

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет имени  
К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии  
специальных материалов

Орынқұл Тұрсынай Хайруллақызы

Извлечение кобальта из отработанных дезактивированных катализаторов

**ДИПЛОМНАЯ РАБОТА**

Специальность 5В070900 – Металлургия

Алматы 2020

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет имени  
К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии  
специальных материалов

**ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ:**

Заведующая кафедрой МПТ и ТСМ  
ассоц. проф., доктор Ph.D.,  
канд. техн. наук

\_\_\_\_\_ Чепуштанова Т.А.  
“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2020 г.

**ДИПЛОМНАЯ РАБОТА**

На тему: "Извлечение кобальта из отработанных дезактивированных  
катализаторов"

по специальности 5В070900 – Металлургия

Выполнила: Орынқұл Т.Х.

Научный руководитель  
ассоц. проф., канд. техн.  
наук

\_\_\_\_\_ Гусейнова Г.Д  
“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2020 г

Алматы 2020

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН  
Казахский национальный исследовательский технический университет имени  
К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии  
специальных материалов  
5B070900 – Металлургия

УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой МПТ и ТСМ  
ассоц. проф., доктор Ph.D.,  
канд. техн. наук  
\_\_\_\_\_ Чепуштанова Т.А.  
“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2020 г.

**ЗАДАНИЕ**

**на выполнение дипломной работы**

Обучающемуся Орынқұл Тұрсынай Хайруллақызы

Тема: Извлечение кобальта из отработанных дезактивированных катализаторов

Утверждена приказом Ректора Университета № 762-б от «27» января 2020 г.

Срок сдачи законченной работы: «30» мая 2020 г.

Исходные данные к дипломной работе: отработанный молибден-кобальт-никельсодержащий катализатор, лабораторное оборудование (трубчатая электропечь и ионообменная колонка);

Краткое содержание дипломной работы:

а) влияние продолжительности процесса, количества хлорагента и оксида бора на степень хлоридовозгонки кобальта; физико-химические исследования хлоридовозгонов;

б) исследование гидрометаллургического способа извлечения кобальта из кека после содового выщелачивания отработанных катализаторов; сорбция кобальта из хлоридных растворов различными ионитами и отработка режимов десорбции кобальта;

в) экономическая часть: расчет затрат на проведение исследований, расчеты себестоимости и рентабельности, определение технико-экономических показателей;

г) безопасность и охрана труда: анализ опасных производственных факторов и расчет защитных мероприятий.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей): представлены 15 слайдов презентации работы

Рекомендуемая основная литература: 9 наименований

**График**  
подготовки дипломной работы

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Введение	7.02.2020 г.	
Литературный обзор	21.02.2020 г.	
Экспериментальная часть	17.04.2020г.	
Экономическая часть	06.05.2020 г.	
Безопасность и охрана труда	13.05.2020 г.	
Заключение	20.05.2020 г.	
Нормоконтроль	30.05.2020 г.	

**Подписи**

консультантов и нормоконтролера на законченную дипломную работу (проект)  
с указанием относящихся к ним разделов работы (проекта)

Наименования разде- лов	Консультанты И.О.Ф (уч. степень, звание)	Дата подпи- сания	Подпись
Экономическая часть	канд. техн. наук, ассоц. проф. Г.Д. Гусейнова	06.05.2020 г.	
Безопасность и охрана труда	канд. техн. наук, ассоц. проф. Г.Д. Гусейнова	13.05.2020 г.	
Нормконтролер	канд. техн. наук С.С. Коньратбекова	30.05.2020 г.	

Научный руководитель \_\_\_\_\_ Гусейнова Г.Д.

Задание приняла к исполнению обучающаяся \_\_\_\_\_ Орынқұл Т.Х.  
*подпись*

Дата «28» января 2020 г.

## АНДАТПА

Дипломдық жұмыс тапсырмадан, кіріспеден, негізгі бөлімнен, қорытындыдан және қолданылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыс 42 беттік компьютерлік теруден, 14 суреттен, 11 кестеден тұрады. Қолданылған әдебиеттер тізімі 9 атаудан құралған.

Жұмыстың мақсаты - хлорлы сублимация әдісімен өткізілген сөндірілген катализаторлардың торттарынан кобальт алу.

Жұмыста хлоридті сублимациялау процесінің ұзақтығының, хлорагент пен бор тотығының мөлшері кобальтты сублимация деңгейіне әсер етуі анықталады; Хлориді сублиматтарды физико-химиялық зерттеу нәтижелері келтірілген. Салыстырмалы талдауда пайдаланылған катализаторларды сода ерітіндісінен кейін торттан кобальт алудың гидрометаллургиялық әдісі ұсынылған. Әр түрлі ион алмастырғыштарымен хлорид ерітінділерінен кобальтты сорып алу режимі және кобальтты десорбциялау режимі белгіленген.

Жұмыс барысында еңбек қауіпсіздігі және еңбекті қорғауға қатысты бөлімдер қарастырылды, зерттеулердің есептелген экономикалық көрсеткіштері.

## АННОТАЦИЯ

Дипломная работа состоит из задания, введения, аналитического обзора литературы, экспериментальной части, заключения и списка использованной литературы. Работа изложена на 42 страницах компьютерного набора, включает 14 рисунков, 11 таблиц. Список использованной литературы содержит 9 наименований.

Целью работы является извлечение кобальта из кеков отработанных дезактивированных катализаторов методом хлоридовозгонки.

В работе определено влияние продолжительности процесса хлоридовозгонки, количества хлорагента и оксида бора на степень возгонки кобальта; приведены результаты физико-химических исследований хлоридовозгонов. Представлен сравнительный анализ с гидрометаллургическим способом извлечения кобальта из кека после содового выщелачивания отработанных катализаторов. Установлены режим сорбции кобальта из хлоридных растворов различными ионитами и режим десорбции кобальта.

В работе также рассмотрены разделы, касающиеся безопасности и охраны труда, рассчитаны экономические показатели проведенных исследований.

## ANNOTATION

The thesis consists of a task, introduction, main part, the conclusion and the list of the used literature. Work is stated on 42 pages of a computer set, includes 14 drawings, 11 tables. The list of the used literature contains 9 names.

The aim of the work is to extract cobalt from the cakes of spent deactivated catalysts by the method of chloride sublimation.

The influence of the duration of the process of chloride sublimation, the amount of chloragent and boron oxide on the degree of sublimation of cobalt is determined in the work; The results of physicochemical studies of chloride sublimate are presented. A comparative analysis is presented with a hydrometallurgical method for extracting cobalt from cake after soda leaching of spent catalysts. The regime of sorption of cobalt from chloride solutions by various ion exchangers and the mode of desorption of cobalt are established.

The work also examined sections relating to safety and labor protection, calculated economic indicators of the studies.

## СОДЕРЖАНИЕ

	Ведение	9
1	Критический обзор	11
2	Экспериментальная часть	14
2.1	Извлечение кобальта из кеков, полученных после содового выщелачивания	14
2.2	Влияние продолжительности процесса и количества хлорагента на степень хлоридовозгонки кобальта	14
2.3	Влияние продолжительности процесса и количества оксида бора на степень хлоридовозгонки кобальта	17
2.4	Физико-химические исследования хлоридовозгонов	20
2.5	Исследование гидрометаллургического способа извлечения кобальта из кека после содового выщелачивания отработанных катализаторов	23
2.6	Исследование процесса коллективной сорбции кобальта из хлоридных растворов различными ионитами.	25
2.7	Отработка режимов селективной десорбции кобальта.	28
2.8	Технологическая схема комплексной переработки отработанных катализаторов	31
3	Экономическая часть	33
4	Безопасность и охрана труда	38
	Заключение	41
	Список использованной литературы	42

## ВВЕДЕНИЕ

### Современное состояние научно-технической проблемы

Научно-технический прогресс в различных областях материального производства в ряде случаев связан с широким использованием редких, драгоценных и цветных металлов, что требует интенсивного использования природных ресурсов и, следовательно, оказывает значительное влияние на окружающую среду. Учитывая скорость развития производства можно предположить, что в скором времени известные руды некоторых металлов, таких как молибден, вольфрам, золото, сурьма и т. п., может быть заметно исчерпаны. Пополнение сырьевой базы возможно, как путем открытия и освоения новых месторождений, так и за счет более широкого использования различных вторичных сырьевых ресурсов и отходов, образующихся в процессе производственной деятельности человека.

Одним из главных принципов сегодняшней стадии развития становится постулат, что достижение результата не должно сопровождаться экстенсивным ростом добычи сырья. Для этого, необходимо стремиться к комплексному использованию минерального сырья.

Разведанных месторождений с богатым содержанием полезных ископаемых становится всё меньше, поэтому надо сосредоточиться на разработке технологий по их обогащению и переработке техногенных отходов, которых в настоящее время в Республике Казахстан уже более 30 миллиардов тонн.

**Актуальность работы.** Одним из направлений научных исследований по разработке эффективных мер охраны окружающей среды является создание и внедрение лучших методов утилизации и нейтрализации отходов. Существующая технология крекинга нефти связана с образованием большого количества отработанных катализаторов. В процессе эксплуатации катализаторы дезактивируются в результате науглероживания или подвергаются действию каталитических ядов (соединения серы, мышьяка и др.). В некоторых случаях отравление катализаторов обратимое и их удаётся активировать, проводя высокотемпературную регенерацию. В других случаях отравление необратимо и катализаторы необходимо перерабатывать для извлечения ценных компонентов. В них содержится значительное количество таких металлов, как: молибден, кобальт, никель, алюминий, добыча которых в соответствующие товарные продукты гарантирует большую экономическую прибыль. Именно этой актуальной задаче посвящена данная дипломная работа.

**Целью** дипломной работы является извлечение кобальта из кеков отработанных дезактивированных катализаторов методом хлоридовозгонки.

**Объект исследования:** отработанный молибден-кобальт-никельсодержащий катализатор.

#### **Задачи работы:**

- изучение процесса хлоридовозгонки, обеспечивающего извлечение кобальта в хлоридные возгоны;
- определение влияния продолжительности процесса хлоридовозгонки и количества хлорагента на степень хлоридовозгонки кобальта;

- определение влияния количества оксида бора на степень хлоридовозгонки кобальта;
- определение оптимальных режимов сорбции и десорбции кобальта;
- экономическая оценка выполненных исследований;
- разработка мероприятий по ОТ и ТБ.

**Теоретическая основа** – анализ литературных данных, патентный поиск, материалы международных конференций.

**Методологическая основа** - термогравиметрия, спектральный, рентгенофазовый и количественный анализы.

**Практическая база написания** – кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» Satbayev University.

**Обоснованием** для написания работы послужили выполненные дипломантом эксперименты и лабораторные испытания, которые показали принципиальную возможность осуществления предлагаемой технологии.

## 1 Критический обзор

Кобальт (Co) –химический элемент, имеющий атомный номер 27. Атомная масса кобальта равняется 58,9332. Кобальт, распространенный в природе, состоит из 2-х стабильных нуклидов: 57 Co (0,17 % по массе) и 59 Co (99,83 % по массе). В периодической системе химических элементов Дмитрия Ивановича Менделеева кобальт находится в группе VIIIВ, а также вместе с никелем и железом образует в четвертом периоде в данной группе триаду близких по своим свойствам переходных металлов. Атом кобальта имеет конфигурацию двух внешних электронных слоев  $3s^2p^6d^74s^2$ . Для никеля точка Кюри равна температуре всего в 358 °С, для железа это 770 °С, и лишь у кобальта данная точка достигает отметки в 1130 °С. Т.к. магниты используются самых разных условиях, в т.ч. при очень высоких температурах, кобальту было суждено стать важнейшим компонентом состава магнитных сталей [1].

