вып. 6, Ч. 2. – С. 237-245.
- 95 Улбекова М.М., Тлеуова С.Т., Тлеуов А.С., Ескендирова М.М., Якубова Р.Р., Дуйсембиев М.Ж. Исследование физико-химических особенностей подготовки сорбентов на основе алюмосиликатных минеральных ресурсов // VIII Междунар. науч.-практ. конф. «Инновационный менеджмент и технологии в эпоху глобализации». – Бирменгем (Великобритания), 2021. – С. 250-257.
- 96 Пат. 3657 Республика Казахстан. Фосфор құрамды шламдардан фосфорды бөліп алу үшін сорбентті алу тәсілі / Тлеуов А.С., Тлеуова

- С.Т., Улбекова М.М., Алтыбаев Ж.М.; опубл. 11.02.2019.
- 97 Пат. 5326 Республика Казахстан. Фосфорқұрамдас ақаба суды тазалауға арналған сорбент алу тәсілі / Тлеуов А.С., Тлеуова С.Т., Смайлов Б.М., Улбекова М.М., Сапаралы К.С.; опубл. 28.08.2020.
- 98 Тлеуова С.Т., Улбекова М.М., Якубова Р.Р. Математическое моделирование процесса очистки сточных вод нефтеперерабатывающих заводов природными сорбентами // Materials of the VII International Scientific-Practical Conference «Quality Management: Search and Solutions». – Houston (TX, USA), 24-26 November 2021. – P. 1-6.
- 99 Misiuchenka V., Tleuov A., Shigisbayeva Zh., Anarbayev A., Ulbekova M., Khussanov Zh., Tashenov Y., Tleuova S. Studies of Physicochemical Bases and Optimization of Environmentally Safe Technology of Lead Production Waste Recycling // Journal of Ecological Engineering. – 2023. – Vol. 24, Issue 9. – P. 293-301 <https://doi.org/10.12911/22998993/169183>
- 100 Арыстанова С.Д., Тлеуова С.Т., Назарбек У.Б., Улбекова М.М. Математическое моделирование процесса получения сорбентов для выделения фосфора из шламов // Вестник КазНУ им. К.И. Сатпаева. – 2018. – № 1(125). – С. 387-393.
- 101 Исмаилов Б.Р. Математическое моделирование и численные методы. – Шымкент: ЮКГУ им. М. Ауэзова, 2006. – С. 35-55.
- 102 Ахназарова С.А., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической промышленности. – М.: Высшая школа, 1978. – 319 с.
- 103 Самарский А.А., Михайлов А.П. Математическое моделирование: идеи, методы, примеры. – М.: Физматлит, 2008. – 320 с.
- 104 Усербаева Б., Тлеуова С., Тлеуов А., Таубаева А. Математическое описание процесса сорбционной очистки сточных вод химических производств // Вестник КБТУ. – 2021. – № 1(56). – С. 162-167 <https://doi.org/10.55452/1998-6688-2021-18-1-162-167>
- 105 Сапаралы Қ.С., Улбекова М.М. Сорбент алу үшін қолданылатын графиттің физика-химиялық және ісіну қасиеттерін зерттеу // Материалы междунар. науч.-практ. конф. – Yokohama (Japan), 10-12 February 2021. – Vol. I. – P. 253-259.
- 106 COMSOL Multiphysics. CFD Module User's Guide. – Version 5.4. – COMSOL AB, 2018. – 810 p.
- 107 Кафаров В. В. Основы массопередачи. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1972. – 496 с.
- 108 Толмачева М. В. Исследование экстракционного извлечения лития // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIV Междунар. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых им. Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня

