

O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

работ при авариях на химически опасных объектах (далее ХОО) находящихся на территориях Республики Узбекистан.

Key words: emergency rescue team, chemically hazardous facilities, potent poisonous substances, localization and elimination of accidents, ammonia, chlorine, rescue services and rescue teams, emergency rescue and other urgent work, Civil Protection, State System for Prevention, Action in Emergency Situations.

This article discusses the features of managing the conduct of rescue operations in case of accidents at chemically hazardous facilities (here in after ChHF) located on the territory of the Republic of Uzbekistan.

Аброр Анварович Касимов -Начальник кафедры Инженерной защиты территорий и обеспечения безопасности объектов Института гражданской защиты при Академии МЧС РУз

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ СОДЫ И ЩЕЛОЧИ ИЗ СОДОВЫХ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СПЕКОВ МЕМБРАННЫМ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

Э.А. Пирматов, А.Н. Шодиев, З.Б. Рахимжонов, А.А. Саидахмедов, Д.К. Хакбердиев

В гидрометаллургии в последние годы особое внимание уделяется мембранным процессам [1]. Электрохимическая переработка применима для удаления избыточной щелочности или кислотности [2] из производственных растворов, для извлечения или концентрирования ценных компонентов [3], для очистки, обессоливания сточных вод [4] и разделения элементов.

Весьма эффективным выщелачивающим агентом в процессе извлечения ряда редких металлов являются натриевые соединения. В то же время при получении чистых соединений этих металлов натрий является вредной и жестко контролируемой примесью. Это противоречие существенно усложняет переработку натрийсодержащих растворов.

При извлечении молибдена из содовых растворов процесс гидротермального осаждения триоксида молибдена ведут при предварительном подкислении до pH 1,0 [5, 6]. Однако при реагентном подкислении увеличивается солевой фон раствора. Фоновое солесодержание ухудшает условия и полноту осаждения молибдена, увеличивает загрязнение осадка солями натрия.

Однако использование двухкамерной системы для цели безреагентного подкисления представляется проблематичным, поскольку в растворах молибдата наряду с разложением воды на аноде будет иметь место растворение материала электрода.

В промышленных растворах присутствуют различные примеси, которые ускоряют процесс анодного растворения электрода. Для предотвращения этих нежелательных явлений нами предложена и исследована трехкамерная система мембранного электролиза. В ней центральная камера, содержащая обрабатываемый раствор молибдата, отделена

катионитовыми мембранами от анодной и катодной камер.

При электролизе не происходит расхода серной кислоты, входящей в состав анолита, а требуется лишь периодическое восполнение расхода воды, разлагаемой в ходе процесса.

Таким образом, образующиеся при разложении воды ионы водорода переносятся в электрическом поле через катионитовую мембрану из анолита в молибденсодержащий обрабатываемый раствор, где связываются в слабодиссоциированные соединения.

Ионы натрия переносятся, как в случае двухкамерной электродной системы, через катионитовую мембрану в католит. Реакции, происходящие на катоде и в католите, аналогичны реакциям для двухкамерной системы.

Нами исследован вариант электрохимической обработки растворов молибдата натрия в системе многокамерного электролиза с тремя типами рабочих камер. В ней в качестве источников ионов водорода используется раствор серной кислоты, которая в процессе электролиза расходуется с образованием растворов сульфата натрия высоких концентраций (до 300 г/дм³), являющихся, при соблюдении требований качества, самостоятельным товарным продуктом.

Электролиз с целью перевода натрия из содового молибденсодержащего раствора в католит проводили в лабораторном мембранном электролизере, состоящем из нескольких модулей.

Циркуляция растворов осуществлялась центробежными насосами, соединенными системой шлангов с соответствующими трактами (камерами) электролизера. Давление в каждом тракте регулируется винтовыми зажимами и

контролируется визуально на манометрических трубках.

Электрическая схема установки мембранного электролиза растворов молибдата натрия представлена на рисунке 1.

Изучение кинетических зависимостей мембранного электролиза раствора молибдата натрия изучали на модельном растворе, содержащем 48 г/дм³ молибдена.

