

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық зерттеу техникалық университеті

Металлургия және өндірістік инженерия институты

Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдардың
технологиялары кафедрасы

Мұқанғали Шұға

Мақсұт Арайлым

Рахов Тимур

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Өндіріс қалдықтарынан түсті металдарды сорбция-экстракция процестерімен
бөліп алуды зерттеу

5B070900 – Metallургия мамандығы

Алматы 2020

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өндірістік инженерия институты

Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдар
технологиясы кафедрасы

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ:
МПЖжАМТ кафедрасының меңгерушісі
қауымд. проф., Ph.D., тех. ғыл. канд,
_____Чепуштанова Т.А
« ____ » _____ 2020 ж

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Өндіріс қалдықтарынан түсті металдарды сорбция-экстракция
процестерімен бөліп алуды зерттеу»

5B070900 – Metallургия мамандығы

Орындағандар: Махсұт А.,
Мұқанғали Ш.,
Рахов Т.
Ғылыми жетекші
ассистент-профессор, PhD
_____Мамырбаева К.Қ
“ ____ ” _____ 2020 ж.

Алматы 2020

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өндірістік инженерия институты

Металлургиялық процестер жылутехникасы және арнайы материалдардың технологиялары кафедрасы

5B070900 – Metallургия мамандығы

БЕКІТЕМІН:

МПЖжәнеАМТ кафедра
меңгерушісі
қауымд.проф.,PhD.,техн.ғыл
канд.

_____Чепуштанова Т.А.
« _____ » _____ 2020 ж.

ТАПСЫРМА

Дипломдық жұмысты орындауға

Білім алушылар: Рахов Т, Мұқанғали Ш, Махсұт А.

Тақырып: Өндіріс қалдықтарынан түсті металдарды сорбция-экстракция процестерімен бөліп алуды зерттеу

Университет Ректорының 2020 жылғы "27"қаңтардағы №762-б бұйрығымен бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі: 2020жылғы "30" мамыр.

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері: Құрамында түсті металл бар өндірістік қалдықтардан экстракция-сорбция арқылы мысты бөліп алу

Дипломдық жұмыста қарастырылатын мәселелер тізімі:

а) Өндірістік қалдықтар, құрамы және оларды өңдеу технологиялары бойынша ғылыми әдебиеттерге шолу жасау;

б) эксперименттік бөлімде қалдықтардан мысты шаймалаудың тиімді параметрлері анықталды;

в) мыс сорбциясын зерттеу бойынша эксперименттерді статикалық және динамикалық жағдайларда жүргізілді;

г) экономикалық бөлім, дипломдық жұмысты орындауға кеткен шығынды есептеу және оның тиімділігін бағалау;

Сызба материалдар тізімі (міндетті сызбалар дәл көрсетілуі тиіс)

Жұмыстың тақырыбы бойынша қорытындыны қоса 15 слайд.

Ұсынылатын негізгі әдебиет 50 атаудан тұрады.

Дипломдық жұмысты даярлау
КЕСТЕСІ

Бөлім атаулары, дайындалатын сұрақтардың тізімі	Ғылыми жетекшіге, кеңесшілерге өткізу мерзімі	Ескерту
Кіріспе	8.02.2020 ж.	
Аналитикалық бөлім	22.02. 2020 ж.	
Тәжірибелік бөлім	16.03. 2020 ж.	
Экономикалық бөлім	5.04. 2020 ж.	
Еңбекті қорғау	12.04. 2020 ж.	
Қорытынды	19.04. 2020 ж.	
Қалып бақылау	26.04.2020 ж.	

Дипломдық жұмыс (жоба) бөлімдерінің кеңесшілері мен норма бақылаушының аяқталған жұмысқа (жобаға) қойған
қолтаңбалары

Бөлімдер атауы	Кеңесшілер, аты, әкесінің аты, тегі (ғылым дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Экономика бөлімі	Ассистент-профессор, Ph.D. К.Қ. Мамырбаева		
Еңбекті қорғау	Ассистент-профессор, Ph.D. К.Қ. Мамырбаева		
Норма бақылау	т.ғ.к., сениор-лектор, С.С. Коныратбекова		

Ғылыми жетекші _____ Мамырбаева К.Қ.

Студент тапсырманы орындауға алды _____ Махсұт А.М.
 _____ Мұқанғали Ш.Б
 _____ Рахов Т.А.

Күні "10" мамыр 2020 ж.