Главные промышленные месторождения пирита — гидротермальные и метасоматические. По концентрации данных минералов в почве можно судить о масштабах залежей кобальтовых руд. В зависимости от химического состава, различают три основных типа кобальтовых руд: мышьяковые руды, сернистые и окисленные. Промышленные концентраций Co встречаются в месторождениях никеля, меди и железа. Как правило, из 1 тонны руды получают от 1 до 30 кг кобальта. Среди металлов подгруппы железа кобальт самый редкий; содержание его в земной коре не превышает тысячной доли процента. Общие мировые запасы оценивают в 6 млн. т, причем большая их часть сосредоточена в зарубежных странах: Заире, Марокко, Замбии, Австралии, Канаде, Индонезии и на Кубе. В России крупнейшим месторождением кобальтовых руд является Норильское, а из республик бывшего СССР значительными запасами также обладает Азербайджан (Дашкесанское месторождение) [2].

### *Кобальтовые катализаторы и их свойства*

Кобальтовый катализатор, по составу аналогичный фишеровскому катализатору, в 1935 г. испытывался в первых лабораторных и полужаводских (15 л продукта в сутки) установках Британской станции испытания топлива в Гринвиче [3].

Кобальтовые катализаторы направляют реакцию в сторону преимущественного образования пропионитрила. Малоактивными оказались хлориды иридия, кобальта, рутения, меди, хрома, кадмия и марганца, а также соединения трехвалентного золота и платинохлористоводородная кислота, нанесенные на активированный уголь или силикагель. Кобальтовые катализаторы превращают кислород оксида углерода главным образом в воду, а железные катализаторы – в углекислоту. Иное поведение железного катализатора не может быть объяснено конверсией первично образовавшейся воды с оксидом углерода. В присутствии кобальтовых катализаторов, так же как и в присутствии железных, может протекать реакция, обратная реакции образования водяного газа. С повышением температуры синтеза, а также в присутствии кобальтовых катализаторов количество

углекислоты возрастает. Кобальтовые катализаторы получены пропиткой водными растворами нитратов, ренийевые – пропиткой раствором надрениевой кислоты, серебряные – химическим осаждением на носителе из водных растворов; медные катализаторы представляют собой промышленные образцы. Кобальтовые катализаторы не принадлежат к числу наиболее распространенных катализаторов изомеризации, но в некоторых случаях их активность относительно высока. Технические кобальтовые катализаторы обычно содержат добавки  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{MgO}$ , влияющие на устойчивость катализаторов, температуру их предварительного восстановления, активность и избирательность [4].

#### *Получение кобальтовых катализаторов*

Кобальтовые катализаторы получают обычно способом осаждения на кизельгуре. Катализаторы на основе железа получают как способом осаждения с различными добавками на носители, так и плавлением – типа катализаторов, применяемых в синтезе аммиака. К ним примыкают азотированные железные катализаторы. Рутенийевые катализаторы для направленного синтеза твердых углеводородов применяются в виде металла без добавок. Восстановление этих катализаторов является важной операцией и связано с особенностями каждого из перечисленных металлов. От правильного проведения этой операции в начительной мере зависит производительность катализатора и продолжительность его жизни. Кобальтовые катализаторы лучше всего регенерировать окислительно-восстановительным методом: через утомленные катализаторы пропускают при 150 % чистым воздухом, полностью окисляющий их поверхность, после чего проводят повторное восстановление водородом; иногда очень полезно, для более глубокого разрыхления поверхности, эти операции повторить. Наряду с кобальтовыми катализаторами для синтеза жидких углеводородов могут быть применены и железные катализаторы. Эти катализаторы были первыми, над которыми был осуществлен синтез углеводородов, но от их применения пришлось скоро отказаться, и они были заменены кобальтовыми катализаторами. Причина этого заключалась в том, что стабилизированные пористые образцы кобальтовых катализаторов легко получить, как и образцы железных катализаторов, методом соосаждения. В большинстве этих катализаторов (известных как катализаторы Фишера-Тропша) стабилизаторами служат оксид тория или ее смесь с оксидом магния. Стабилизаторы получают осаждением гидроокисей одновременно с осаждением основного компонента. Восстановление высушенных осадков обычно проводят при 620-720 К. Для катализаторов этого типа восстановление при 620-670 К является неполным, не восстановленный металл, по-видимому, входит в состав различных соединений, образующихся при взаимодействии металлических оксидов со стабилизаторами или носителем. Ситуация сходна с наблюдавшейся для некоторых обычных нанесенных никелевых катализаторов. В то же время плавленый магнетит, по-видимому, восстанавливается при 720 К полностью, [5] если продолжительность восстановления достаточно велика.

Процессы синтеза на кобальтовых катализаторах во многих отношениях сходны, но синтез на железных катализаторах весьма отличен от них. Приготов-

ление в 1931-1932 гг. активных осажденных кобальтовых катализаторов побудило изучить железные катализаторы, приготовленные таким же способом. Лаборатория фирмы Рурхеми, которая занималась интенсивным изучением кизельгуров и кизельгурсодержащих кобальтовых катализаторов, исследовала железные катализаторы, осажденные на кизельгуре. Следует отметить, что химики фирмы Рурхеми считали отсутствие кизельгура в железных катализаторах Института угля серьезным недостатком для промышленного применения последних, особенно вследствие затруднений при фильтрации.

Применен катализатор, предназначенный для использования в процессе Фишера-Тропша, включающий по меньшей мере один металл, выбранный из группы, состоящей из никеля, кобальта, железа, рутения, осмия, платины, палладия, иридия, рения, молибдена, хрома, вольфрама, ванадия, родия, меди, цинка и их комбинаций, и по меньшей мере один промотор, причем данный металл и промотор диспергированы на носитель с образованием частиц катализатора [6].

Анализ литературных данных свидетельствует о многообразии предлагаемых путей извлечения ценных металлов из отработанных катализаторов. Как правило, отработанные катализаторы имеют сложный химический состав, и задача комплексной утилизации их неизбежно приводит к созданию многостадийных и сложных технологических схем, включающих пиро и гидрометаллургические операции. Несомненными преимуществами обладают гидрометаллургические способы переработки с последующим использованием современных методов извлечения молибдена, кобальта, никеля и других металлов из раствора: ионный обмен, гидролитическое осаждение.

## 2 Экспериментальная часть

### 2.1 Извлечение кобальта из кеков, полученных после содового выщелачивания

В последние годы наметилась тенденция извлечения ценных составляющих из отработанных катализаторов различными способами, основанными на ряде пиро и гидрометаллургических процессов.

Предложен способ извлечения кобальта из материала, содержащего оксидные частицы, основанный на выщелачивании реакции солей аммония (0,5-2 м/л) в присутствии  $H_2O_2$  (0,02-0,2 моль/л) при  $pH > 9,5$  и температуре 50-95 °С. В качестве примера рассмотрена переработка отработанного катализатора. После обжига на воздухе при 400-600 °С материал содержал, %: Со 1,7; Мо 8,3; Ni 1,4; V 4,5. Содержание  $H_2O_2$  в растворе составляло 0,02; 0,08; 0,14 моль/л. Начальная кислотность  $pH$  9,6; 10,0; 10,4. Концентрация аммониевых солей была 1,0 моль/л  $(NH_4)_2CO_3$  + 0,5 моль/л  $(NH_4)_2SO_4$ . Выщелачивание проводили при температуре 80 °С в течение 3 ч. Достигнуто извлечение, %: Со 80; Мо 93; Ni 80; V 88.

### 2.2 Влияние продолжительности процесса и количества хлорагента на степень хлоридовозгонки кобальта

Основная задача экспериментального исследования – найти зависимости количества превращенного вещества от условий эксперимента, в первую очередь от концентрации компонентов реакционной смеси и продолжительности процесса. В связи с этим необходимо проведение детальных исследований по определению оптимальных параметров хлоридовозгонки кобальта из кеков после содового выщелачивания отработанных катализаторов.

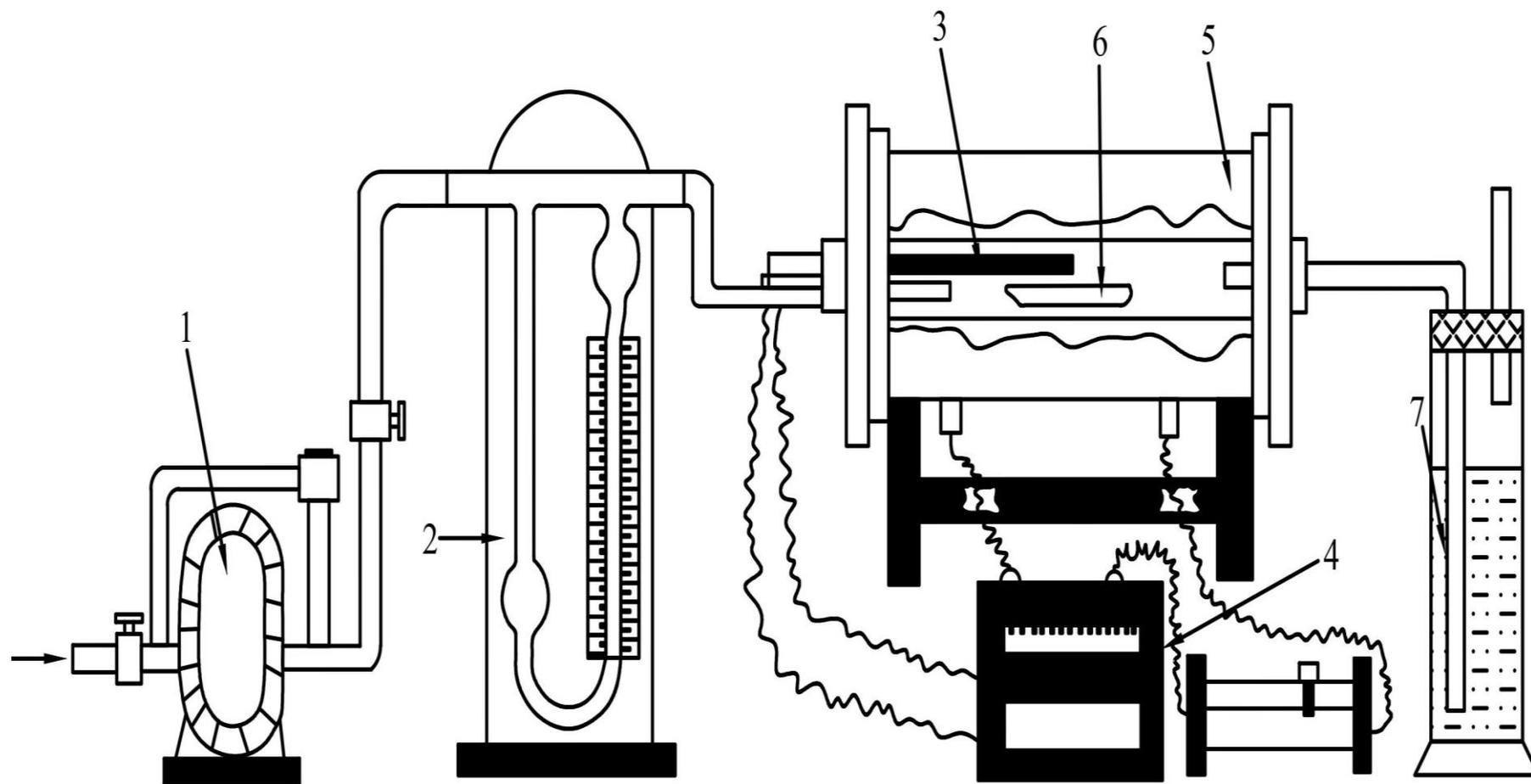
Для исследования процесса хлорирования использовали установку с трубчатой печью, позволяющей строго соблюдать температурный и газовый режим процесса, а также улавливать отходящие газы. Установка состоит из следующих основных узлов: электрической печи сопротивления с реактором, системы контроля и системы конденсации на рисунке 1.

