

ТОРАЙҒЫРОВ УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ҒЫЛЫМИ ЖУРНАЛЫ

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
ТОРАЙҒЫРОВ УНИВЕРСИТЕТА

**ҚАЗАҚСТАН ҒЫЛЫМЫ
МЕН ТЕХНИКАСЫ**

2001 ЖЫЛДАН БАСТАП ШЫҒАДЫ



**НАУКА И ТЕХНИКА
КАЗАХСТАНА**

ИЗДАЕТСЯ С 2001 ГОДА

ISSN 2788-8770

№ 1 (2024)

ПАВЛОДАР

**НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
ТОРАЙГЫРОВ УНИВЕРСИТЕТ**

выходит 1 раз в квартал

СВИДЕТЕЛЬСТВО

о постановке на переучет периодического печатного издания,
информационного агентства и сетевого издания
№ KZ51VPY00036165

выдано

Министерством информации и общественного развития
Республики Казахстан

Тематическая направленность

Публикация научных исследований по широкому спектру проблем
в области металлургии, машиностроения, транспорта, строительства,
химической и нефтегазовой инженерии, производства продуктов питания

Подписной индекс – 76129

<https://doi.org/10.48081/KBNH3045>

Импакт-фактор РИНЦ – 0,210

Импакт-фактор КазБЦ – 0,406

Абишев Кайратолла Кайроллинович – к.т.н., профессор (главный редактор);
Касенов Асылбек Жумабекович – к.т.н., профессор (заместитель главного редактора);
Мусина Жанара Керейовна – к.т.н., профессор (ответственный секретарь);
Шокубаева Зауреш Жанатовна – технический редактор.

Члены редакционной коллегии:

Калиакпаров Алтай Гиндуллинович – д.т.н., профессор (Нур-Султан, Казахстан);
Клецель Марк Яковлевич – д.т.н., профессор (Павлодар, Казахстан);
Шеров Карибек Тагаевич – д.т.н., профессор (Караганда, Казахстан);
Богомоллов Алексей Витальевич – к.т.н., ассоц. профессор (Павлодар, Казахстан);
Кажибоева Галия Тулеуевна – к.т.н., профессор (Павлодар, Казахстан);

Зарубежные члены редакционной коллегии:

Baigang Sun – профессор (Пекин, Китай);
Gabriele Comodi – PhD, профессор (Анкона, Италия);
Jianhui Zhao – профессор (Харбин, Китай);
Khamid Mahkamov – д.т.н., профессор (Ньюкасл, Великобритания);
Magin Lapuerta – д.т.н., профессор (СьюДад Реал, Испания);
Mareks Mezitis – д.т.н., профессор (Рига, Латвия);
Petr Bouchner – PhD, профессор (Прага, Чехия);
Ronny Berndtsson – профессор (Лунд, Швеция);
Барзов Александр Александрович – д.т.н., профессор (Москва, Россия);
Витвицкий Евгений Евгеньевич – д.т.н., профессор (Омск, Россия);
Иванчина Эмилия Дмитриевна – д.т.н., профессор (Томск, Россия);
Лазарев Владислав Евгеньевич – д.т.н., профессор (Челябинск, Россия);
Мягков, Леонид Львович – д.т.н., профессор (Москва, Россия);
Янюшкин Александр Сергеевич – д.т.н., профессор (Чебоксары, Россия);
Ребезов Максим Борисович – д.с/х.н., профессор (Москва, Россия).

За достоверность материалов и рекламы ответственность несут авторы и рекламодатели
Редакция оставляет за собой право на отклонение материалов
При использовании материалов журнала ссылка на журнал «Наука и техника Казахстана» обязательна

**Л. Лиақын¹, Ж. С. Оналбаева¹, С. В. Мамяченков²,
Н. А. Куленова¹, *Г. К. Даумова¹**

¹Д. Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті,
Қазақстан Республикасы, Өскемен қ.;

²Ресейдің тұңғыш Президенті Б. Н. Ельцин атындағы
Орал федералды университеті, Ресей Федерациясы, Екатеринбург қ.

*e-mail: gulzhan.daumova@mail.ru

Fe^{3+} ИОНДАРЫН ГИДРОЛИТИКАЛЫҚ ТҰНДЫРУ ПРОЦЕСІН ПОТЕНЦИОМЕТРИЯЛЫҚ ТИТРЛЕУ ӘДІСІМЕН ЗЕРТТЕУ

Ұсынылып отырған мақалада түсті металдардың гидрометаллургиясы саласына, атап айтқанда, құрамында түсті металдар бар сульфат ерітінділерін темірден тазарту үрдісі зерттелген. Аталған әдіс қышқылды әктаспен немесе әкпен бейтараптандыру арқылы жүргізіліп, содан кейін гидролитикалық тұндыру үрдісі жүзеге асырылады. Мырыш сульфаты ерітіндісіндегі темірдің үш валентті иондарын $Ca(OH)_2$ ерітіндісімен тұнбаға түсіру үрдісі потенциометрлік талдау әдісімен зерттеліп, темір иондарының концентрациясы мен сутектік көрсеткіші (рН) мәні арасындағы тәуелділік анықталған. Темір иондарын потенциометриялық әдіспен титрант ретінде әк суын қолдану арқылы мырыш сульфаты ерітіндісін темір иондарынан тазартуда қанша мөлшерде әк ерітіндісі керек екендігін дәл есептеуге болады. Сонымен қатар, темір гидратының пайда болуының рН мәні Fe^{3+} иондарының бастапқы концентрациясына байланысты екендігін көрсетті. Бастапқы электролитта темір иондары қаншалықты көп болса, гидроксид түзілуінің рН мәні соншалықты төмен болатыны эксперименттік жолмен анықталынды. Ерітіндіде Fe^{3+} иондарының концентрациясы төмен болған сайын гидроксид түзілуінің рН мәні соншалықты жоғары болатындығы айқындалды. Сонымен қатар, катализатор ретінде қолданылған Si^{2+} иондарының ерітіндіде болуы гидроксид түзілуінің рН мәніне айтарлықтай әсер етпейтіндігі де анықталынды.