МАЗМҰНЫ

Кіріспе	10
1 Өндіріс қалдықтары және олардың жіктелуі	13
1.1 Өндіріс қалдықтары, қайталап өңделе алатын қорлар, оларды өңдеу динамикасы	17
1.2 Мысты қалдықтардан бөліп алу	21
1.3 Мысты шаймалау	24
1.4 Экстракция процесі арқылы мысты бөліп алу	27
1.5 Сорбция процесі арқылы мысты бөліп алу	32
Эксперименттік бөлім	
2 Үлгілерді шаймалау эксперименттері	35
2.1 Сорбция процесі арқылы мысты бөліп алу	48
2.2 Мыс экстракциясы процесінің сульфатты ерітіндідегі термодинамикасы мен кинетикасын талдау	58
3 Қауіпсіздік және еңбекті қорғау	71
4 Экономикалық бөлім	72
4.1 Жалпы шығын сомасын есептеу	76
Қорытынды	77
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	78

АНДАТПА

Дипломдық жұмыс кіріспеден, 4 тараудан, эксперименттік бөлімнен, қорытындыдан және қолданылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Зерттеу жұмысы дербес компьютерде терілген 80 бетте баяндалған және оның құрамына 22 суреттер, 18 кестелер кіреді. Қолданылған әдебиеттер тізімінің саны 50.

Қолданылған өзекті сөздер: өндірістік қалдықтар, ионалмастырушы шайырлар, сорбент, экстрагент, реэкстракция.

Дипломдық жұмыстың мақсаты–өндірістік қалдықтардан түсті металдарды сорбция-экстракция процестерімен бөліп алуды зерттеу болып табылады.

Зерттеу объектісі:

Дипломдық жұмыста өндірістік қалдықтарды қайта өңдеудің маңыздылығына әдеби шолу, түсті металдарды яғни мысты бөліп алу барысында қолданылатын сорбция-экстракция процестері, кедей ерітіндіден металдарды селективті бөліп алу әдістеріне жүргізілген зерттеулердің нәтижелері келтірілген.

Сонымен қатар, жұмыста қоршаған ортаны қорғауға қатысты және зерттеуге жұмсалатын экономикалық көрсеткіштер мен іс-шаралар қарастырылды.

АННОТАЦИЯ

Дипломная работа состоит из введения, 4 разделов, экспериментальной части, заключения и списка использованной литературы. Исследовательская работа изложена на 80 страницах, набранных на персональном компьютере, и включает в себя 22 рисунков, 18 таблиц.

Список использованной литературы 50.

Использованные ключевые слова: производственные отходы, ионообменные смолы, сорбент, экстрагент, реэкстракция.

Целью дипломной работы является изучение выделения цветных металлов из промышленных отходов в процессе сорбции-экстракции.

Объект исследования:

В дипломной работе приведены литературный обзор значимости переработки производственных отходов, результаты исследований методов селективного извлечения металлов из бедного раствора, сорбционно-экстракционных процессов, применяемых при извлечении цветных металлов, меди.

Кроме того, в работе были рассмотрены экономические показатели и мероприятия, связанные с охраной окружающей среды и направленные на исследование.

ANNOTATION

The thesis consists of an introduction, 4 sections, an experimental part, a conclusion and a list of references. The research work is presented on 90 pages typed on a personal computer, and includes 22 figures, 18 tables. The list of references consists of 50 items.

Keywords used: industrial waste, ion exchange resins, sorbent, extractant, reextraction.

The purpose of the thesis is to study the separation of non-ferrous metals from industrial waste in the process of sorption-extraction.

Object of research:

The thesis provides a literary review of the importance of processing industrial waste, the results of research methods for selective extraction of metals from poor solution, sorption and extraction processes used in the extraction of non-ferrous metals, copper, zinc.

In addition, the work considered economic indicators and activities related to environmental protection and aimed at research.