Установка такого типа характеризуется тем, что неподвижные навески реагентов омывались сжатым воздухом, т.е. установка является периодической по твердому реагенту и проточной по газовому реагенту. Электрическая печь сопротивления представляет собой кварцевую трубку диаметром 30 мм и длиной 400 мм, снабженную силитовыми нагревателями. Мощность печи ,3 кВт. В реакционную трубку помещали корундовую лодочку с заранее приготовленной шихтой. В целях достижения однородности по всей массе шихты исходные смеси кеков после выщелачивания молибдена из отработанных катализаторов, хлорида кальция и добавок тщательно смешивались в требуемом соотношении. Навеску шихты (1,5-2,0 г) помещали в корундовую лодочку, просушивали 3 ч при 135 °С

и загружали в электропечь. Для экспериментальной оценки степени превращения веществ в процессе хлорирования использовали непрерывные и периодические методы, связанные с различными физико-химическими и химическими методами анализа остатков хлорирования.

Для более полного раскрытия процесса хлоридовозгонки кобальта было проведено термометрическое исследование.

Первому эндотермическому эффекту – 160 °С – на кривой ДТГ на рисунке 2 соответствуют два минимума при 110 и 130 °С – проявление дегидратации гидроалюмината натрия, образовавшегося при содовом выщелачивании обработанного катализатора.



1 – регулятор давления; 2 – реометр; 3 – термопара; 4 – потенциометр; 5 – трубчатая электропечь;  
 6 – корундовая лодочка; 7 – поглотительный сосуд.

Рисунок 1 – Схема установки для проведения лабораторных исследований

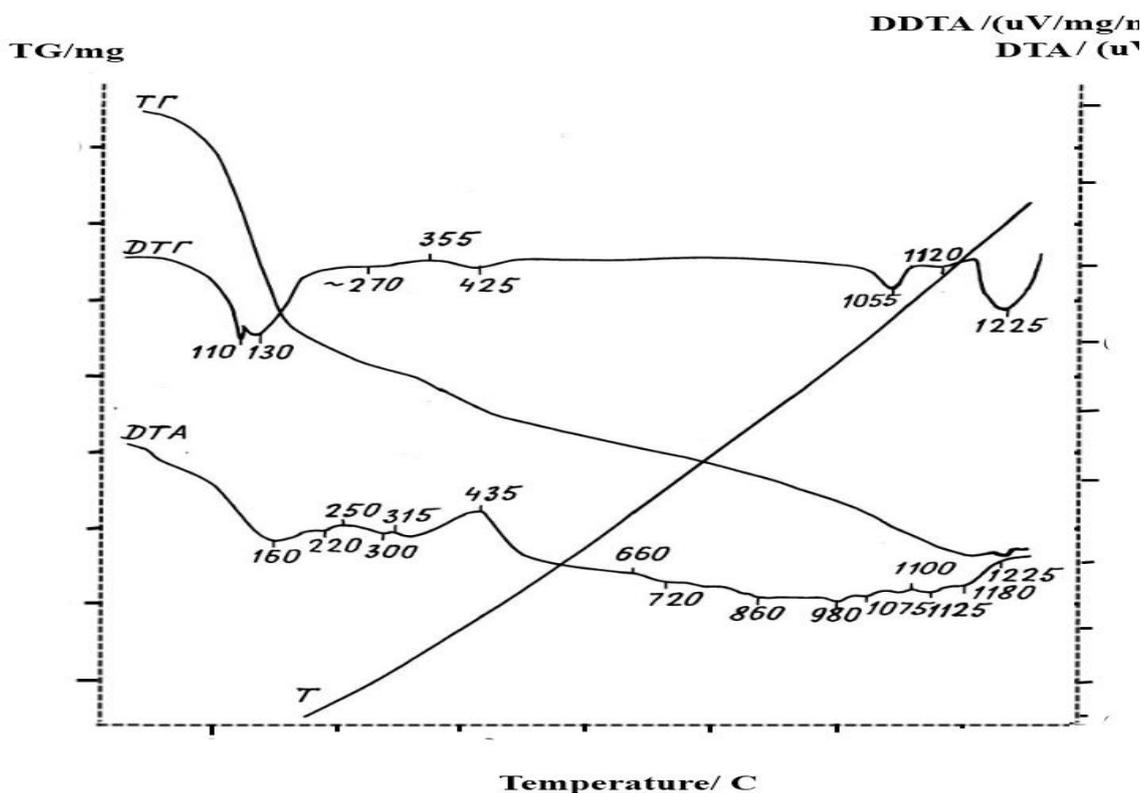


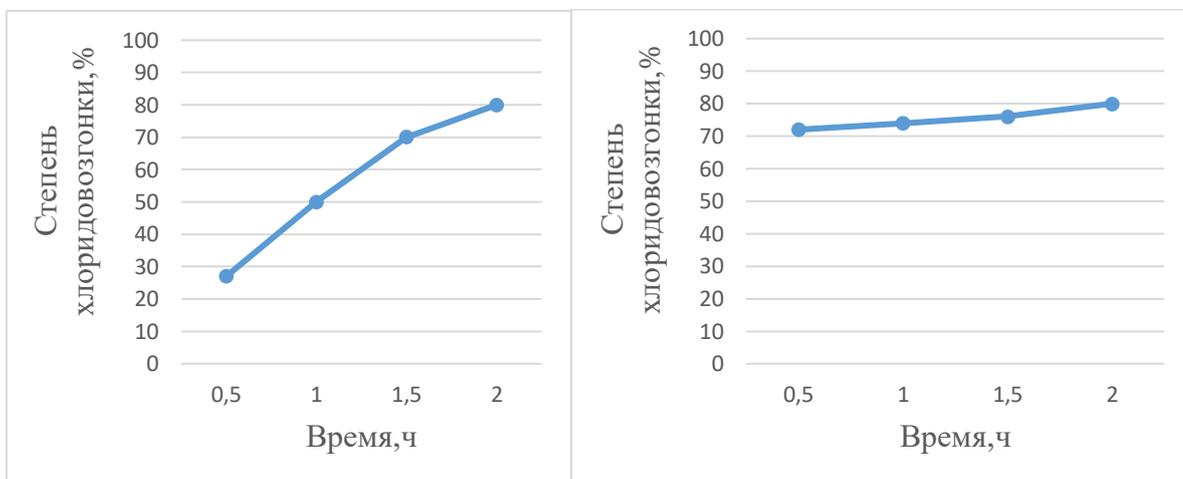
Рисунок 2 – Дериwатограмма шихты кек – CaCl<sub>2</sub>

Экзотермический эффект с максимумом при 250 °С проявился на фоне некоторого снижения массы и отвечает началу химического взаимодействия в твердой фазе хлорида кальция и оксида молибдена и образованию оксихлорида молибдена. В области развития экзотермического эффекта с пиком при 435 °С зафиксировано сначала увеличение, а затем снижение массы пробы, что обусловлено переходом никеля в газообразный NiCl<sub>2</sub>. Слабый эндотермический эффект с экстремумом при 720 °С соответствует наложению температур плавления оксида и хлорида кальция. На кривой ДТГ проявился интенсивный минимум при 1055 °С. В температурную область его развития попали малоинтенсивные эндоэффекты с экстремумами при 980 и 1025 °С. Известно, что NiCl<sub>2</sub> улетучивается после 987 °С, а CaCl<sub>2</sub> – после 1050 °С. Вполне вероятно, что вышеназванный минимум на ДТГ – суммарный результат протекания этих процессов.

В область развития минимума при 1120 °С кривой ДТГ попали эндотермические эффекты с экстремумами при 1125 и 1180 °С – отвечают разложению промежуточных оксихлоридов кобальта и никеля [7]. Минимум 1225 °С на кривой ДТГ соответствует возгонке CuCl<sub>2</sub> или Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [8]. Общее изменение массы составляет 29,6 %. В опытах использовали кек после содового выщелачивания молибдена из отработанного катализатора, имеющий следующий химический состав, %: Со 0,93. В качестве хлорирующего агента применяли хлорид кальция, с содержанием основного вещества 85,4 %.

В опытах использовали окатанную шихту (кек плюс  $\text{CaCl}_2$ ) с размерами гранул 3-6 мм, скорость подачи воздуха 2,5-3,0 л/час. Термодинамические расчеты показали, что оптимальная температура хлоридовозгонки кобальта и никеля 1100 °С. Исследования влияния количества хлорагента на степень хлоридовозгонки кобальта показали, что в пределах от 136 до 205 % от теоретически необходимого количества хлорагента увеличение содержания  $\text{CaCl}_2$  в шихте на 20 % вызывает рост степени хлоридовозгонки для кобальта на 12-13 %. Для практического осуществления хлоридовозгонки важна его кинетическая характеристика

Анализ кинетических кривых хлоридовозгонки кобальта показал, что независимо от количества хлористого кальция в шихте максимальная степень возгонки достигается за 1,5 ч, дальнейшее увеличение продолжительности процесса не вызывает ожидаемый рост степени возгонки. Влияние продолжительности процесса на степень хлоридовозгонки кобальта на рисунке 3а, б.



Количество хлорагента от ТНК, %: а – 136; б – 205.

Рисунок 3 – Влияние продолжительности процесса на степень хлоридовозгонки кобальта

Из рисунка 3 видно, что характер кривых зависит от природы металла и количества хлористого кальция в шихте. Таким образом, при температуре 1100 °С оптимальными условиями процесса хлоридовозгонки кобальта из кеков, полученных после содового выщелачивания отработанного катализатора являются: продолжительность 1,5 ч, количество хлорагента 199-205 % от теоретически необходимого для хлорирования кобальта.

### 2.3 Влияние продолжительности процесса и количества оксида бора на степень хлоридовозгонки кобальта

Известно, что взаимодействие высших оксидов металлов с газообразным хлором в подавляющем большинстве случаев возможно только при достаточно высоких температурах. Введение в зону реакции различных добавок-активаторов, значительно снижает температуру начала процесса и увеличивает его скорость. Различные добавки-активаторы при хлорировании окисленных форм рассматриваются как носители восстановительных свойств или как агенты, способствующие появлению активного хлора, или, наконец, как вещества, способные связывать освобождаемый кислород и тем способствующие реакции хлорирования.

В качестве активирующей добавки в данных исследованиях использовали оксид бора.

Термографические исследования хлоридовозгонки кека от содового выщелачивания отработанного катализатора в присутствии оксида бора проводили с использованием порошковой шихты ( $\text{CaCl}_2$  200 % от теоретически необходимого количества,  $\text{B}_2\text{O}_5$  – 10 % от массы кека).

Кривая ДТА на рисунке 4, характеризуется наличием массы эндотермических эффектов с экстремумами при 160, 170, 810, 850, 905, 950, 1025, 1075, 1130, 1155 °С, отличающиеся, кроме (–) 160 °С, крайне низкой интенсивностью. Также выявлены экзотермические эффекты с вершинами при 360 и 425 °С. Область развития этих эффектов, как и в случае шихты без добавки оксида бора на рисунке 2, характеризует температурный интервал, в котором протекает взаимодействие компонентов шихты, происходящее с более высокой скоростью формирования новых соединений, температуры плавления которых четче отражены, чем на термограмме шихты кек –  $\text{CaCl}_2$ , в высокотемпературной области дериватограммы.