Кілтті сөздер: потенциометрия, титратор, мырыш сульфаты ерітіндісі, темірдің үш валентті ионы, гидролитикалық тұндыру.

Кіріспе

Дүние жүзіндегі мырыштың шамамен 85 %-ы қазіргі уақытта RLE (күйдіру-сілтілеу-электролиз) процестерімен өндіріледі, ал ол өз кезегінде өндірілген әрбір тонна мырыш үшін 0,5–0,9 тонна құрғақ ярозит қалдық ретінде қалады, себебі ерітіндідегі темір деңгейі тұнбаға түсіру арқылы бақыланады [1].

Қазіргі таңда мырыш өндірісінде төмен сапалы күрделі құрамды концентраттардан жоғары сапалы стандарттарға сай өнім алуда қиындық туындап немесе өнімнің өзіндік құнының жоғарылауы байқалады.

Осы өзекті мәселені шешуде концентратты атмосфералық ерітінділеу арқылы өнім алу үрдісін атап өтуге болады. Дегенмен осы әдіспен алынған ерітіндінің құрамындағы қоспалардың мөлшері, әсіресе ерітіндіден бөліп алуға тиісті бірінші компонент темірдің екі және үш валентті иондарының мөлшері дәстүрлі әдіспен алынған ерітіндідегі темір иондарының концентрациясымен салыстырғанда 14–15 есеге дейін жоғары екендігі химиялық талдау нәтижесінде анықталды. Бұл ретте темір иондарының гидрликалық тұндыру процесін зерттеудің маңызды екендігі белгілі [2].

Жер бетіндегі әртүрлі металл рудаларында темірдің әртүрлі фазалары болады. Сондықтан қоспа болып саналатын темір металл алу процестеріне, әсіресе мырыш гидрометаллургиясына маңызды үрдіс болып есептеледі. Fe(II/III) және Zn(II) әртүрлі электрондық қасиеттеріне байланысты ZnSO₄ ерітіндісіндегі темір иондары мырыштың электролиз процесіне айтарлықтай әсер етеді, сондықтан мырыш гидрометаллургиясында темірді ZnSO₄ ерітіндісінен тазарту міндетті үрдіс болып табылады [3].

Жұмыс параметрлеріне және құрамында темір бар фазаларға сәйкес темірді алуға келесі мысалдарды келтіруге болады. Бұл әдістерге темірдің тотығуы және темір гидролизі, темір гидроксиді (Fe(OH)₃) коллоидты, ярозит (мысалы, темір гидроксиді) сияқты құрамында темір бар әртүрлі фазаларды тұндыру кіреді: KFe₃(SO₄)₂(OH)₆, NaFe₃(SO₄)₂(OH)₆ және (NH₄)Fe₃(SO₄)₂(OH)₆, гетит (α-FeOOH) және гематит (α-Fe₂O₃). Олардың ішінде бейтараптандыру процесі кезінде ерітінділерден қиын бөлінетін темір гидроксиді коллоидының көп мөлшері түзіледі, сондықтан ол ерітіндідегі темірдің концентрациясы 3 г/л-ден аз ерітінділерге ғана жарамды. Сонымен қатар, мырыш гидрометаллургия өнеркәсібінде ярозит пен гетит «Ұлттық қауіпті қалдықтар тізіміне» енгізілген. Сондықтан ярозит процесі мен гетит процесі тиімсіз әдістер болып табылады. Гематитті темір ресурсы ретінде пайдалануға болатынына қарамастан, оны өңдеу өте жоғары операциялық және инвестициялық шығындарды талап етеді. Сонымен қатар, осы күнге дейінгі зерттеулердің көпшілігі ярозит процесіне, гетит процесіне және жоғары температура мен қысымды гематит процестеріне бағытталғанын атап өтуге болады [3].

Мырыш сульфаты ерітінділеріндегі темір иондары электртұндыру және тазарту процестері арқылы жойылуы керек. Бұл әдістерде ерітіндідегі темір иондары (Fe³⁺) температура, рН және тұз құрамы сияқты әртүрлі жағдайларда гидролизденіп, сәйкесінше темірді тазарту үрдісіне қол жеткізуге болады. Гидрометаллургиялық шаймалау суспензиясының рН мәні әдетте 2,5-тен 6,5-ке дейін ауытқиды. Ерітінді рН-ның темір иондарының тотығуына әсерін зерттеу үшін рН 4, 5 және 6-ға үш редуктордың реактивті қуаты мен 25 °С температурада реттеледі [4].

Келесі өнертабыста құрамында түсті металдар бар сульфат ерітінділерін темірден тазартуға темірдің (III) иондарын қышқылды әктаспен немесе әкпен бейтараптандыруды, содан кейін жоғары температура мен оттегі қысымында автоклавта оксигидролиз арқылы темірді тотықтыруды және гидрлитикалық тұндыруды қамтиды. Бұл жағдайда бейтараптандырудан кейін алынған пульпа оксигидролизге ұшырайды. Бұл пульпа гипс кристалдарын қамтиды, олар кристалдану орталықтары ретінде қызмет етеді және темірдің ірі, тез сүзілетін тұнба түрінде тұнбаға түсуіне ықпал етеді. Бейтараптандыруды құрамында 15–20 г/л кем емес күкірт қышқылы бар және рН 0,5–2,5 дейін болатын ерітіндіде жүргізеді [5].

Тағы бір жұмыста әртүрлі металл қоспаларының темір оксигидратымен бірге тұнбаға түсуі $Cr^{3+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$ қатарына сәйкес келетіні анықталып, бұл осы металл оксигидраттарының тұндыру алдындағы рН мәндеріне байланыстылығы дәлелденген [6].

Сонымен қатар, бірге тұндыру процестері негізінен микрокомпоненттердің тасымалдаушыдағы (макрокомпонент) концентрациясына немесе ерітінділерді микрокоспалардан тазартуға байланысты да зерттелгенін атап өтуге болады [7].