КІРІСПЕ

Қазақстан – минералды шикізат, отын-энергетикалық ресурстары, қара және түсті металл кендері, құнды және сирек кездесетін металл қорлары мол, сондай-ақ өндірген өнімдердің негізгі бөлімін шет елдерге шығаруға бағыттайтын тау-кен өнеркәсібі дамыған мемлекет. Шаруашылық салаларының дамуымен бір мезгілде еліміздің өндіріс салаларында қалыптасқан бірқатар экологиялық мәселелер де бар. Адамның табиғи процестерге өте үлкен көлемде араласуының әсерінен өткен ғасырдың 40–50-ші жылдардың ортасынан бастап «экологиялық» деп аталатын проблемалар өткірлене түсті. Жезқазған мыс қорыту зауыты қауіптіліктің екінші тобына жатады. 200 метрлік мұнарадан шығарылатын газдардың мөлшері 1192000 мм/сағ құрайды. Жезқазған қаласындағы ауаны ластаудың басты көзі өнеркәсіп орындары болып табылады. Атмосфераны ластаудың басым бөлігін газ тәріздес заттар құрайды, немесе жалпы ластаудың 96 %-ы, және оның ішінде күкірт ангидридінің көлемі 46 %-ға тең. Есептеулер бойынша, соңғы жылдары жылына атмосфераға қатты заттар шығару көлемі 3,5 %-ды, газ тәрізді заттар шығару 66,5 %-ды және шаң тәріздес заттарды шығару көлемі 30 %-ды құрайды.

Жалпы, бүгінгі күнге дейін, Қазақстандағы түсті металлургия кәсіпорындарының техногенді қалдықтарының мөлшері, астрономиялық цифрларға жетіп жығылып отыр: 9,139 млрд тонна. Бір ғана "Жезқазған түсті металл" өндірістік бірлестігінде - 912046 млн.т, яғни 13,5 % қалдық жинақталған. Республикадағы жұмыс істеп тұрған кәсіпорындардың тазалау қондырғыларының сапасы мен тиімділігі 30 %-дан аспайды. Табиғи ресурстардың қоры шексіз еместігіне байланысты оларды кешенді түрде пайдалануға ерекше көңіл аударып, атап айтқанда, өндірісті аз қалдықты немесе қалдықсыз технологияға көшіру өзекті мәселе болып отыр.

Ұлттық экономиканың Қазақстанда тұрақты түрде дамуы мен қауіпсіздігінің басты кепілі – еліміздегі түсті металдар мен қара металдардың минералдық шикізат қорлары. Еліміздің даму стратегиясын анықтайтын негізгі фактор – минералдық шикізат ресурстары болып табылады. Маңыздылығы бойынша олар негізгі үш топқа бөлінеді.

Отандық экономика саласының ең ауқымды секторы Қазақстанның металлургиялық секторы болып табылады. Қазақстан металлургиясының ең басты артықшылығы – өзінің жеке металлургиялық-шикізаттық базасының болуы. Қазақстан Республикасының кен орындары кешенді, күрделі минералды және құрамы ерекше болып келеді. Кендердің құрамында түсті, ауыр және асыл металдар, сирек, сирек жер, радиоактивті де элементтер кездеседі. Минералдық шикізаттың қорлары елімізде әрі бай және әрі сан алуан болғанымен, нақты бір металдың үлесі айтарлықтай аз болу себебінен, кеніштердің орналасу аудандары күрделі, тасымалдау ара қашықтықтары ұзақ болуы себептерінен оларды өнеркәсіптік жолмен өңдеу қиын болып отыр. Сондықтан отанымыздағы металдардың минералды шикізаттарын өндіру

технологияларының басым көпшілігі экология, экономика мен кешенді өңдеу бойынша қойылатын талаптар мен заңдарға сәйкес келмей қалады. Осылардың салдарынан республикада өндіріс шаңдары, өндіріс қалдықтары және т.с.с. түрлері көп, олардың өндіріс зауыттарының жанында, далада жатқан орындары орасан үлкен, қаншама басқа мақсатта пайдаға асырылатын аудандарды басып отыр [1].

Бүгінгі Қазақстандағы кен-металлургия жүйесіне келсек, ол екі саладан тұрады — қара металлургия және түсті металлургия: — қара металлургия темір, марганец, хром кенін, болат, шойын, прокат, ферроқұймасы, отқа төзімді өнімдер, металл сынықтарын қайта өңдеу өндірістері сияқты 12 саладан тұрады; — түсті металлургия 26 өнеркәсіп кіретін қорғасын, мырыш, мыс, титан, бағалы және сирек металдар, глинозем, молибден концентратын, уран шикізатын өңдеу сияқты 8 саладан тұрады.