Эндотермический эффект при 160 °С связан с наличием гидроалюмината натрия. Слабый эндотермический эффект с экстремумом при 700 °С является отражением плавления хлорида кальция. Эндотермика с максимумом при 950 °С характеризуют улетучивание хлорида никеля, а эндотермика при 1025 °С и 1075 °С – хлорида кобальта. Эндотермические эффекты при 1130 и 1155 °С соответствуют разложению промежуточных оксихлоридов кобальта [9]. Общее изменение массы при прокаливании до 1200 °С – 28,4 %.

Результаты исследований по влиянию количества оксида бора в шихте на степень хлоридовозгонки кобальта и приведены на рисунке 4.

Из рисунка 4 видно, что добавка оксида бора в шихту в количестве 2 % от массы кека вызывает резкое возрастание степени хлоридовозгонки кобальта – с 35,0 до 75,7 % для кобальта.

Продолжительность опыта – 0,5 ч, содержание хлорагента 205 % от ТНК.

Дальнейшее увеличение содержания  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте мало влияет на степень извлечения кобальта и никеля в возгоны на рисунке 5.

Влияние добавки в шихту оксида бора на степень хлоридовозгонки молибдена не так значительно, как на хлоридовозгонку кобальта.

Исследования влияния продолжительности процесса на хлоридовозгонку кобальта проводили в оптимальных условиях: количество хлорагента  $\text{CaCl}_2$  в шихте – 200 %, количество оксида бора – 10 %, температура 1100 °С.

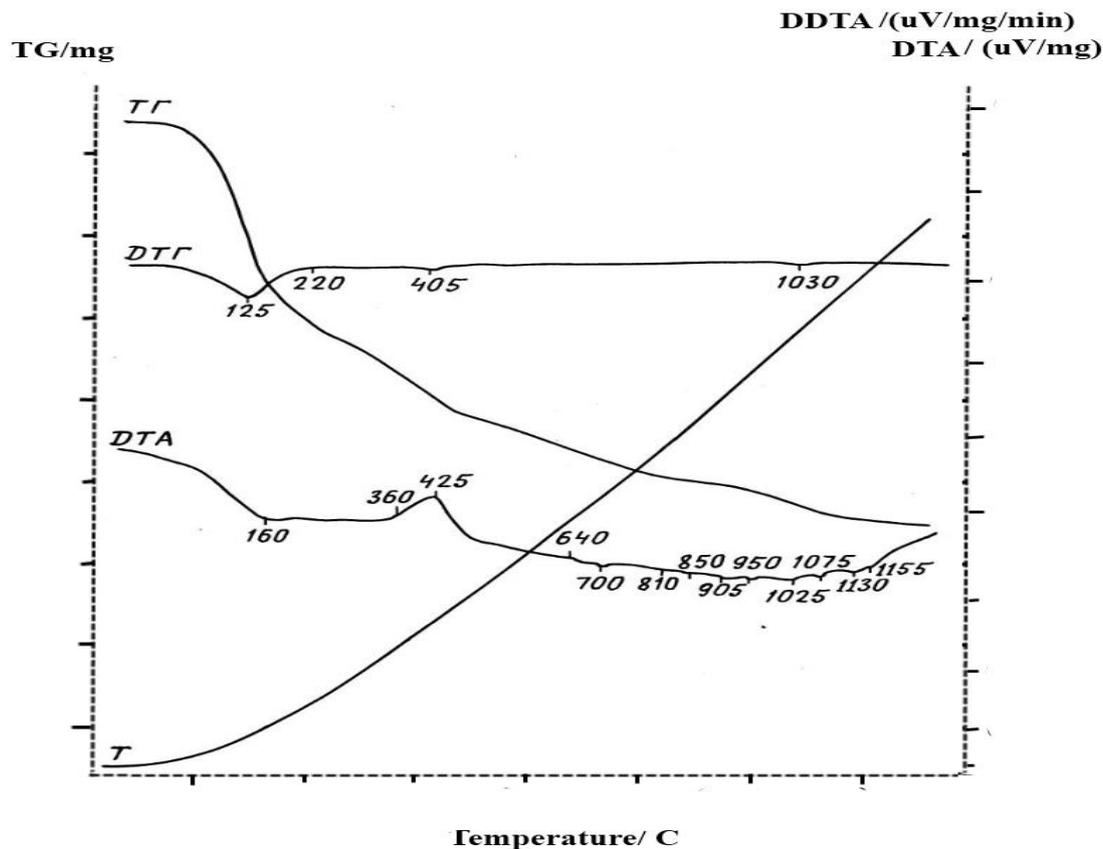


Рисунок 4 – Дериватограмма шихты кека –  $\text{CaCl}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$

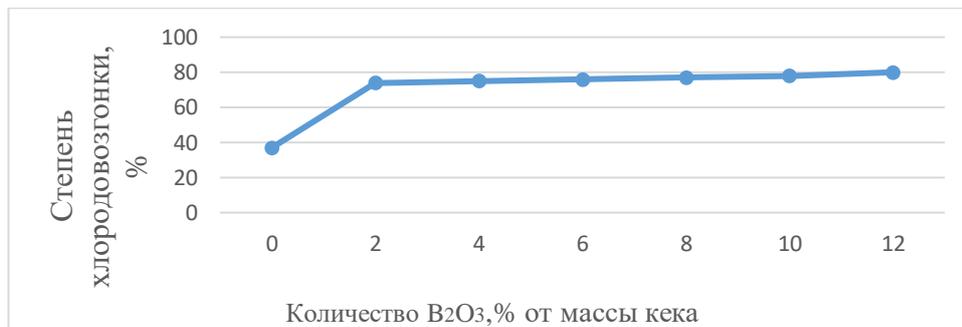


Рисунок 5 – Влияние количества  $\text{B}_2\text{O}_3$  на степень хлоридовозгонки кобальта

Возгонка основной части кобальта (85,4 %) происходит за первые полтора часа процесса, за остальное время реагирует только 1,5 %. Реакция хлорирования в основном заканчивается за первые полчаса. Таким образом, продолжительность хлоридовозгонки зависит от поставленной задачи – при максимальном извлечении кобальта, для извлечения только кобальта целесообразно сократить

продолжительность до 1,5 ч. Влияние продолжительности процесса на степень хлоридовозгонки кобальта на рисунке 6.

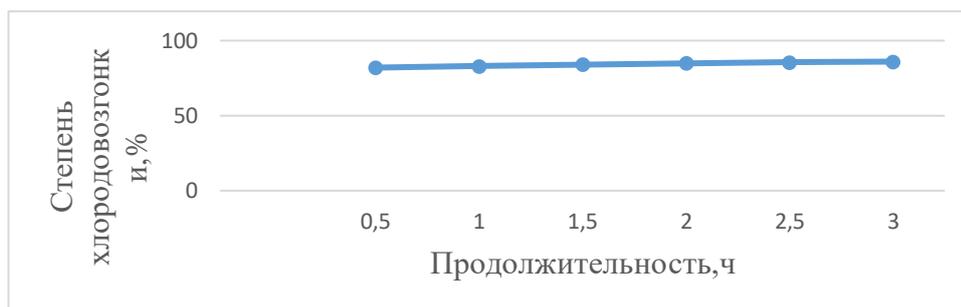


Рисунок 6 – Влияние продолжительности процесса на степень хлоридовозгонки кобальта

#### 2.4 Физико-химические исследования хлоридовозгонов

Для полного раскрытия процесса хлоридовозгонки кобальта из кеков содового выщелачивания отработанного катализатора были проведены физико-химические исследования возгонов. Изучены сублиматы высокотемпературные (300-350 °С) и низкотемпературные (150-200 °С).

Результаты спектрального полуколичественного анализа сублиматов приведены в таблице 1. По данным, представленным в таблице 1, можно приблизительно оценить влияние температуры конденсации на распределение элементов в сублиматах. Кобальт осаждается при более низкой температуре.

Таблица 1 – Результаты спектрального анализа

Продукт	Содержание элемента, %											
	Ni	Co	Mo	Al	Na	Pb	K	Fe	Mn	Mg	Si	Cu
Низкотемпературный сублимат	<0,1	>0,1	интенсивные линии	~0,1	мно го	>0,1	мно го	~0,1	<0,01	≥0,03	>1	>0,1
Высокотемпературный сублимат	~0,1	>0,03		≥0,1		>0,1		~0,1	<0,01	≥0,03	>0,1	≥1

Рентгенофазовыми исследованиями установлено, что основными фазами продуктов 1 и 2 являются хлорид калия, хлорид натрия, двойная соль  $K_{0,2}Na_{0,8}Cl$ . Кристобалита  $SiO_2$  в продукте 1 больше, чем в продукте 2. Кроме того, в низкотемпературном возгоне обнаружена смесь оксихлоридов молибдена, межплоскостные расстояния 5,58, 3,60, 2,50, 1,90.

При дериватографических исследованиях продуктов 1 и 2 в таблице 1, для лучшего выявления термических эффектов чувствительность ДТА была увеличена в 2 раза представлены на рисунках 7, 8.

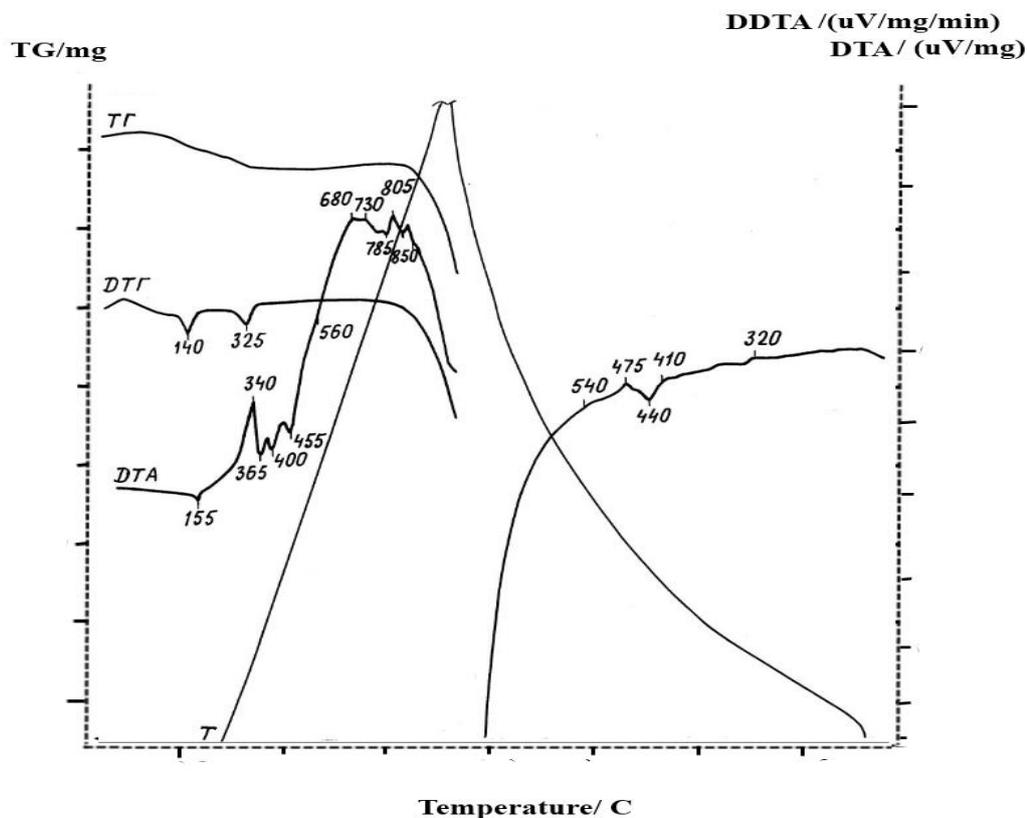


Рисунок 7 – Дериватограмма продукта № 1

На кривой ДТА рисунка 7 проявились экзотермические эффекты с максимальным развитием при 155, 365, 400, 455, 560, 760, 785 и 850 °С. Экзотермические эффекты имеют вершины при 340, 680, 730 и 805 °С.