Қандай да бір процесті алып қарайтын болсақ та, гидролитикалық тұну мүмкіндігі туралы ұғымның термодинамикалық және кинетикалық мәні болатыны белгілі. Кинетикалық сипаттама ретінде рН мәні берілген температурада ерітіндінің концентрациясына тәуелді болатындығы анықталған [8].

Келесі зерттеуде диаметрі 20–40 нм болатын альфа- Fe_2O_3 наносфералары және диаметрі 150–200 нм және ұзындығы 0,5-1,0 мум FeOOH нанофералары сәйкесінше ерітінділерде $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ және FeCl_3 гидролизі арқылы синтезделді. Fe^{3+} иондары мен мочевианың молярлық қатынасы таза фазалар алынғанша өзгертілді. Таза гематит және бета- FeOOH фазаларын қамтамасыз ететін синтездің негізгі параметрі рН болады [9].

Талдаудың потенциометриялық әдісі ерітіндіге батырылған электродтың потенциалының өзгеруіне негізделген. Мұндай электродтың потенциалы ерітіндідегі сәйкес ионның концентрациясына және ерітіндінің электрохимиялық қасиетінің өзгеруіне және химиялық реакцияның үрдісі кезіндегі пайда болған анықталатын затқа байланысты болады.

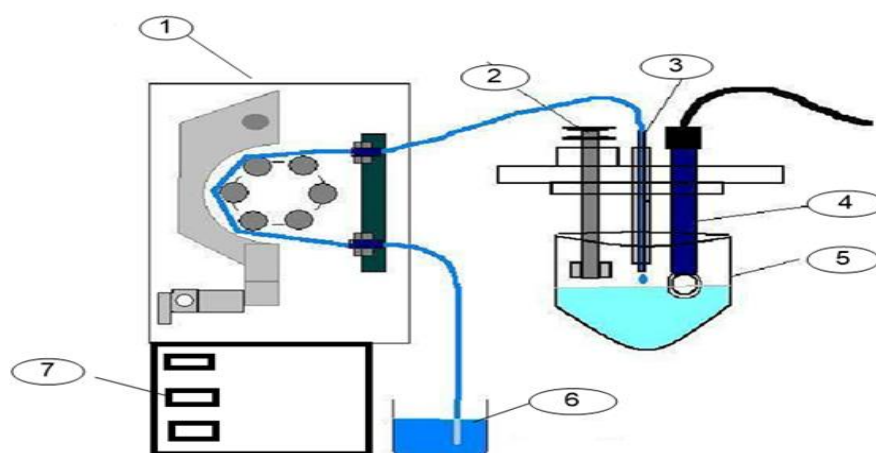
Электродтық потенциалдың шамасын өзгерте отырып, химиялық реакцияның жүруін бақылауға және айырым аналитикалық операцияларды жүзеге асыруды бақылауға болады. Тепе-теңдік потенциалының шамасын тікелей өзгерту мүмкін емес. Сандық мәліметтерді алу үшін қосымша әдіс қолданылады. Бір электродтың потенциалының шамасын келесі электродтың шамасына салыстыруға негізделген. Нақтылы потенциалдың шамасы ерітіндідегі заттарға және басым көпшілік жағдайда эксперимент арқылы ғана анықталады.

Темірді жою әртүрлі салалардағы пайдалы қазбалардан мақсатты металдарды алудағы маңызды қадам болып табылады. Ең типтік мысал ретінде мырыш гидрометаллургиясында Fe-Zn аралас минералды фильтраттан темірді алу болып табылады. Темірді келесі темір фазаларында (мысалы, темір гидроксиді, ярозит және гетит) тұндырып, жоюдың қолданыстағы әдістері көп мөлшердегі темір қалдықтарының пайда болуына әкеліп, бұл өз кезегінде жерді беталды қолдануға, ресурстарды жоғалтуға және қоршаған ортаға қауіп төндіреді. Бұл мәселені шешу үшін келесі жұмыста Fe-Zn аралас ерітіндісі сілтіге Fe-Zn аралас ерітіндісінің қосылуын бәсеңдету арқылы, мырышпен бірге тұндырылатын темірдің мөлшерін азайтатын магнетит (ең жоғары стехиометриялық темір құрамы бар минерал) ретінде жаңашыл түрде тұндырылды. Fe-Zn аралас ерітіндісінің баяу қосылуы Fe -құрамында аралық өнімдерді тұрақсыздандыратынын, содан кейін магнетиттің тез және тікелей түзілуіне ықпал ететіні анықталды. Осылайша, ZnO және Fe -құрамында бар аралық өнімдердің бірге тұнбаға түсуі және онымен байланысты мырыштың тұнбамен бірге тұнуын болдырмайды. Кәдімгі әдіспен өндірілген құрамында темірі бар қалдықтармен салыстырғанда, баяу қосу әдісімен өндірілген магнетиттің массасы төмендеуі (1,67-ден 0,89 г-ға дейін азаюы), Zn/Fe қатынасы төмендеуі (0,214-тен 0,158-ге дейін азаюы) және магнитті бөлудің өнімділігі (38,28 г/м дейін өсті) байқалды. Аталған зерттеу темірді магнетит ретінде тиімді тұндырудың қарапайым жолын ұсынады және темір қалдықтарын азайту, онымен байланысты экологиялық мәселелерді шешуге мүмкіндік беретін негізгі механизмдерді қарастырады [10].

Зерттеудің мақсаты құрамында темір иондарының концентрациясы 14–15 есе жоғары болатын мырыш сульфаты ерітіндісінен темір иондарын тұндыру арқылы бөліп алу процесін потенциометрлік әдіспен зерттеу.