- рождения проф. А. В. Кравцова, Томск, 15–19 мая 2023 г.: в 2 т. – Томск: Изд-во ТПУ, 2023. – Т. 2. – С. 190–191.
- 109 Пат. 2688593 Российская Федерация, МПК C02F 1/28, C01D 15/00. Способ сорбционного извлечения лития из литийсодержащих хлоридных рассолов / Р. З. Сахабутдинов, Ф. Р. Губайдулин, Л. В. Кудряшова, Е. Ю. Звездин, Е. С. Буслаев. – № 2018129921; заявл. 16.08.2018; опубл. 21.05.2019, Бюл. № 15.
 - 110 Горшков В. И., Кузнецов И. А. Основы физической химии. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2006. – 407 с.
 - 111 Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии. Теория и задачи. – М.: Экзамен, 2005. – 480 с.
 - 112 Улбекова М.М., Тлеуова С.Т., Анарбаев А.А. Математическое описание выделения хлорида лития из рапы Аральского моря // Материалы междунар. науч.-практ. конф. – Yokohama (Japan), 10-12 February 2021. – Vol. I. – P. 246-253.
 - 113 Tleuova S.T., Yeskendirova M.M., Ulbekova M.M., Alibekova Zh.Ye. Physical and Chemical Features of the Sorbents on the Basis of South Kazakhstan Bentonite Clays // Innovation Management and Technology in the Era of Globalization: materials of the VII International Scientific-Practical Conference. – London, 2020. – P. 249-257.
 - 114 Tleuova S., Pazylova D., Misiuchenka V., Zhumagulov N. Solution of environmental problems of sorption water purification from toxic metals // Proceedings of IX International Conference “Industrial Technologies and Engineering” ICITE-2022. – Shymkent (Kazakhstan), 09-10 November 2022. – Vol. III. – P. 275-279.
 - 115 Кудрявцев П.Г., Кудрявцев Н.П. Сравнение эффективности способов извлечения лития и его соединений из природного сырья // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). – 2017. – № 28-30. – С. 82-105. – DOI: 10.15518/isjaee.2017.28-30.082-105 <https://doi.org/10.15518/isjaee.2017.28-30.082-105>
 - 116 Shingisbayeva Zh., Syzdykova M., Senkebayeva A. Environmental problems of the Aral Sea // Proceedings of IX International Conference “Industrial Technologies and Engineering” ICITE-2022, International forum “Green economy is the main trend of the new decade”. – Shymkent (Kazakhstan), 2022. – P. 158-161.

ҚОСЫМША А

Кесте А - Гиббс энергиясының температурадан өзгеруін есептеу нәтижелері

	5	6	7	8	9	10	11	12	13
298.000	-176.612	-97.060	-32.827	-76.838	-347.840	-210.345	77.685	61.080	47.420
398.000	-160.562	-83.657	-31.435	-71.471	-339.764	-204.245	73.653	104.128	30.980
498.000	-144.688	-71.099	-29.939	-67.377	-330.899	-197.510	70.087	144.106	14.721
598.000	-129.119	-59.381	-30.230	-64.269	-321.168	-190.171	66.881	181.404	-1.216
698.000	-114.142	-48.981	-30.932	-62.023	-310.723	-182.524	63.994	215.755	-16.537
798.000	-99.824	-36.995	-31.562	-60.498	-299.610	-174.638	61.407	247.343	-31.159
898.000	-85.841	-22.989	-30.687	-60.517	-286.847	-165.084	59.789	276.545	-45.395
998.000	-72.517	-9.945	-28.394	-64.783	-264.861	-146.755	62.310	303.658	-58.897
1098.000	-63.918	-1.940	-30.418	-65.263	-254.307	-142.522	65.120	328.913	-67.579
1198.000	-55.652	5.401	-30.823	-66.189	-250.917	-143.473	68.166	352.498	-75.808
1298.000	-47.642	12.141	-31.482	-67.508	-247.068	-142.959	71.404	374.569	-83.637
1398.000	-39.817	18.332	-32.101	-69.173	-246.457	-142.612	74.800	395.254	-91.108
1498.000	-32.115	24.019	-32.684	-71.144	-246.045	-142.441	78.222	414.663	-98.359
1598.000	-24.480	29.239	-33.232	-73.387	-245.848	-142.460	81.008	432.890	-106.057
1698.000	-16.857	34.025	-33.748	-75.871	-245.883	-142.687	83.762	450.015	-113.600
1798.000	-7.761	38.404	-34.235	-78.568	-246.165	-143.137	86.457	466.111	-121.020
1898.000	1.798	42.401	-34.692	-81.456	-246.709	-143.824	84.329	481.238	-133.081

ҚОСЫМША Б

ҚР пайдалы модельге патенттер


ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ **РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН**
REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ПАТЕНТ
PATENT
№ **5326**

ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ / НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ / FOR UTILITY MODEL



(21) 2020/0178.2

(22) 20.02.2020

(45) 28.08.2020

(54) Фосфорқұрамдас ақаба суды тазалауға арналған сорбент алу тәсілі
Способ получения сорбента для очистки фосфорсодержащих сточных вод
Method of obtaining sorbent for treatment of phosphorus-containing wastewaters