На кривой ДТГ зафиксировано два – при 140 и 325 °С. Последний не нашел отражения на кривой ДТА, т.к. экзотермический эффект при 340 °С поглотил соответствующий эндотермический эффект. После 340 °С ни один термический эффект не сопровождался изменениями массы представлены на рисунке 8.

На кривой ДТА высокотемпературного возгона на рисунке 8 зафиксированы эндотермические эффекты с максимальным развитием при 365, 465, 555, 585, 665, 780, 800 и 845 °С.

На кривой ДТГ те же минимумы на рисунке 8 при 135 и 320 °С. Добавился минимум при 80 °С – потеря адсорбированной воды из-за высокой гигроскопичности продукта.

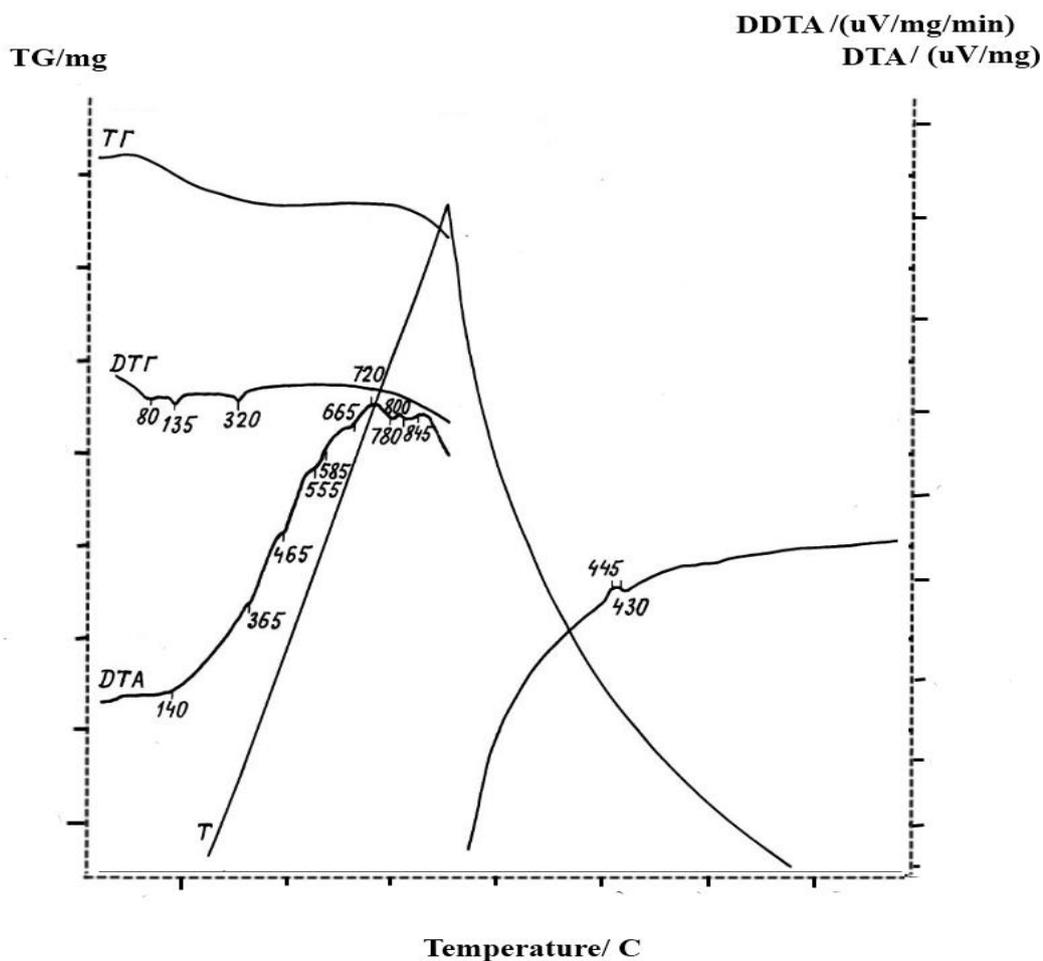


Рисунок 8 – Дериватограмма продукта № 2

Крутой подъем кривой ДТА вызван резким изменением теплоемкости пробы вследствие протекающих в ней процессов.

На кривой ДТА, полученной в ходе остывания пробы зарегистрированы экзотермические эффекты с максимумами при 475, 410 и 320 °С. Это – обратные эффекты эндотермика с экстремумами при 365, 400, 455 °С.

На термограмме проявился слабый эндотермический эффект с максимумом при 560 °С, при этой температуре происходит полиморфное превращение сульфата калия. Четкого обратного эффекта на кривой ДТА при остывании получено не было, но метод ИК-спектроскопии определил четкое проявление  $K_2SO_4$ .

Эндотермика с экстремумом при 785 °С отражает плавление оксидов молибдена, после которого начинается возгонка, что хорошо видно из хода кривых ТГ и ДТГ.

Слабый эндотермический эффект с максимумом при 760 °С соответствует плавлению небольшого количества хлорида калия.

Общая потеря массы при прокаливании до 1000 °С – 5,7 %.

На кривой ДТА не проявился эндотермический эффект с пиком при 340 °С, как на термограмме низкотемпературного возгона. Вероятно, низкое содержание молибдена в пробе сказалось на разрешающей способности прибора и взаимодействие между соединениями молибдена проявилось достаточно слабо.

Сочетание эндотермических эффектов при 365 и 845 °С характеризует проявление карбоната натрия. Эндотермика с экстремумом при 465 °С соответствуют плавлению оксида бора, вынесенного током отходящих газов из реактора. Эндотермический эффект при 555 °С характерен для полиморфных превращений сульфата калия, а эндотермика при 585 °С – чуть сдвинутая по температуре инверсия кварца. Эндотермический эффект с максимумом при 665 °С соответствует плавлению  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . Эндотермика при 780 °С – плавление хлорида калия, а при 800 °С – плавление хлорида натрия. Общая потеря массы при прокаливании до 1000 °С – 4,7 %.

Таким образом, исследования показали принципиальную возможность селективного выделения молибдена, кобальта и никеля из кеков после содового выщелачивания молибдена из отработанных катализаторов хлоридовозгонкой при регулировании температуры конденсации возгонов.

## **2.5 Исследование гидрометаллургического способа извлечения кобальта из кека после содового выщелачивания отработанных катализаторов**

С целью сопоставления результатов по хлоридовозгонке кобальта из кеков после выщелачивания отработанных катализаторов с известными гидрометаллургическими способами были проведены исследования по выщелачиванию кобальта из кеков растворами соляной кислоты. Исследования проводили с использованием кека после содового выщелачивания отработанного катализатора состава, %: 0,98 Со; 4,32 Мо; 1,92 Ni; 64,5  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Предварительными опытами установлено, что максимальный переход основных компонентов кека в раствор достигается менее чем за два часа. Исследование зависимости извлечения кобальта из кека в раствор от исходной концентрации соляной кислоты в диапазоне 10-26 %, времени агитации 2 ч, температуре 90 °С и Т:Ж = 1:3 показало представленным в таблице 2, что в этих условиях извлечение молибдена увеличивается с ростом концентрации соляной кислоты, достигая максимальной степени извлечения 59,3 %, что сопоставимо с результатами хлоридовозгонки на рисунке 6.

Увеличение концентрации соляной кислоты с 10,5 до 22,3 % приводит к возрастанию степени извлечения кобальта, никеля и алюминия. Дальнейший рост концентрации соляной кислоты приводит к некоторому снижению степени извлечения в раствор кобальта, никеля и алюминия из-за высокой вязкости раствора. Максимальное значение степени извлечения в раствор кобальта 52,9, а никеля 53,3 %, что значительно ниже, чем при хлоридовозгонке.

Таблица 2 – Влияние концентрации соляной кислоты на извлечение компонентов кека в раствор. Т:Ж=1:3

Концентрация HCl, %	Содержание в растворе, г/дм <sup>3</sup>		Содержание в кеке, %		Степень извлечения в раствор, %	
	Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
26,2	2,89	341,2	0,68	51,2	49,1	60,3
22,3	3,46	387,2	0,66	48,6	52,9	61,3
11,5	2,54	154,0	0,68	47,6	48,5	44,7
10,5	1,19	134,2	0,66	49,1	41,1	39,1

Исследование влияния исходного отношения Т:Ж в пульпе на извлечение основных компонентов кека в раствор при температуре 90 °С, времени агитации 2 ч при использовании 11,5 % раствора соляной кислоты представленным в таблице 3 показало, что степень извлечения либо незначительно возросла (молибден), либо осталась прежней (кобальт), либо снизилась (никель, алюминий).

Таблица 3 – Влияние Т:Ж на степень извлечения компонентов кека в раствор. Концентрация соляной кислоты 11,5 %

Т:Ж	Содержание в растворе, г/дм <sup>3</sup>		Содержание в кеке, %		Степень извлечения в раствор, %	
	Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1:3	2,54	154,0	0,68	47,6	48,5	44,7
1:5	1,02	54,2	0,68	51,7	48,5	39,9

Подготовку ионитов к работе проводили по ГОСТу 10896-72.

Вероятно, увеличение объема раствора и, как следствие присутствие свободных молекул воды, приводит к дестабилизации соединений алюминия в растворе, с образованием аморфного осадка, на который соосаждаются соединения кобальта.

Кроме того, в ходе экспериментов отмечена плохая фильтрация пульпы выщелачивания, скорость не превышает 0,012 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·ч.

Таким образом, сопоставление результатов опытов по хлоридовозгонке и соляно-кислотному выщелачиванию кобальта показало преимущество хлоридной технологии перед гидрометаллургическим способом переработки кеков после содового выщелачивания обработанных катализаторов, для которого характерна низкая степень извлечения кобальта в раствор, направляемый на сорбцию.

## 2.6 Исследование процесса коллективной сорбции кобальта из хлоридных растворов различными ионитами

Сорбцию на ионообменных смолах широко применяют в промышленной практике для извлечения металлов из растворов, получаемых при переработке бедного сырья. Исследование процесса коллективной сорбции кобальта из хлоридных растворов проводили на ионитах, выпускаемых фирмой Purolite.

Коллективную сорбцию металлов проводили из растворов с различной суммарной концентрацией металлов и соляной кислоты на лабораторной установке на рисунке 9.



Рисунок 9 – Сорбционная колонна

Результаты экспериментов представленные в таблице 4 показывают, что из растворов с концентрацией 10-14 % HCl сорбция проходит с низкими показателями коэффициента распределения K и статической обменной емкостью (СОЕ) для всех испытываемых ионитов.