Зерттеу материалдары мен әдістері

Жұмыста қолданылған барлық реагенттер аналитикалық және химиялық таза реагенттер болды және қосымша тазартусыз қолданылды. Мырыш сульфаты ерітінділерін $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (аналитикалық таза), темір сульфаты ерітінділерін $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (химиялық таза), сусыз натрий сульфаты ерітіндісін Na_2SO_4 (химиялық таза), сөндірілмеген әк CaO (химиялық таза) және ионсыздандырылған суды пайдаланып, дайындалды. $FeSO_4$ ерітіндісі $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ұнтағының белгілі бір мөлшерін 2 г/л темір ионының концентрациясына дейін еріту арқылы дайындалды. Барлық тәжірибелер табиғи температурада жүргізілді және орташа мәнді алу үшін үш рет қайталанды. Тотығу реакциясынан кейінгі ерітіндідегі Fe^{2+} қалдық концентрациясы химиялық титрлеу арқылы анықталды. Сондай-ақ темір иондарын тұндыру үшін METTLER TOLEDO маркалы G20S компакт титраторы (1 сурет) қолданылды.

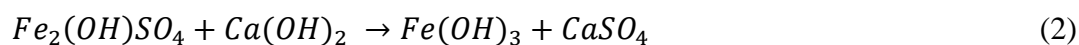
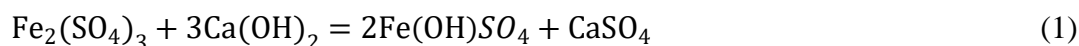


1–автобюретка; 2–магнитті араластырғыш; 3–бюретка; 4–аралас электрод; 5–титрлеуге арналған ұяшық; 6–титрант қоймасы; 7–микропроцессорлық басқару панелі
Сурет 1 – Титратордың жалпы сұлбасы

Тәжірибе потенциометриялық титрлеуге негізделген. Оның мәні зерттелетін ерітіндіні титрлеумен қатар, әк суының шығыны мен ерітіндінің рН мәні өзгеруі бойынша көрсеткіштер алуға болады. Алынған мәліметтерді титрлеу қисықтары негізінде көруге болады, олар бойынша реакциялар барысы анықталды.

Потенциометриялық талдау әдісі ерітіндіге батырылған электродтың потенциалын өлшеуге негізделген. Мұндай электродтың потенциалы ерітіндідегі тиісті иондардың концентрациясына және ерітіндінің электрохимиялық қасиеттерінің өзгеруіне немесе химиялық реакциялар процесіндегі анықталатын затқа байланысты жүреді. Электродтың потенциалының шамасын өлшей отырып, химиялық реакциялардың барысын қадағалап, жеке аналитикалық операцияларды бақылауға болады. Тепе-теңдік потенциалының шамасын тікелей өлшеуге болмайды. Сандық мәліметтерді алу үшін бір электродтың потенциалының шамасын басқа электродтың потенциалына қатысты анықтауға негізделген жанама жол қолданылады. Нақты потенциалдың мәні ерітіндідегі заттарға байланысты және көп жағдайда оны тек тәжірибе негізінде анықтауға болады [11].

Титратордың көмегімен құрамында концентрациясы 1, 3, 5, 7 және 10 г/дм³ болатын Fe^{3+} иондары қатысындағы $ZnSO_4$ ерітіндісі 1 молярлы $Ca(OH)_2$ ерітіндісімен титрленді. Титрлеуге арналған ұяшықта келесідей реакциялар жүреді:



Зерттеулер ерітінділермен жүргізілген тәжірибелердің үш сериясынан тұрды, г/дм³:

1 Zn – 123,8; Fe – 1, 3, 5, 7, 10.

2 Zn – 123,8; Fe – 1, 3, 5, 7, 10; Cu-1.

3 Zn – 123,8; Fe – 1, 3, 5, 7, 10; Cu-2.

Ерітінді келесі химиялық таза тұздардан дайындалды: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Зерттеу барысында алдымен бастапқы ерітіндінің рН мәнінің 0,5 болатындығы анықталды және бастапқы ерітінді әк суы ерітіндісімен бейтараптандырылды. Осыдан кейін алынған пульпа гидролизге ұшырайды. Бұл пульпа құрамында гипс кристалдары бар, олар кристалдану орталығы ретінде қызмет етеді және темірдің үлкен кристалды, жақсы сүзілетін тұнба түрінде тұндырылуына ықпал етеді.

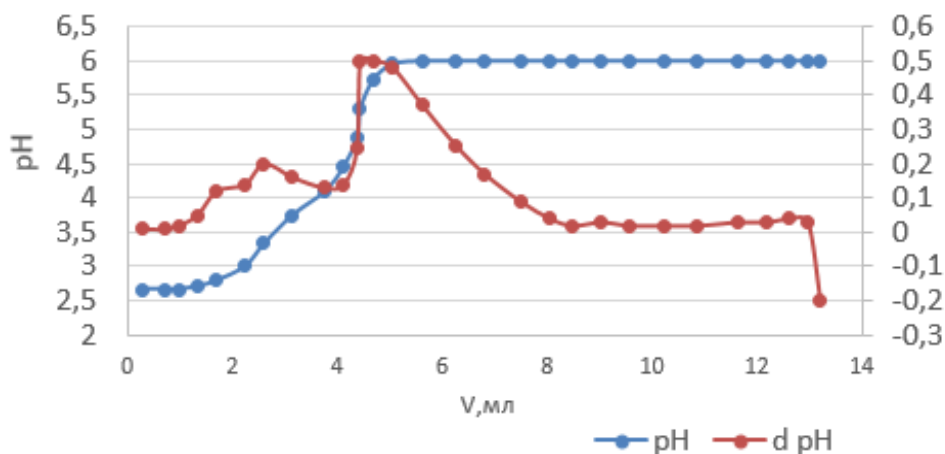
Титратордағы автоматты кюветадан реакциялық стаканға бірдей мөлшерде титрант яғни әк суы ерітіндісі жіберілді. Реакциялық стаканда шыны, хлорлы күміс және рН электродтарының қызыметін қатар атқаратын аралас электрод орналасқан. Микропроцессорлық басқару панелі арқылы титранттың және зерттелетін заттардың концентрациясын енгізілді. Нәтижесінде құрылғы титрлеудің эквиваленттік нүктесін, ерітінділердің көлемі мен рН мәні көрсетілген диаграмма арқылы дәл анықтайды.