(73) Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің «М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті» шаруашылық жүргізу құқығындағы республикалық мемлекеттік кәсіпорны (KZ)
Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения «Южно-Казахстанский государственный университет имени М.Ауэзова» Министерства образования и науки Республики Казахстан (KZ)
«M. Auezov South Kazakhstan State University» Republican State Enterprise on the Right of Economic Management of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (KZ)

(72) Тлеуов Алібек Спабекович (KZ)
Тлеуова Салтанат Талиповна (KZ)
Смайлов Бакыт Маткаримұлы (KZ)
Үлбекова Мариям Мускановна (KZ)
Сапаралы Қарлығаш Сәбитқызы (KZ)
Үсербаева Бану Абдраймовна (KZ)

Tleuov Alibek Spabekovich (KZ)
Tleuova Saltanat Talipovna (KZ)
Smailov Bakyt Matkarimuly (KZ)
Ulbekova Mariyam Muskanovna (KZ)
Saparaly Karlygash Sabitkyzy (KZ)
Usserbayeva Banu Abdraimovna (KZ)



ЭЦҚ кол қойылды
Подписано ЭЦП
Signed with EDS

Е. Куантыров
Е. Куантыров
Y. Kuantyrov

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК директоры
Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Director of the «National Institute of Intellectual Property» RSE

Патентті күшінде ұстау ақысы уақытылы төленген жағдайда патенттің күші
Қазақстан Республикасының бүкіл аумағында қолданылады.

Патентке пайдалы модельдің толық сипаттамасы www.kazpatent.kz ресми сайтында
«Қазақстан Республикасының өнертабыстарының мемлекеттік тізілімі» бөлімінде қолжетімді.

* * *

Действие патента распространяется на всю территорию Республики Казахстан
при условии своевременной оплаты поддержания патента в силе.

Полное описание полезной модели к патенту доступно на официальном сайте www.kazpatent.kz
в разделе «Государственный реестр изобретений Республики Казахстан».

* * *

Subject to timely payment for the maintenance of the patent in force
the patent shall be effective on the entire territory of the Republic of Kazakhstan.

Full description of the patent for utility model are available on the official website www.kazpatent.kz
in the section «State Register of Inventions of the Republic of Kazakhstan».



Қазақстан Республикасы Өділет министрлігінің
«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМҚ
Нұр-Сұлтан қаласы, Мәңгілік Ел даңғылы, ғимарат 57А

РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Министерства юстиции Республики Казахстан
Город Нур-Султан, проспект Мангилик Ел, здание 57А

«National Institute of Intellectual Property» RSE,
Ministry of Justice of the Republic of Kazakhstan
Nur-Sultan, 57A Mangilik El Avenue

Тел./Tel.: +7 (7172) 62-15-15
E-mail: kazpatent@kazpatent.kz
Website: www.kazpatent.kz


 ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН
 REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
ПАТЕНТ
PATENT
 № 4959
 ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ / НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ / FOR UTILITY MODEL



(21) 2019/1159.2

(22) 30.12.2019

(45) 22.05.2020

(54) Хлорлы тұздықтан литий хлоридін алу тәсілі
 Способ получения хлорида лития из хлоридных рассолов
 Method of obtaining lithium chloride from chloride brines

(73) Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің «М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті» шаруашылық жүргізу құқығындағы республикалық мемлекеттік кәсіпорны (KZ)
 Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения «Южно-Казахстанский государственный университет имени М.Ауэзова» Министерства образования и науки Республики Казахстан (KZ)
 «M.Auezov South Kazakhstan State University» Republican State Enterprise on the Right of Economic Management of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (KZ)

(72) Анарбаев Абибулла Абилдаевич (KZ)	Anarbayev Abibulla Abildayevich (KZ)
Хусанов Жахонгир Евадиллоевич (KZ)	Khussanov Zhakhongir Yevadilloevich (KZ)
Кабылбекова Балжан Нурмановна (KZ)	Kabylbekova Balzhan Nurmanovna (KZ)
Анарбаев Нурлан Абибуллаевич (KZ)	Anarbayev Nurlan Abibullayevich (KZ)
Улбекова Мариам Мускановна (KZ)	Ulbekova Mariyam Muskanovna (KZ)



ЭЦҚ қол қойылды
 Подписано ЭЦП
 Signed with EDS

Е. Қуантыров
 Е. Қуантыров
 Y. Kuantyrov

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМҚ директоры
 Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
 Director of the «National Institute of Intellectual Property» RSE

Патентті күшінде ұстау ақысы уақытылы төленген жағдайда патенттің күші
Қазақстан Республикасының бүкіл аумағында қолданылады.