Таблица 4 – Сорбция металлов из растворов в зависимости от концентрации соляной кислоты при 20 °С

Ионит	Концентрация HCl, %	Концентрация металлов, г/дм <sup>3</sup>		СОЕ, мг/г	K
		исходная	равновесная		
С 150	10	0,08	0,05	2,17	0,60
S 950	10	0,10	0,06	2,38	0,67
S 985	14	0,16	0,11	2,18	0,45
С 100 × 10	14	0,16	0,12	2,00	0,33

При дальнейшем увеличении концентрации соляной кислоты до 26,2 % статическая обменная емкость заметно возрастает, однако коэффициент распределения  $K < 1$  представленные в таблице таблица 5. Очевидно, что увеличение содержания соляной кислоты в растворе влияет на процесс сорбции, вследствие образования новых соединений кобальта, имеющих различную способность к сорбции ввиду новых их свойств.

Таблица 5 – Сорбция металлов из солянокислых растворов при 20 °С  $C_{HCl} = 26,2 \%$

Ионит	Концентрация металлов в растворе, г/дм <sup>3</sup>		СОЕ, мг/г	K
	исходная	равновесная		
С 150	0,23	0,16	50,7	0,44
S 950	0,23	0,17	35,7	0,35
S 985	0,23	0,10	44,7	0,56
С 100 × 10	0,23	0,18	24,2	0,28

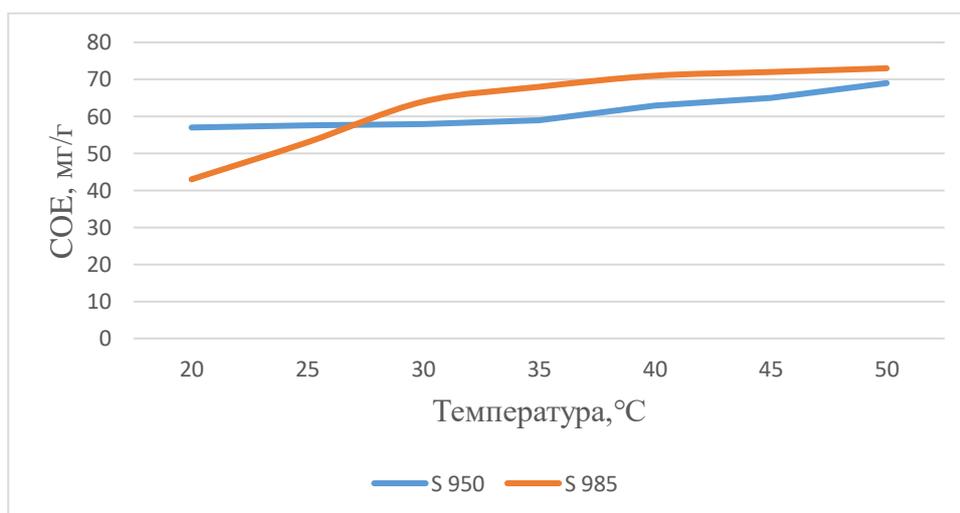
Температура сорбции существенно влияет на емкость ионитов представленные в таблице 6. С увеличением температуры с 20 до 35 °С сорбция ионита S 985 возросла на 32,5 %, а S950 – на 57,3 %. Заметно возрос и коэффициент распределения кобальта и никеля между ионообменной смолой и раствором. Сорбционная емкость ионита С 150 увеличилась незначительно – на 12,5 %.

Статическая обменная емкость ионита С 100 × 10 увеличилась, однако коэффициент распределения K меньше 1.

Дальнейшее изучение влияния температуры на показатели сорбции металлов в статических условиях проводили на наиболее перспективных ионитах на рисунке 10.

Таблица 6 – Сорбция металлов из солянокислых растворов при 35 °С  $C_{HCl}$  – 26,2 %

Ионит	Концентрация металлов в растворе, г/дм <sup>3</sup>		СОЕ, мг/г	К
	исходная	равновесная		
С 150	0,31	0,11	63,2	1,82
S 985	0,31	0,08	70,2	2,87
S 950	0,31	0,11	67,2	1,82
С 100 × 10	0,31	0,16	66,7	0,94



1 – емкость ионита S 950, 2 – емкость ионита S 985

Рисунок 10 – Зависимость емкости ионитов от температуры

С повышением температуры процесса сорбции статическая обменная емкость ионита S 950 увеличивается прямо пропорционально. Ионообменная способность смолы S 985 носит более сложный характер. Очевидно, что коллективную сорбцию кобальта из солянокислых растворов на данных ионитах необходимо проводить при повышенных температурах.

На коэффициент распределения и статическую обменную емкость ионита заметное влияние оказывает соотношение объемов раствора и смолы представлены в таблице 7.

Увеличение соотношения объема раствора к объему смолы приводит к росту абсолютного количества сорбированных металлов (коэффициент распределения равен 8), однако сорбционная емкость ионитов используется не в полной мере.

Таблица 7 – Сорбция металлов из солянокислых растворов при 50 °С.  $C_{HCl}$  – 26,2 %

Ионит	$\frac{V_{p-ра}}{V_{смолы}}$	Концентрация металлов в р-ре, г/дм <sup>3</sup>		СОЕ, мг/г	К
		исходная	равновесная		
S 950	200	0,27	0,07	72,5	2,86
S 950	100	0,27	0,03	35,7	8,00
S 985	200	0,27	0,07	73,2	2,86
S 985	100	0,27	0,03	52,4	8,00

Таким образом, исследования коллективной сорбции в статических условиях позволили определить ионит, на котором сорбция металлов проходит с достаточно высокими показателями.

## 2.7 Отработка режимов селективной десорбции кобальта

Селективная десорбция – один из способов разделения элементов. Наиболее важной задачей при этом является подбор элюента, способного десорбировать только один из компонентов.

Десорбцию проводили в статических условиях при температуре 25-30 °С. В исследованиях использовали ионит S950 с содержанием, кобальта 7,1. Результаты исследований, представленные в таблице 8 характеризуют влияние природы элюента на процесс десорбции кобальта. Степень десорбции каждой стадии определяли от количества сорбированного компонента в ионите. Исследование десорбции кобальта с ионита после десорбции никеля растворами соляной кислоты показало, что применение в качестве элюата раствора 14,5 % HCl кобальт десорбируется на 88 %. Были определены кинетические зависимости десорбции соединений кобальта, сS950 выбранными селективными элюентами. Полученные экспериментальные данные приведены на рисунках 11-13.

Как видно из представленных кинетических зависимостей равновесие в системе ионит: элюент наступает при времени контакта равном на первой стадии 20 мин, на второй – 25 мин и на третьей – 10 мин. При этом десорбируется кобальт на 88 % (III).

Проведенными исследованиями установлен оптимальный режим селективной десорбции кобальта.

На первой стадии десорбцию кобальта проводят раствором  $155 \text{ г/дм}^3 \text{ HCl}$ . Получен десорбат, содержащий  $1,92 \text{ г/дм}^3$  кобальта, молибден и никель не обнаружены.

Таким образом, в результате исследований установлены элюенты, селективно десорбирующие кобальт и кинетические зависимости десорбции компонентов на каждой стадии процесса.

Как видно из представленных кинетических зависимостей равновесие в системе ионит: элюент наступает при времени контакта равном на первой стадии 20 мин, на второй – 25 мин и на третьей – 10 мин. При этом десорбируется кобальт на 88 % (III).

Проведенными исследованиями установлен оптимальный режим селективной десорбции кобальта приведены на таблице 8.

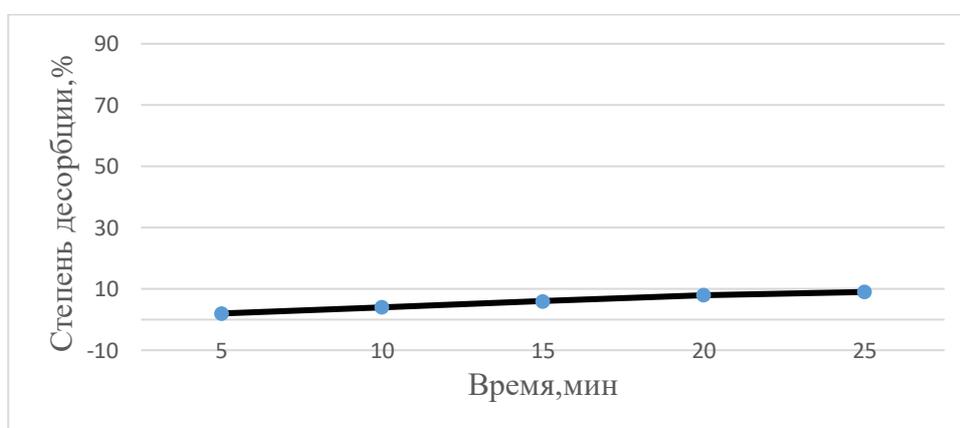


Рисунок 11 – Кинетическая зависимости десорбции кобальта в условиях  $\text{NH}_3 - 10 \%$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 - 100 \text{ г/дм}^3$

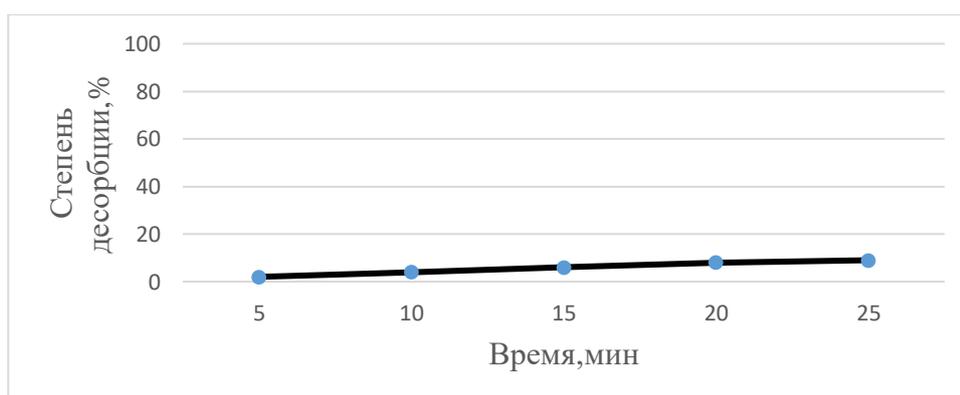


Рисунок 12 – Кинетическая зависимости десорбции кобальта в условиях  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 100 \text{ г/дм}^3$ ,  $\text{NH}_3 - 10 \%$

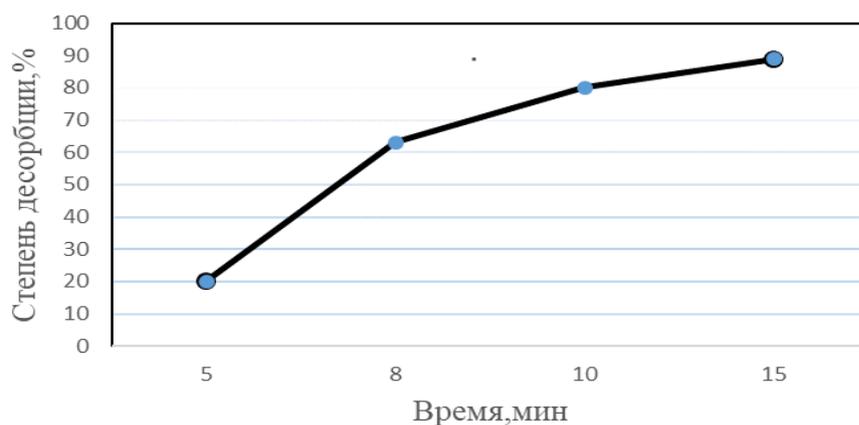


Рисунок 13 – Кинетическая зависимость десорбции кобальта HCl – 14,5 %

Таблица 8 – Результаты процесса десорбции

Элюент	Извлечение в элюат, %
Исходный	–
NH <sub>3</sub> – 5,2%	0,03
NH <sub>3</sub> – 10,4%	0,06
NH <sub>3</sub> – 14,9%	0,1
NH <sub>4</sub> Cl – 10%	0,91
NH <sub>4</sub> Cl – 15%	2,1
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 10%	1,1
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 80 г/дм <sup>3</sup>	2,0
NH <sub>3</sub> – 5%, NH <sub>4</sub> Cl – 5%	1,9
NH <sub>3</sub> – 10%, NH <sub>4</sub> Cl – 5%	3,4
NH <sub>3</sub> – 15%, NH <sub>4</sub> Cl – 5%	4,3
NH <sub>3</sub> – 5%, NH <sub>4</sub> Cl – 10%	3,8
NH <sub>3</sub> – 15%, NH <sub>4</sub> Cl – 10%	20,5
NH <sub>3</sub> – 10%, NH <sub>4</sub> Cl – 10%	24,7
NH <sub>3</sub> – 10%, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 100 г/дм <sup>3</sup>	6,3
NaOH – 100 г/дм <sup>3</sup> , NaCl – 100 г/дм <sup>3</sup>	30
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 100 г/дм <sup>3</sup> , NH <sub>3</sub> – 10%	8,1
HCl – 5,4%	63,2
HCl – 10,5%	71,9
HCl – 14,5%	88,0

## 2.8 Технологическая схема комплексной переработки отработанных катализаторов

На основании проведенных лабораторных исследований установлено, что для коллективной сорбции кобальта возможно успешное применение ионитов фирмы «Purolite» S985 и S950.