Өнеркәсіп өндірісінің жалпы мөлшерінде түсті металлургияның салмақтық үлесі 12 %. Қазақстан территориясында түсті металлургия үш аймақта — Орталық, Шығыс және Оңтүстік Қазақстанда орналасқан. Оңтүстік Қазақстанда кен орындары Жоңғар Алатауы мен Қаратауда кездеседі. Түсті металлургияның өнеркәсіп орындарында Менделеев таблицасындағы элементтердің 74 түрі өндіріледі. Шығарылатын кендерден мыс, қорғасын, мырыш, титан, магний, сирек және жерасты сирек кездесетін металдар, мыс, қорғасын негізіндегі прокаттар өндіріледі. Түсті металдарды өндіру үлкен мөлшердегі энергияны қажет етеді, сондықтан мұндай өндіріс орындары электр энергиясының көзіне жақын салынады.

Өндіріс дәрежесі бойынша Қазақстан тазаланған мыс өндіруде әлемде ірі өндіруші және экспорттаушылар қатарына кіреді. Әлемдік мыс өндіруде республиканың үлесі 2,3 %, ал зерттелген қоры 7,1 %, сонымен қатар бүкіл елімізде өндірілетін мыс шет елдерге шығарылады. Қазақстан мысының негізгі импортерлары: Италия, Германия және басқа елде [2].

Қазақ даласында қазіргі таңда 30 млрд тонна қалдық жатыр. Оның 6,7 миллиарды - улы, 5 миллиарды - тау-кен өндірісінің үйінділері. Олардың қатары Ақтөбедегі хром, Павлодарда титан, ферум, т.б. қалдықтарымен сонау кеңес кезінен бері жыл сайын толығып, толысып келе жатыр. Қошқар-Атадағы уран қалдығы 300 миллион тоннаға, Ақмола облысындағы радиоактивті қалдық 45 миллион тоннаға жетсе, «Теңізшевройлдың» жанындағы күкірт үйіндісі де биіктеп барады, ал Екібастұз көмір кенінің ішінен пайдасыз деп шығарылған тау-төбе үйіндінің биіктігі 630 метрді, аумағы 60 шақырымды алып жатыр. Осыдан бірнеше жылдар бұрын, әлемдегі қалдықтардың бәрін әкеліп Қазақстанға көмеміз деген ұсыныс та болғаны және оған қоғамның қаншалықты қарсы тұрғаны да белгілі.

Қалдықтарды өңдеу Қазақстан бойынша Алматы қаласында ғана жүзеге асырылуда. Республикада өнеркәсіп, тұрмыстық және басқа да қалдықтарды есепке алу, оларды залалсыздандыру мен көму шаралары өте нашар дамыған. Оның үстіне мұндай қалдықтар ешқандай қоршаусыз ашық аспан астында жатыр. 2004 жылғы мәліметтер бойынша Қазақстанда қоршаған ортаға

шығарылған нулы қалдықтар көлемі 3,58 миллион тоннаға жетті. Статистика мәліметтері бойынша, бүгінгі күнде елімізде жиналып қалған қалдықтардың 10% ғана қайта өңделеді, 90 % сол күйінде жатыр. Жалпы көптеген елдерде қалдықтармен жұмыс істеуді ретке келтіріп отыратын заң қабылданған. Америкада да, Еуропа елдері мен Ресейде де мұндай заң бар. Дүние жүзі бойынша Қазақстанда ғана ондай заң жоқ.

Қазіргі заманғы металлургияның өзекті мәселесі түсті металдар өндірісін қалдықсыз өндіру дәрежесіне жеткізу болып табылады. Қалдықтар мәселесі минералдық шикізаттың барлық компоненттерін неғұрлым толық пайдаланумен, пайдаға келтіру негізгі мақсат. Шикізаттың пайдаланылмайтын компоненттері оларды залалсыздандыру және жинау немесе көму үшін үлкен шығындарды талап етеді. Тіпті залалсыздандырылған өнімдер түрінде де металлургиялық өндірістің қалдықтары қоршаған ортаға зиян келтіреді, себебі сыртқы жағдайлардың әсерінен олардың жүріс-тұрысын орналастыру және жүйелі бақылау үшін маңызды аумақтарды қажет етеді. Осылайша, қазіргі заманғы технологиялар қоршаған ортаны қорғау талаптарына жауап беруі, зиянды бөлінулер көзі болмауы және экожүйеге теріс әсер етпеуі тиіс. Бұл жағдайлар металлургия кәсіпорындары орналасқан аудандарда қоршаған ортаның ластану деңгейі сыни жағдайға жақындағанда, әсіресе қазіргі уақытта маңызды болып отыр [3].