Нәтижелер мен талқылаулар

Потенциометриялық титрлеу қисықтары қарапайым және дифференциалды түрде келтірілген. Бұл өндеу эквиваленттік нүктені айтарлықтай дәл анықтауға мүмкіндік береді.

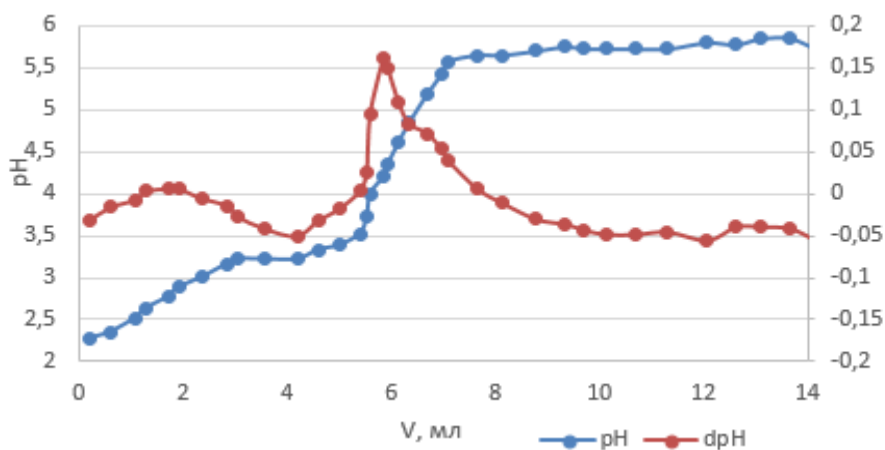
Темір иондарының сөндірілмеген әк ерітіндісімен потенциометриялық титрлеу қисықтарын талдау кезінде, процесс бірнеше дәйекті сатылардан өтеді, олар горизонтальді аймақтағы нақты қисықтардан және дифференциальды қисықтардағы пик-нүктелермен сипатталатынын айта кету керек. Осы айқын көрністер әсіресе темір иондарының концентрациясы 5–7 г/дм³ болатын мөлшердегі титрлеуді сипаттайтын графиктерде байқалады.

2-суретте темір иондарының концентрациясы 1 г/дм³ болатын ерітіндідегі сутектік көрсеткіш мәні мен дифференциалды мәндері келтірілген. Титрлеуді бастағанда рН мәні 2,5 болған, титранттың яғни әк суының көлемі 4,5 мл ден бастап рН мәні өзгермеді. Демек эквиваленттік нүктеге жетті. Сондай-ақ сәйкес дифференциалды графикте бұл нүктені айқын көруге болады.



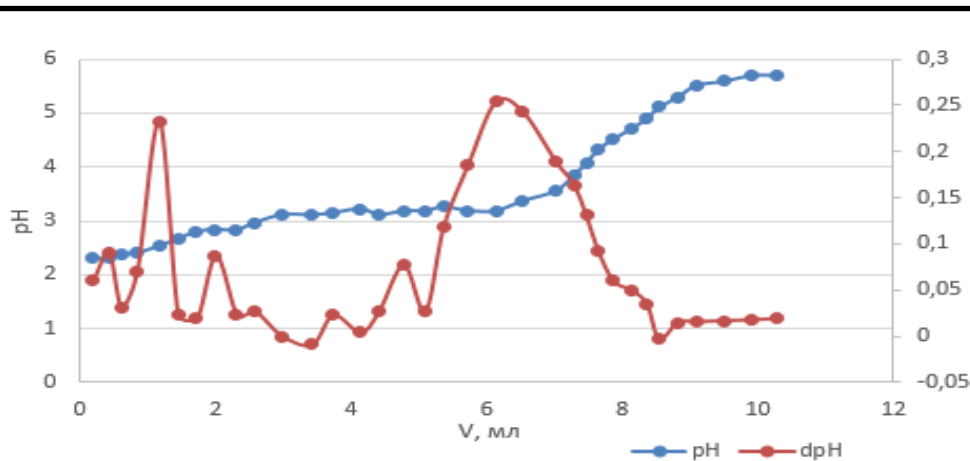
Сурет 2 – Темір гидроксидінің рН мәнінің $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ерітіндісі шығынына тәуелділігі (Fe^{3+} 1 г/дм³)

Темір иондарының концентрациясы 3 г/дм³ болатын ерітіндідегі сутектік көрсеткіш мәні мен дифференциалды мәндері 3-суретте келтірілген. Титрлеудің алдында рН 2,3 мәніне тек болған, титранттың көлемі 6,5 мл ден бастап рН мәні өзгермей, эквиваленттік нүктеге жететінін дифференциалды график арқылы байқауға болады.



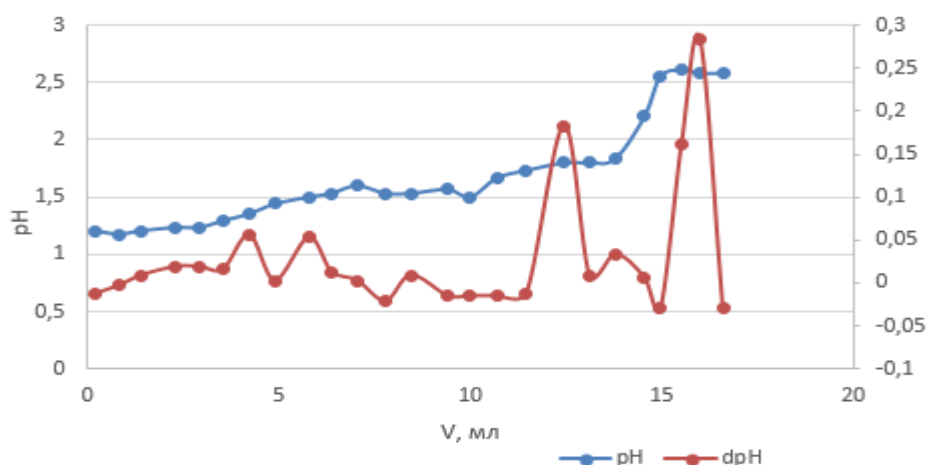
Сурет 3 – Темір гидроксидінің рН мәнінің $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ерітіндісі шығынына тәуелділігі (Fe^{3+} 3 г/дм³)

Төмендегі суретте темір иондарының концентрациясы 5 г/дм³ болатын ерітіндідегі рН мәні және дифференциалды мәндер келтірілген. Титрлеуді бастағанда сутектік көрсеткіш мәні 2,1- ге тең болып, титранттың яғни эк суының көлемі 7,5 мл ден бастап рН мәні өзгермейтіні анықталып, эквиваленттік нүктеге жететіні белгілі болды.