Патентке пайдалы модельдің толық сипаттамасы www.kazpatent.kz ресми сайтында
«Қазақстан Республикасының өнертабыстарының мемлекеттік тізілімі» бөлімінде қолжетімді.

* * *

Действие патента распространяется на всю территорию Республики Казахстан
при условии своевременной оплаты поддержания патента в силе.

Полное описание полезной модели к патенту доступно на официальном сайте www.kazpatent.kz
в разделе «Государственный реестр изобретений Республики Казахстан».

* * *

Subject to timely payment for the maintenance of the patent in force
the patent shall be effective on the entire territory of the Republic of Kazakhstan.

Full description of the patent for utility model are available on the official website www.kazpatent.kz
in the section «State Register of Inventions of the Republic of Kazakhstan».



Қазақстан Республикасы Әділет министрлігінің
«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМҚ
Нұр-Сұлтан қаласы, Қорғалжын тас жолы, 3Б ғимараты

РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Министерства юстиции Республики Казахстан
Город Нур-Султан, шоссе Коргалжын, здание 3Б

«National Institute of Intellectual Property» RSE,
Ministry of Justice of the Republic of Kazakhstan
Nur-Sultan, Korgalzhyn highway, 3B Building

Тел./Tel.: +7 (7172) 62-15-15
E-mail: kazpatent@kazpatent.kz
Website: www.kazpatent.kz

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ПАТЕНТ PATENT

№ 3657

ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ / НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ / FOR UTILITY MODEL



(21) 2017/0708.2

(22) 21.10.2017

Қазақстан Республикасы пайдалы модельдер мемлекеттік тізілімінде тіркеу күні /
Дата регистрации в Государственном реестре полезных моделей Республики
Казахстан / Date of the registration in the State Register of Utility Models of the
Republic of Kazakhstan: 11.02.2019

(54) Фосфорқұрамды шламдардан фосфорды бөліп алу үшін сорбентті алу тәсілі
Способ получения сорбента для извлечения фосфора из фосфорсодержащих шламов
Method for obtaining sorbent for phosphorus extraction from phosphorus-containing sludges

(73) Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің "М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті" шаруашылық жүргізу құқығындағы республикалық мемлекеттік кәсіпорны (KZ)
Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения "Южно-Казахстанский государственный университет имени М.Ауэзова" Министерства образования и науки Республики Казахстан (KZ)
"M.Auezov South Kazakhstan State University" Republican State Enterprise on the Right of Economic Management of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (KZ)

(72) Тлеуов Алибек Спабекович (KZ)
Усербаева Бану Абдраймовна (KZ)
Тлеуова Салтанат Талиповна (KZ)
Улбекова Мариyam Мускановна (KZ)
Алтыбаев Жаксылык Мамырбекович (KZ)

Tleuov Alibek Spabekovich (KZ)
Userbayeva Banu Abdraimovna (KZ)
Tleuova Saltanat Talipovna (KZ)
Ulbekova Mariyam Muskanovna (KZ)
Altybayev Zhaksylyk Mamyrbekovich (KZ)



«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК директоры
Директор РП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Director of RSE «National institute of intellectual property»



ҚР ӘМ «Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМҚ
РГП «Национальный институт
интеллектуальной собственности» МЮ РК
National Institute of Intellectual Property,
Ministry of Justice of the Republic of Kazakhstan

Астана қаласы, Қорғалжын тас жолы, 3Б ғимараты
город Астана, шоссе Коргалжын, здание 3Б
Astana, Korgalzhyn highway, building 3B
Телефон / Telephone number: +7 (7172) 62-15-15

E-mail: kazpatent@kazpatent.kz
[http:// www.kazpatent.kz](http://www.kazpatent.kz)

Патентті күшінде ұстау ақысы уақытылы төленген жағдайда,
патенттің күші Қазақстан Республикасының бүкіл аумағында қолданылады.
Действие патента распространяется на всю территорию Республики Казахстан при условии своевременной оплаты поддержания
патента в силе.