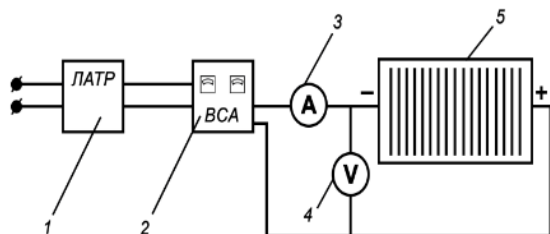


Рисунок 1. Электрическая схема установки мембранного электролиза

1-трансформатор, 2-выпрямитель, 3-амперметр, 4-вольтметр, 5-мембранный электролизер

Растворы объемом до 1,25 дм³ заливали в накопительные баки соответствующих трактов; с включением насосов заполняли камеры мембранного электролизера и обеспечивали непрерывную циркуляцию во всех трактах. После выравнивания давления, создаваемого насосами, включали электрическую цепь. Сила тока в опытах поддерживалась постоянной и составляла 3А. На протяжении опыта постоянно регистрировали напряжение в цепи. Максимальная общая продолжительность в опыте составляла 180 мин.

Через равные промежутки времени-15 мин - производили отбор проб из щелочного тракта и замер величины рН в обрабатываемом растворе молибдата натрия. Измерение значения водородного показателя (рН) проводили иономером марки И-130 с ценой деления 0,01 ед. и с цифровой индикацией. Кроме того, отбирали пробу раствора молибдата для анализа на содержание молибдена и натрия. Таким образом, контролировалось изменение концентрации натрия в щелочном растворе и количественное соотношение на трий / молибден в растворе молибдата с одновременной фиксацией величины водородного показателя в молибденовом растворе.

В связи с тем, что увеличение концентрации гидроксида натрия в католите приводит к значительному снижению выхода по току, увеличению расхода электроэнергии, а также для получения более концентрированных по соде растворов и повышения качества

регенерации соды, католит подвергается карбонизации. Для этого рабочий раствор подается в газоотделитель, где происходит отделение выделяющегося газа, который снизу поступает в адсорбер, орошаемый католитом, и вступает во взаимодействие с находящейся в нем щелочью, образуя карбонат натрия, что позволяет повысить концентрацию соды в католите до 220-250 г/дм³ без уменьшения выхода по току. Выделяющегося в процессе электрохимической обработки углекислого газа недостаточно для проведения полной карбонизации, так как в католит выводится не только натрий, связанный с содой, но и натрий из молибдата, силиката, сульфида, поэтому недостающее количество углекислого газа может быть восполнено за счет использования отходящих дымовых газов.

Полученные данные характеризуют процесс переноса катионов натрия, как достаточно стабильный закономерно затухающий при снижении концентрации натрия в растворе молибдата натрия до -3 г/дм³. Изменение концентрации гидроксида натрия подчиняется той же закономерности.

Направленный перенос ионов гидроксония в объем раствора молибдата натрия вызывает преобразование простых молибдатионов в более сложные полимеризованные виды молибдатов. Образующиеся в процессе замены катионов натрия на водород промежуточные виды молекул, по-видимому, должны быть отнесены к разряду кислых солей с постепенным увеличением кислотного фактора. Следствием замещения катионов натрия на ионы гидроксония является изменение значений величины водородного показателя рН раствора молибдата натрия.

Следует отметить, что в растворах кислотной и щелочной ячеек молибден не обнаружен, что является доказательством стабильности работы установки в части герметичности и отсутствия ощутимых перетоков, а все изменения химического характера являются следствием направленного перехода ионов через ионообменные мембраны, и, следовательно, использование в качестве характеристики состояния молибдена в растворе значений величины водородного показателя корректно.

Сводная информация по результатам мембранного электролиза растворов молибдата натрия представлена в табл. 1, из которой видно, что наблюдается снижение концентрации натрия в обрабатываемом растворе с 23,72 до 1,4 г/дм³, при этом происходит повышение концентрации в щелочном растворе с 19,55 до 69,0 г/дм³.

Таблица 1

Результаты опытов по мембранному электролизу растворов молибдата

Продолжительность электролиза, мин	Концентрация натрия, г/дм ³	Количество натрия, г/атом	рН	Отношение		Концентрация щелочи в католите, г/дм ³
				Na/Mo, г/атом	H ⁺ /MoO ₄ ²⁻ г/ион	
0	23,72	1,031	9,32	2	0	19,55
15	18,25	0,793	6,24	1,54	0,46	26,8
30	15,4	0,669	6,05	1,3	0,7	34,53
45	12,4	0,539	5,8	1,04	0,95	41,94
60	8,9	0,387	5,26	0,75	1,25	48,76
75	6,4	0,278	3,74	0,54	1,46	55,01
90	3,05	0,133	1,93	0,26	1,74	61,98
105	1,7	0,074	1,05	0,14	1,86	67,98
120	1,4	0,061	0,56	0,12	1,88	69,08

Исходя из соотношения концентраций основных компонентов 20-25 г/дм³ молибдена и до 30 г/дм³ соды - следует, что масса натрия в составе молекул карбоната в 3,9-4,9 раза превышает массу его в составе молекул молибдатов.