На основании полученных данных предложена принципиальная технологическая схема комплексной переработки отработанных катализаторов приведен на рисунке 14 .

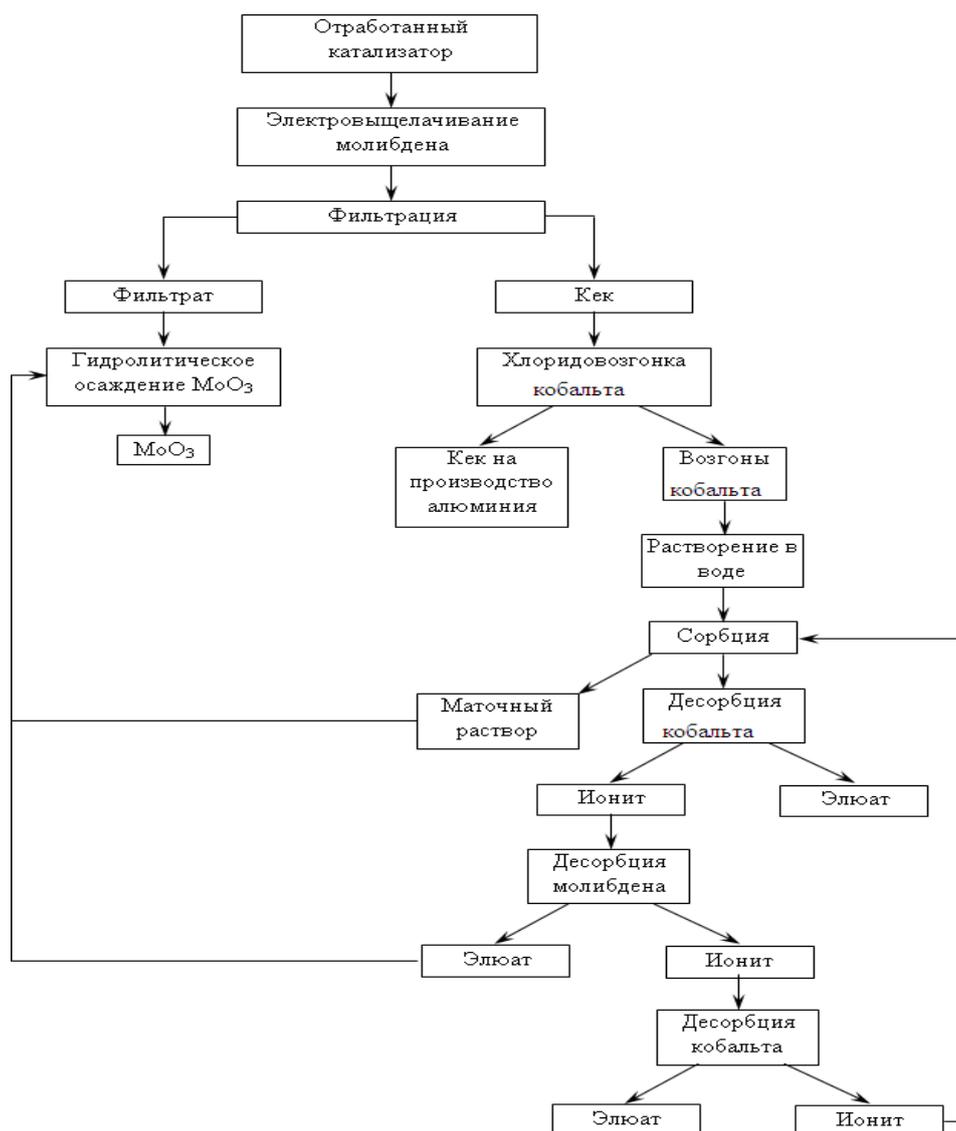


Рисунок 14– Принципиальная технологическая схема переработки отработанных катализаторов

*Выводы:*

– изучение влияния количества хлорагента на процесс хлоридовозгонки кобальта показал, что в пределах 135-205 % от теоретически необходимого количества увеличение содержания хлорида кальция в шихте на 20 % вызывает рост степени хлоридовозгонки для кобальта на 12-13 %;

– проведенными исследованиями установлено, что максимальная степень хлоридовозгонки кобальта при температуре процесса 1100 °С может быть достигнута за 1,5 часа;

– термография шихты, состоящей из кека, хлористого кальция и оксида бора, показала, что введение В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> в состав шихты интенсифицировало все взаимодействия между компонентами шихты;

– экспериментально установлено, что при продолжительности процесса хлоридовозгонки в течение 0,5 ч добавка оксида бора в шихту в количестве 2 % от массы кека вызывает рост степени хлорида возгонки кобальта с 35,0 до 75,7 %;

– исследования показали, что в присутствии в шихте оксида бора максимальная степень хлоридовозгонки достигается для кобальта за 90 мин, а молибдена за 3-4 часа.

– физико-химическими исследованиями хлоридовозгонов, полученных при 150-200 °С и 300-350 °С установлено, что кобальт в основном конденсируется в низкотемпературном возгоне.

– исследования коллективной сорбции кобальта в статических условиях позволили выбрать ионит, на котором сорбция металла проходит с достаточно высокими показателями. Определен оптимальный режим коллективной сорбции кобальта.

### 3 Экономическая часть

#### *Расчет затрат на проведение исследований*

В данной работе проводится расчет основных затрат на проведение опытов. Всего было 16 опытов в течение всех исследований

#### *Расчет амортизационных отчислений*

Рассчитаем амортизационные отчисления для оборудования лаборатории данные приведены на таблице 9.

Таблица 9 – Амортизационные отчисления

Наименование Оборудования	Срок службы, лет	Количество	Цена, тг	Годовая стоимость, тг	$H_a$ , %	Годовая сумма амортизации, тг
Регулятор давления	10	1	10 000	10 000	10	2 000
Реометр	10	1	3 000	3 000	10	300
Термопара	5	1	5 000	5 000	20	1 000
Потенциометр	5	1	900	900	20	240
Трубчатая электропечь	10	1	1200	1 200	10	120
Корундовая лодочка	10	1	500	500	10	150
Поглотительный сосуд	4	1	800	800	25	300
Электронные весы	5	1	55000	55 000	20	200
Итого:				76 400		4 310

Норму ( $H_a$ ), следовательно, и суммы амортизации будем определять по сроку службы оборудования согласно формуле:

$$H_a = \frac{100}{B} \quad (1)$$

где  $B$  – срок службы.

Таким образом, общая стоимость оборудования составляет 76 400 тг. За год сумма амортизационных отчислений за оборудование составит 4 310 тг. За два месяца сумма амортизационных отчислений за оборудование составит 382,5 тг.

### *Расчет затрат на основные и вспомогательные материалы*

Рассчитаем затраты на основные и вспомогательные материалы, используемые непосредственно для проведения эксперимента, а также для проведения химических анализов. Так как в процессе научно-исследовательской работы было проведено два опыта, то и затраты на основные и вспомогательные материалы рассчитываем на данное количество опытов. Результаты расчета представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Затраты на основные и вспомогательные материалы

Наименование Материалов	Расход материалов	Стоимость единицы, тг	Общая стоимость, тг
Соляная кислота (HCl), л	0,6	298	179
Аммиак (NH <sub>3</sub> ), л	0,356	35	12,5
Хлоридаммония (NH <sub>4</sub> Cl), л	0,8	4,23	3,4
Карбонатнатрия, кг	0,005	2720	13,6
Оксид бора (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), кг	0,05	450	2,25
Ионит Purolite C 150, кг	1	10000	10000
Ионит PuroliteS 950, кг	1	10000	10000
Ионит PuroliteS 985, кг	1	10000	10000
Ионит Purolite C100x10, кг	1	10000	10000
Итого			40210,75

Таким образом, затраты на основные и вспомогательные материалы составляют 40210,75 тг за два месяца.

### *Расчет затрат на электроэнергию и на холодную воду*

Расчет электроэнергии за один день (в день два опыта). Таким образом, за один опыт расходуется 3 кВт/ч электроэнергии, тогда за 16 опытов израсходовано 48 кВт/ч. Стоимость 1 кВт/ч электричества составляет 13,2 тг. Тогда затраченные 54 кВт/ч будет стоить:

$$48 \cdot 13,2 = 633,6 \text{ тг} \quad (2)$$

Следовательно, на электроэнергию израсходовано 633,6 тг.

Расход холодной воды рассчитывается на 16 опытов. В среднем на один опыт расходуется 3 л воды, на 16 опытов, соответственно расходуется 48 л воды. Расход воды на мытье химической посуды составляет 2 м<sup>3</sup>. Стоимость 1 м<sup>3</sup> холодной воды составляет 23 тг, тогда (за два месяца работы) будут стоить:

$$2,048 \cdot 23 = 47,1 \text{ тг} \quad (3)$$

#### *Расчет заработной платы и начислений*

Заработная плата руководителя (1 ставка) составляет 100000, а исполнителя (0,5 ставки) – 50 000 тг в месяц. Продолжительность работы один месяц, количество работающих – 2 человека. Таким образом, заработная плата работающих составит 150 000 тг за один месяца.

Начисления в страховой фонд определяются в размере установленных 21-го процента от общей суммы выплачиваемой заработной платы и равны:

$$150\,000 \cdot 0,21 = 31500 \text{ тг.} \quad (4)$$

Накладные расходы – 20 %, следовательно,

$$150\,000 \cdot 0,2 = 30\,000 \text{ тг.} \quad (5)$$

Итого заработная плата со всеми начислениями составит:

$$150\,000 + 31500 = 181500 \text{ тг.} \quad (6)$$

#### *Расчет общей суммы затрат*

Расчет общей суммы затрат включает в себя затраты на сырье, реактивы, воду, электроэнергию, амортизационные отчисления за оборудование и заработную плату. Все затраты сведены в таблицу 11.