Subject to timely payment for the maintenance of the patent in force
the effect of the patent extends to the entire territory of the Republic of Kazakhstan.

«ҰЗМИ» РМҚ веб - порталында Қазақстан Республикасы пайдалы модельдер мемлекеттік
тізілімі белімінде пайдалы модель патентіне толық сипаттамасы қолжетімді.

Полное описание полезной модели к патенту
доступно на веб-портале РГП «НИИС» в разделе «Государственные реестры
полезных моделей Республики Казахстан».

Full description of the patent is available on the N11P web portal in the State Register of Utility Models
of the Republic of Kazakhstan section

ҚОСЫМША В

Үлкейтілген-зертханалық сынақтардың актісі

УТВЕРЖДАЮ

НАО ЮКУ имени М.Ауэзова
в.и.о. проректора по НР и И
Асылбеков Б.К.



СОГЛАСОВАНО

Заведующий ИРЛИИ "КБМ"
Хусанов Ж.Е.



АКТ № 22 от 13.01.2026 г.
укрупненно-лабораторных испытаний экстракционного выделения хлорида лития
из гидроминерального сырья Приаралья

Мы, ниже подписавшиеся, представители от НАО «Южно-Казахстанский университет» д.т.н., профессор кафедры «Технологии неорганических и нефтехимических производств» Анарбаев А.А., к.т.н., профессор Тлеуова С.Т., докторант Улбекова М.М., PhD, доцент Пазылова Д.Т., заведующий испытательной региональной лабораторией инженерного профиля «КБМ», к.т.н., профессор Хусанов Ж.Е., магистр, ВУК Ауелбекова Ж.Е. составили настоящий акт о том, что в период с 01.10.2025 по 18.10.2025 года в испытательной региональной лаборатории инженерного профиля «КБМ» проведены укрупненно-лабораторные испытания экстракционного выделения хлорида лития из гидроминерального сырья Приаралья.

Показатели предлагаемого испытания выделения хлорида лития из хлоридных рассолов экстракцией бутиловым спиртом связан с улучшением технических и экологических характеристик процесса. Технологическим результатом является выделение хлорида лития из хлоридных рассолов и удешевление процесса, за счет упрощения технологии получения и повышения степени экстракции. Это достигается использованием в качестве исходного продукта рассолов Приаралья, содержащих хлориды лития, натрия, кальция и магния с последующей его экстракцией бутиловым спиртом в смеси с сульфолом. Маточный раствор содержащий карбонат натрия возвращали в цикл на очистку последующего раствора хлорида лития от кальция и примесей.

Полученный концентрат хлорида лития содержащий примеси кальция, магния, сульфат иона, бор подвергался очистке химическим содово-известковым методом. Сначала кальций очищался раствором карбоната натрия виде CaCO_3 , магний - гидроксидом натрия в виде $\text{Mg}(\text{OH})_2$, бор осаждался известью в виде бората кальция CaB_4O_7 , сульфат-ион очищали карбонатом бария осаджением сульфата бария BaSO_4 .

Реакция протекала при температуре 25-35°C при продолжительности 10-35 мин с рН 8-10. При этом получен концентрированный раствор хлорида лития с извлечением до 97%. Образовавшиеся $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaB_4O_7 , BaSO_4 , CaCO_3 фильтровали, очищенный фильтрат содержащий хлорид лития выпаривали. Фильтрат после выпаривания направляли в цикл для очистки свежего рассола от примесей.

Для определения оптимальных параметров экстракции хлорида лития был использован усредненный исходный рассол состава: LiCl 103,2г/кг, NaCl 153928,6г/кг, CaCl_2 4238г/кг, MgCl_2 733,14г, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 997г/кг, Na_2SO_4 6674г/кг, Fe_2O_3 671г/кг, SiO_2 2150 г/кг. 83500мг/Расход исходного материала рассола и бутанола при соотношении 1:3, составил 50л, бутанола, сульфанола 1,2+1,7 л. Исследования были проведены при постоянной температуре 35°C, и продолжительности 35 мин. После завершения процесса экстракции выпавший осадок хлорида натрия отделяли от основной жидкости, затем отделяли экстракт от водной части рассола. Полученный кристаллический хлорид натрия имеет следующий состав, масс. %: NaCl - 99,5; Na_2SO_4 - 0,005; MgCl_2 - 0,003; CaCl_2 - 0,003; H_2O - 0,20. Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Влияние расходов рассола, сульфанола и продолжительности процесса на степень экстракции хлорида лития

№ опытов	Объем рассола, л	Объем бутанол, л	Расход сульфанола, л	Время экстракции, мин	Масса экстракта, г	Степень экстракции LiCl, %
1	50	150	1,2	35	14,99	96,2
2	50	150	1,7	35	14,97	97,0

Из таблицы 1 следует, что при температуре 35°C и продолжительности 35 мин при постоянном расходе рассола 50л и объеме экстрагента 150 л степень экстракции хлорида лития в присутствии сульфанола 1,2л составило 96,2%.