Технологически необходимый уровень подкисления указанных растворов составляет рН 2. Это приводит к конверсии компонентов раствора. Так карбонат натрия вначале переходит в бикарбонат, а затем в угольную кислоту, распадающуюся с выделением углекислого газа.

Первый этап заканчивается при рН около 8, а второй - при рН около 3,5. Первый этап обработки идет без выделения углекислого газа, затем наблюдается газовыделение с нарастающей интенсивностью и постепенным затуханием его до полного прекращения.

По результатам экспериментов рассчитаны кривые конверсии основных компонентов раствора при электрохимическом подкислении (рис. 2). По этим кривым может быть рассчитана производительность аппаратуры при любом соотношении Na₂MoO₄/Na₂CO₃ и степени конверсии солей.

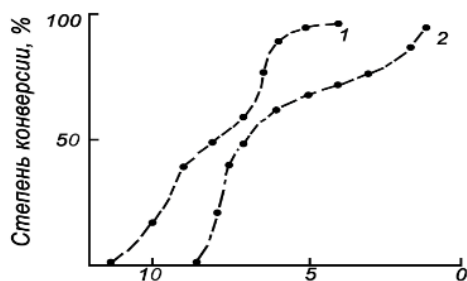


Рисунок 2. Кривые конверсии компонентов растворов
1-молибдат натрия; 2 - карбонат натрия

При обработке в мембранной системе индивидуального раствора молибдата натрия степень вывода натрия прямо пропорциональна рН раствора.

Методом титрования кислотой синтетического раствора сульфата натрия с концентрацией соли 30 г/дм³ установлено, что при рН=2,0; 1,75 и 1,3 степень конверсии соли сульфата в бисульфат составляет 5, 10 и 25 % от исходного.

Таким образом, близкое к указанному дополнительное количество натрия может быть удалено из реального раствора при мембранном электролизе до этих значений рН.

Изучение процессов, происходящих при мембранном электролизе содовых молибденсодержащих растворов, проводили ИК - спектрометрическим методом. Спектры растворов получены на ИК-Фурье и спектрометре «Avatar 370 Csl» в спектральном диапазоне 4000-250 см⁻¹ от капиллярных слоев растворов в окнах KRS-5. Приставка для эксперимента Transmission E.S.P.

ИК-спектрометрическое исследование исходных растворов и растворов после мембранного электролиза показало, что при электроподкислении модельного раствора, происходит расщепление характеристической полосы орто-молибдат-иона 837 см⁻¹ на компоненты 883 и 780 см⁻¹ в результате нарушения симметрии.

Раствор, полученный после спекания молибденитового концентрата с большим количеством соды, имеет рН 11. Следовательно, более высокое содержание карбоната натрия, ортомолибдат-ионы правильной симметрии (полосы 838 и 355 см), недоокисленный молибден (полоса 740 см⁻¹).

Сравнительные эксперименты по гидролитическому осаждению молибдена из модельного и раствора после выщелачивания спеков, обработанных электрохимически и прямым подкислением серной кислотой, показывают, что осаждение из раствора с пониженным фоном натрия проходит более полно и быстро. Кроме того, изменяются и технологические показатели (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что реагентно-электрохимическое подкисление позволяет

сократить расход кислоты на 30 % как в модельном, так и в промышленном растворе.

Таблица 2

Влияние электрохимической обработки растворов на содержание натрия в триоксиде молибдена

Раствор	Соотношение $V_{p-p} : V_{k-та}$	pH раствора	Количество NH_4NO_3 , % от СНК	Содержание Na в продукте, %
Модельный 20г/дм ³ Мо	1:0,05	0,9	120	0,87
Электрохимически обработанный модельный	1:0,035	1,0	120	0,11
После выщелачивания спеков, очищенный	1:0,06	1,05	-	2,6
После выщелачивания спеков, очищенный	1:0,06	1,1	150	1,25
Электрохимически обработанный, после выщелачивания спеков, очищенный	1:0,04	1,1	150	0,25

Снижение содержания натрия в триоксиде молибдена в модельном растворе составляет 87 %, в промышленном несколько ниже – 80 %.