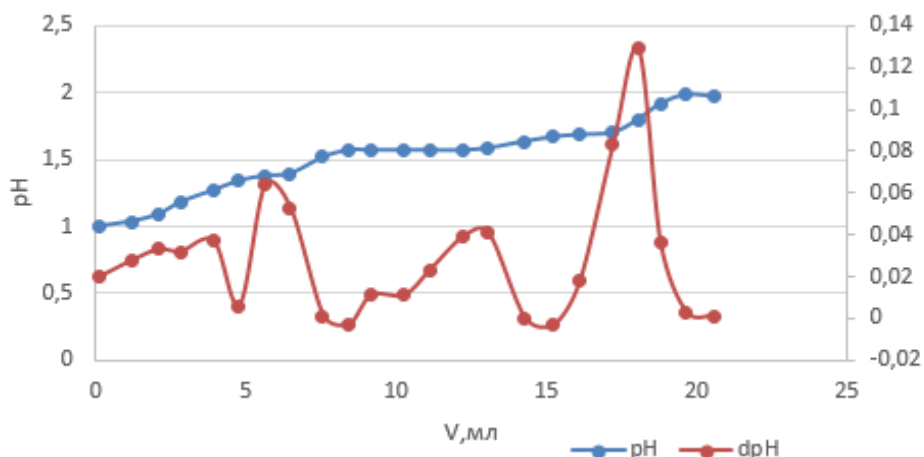
Сурет 4 – Темір гидроксидінің рН мәнінің $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ерітіндісі шығынына тәуелділігі (Fe^{3+} 5 г/дм³)

Келесі 5-суретте темір иондарының концентрациясы 7 г/дм³ болатын ерітіндідегі рН мәні мен дифференциалды мәндері келтірілген. Титрлеуді бастағанда рН мәні 0,3 болған, титранттың көлемі 17,5 мл-ден бастап рН мәні өзгермей, эквиваленттік нүктеге жететіні байқалады.



Сурет 5 – Темір гидроксидінің рН мәнінің $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ерітіндісі шығынына тәуелділігі (Fe^{3+} 7 г/дм³)

6-суретте темір иондарының концентрациясы 10 г/дм³ болатын ерітіндідегі сутектік көрсеткіш мәні мен дифференциалды мәндері келтірілген. Титрлеуді бастағанда рН мәні 0,3 болған, титранттың көлемі 19 мл-ден бастап рН мәні өзгермейтіні белгілі болды.



Сурет 6 – Темір гидроксидінің рН мәнінің $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ерітіндісі шығынына тәуелділігі (Fe^{3+} 10 г/дм³)

Бұл кезеңдерде іс жүзінде бастапқыда бір немесе екі гидроксил топтары және сульфат иондары бар аз еритін кешенді қосылыстар пайда болатынын, соңынан темірдің гидроксиді толық түзілетінін нақты түрде анықтап болжауға болады.

Графиктердегі мәндерді талдау нәтижелері бойынша темір гидраты түзілген кездегі рН мәні Fe^{3+} иондарының бастапқы концентрациясына байланысты екендігін, атап айтқанда $C_{\text{Fe}}=1$ г/дм³ болғанда, темір гидроксиді рН мәні 4,5 болғанда түзілетіні белгілі болды. Ал $C_{\text{Fe}}=10$ г/дм³ болған кезде темір гидроксидінің рН мәні, яғни сутектік көрсеткіші 3,5 болады.

Fe^{3+} иондарының әр түрлі концентрациясында тұнбаға түсуі кезіндегі сутектік көрсеткіш мәндері және дифференциалды мәндер 1-кестеде келтірілген.

Кесте 1 – Fe^{3+} иондарының әр түрлі концентрациясында тұнбаға түсуі кезіндегі сутектік көрсеткіш мәндері және дифференциалды мәндер

| $C_{\text{Fe}^{3+}}$, г/дм ³) | рН | dpH |
|--|------|------|
| 1 | 4,67 | 0,5 |
| 3 | 4,27 | 0,19 |
| 5 | 4,10 | 0,25 |
| 7 | 2,50 | 0,28 |
| 10 | 1,91 | 0,13 |

Сонымен, темірдің үш валентті иондарының концентрациясы артқан сайын, темір гидроксиді түзілген кездегі рН мәні азаятындығын көруге болады.

Қорытынды

Талдау нәтижелерін қорытындылай келе, темірдің гидратының пайда болуының рН мәні Fe^{3+} иондарының бастапқы концентрациясына байланысты екендігін көрсетті. Атап айтқанда, бастапқы электролитта темір иондары қаншалықты көп болса, гидроксид түсілуінің рН мәні соншалықты төмен болатыны белгілі болды. Ал ерітіндіде Fe^{3+}

иондарының концентрациясы төмен болған сайын гидроксид түзілуінің рН мәні соншалықты жоғары болатындығын көруге болады. Демек, құрамында жоғары концентрациялы темір иондары бар мырыш сульфаты ерітіндісін темірден тазарту үшін сәндірілмеген әкті қолдану тиімді екендігі дәлелденді. Сонымен қатар, катализатор ретінде қолданылған Cu^{2+} иондарының ерітіндіде болуы гидроксид түзілуінің рН мәніне айтарлықтай әсер етпейтіндігі анықталды.