Таблица 11 – Общие затраты на научно-исследовательскую работу

Наименование затрат	Сумма затрат, тг
Амортизационные отчисления за два месяца	4 310
Основные и вспомогательные материалы	40210,75
Электричество	633,6
Холодная вода	47,1
Заработная плата	181 500
Накладные расходы	25000
Итого:	76 400

Таким образом, сумма затраты на исследования составляет 251701,45

#### *Расчет рентабельности и экономического эффекта исследования*

Для того, чтобы рентабельность была хотя бы 10 %, экономический эффект должен составлять:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_0 &= (З + А) \cdot 0,1. \\ \mathcal{E}_0 &= (221451,45 + 27279,38) \cdot 0,1 = 24873,083 \text{ тг.} \end{aligned} \quad (7)$$

Так как работа проводилась в течение одного месяца, то экономический эффект по истечении этого времени будет равен:

$$\Theta_o = [Z + C_{п} \cdot I_o \cdot 0,33 \cdot (1 + e)^1] \cdot 0,1 \cdot \frac{2}{12}. \quad (8)$$

$$\Theta_o = [221451,45 + 40210,75 \cdot 0,33 \cdot 1,082 \cdot (1 + 0,1)^1] \cdot 0,1 \cdot \frac{2}{12} = 1494,8 \text{ тг.} \quad (9)$$

Экономический эффект научно-исследовательской работы при 10 %-ной рентабельности по результатам первого года составит:

$$\Theta_o = [Z + C_{п} \cdot I_o \cdot 0,33 \cdot (1 + e)^2 \cdot \frac{2}{12}] \cdot 0,1 \quad (10)$$

$$\Theta_o = 40210,75 + 1494,8 = 41705,55 \text{ тг.} \quad (11)$$

На второй год экономический эффект научно-исследовательской работы при 10 %-ной рентабельности определяется по формуле:

$$\Theta_o = [Z + C_{п} \cdot I_o \cdot 0,33 \cdot (1 + e)^2 \cdot \frac{2}{12}] \cdot 0,1 \quad (12)$$

$$\Theta_o = 221451,45 + 40210,75 \cdot 1,082 \cdot (1 + 0,1)^2 \cdot \frac{2}{12}] \cdot 0,1 = 22961,1 \text{ тг.} \quad (13)$$

Срок окупаемости проекта на единицу продукции рассчитываем по формуле:

$$T = \frac{K}{U} \quad (14)$$

где K – единовременные затраты;

U – изменение себестоимости.

$$T = \frac{76400}{93009,6} = 0,8 \text{ года} \quad (15)$$

Таким образом, срок окупаемости проекта составит 0,6 года.

*Выводы:*

– расчеты экономических затрат показали, что основную часть затрат составляют капитальные затраты и затраты на заработную плату исполнителей научно-исследовательской работы.

– экономический эффект при 10 %-ной рентабельности работы по результатам 41705,55 тенге, по результатам второго года –22961,1тенге.

– срок окупаемости научно-исследовательской работы в этих условиях составит 0,8 года.

## 4 Безопасность и охрана труда

### *Законы Республики Казахстан*

Настоящий раздел написан с учетом законов Республики Казахстан:

- Трудовой кодекс Республики Казахстан от 22.05.2007 г.
- Закона о пожарной безопасности от 22.05.07 г.;
- Закона о промышленной безопасности на опасных производственных объектах от 15.05.2007 г. №251 – 3 – II ЗРК.

### *Анализ опасных и вредных производственных факторов*

Работа в лаборатории неизбежно связана с рядом опасных и вредных факторов, поэтому организации безопасного труда уделяется особое внимание.

К работе в лаборатории допускаются лица, прошедшие медицинское освидетельствование и инструктаж по технике безопасности.

При работе в химической лаборатории следует помнить, что все химические вещества в той или иной степени ядовиты. Меры предосторожности при работе с химическими веществами должны быть направлены на предотвращение возможности их проникновения в организм через легкие, кожу, через рот и т.д.

Вдыхание вредных веществ – наиболее распространенная опасность в лабораторной практике. Особую опасность представляет вдыхание невысоких, часто неощутимых по запаху концентраций токсических веществ, а также мелкодисперсных систем в течение длительного времени, что приводит к хроническим заболеваниям.

К опасным производственным факторам при работе в лаборатории могут быть отнесены электрические установки и различные химические реактивы.

Цель проведения эксперимента: концентрирование оксида скандия в результате выщелачивания красного шлама. Всего было проведено 32 опыта при различных температурах (250-280 °С), различной продолжительности (30-60 минут), различном соотношении жидкого к твердому (2:1, 3:1) и различной концентрации щелочи (350 – 500 г/дм<sup>3</sup>).

Лабораторные опасности и вредности создаются:

- электрическим током;
- нагретыми оборудованием и материалами;
- загрязнением воздуха вредными веществами;
- воспламеняющимися и взрывоопасными веществами.

Для проверки и оценки условий труда применяются технические методы исследований и испытаний. К ним, например, относятся определение нежелательных примесей в воздухе с помощью различных анализаторов, изменение температуры, влажности, скорости движения воздуха. Всесторонний анализ условий труда позволяет дать рекомендации по рациональному устройству

предприятий и лабораторий, конструкции оборудования и характеру технологических процессов, организации труда, которые исключают возможность возникновения травматизма и заболеваний.

#### *Обеспечение индивидуальными средствами защиты*

При определённых видах профессиональной деятельности, на работающих могут воздействовать вредные вещества. Вредные вещества могут проникать в организм человека через органы дыхания, желудочно-кишечный тракт, кожные покровы и слизистые оболочки. Средства индивидуальной защиты работающих находят широкое применение. Во многих случаях их использование является необходимым и обязательным. К числу индивидуальных защитных средств относятся приборы и приспособления для защиты органов дыхания, зрения, а также рук, ног, кожи. Специальная одежда служит для защиты работающего от неблагоприятных воздействий производственной среды, не нарушая при этом нормального функционирования организма. Спецодежда может давать общую и местную защиту. Для общей защиты используют костюмы, комбинезоны, халаты, для местной – фартуки, нарукавники, наколенники. При проведении экспериментов в лаборатории глинозема и алюминия Центра науки о земле, металлургии и обогащения необходимой специальной одеждой служили халат белый и перчатки, так как присутствовала опасность попадания щелочи на какой-либо участок кожи или одежды.

#### *Противопожарные мероприятия*

Пожарная безопасность должна обеспечиваться системой предотвращения пожаров и системой пожарной защиты.

Система предотвращения пожара должна разрабатываться по каждому конкретному объекту из расчета, что нормативная вероятность возникновения пожара принимается равной не более 0,000001 в год в расчете на отдельного человека.

Ответственность за пожарную безопасность возлагается на руководителей, руководители предприятия обязаны назначить приказом должностных лиц, ответственных за пожарную безопасность отдельных объектов. Ответственность за пожарную безопасность на своем рабочем месте несет каждый. Необходимо после окончания работы проверить все химически активные вещества, банки с реактивами плотно закрыть крышками, выключить все электрооборудование.

#### *Выводы:*

– в работе рассмотрены анализ опасных и вредных производственных факторов, санитарно – гигиенические мероприятия, обеспечение электробезопасности, организация освещения рабочего места, микроклимат и средства индивидуальной защиты.

— приведены расчеты искусственного освещения, в результате, которых установлено, что в лаборатории университета, где выполнялась данная работа, для искусственного освещения должны использоваться 2 лампы типа НГ 150-

220. Для создания благоприятных условий труда большое значение имеет рациональное освещение рабочего места. Освещение в лаборатории должно быть таким, чтобы работающий длительное время мог вести наблюдение за всеми операциями без напряжения и утомления глаз.

– одним из обязательных организационных и технических мероприятий является оснащение лабораторий и производственных помещений специальными техническими средствами, обеспечивающими безопасность труда работающих.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

*Таким образом, по дипломной работе можно сделать следующие выводы:*

– Анализ научно-технической и патентной литературы показал, что наиболее перспективным способом выделения кобальта из кеков после содового выщелачивания отработанных катализаторов является хлоридовозгонка кобальта.

– Применение данного способа позволило выделить в хлоридовозгоны кобальт на 88 %.

– Проведенные исследования процесса хлоридовозгонки методом термографии позволило судить о характере взаимодействия между компонентами кека и хлорагентом  $\text{CaCl}_2$ . Определены температурные интервалы этих взаимодействий.

– Изучение влияния количества хлорагента на процесс хлоридовозгонки кобальта показал, что в пределах 135-205 % от теоретически необходимого количества увеличение содержания хлорида кальция в шихте на 20 % вызывает рост степени хлоридовозгонки для кобальта на 12-13 %.

– Проведенными исследованиями установлено, что максимальная степень хлоридовозгонки кобальта при температуре процесса 1100 °С может быть достигнута за 1,5 часа.

– Термография шихты, состоящей из кека, хлористого кальция и оксида бора, показала, что введение  $\text{B}_2\text{O}_3$  в состав шихты интенсифицировало все взаимодействия между компонентами шихты.

– Экспериментально установлено, что при продолжительности процесса хлоридовозгонки в течение 0,5 ч добавка оксида бора в шихту в количестве 2 % от массы кека вызывает рост степени хлорида возгонки кобальта с 35,0 до 75,7%.

– Исследования показали, что в присутствии в шихте оксида бора максимальная степень хлоридовозгонки достигается для кобальта за 90 мин, а молибдена за 3-4 часа.

– Физико-химическими исследованиями хлоридовозгонов, полученных при 150-200 °С и 300-350 °С установлено, что кобальт в основном конденсируется в низкотемпературном возгоне.

– Исследования коллективной сорбции кобальта в статических условиях позволили выбрать ионит, на котором сорбция металла проходит с достаточно высокими показателями. Определен оптимальный режим коллективной сорбции кобальта.

– Комплекс проведенных исследований показал принципиальную возможность выделения кобальта из кеков после содового выщелачивания отработанных катализаторов путем хлоридовозгонки кобальта в виде хлоридов, последующего растворения их в растворах соляной кислоты, коллективной сорбции из полученных растворов на ионитах нового поколения и коллективной десорбции элементов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1 Свойства элементов в двух книгах. Под общей редакцией М.Е.Дрица, книга 2. Москва изд. Дом «Руда и металлы» 2003г.

2 Логинова А.Н., Михайлов М.Н., Григорьев Д.А., Свидерский С.А. Патент РФ № 2445161 С1 «Способ активации кобальтового катализатора синтеза Фишера-Тропша», 2012, Бюл. №8. – 12 с.

3 Гараевская И.А., Григорьев Д.А., Стрижакова Ю.А., Лapidус А.Л. Развитие представлений о механизме синтеза углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> на кобальтовых катализаторах // XI Международная научная конференция «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела». – Уфа: изд-во «Реактив», 2010. – С. 292-296.

4 Лермонтов А.С. «Магнитные методы исследования кобальтовых катализаторов синтеза Фишера-Тропша» – М.: Москва, 2003 – С.108.

5 Пат. WO-A-02/089978. США Способ получения кобальтового катализатора; опубл 2005 г

6 Пат. US-A-6130184. США Способ получения кобальтового катализатора; опубл 2005 г.

7 Пат. 918094 EP. Гидрометаллургический способ извлечения никеля и кобальта аммиачным выщелачиванием; опубл. 2000.

8 Пат. 6569224 США. Гидрометаллургический способ извлечения никеля и кобальта из сульфидного флотоконцентрата; опубл. 2003

9 Бадирова Н., Шевко В.М. и др. Термодинамическое моделирование хлоридовозгонки металлов из отработанных катализаторов // Современное состояние и проблемы электротермических, высокотемпературных процессов химической технологии и металлургии: тр. совещ. – Шымкент, 2004. – С. 39.