Таким образом, предлагаемая технология, включающая мембранный электролиз и последующее гидrolитическое осаждение позволит полностью регенерировать свободную

соду, содержащуюся в растворе выщелачивания и вывести натрий из молибдата, силиката, фосфата натрия, снизить расход кислоты при нейтрализации, осуществлять процесс подкисления без введения новых ионов, что положительно сказывается на процессе гидrolитического осаждения молибдена.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Алексеева И.А. Изучение полимеризации, молибденовой кислоты кинетическим методом //Журн. неорган. химии. - 1967. - Т.12.-С. 1840-1845.
2. Алексеев Н.Г., Прохоров В.А., Чмутов К.В. Электронные приборы и схемы в физико-химическом исследовании. - М., 1961. -552 с.
3. Арутюнян Л.А. Об устойчивости воднорастворимых форм молибдена в серосодержащих растворах при высоких температурах //Геохимия. - 1966. №4
4. Атовмян Л.О., Дьяченко О.А. Рентгеноструктурное исследование кристаллов $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ //Журн. структ. химии. - 1969. -Т.10.-С. 504-507.
5. Бабко А.К., Набиванец Б.И. Изучение состояния молибдатов в растворе //Журн. неорган. химии. - 1957. - Т.2. - С. 2085-2101.
6. Атовмян Л.О., Красочка О.Н. Рентгеноструктурное исследование кристаллов октамолибдата //Журн. структ. химии. - 1972. -Т.13.-№2.-С. 342-343

Kalit so'zlar: elektroliz, regeneratsiya, natriy molibdat eritmasi, parchalanish, yog'ingarchilik, yuvish, cho'kma

Ushbu maqolada soda va ishqorning soda eritmalaridan membrana elektroliz usulida tanlab eritish jarayonini o'rganish natijalari yoritilgan.

Ключевые слова: электролиз, регенерация, раствор молибдата натрия, е осаждение, выщелачивание, осадок.

В работе показан процесс регенерации соды и щелочи из содовых растворов выщелачивания спеков мембранным электролизом.

Key words: electrolysis, regeneration, sodium molybdate solution, decomposition, precipitation, leaching, sediment.

The process of regeneration of soda and alkali from soda solutions of cake leaching by membrane electrolysis was studied in the work..

Пирматов Эшмурат Азимович - Заместитель директора по науке – руководитель НТЦ редких металлов и твердых сплавов НПО ПРМиТС доктор техн.наук, Академик ЕАГН
Шодиев Аббос Неймат угли – доктор философии по техническим наукам (PhD) Каршинский инженерно-экономический институт, г.Карши, Узбекистан