При увеличении расхода сульфанола до 1,7л степень экстракции хлорида лития составила 97,0%.

Состав полученного в оптимальных условиях концентрата хлорида лития приведен в таблице 2.

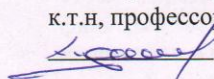
Таблица 2 -Содержание концентрата хлорида лития

№ пробы	Состав литиевого концентрата, г/кг							Примечание
	LiCl	CaCl ₂	MgCl ₂	Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ SO ₄	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	
1	14,99	4,5	30,1	50,4	20,1	0,3	2,5	опыт-6
2	14,97	3,2	31,5	52,3	25,2	0,3	2,9	опыт-12

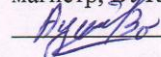
Таким образом, показана возможность экстракции рассола (рапы) бутанолом в присутствии сульфанола с получением концентрата хлорида лития содержащего 14,99-14,97г/кг LiCl, после очистки которого можно получить высокочистый хлорид лития.

От испытательной региональной
лаборатории инженерного профиля
"Конструкционные и биохимические
материалы"

Заведующий испытательной
региональной лабораторией
инженерного профиля "КБМ"
к.т.н, профессор

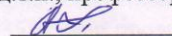
 Хусанов Ж.Е.

магистр, ВУЖ

 Ауелбекова Ж.Е.

От НАО «Южно-
Казахстанский университет
имени М. Ауэзова»

д.т.н., профессор Анарбаев А.А.



к.т.н., профессор Тлеуова С.Т.



докторант

 Улбекова М.М.

PhD, доцент

 Пазылова Д.Т.

ҚОСЫМША Г

Оқу процесіне ҒЗЖ нәтижелерін ендіру актілері

Ф.7.07-14

Согласовано:
Проректор по НРИИ



Утверждено:
Проректор по АН
Сарыбаев К.Р.



АКТ №217

внедрения НИР «Разработка новых перспективных технологий и совершенствование традиционных технологий получения неорганических продуктов, экологически безопасных удобрений и стимуляторов роста растений на основе минерального сырья и техногенных отходов», Б-21-03-02 в учебный процесс.

Настоящий акт составлен по итогам НИР, выполненной на кафедре «Технология неорганических и нефтехимических производств в 2021-2025 гг.

Настоящим актом подтверждается, что по результатам НИР «Қазақстанның гидроминералды шикізаттарынан литий тұздарын алу технологиясын жасау», методом математического планирования определены технологические параметры сорбционного выделения хлорида лития из рапы Аральского моря.

Результаты НИР опубликованы: Ulbekova M, Tleuova S, Anarbayev A, Pazylova D, Tileuberdi A. Mathematical Modeling of Sorptive Extraction of Lithium Chloride from Lithium-containing Brine of the Aral Sea Region. Open Chem Eng J, 2024; 18: <http://dx.doi.org/10.2174/0118741231333549240909070331>

НИР выполнена: докторантом Улбековой М.М., к.т.н., профессором, Тлеуовой С.Т., д.т.н., профессором Анарбаевым А.А., PhD, доцентом Пазыловой Д.Т., преподавателем Тілеуберді А.Н.

Внедрены в учебный процесс:

в лабораторные занятия по дисциплине «Ресурсосберегающие технологии переработки техногенных отходов» для магистрантов ОП 7М07160 – Химическая технология неорганических веществ в Модуль 1. Ресурсосберегающие методы переработки и утилизации отходов химической промышленности, по теме «Определение степени очистки сточных вод от механических и химических примесей».

Зав. кафедрой

Алтыбаев Ж.М.

Директор ДАВ

Науkenova A.C.

Научный руководитель темы

Анарбаев А.А.

Директор ДАН

Назарбек У. Б.

Начальник отдела координации научной деятельности

Серкебаев М.Ж.



AKT N 218 Dm 24. 12. 2024

133