ПАЙДАЛАНҒАН ДЕРЕКТЕР ТІЗІМІ

- 1 **Rämä, M., Nurmi, S., Jokilaakso, A., Klemettinen, L., Taskinen, P., & Salminen, J. Thermal.** Processing of Jarosite Leach Residue for a Safe Disposable Slag and Valuable Metals Recovery // *Metals*. – 2018. – № 8(10). – P. 744
- 2 **Liakyn L., Onalbayeva Zh., Kulenova N., Daumova G., Mamyachenkov S., Anisimova O.** Research of the process of purification of sulfate zinc solution from iron ions using anodic oxidation // *Metals*. – 2023. – №13(1). – P. 88
- 3 **Peng, X., Li, X., Wei, C., Deng, Zh, Li, M., Yang, B.** Mineralization process of ferrous ions from $\text{ZnSO}_4\text{-FeSO}_4$ solution at a temperature range of 368.15–423.15 K // *Minerals Engineering*. – 2022. – 186. – P. 107769.
- 4 **Fu, X., Niu, Z., Lin, M., Gao, Y., Sun, W., Yue, T.** Strengthened Oxygen Oxidation of Ferrous Ions by a Homemade Venturi Jet Microbubble Generator towards Iron Removal in Hydrometallurgy // *Minerals*. – 2021. – 11. – P. 1342.
- 5 Патент на изобретение 2365641С2 РФ. Шнеерсон, Я. М., Козырев, В. Ф., Чугаев, Л. В. Способ очистки сульфатных растворов цветных металлов от железа. Санкт-Петербург, опубл. 27.08.2009, бюл. № 24
- 6 **Чернова, О. П., Курдюмов, Г. М., Важеркина, Т. А., Самсонов, А. К.** О соосаждении примесей тяжелых металлов с оксигидратом железа (III) при очистке сточных вод // *Цветные металлы*. – 1992. – № 9. – С. 30–32.
- 7 **Маргулис, Е. В., Бригаднова, В. В., Струнникова, Н. А.** Гидролитическое осаждение меди и цинка из смешанных сульфатных растворов // *Известия вузов. Цветная металлургия*. – 1988. – № 3. – С. 54–58.
- 8 **Маргулис, Е. В., Гецкин, Л. С., Запускалова, Н. А., Кравец, М. В.** О химизме и кинетике гидролитического осаждения Fe(III) из сульфатных цинковых растворов // *Известия вузов. Цветная металлургия*. – 1977. – № 5. – С. 49–55.
- 9 **Jović, N., Cvjetičanin, N., Babić-Stojić, B., Jokanović, V.** Synthesis of hematite and iron oxyhydroxide nanocrystals by precipitation of Fe^{3+} ions inside oleic acid micelles // *Ceramics International*. – 2013. – 39 (5). – P. 5659–5665.
- 10 **Wu, J, Shi, M., Wei, Y., Zhang, W., Tian, C., Xu, W., Ke, Y., Chai, L., Lin, Zh., Yan, X.** Minimizing Fe-Bearing Waste Guided by Modulating the Precipitation Pathway: A Novel Magnetite Precipitation Approach for Zinc Hydrometallurgy // *ACS ES&T engineering*. – 2022. – 2. – 9. – P. 1611–1618.
- 11 **Лебедева, Е. Л., Неудачина, Л. К.** Электрохимическое методы анализа. Руководство к лабораторном практикум. – 2014. – С. 55–58.

REFERENCES

- 1 **Rämä, M., Nurmi, S., Jokilaakso, A., Klemettinen, L., Taskinen, P., & Salminen, J.** Thermal Processing of Jarosite Leach Residue for a Safe Disposable Slag and Valuable Metals Recovery // *Metals*. – 2018. – № 8(10). P. 744.
- 2 **Liakyn, L., Onalbayeva, Zh., Kulenova, N., Daumova, G., Mamyachenkov, S., Anisimova, O.** Research of the process of purification of sulfate zinc solution from iron ions using anodic oxidation // *Metals*. – 2023. – №13(1). P. 88.
- 3 **Peng, X., Li, X., Wei, C., Deng, Zh, Li, M., Yang, B.** Mineralization process of ferrous ions from $ZnSO_4$ - $FeSO_4$ solution at a temperature range of 368.15–423.15 K // [Minerals Engineering](#). – 2022/ – 186. P. 107769.
- 4 **Fu, X., Niu, Z., Lin, M., Gao, Y., Sun, W., Yue, T.** Strengthened Oxygen Oxidation of Ferrous Ions by a Homemade Venturi Jet Microbubble Generator towards Iron Removal in Hydrometallurgy // *Minerals*. – 2021/ – 11. P. 1342.
- 5 Patent na izobretenie 2365641C2 RF. Shneerson, YA.M., Kozyrev, V.F., Chugaev, L.V. Sposob ochistki sul'fatnyh rastvorov cvetnyh metallov ot zheleza. Sankt-Peterburg, opubl. 27.08.2009, byul. № 24 [Patent for invention 2365641C2 RF. Shneerson, Ya. M., Kozyrev, V. F., Chugaev, L. V. A method for purifying sulfate solutions of non-ferrous metals from iron. St. Petersburg, publ. 08/27/2009, bulletin. № 24].
- 6 **Chernova, O. P., Kurdyumov, G. M., Vazherkina, T. A., Samsonov, A. K.** O soosazhdenii primesej tyazhelyh metallov s oksigidratom zheleza (III) pri ochistke stochnyh vod [On the coprecipitation of heavy metal impurities with iron (III) oxyhydrate during wastewater treatment] // *Non-ferrous metals*. – 1992. – № 9. – P. 30–32.
- 7 **Margulis, E. V., Brigadnova, V. V., Strunnikova, N. A.** Gidroliticheskoe osazhdenie medi i cinka iz smeshannyh sul'fatnyh rastvorov [Hydrolytic precipitation of copper and zinc from mixed sulfate solutions // *News of universities. Non-ferrous metallurgy*]. – 1988. – № 3. P. – 54–58.
- 8 **Margulis, E. V., Geckin, L. S., Zapuskalova, N. A., Kravec, M. V.** O himizme i kinetike gidroliticheskogo osazhdeniya Fe(III) iz sul'fatnyh cinkovyh rastvorov [On the chemistry and kinetics of hydrolytic precipitation of Fe(III) from zinc sulfate solutions] // *News of universities. Non-ferrous metallurgy*. – 1977. – № 5. – P. 49–55.
- 9 **Jović, N., Cvjetičanin, N., Babić-Stojić, B., Jokanović, V.** Synthesis of hematite and iron oxyhydroxide nanocrystals by precipitation of Fe^{3+} ions inside oleic acid micelles // *Ceramics International*. – 2013. – 39 (5). – P. 5659–5665.
- 10 **Wu, J, Shi, M., Wei, Y., Zhang, W., Tian, C., Xu, W., Ke, Y., Chai, L., Lin, Zh., Yan, X.** Minimizing Fe-Bearing Waste Guided by Modulating the Precipitation Pathway: A Novel Magnetite Precipitation Approach for Zinc Hydrometallurgy // *ACS ES&T engineering*. – 2022. – 2. – 9. – P. 1611–1618.
- 11 **Lebedeva, E. L., Neudachina, L. K.** Elektrohimičeskoe metody analiza. Rukovodstvo k laboratornom praktikum [Electrochemical methods of analysis. Manual for laboratory workshop]. – 2014. – P. 55–58.