С.А. Расулов, Ф.К. Абдуллаев, В.П. Брагина, Ш.Н. Саидходжаева. Композиционные материалы в литье.....	100
Г.Б. Бегжанова, З.Б. Якубжанова, Д.Д. Мухитдинов, Н.Д. Махсудова, М.И. Искандарова. Формирование гибридных добавок на основе техногенных отходов и оптимизация состава цементов с их использованием.....	102
М.М. Арипова, П.Х. Расулева, Н.А. Холхужаева. Разработка технологии переработки отходов на основе фосфогипса и введение их в керамическую массу.....	105
М.М. Абралов, Н.З. Худойкулов. Борирование стали в техническом карбиде бора.....	108
Sh.N. Kiyomov, N.N. Kiyomova. Hardening of isocyanate-free urethane-epoxy oligomer.....	111
Л.К. Махкамова, Ш.А. Муталов, О.С. Максумова. Волокнообразующие сополимеры акрилонитрила.....	113
С.Б. Мирзажонина, С.Т. Маткаримов, Н.К. Боходирова. Мис бойитиш фабрикаси чикиндилари таркибидан темир ва алюминий бирикмаларини ажратиб олиш технологияси.....	116
4. Прикладные, экономические и экологические аспекты применения композиционных материалов	
З.Э. Мусабеков, Ж.О. Хакимов, О.О. Даминов, Б.З. Эргашев, Х.З. Уралова. Загрязнение атмосферы вредными выбросами транспортных средств вблизи дорожно-транспортной инфраструктур.....	120
Ф.А. Ибатов, А.А. Мамагалиев, А.Р. Сейтназаров, Ш.С. Намазов. Товарные свойства азотфосфоркалийсодержащих удобрений на основе аммиачной селитры, Кызылкумских фосфоритов и хлорида калия.....	124
Н.М. Исламбекова, Н.М. Мухиддинов, Б.Б. Очилдиев. Пилла сифатини яхши ҳолатда сақлашда сирт фаол моддалардан фойдаланиш йўллари.....	127
М.И. Мамасалиева. Автомобилсозликда ишлатиладиган полимер втулкалар ва уларнинг физик-механик хоссалари.....	131
B.A. Rahmonov, F.B. Eshqurbonov, B.B. Ahatov. Xondiza polimetall konidagi olingan ruda maydalanish darajasi ajratiladigan mis konsentrati unumiga ta'siri.....	134
A.R. Aripov, F.E. Axtamov, B.R. Voxidov, R.G. G'oyibnazarov. O'zbekiston sharoitida vermikulit asosida turli mahsulotlar olish imkoniyatlari.....	136
Ж.М. Бекпўлатов, М.М. Якубов, Х. Ахмедов, Ш.Ш. Пардаев, Н. Абдурахмонова. Флотация хвостов ангренской золотоизвлекательной фабрики АО «Алмалыкской ГМК» с новыми реагентами.....	140
А.М. Эминов, Ю.К. Жуманов, И.Р. Байжанов, М.Т. Боймуродова, М.У. Насиров. Перспективы использования каолинов Узбекистана в составе алюмосиликатной керамики.....	144
А.А. Касимов. Управление ведением аварийно-спасательных и других неотложных работ при авариях на химически опасных объектах.....	149
Э.А. Пирматов, А.Н. Шодиев, З.Б. Рахимжонин, А.А. Саидахмедов, Д.К. Хакбердиев. Исследование процесса регенерации соды и щелочи из содовых растворов выщелачивания спеков мембранным электролизом.....	152
5. Методы исследования, приборов и оборудования композиционных материалов	
Дж.С. Файзуллаев, К.С. Негматова, Р.Х. Пирматов, С.С. Негматов, М.Э. Икрамова, Т.О. Камолов. Методы исследования физико-механических свойств металлокомпозитного термоупрочненного арматурного проката класса А500С.....	156
G.A. Ikhtiyarova, A.S. Mengliyev, Sh.T. Raxmonov. Different methods for obtaining of chitin and chitosan from apis mellifera and their use in the coloring process of fabrics.....	159
6. Вести из лаборатории	
Д.К. Холмуродова, Д.Ш. Киямова, С.С. Негматов, Н.С. Абед. Исследование влияния связующего на зольность угольных брикетов.....	161
К.М. Иноятлов, Ш.В. Рахимов, К.С. Негматова, Н.С. Абед, Т.У. Улмасов, З.У. Махаммаджанов, Н.О. Умирова, С.У. Султонов, М.А. Бабаханова, Ш.А. Бозорбоев, С.К. Имомназаров, Ё.С. Раджабов, М.А. Абдуразаков. Влияние диффузионных и реляционных процессов на формирование адгезионного контакта материалов.....	162
Ш.В. Рахимов, К.С. Негматова, З.У. Махаммаджанов, К.М. Иноятлов, Н.О. Умирова, Ш.А. Бозорбоев, Н.С. Абед, С.К. Имомназаров, Т.У. Улмасов, М.А. Бабаханова, С.У. Султонов. Об электронной теории адгезии материалов.....	164
М.М. Якубов, Д.Б. Холикулов, Д.Ю. Шаропова, О.Н. Болтаев. Технология получения фосфида меди (Cu ₃ P) в виде припоев и легирующего компонента сплавов на медной основе.....	165
Ё.С. Раджабов, Н.С. Абед, Ш.А. Аликобилов, Т.У. Улмасов. Современное состояние производства железобетонных конструкций и пути повышения их эффективности путем применения смазочных и антиадгезионных полимерных материалов рабочей поверхности, формирующих их оснасти.....	167
Ш.А. Аликобилов, Ё.С. Раджабов, Н.С. Абед, М.Б. Мухитдинов, Т.О. Камолов, Т.У. Улмасов. Применение композиционных полимерных материалов в формах для повышения эффективности производства железобетонных строительных конструкций.....	169
Ё.С. Раджабов, Ш.А. Аликобилов, С.С. Негматов, Т.О. Камолов, М.Б. Мухитдинов, Т.У. Улмасов. Комплексный анализ современного состояния железобетонных формирующих оснасток в производстве строительных конструкций и изделий, пути повышения их эффективности.....	172
М.Б. Мухитдинов, Ш.А. Аликобилов, Ё.С. Раджабов, С.С. Негматов, Н.С. Абед, Т.О. Камолов, Т.У. Улмасов. Исследование условий эксплуатации покрытий в рабочих поверхностях оснастки из композиционных полимерных материалов с целью выявления основных факторов, влияющих на их долговечность.....	174
Р.И. Абдуллаева, В.С. Туляганова, С.С. Негматов, Р.Х. Пирматов, Г.Ф. Валиева. Исследование керамико-технологических и диэлектрических свойств электрокерамических композиционных материалов на основе местного и вторичного сырья.....	176
Р.И. Абдуллаева, В.С. Туляганова, Р.Х. Пирматов, С.С. Негматов, Г.Ф. Валиева. Технология получения композиционных электрокерамических материалов.....	178