04.09.23. ж. баспаға түсті.

04.11.23. ж. түзетулерімен түсті.

07.12.23. ж. басып шығаруға қабылданды.

*Л. Лиакын¹, Ж. С. Оналбаева¹, С. В. Мамяченков²,
Н. А. Куленова¹, Г. К. Даумова^{1*}*

¹Восточно-Казахстанский технический университет имени
Д. Серикбаева, Республика Казахстан, г. Усть-Каменогорск;

²Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б. Н. Ельцина, Российская Федерация, г. Екатеринбург.

Поступило в редакцию 04.09.23.

Поступило с исправлениями 04.11.23.

Принято в печать 07.12.23.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОЛИТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИОНОВ Fe^{3+} МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Данная статья посвящена области гидрометаллургии цветных металлов, в частности, очистки от железа сульфатных растворов, содержащих цветные металлы. Этот метод включает нейтрализацию кислоты известняком или известью с последующим гидролитическим осаждением. Исследуется процесс осаждения трехвалентного ионов железа в растворе сульфата цинка раствором $Ca(OH)_2$ методом потенциометрического анализа и выявляется зависимость между концентрацией ионов железа и значением водородного показателя (рН). Используя известковую воду в качестве титранта с помощью потенциометрического метода ионов железа, можно точно рассчитать, сколько известкового раствора необходимо для очистки раствора сульфата цинка от ионов железа. Кроме того, было показано, что значение рН образования гидратов железа зависит от исходной концентрации ионов Fe^{3+} . Экспериментально было установлено, что чем больше ионов железа в исходном электролите, тем ниже значение рН выпадения гидроксида. Было обнаружено, что чем ниже концентрация ионов Fe^{3+} в растворе, тем выше значение рН образования гидроксида. Кроме того, было выявлено, что присутствие в растворе ионов Cu^{2+} , используемых в качестве катализатора, не оказывает существенного влияния на значение рН образования гидроксида.

Ключевые слова: потенциометрия, титратор, раствор сульфата цинка, трехвалентный ион железа, гидролитическое осаждение.

*L.Liakyn¹, Zh. S. Onalbayeva¹, S. V. Mamyachenkov²,
N. A. Kulenova¹, G. K. Daumova^{1*}*

¹D. Serikbayev East Kazakhstan Technical University,
Republic of Kazakhstan, Ust-Kamenogorsk;

²Ural Federal University named after the first President of Russia
B. N. Yeltsin, Russian Federation, Yekaterinburg.

Received 04.09.23.

Received in revised form 04.11.23.

Accepted for publication 07.12.23.

STUDY OF THE PROCESS OF HYDROLYTIC PRECIPITATION OF Fe^{3+} IONS BY POTENTIOMETRIC TITRATION METHOD

The article considers the hydrometallurgy of non-ferrous metals, in particular, the process of removing iron from sulfate solutions containing non-ferrous metals. This method is carried out by neutralizing the acid with limestone or lime, followed by hydrolytic precipitation. The process of precipitation of trivalent iron ions by $Ca(OH)_2$ solution from the solution of zinc sulfate was studied by the potentiometric analysis method, and the dependence between the concentration of iron ions and the hydrogen index (pH) value was determined. By using lime water as a titrant of ferric ions by the potentiometric method, it is possible to accurately calculate how much lime solution is needed to remove iron ions from zinc sulfate solution. In addition, it was shown that the pH value of the formation of iron hydrate depends on the initial concentration of Fe^{3+} ions. It was experimentally determined that the more iron ions in the initial electrolyte, the lower the pH value of the hydroxide formation. It was determined that the lower the concentration of Fe^{3+} ions in the solution, the higher the pH of hydroxide formation. In addition, it was determined that the presence of Cu^{2+} ions used as a catalyst in the solution does not significantly affect the pH value of hydroxide formation.

Keywords: potentiometry, titrator, zinc sulfate solution, trivalent iron ion, hydrolytic precipitation.

Теруге 18.03.24 ж. жіберілді. Басуға 29.03.24 ж. қол қойылды.

Электрондық баспа

5,07 Мб RAM

Шартты баспа табағы 14,79. Таралымы 300 дана. Бағасы келісім бойынша.

Компьютерде беттеген: Е. Е. Калихан

Корректор: А. Р. Омарова

Тапсырыс № 4203

«Toraighyrov University» баспасынан басылып шығарылған

Торайғыров университеті

140008, Павлодар қ., Ломов көш., 64, 137 каб.

«Toraighyrov University» баспасы

Торайғыров университеті

140008, Павлодар қ., Ломов к., 64, 137 каб.

67-36-69

e-mail: kereku@tou.edu.kz

e-mail: nitk.tou.edu.kz

www.stk.tou.edu.kz