Дипломдық жұмысты зерттеудің өзектілігі: Қандай да бір металлургиялық процесті жүргізгенде шикізатқа байланысты тиімді әдісті қолдану маңызды алғышарт болып табылады. Процесс қарқынды өтуі үшін шикізаттың физика-химиялық құрамы, кинетикалық заңдылықтары, сілтілік-қышқылды дәрежелерін анықтау міндетті. Кенді шикізат өңдеу барысында кен үйінділерін, өнеркәсіп тастандыларын қоршаған ортаны ластайтын жарамсыз зат ретінде санауға болмайды, ғылым мен техниканың даму деңгейіне сәйкес оларды бағалы шикізат көздеріне айналдыруға болады.

Металлургиялық тәжірибелерде қолданылатын өндірістік қалдықтарды қайта өңдеудің пиро- және гидрометаллургиялық көп сатылы схемалары жүргізіледі. Осылайша экологиялық жағынан қауіпсіз, энергетикалық шығыны аз, пирометаллургиялық процеске карағанда әлдеқайда оңай механикаландырылған, ең бастысы кедей металлургиялық шикізатты өңдеудің тиімді мүмкіншілігінің арқасында қалдықтардан гидрометаллургиялық процесс арқылы түсті металдарды бөліп аламыз.

Дипломдық жұмыстың мақсаты – өндірістік қалдықтардан түсті металдарды сорбция-экстракция процестерімен бөліп алуды зерттеу болып табылады.

Зерттеу жұмысының мақсаты келесі міндеттердің орындалуын қажет етеді:

- өндіріс қалдықтарына әдеби шолу;
- өндіріс қалдықтары, қайталап өңделе алатын қорлар, оларды өңдеу динамикасын зерттеу;
- өндіріс қалдықтардың физика-химиялық құрамын талдау;

- кедей кендерден мысты шаймалау;
- сорбция процесі арқылы мысты бөліп алу;
- экстракциямен мысты бөліп алу процесін жүргізу;
- экономикалық есептеулер мен техника қауіпсіздігін сақтау іс-шараларын қарастыру.

«Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдар технологиясы» кафедрасы, Satbayev University.

1 Өндіріс қалдықтары және олардың жіктелуі

Қазіргі уақытта адам қызметінің нәтижесінде пайда болатын барлық қалдықтар сыныптарға бөлінеді. Солардың бірі - өндірістік қалдықтар. "Өндіріс" дегеніміз қандай да бір өнім алуға бағытталған қызмет. Алайда, осы игіліктің кері жағын да есте сақтау қажет, себебі өз қызметінің нәтижесінде табысты дамып келе жатқан әрбір өндіріс көптеген қалдықтарды шығарады.

Өндірістік қалдықтар-бұл әртүрлі кәсіпорындарда тікелей түзілетін шикізат пен материалдардың қалдықтары. Олар өндірістің технологиялық процесі негізінде қалыптасады және технологиялық шығындар болып табылады. Заңнама негізінде осындай қалдықтар пайда болатын барлық кәсіпорындар өндіріс қалдықтарын кәдеге жаратуы тиіс.

Сирек жер және түсті металдардың бай кен орындарының сарқылуы өнеркәсіптік өндіріске неғұрлым кедей минералдық шикізатты және төмен шоғырланған табиғи және техногендік материалдарды тартуға себепші болады. Шикізатты ұтымды кешенді пайдалану, оны қайта өңдеудің қалдықсыз технологияларына көшу, техногендік құралымдарды қайта пайдалану проблемалары өте өзекті болып табылады. Өнеркәсіптік технологиялық ерітінділер, химия және металлургия өндірістерінің сарқынды сулары, өнеркәсіптік қалдықтармен ластанған топырақ болып табылатын төмен шоғырланған табиғи және техногендік материалдарды қайта өңдеу түсті және сирек металдарды алудың тиімді технологияларын құруға принципті жаңа тәсілді талап етеді. Шикізат пен материалдарды кешенді қайта өңдеу экономика тұрғысынан да, қоршаған ортаны қорғау тұрғысынан да үлкен маңызға ие. Табиғи ресурстарды ұтымды кешенді қайта өңдеу қажеттілігі бір жағынан оларды үнемді жұмсау қажеттілігімен, негізгі минералдық шикізаттың шектеулі қорларымен, екінші жағынан - қоршаған ортаның ластануымен байланысты өнеркәсіптік өндіріс көлемінің өсу қарқынының барлығы ұлғаюымен түсіндіріледі [4].

Металдардың қалдықтары олардың шығу тегіне байланысты физикалық және химиялық формасы жағынан айтарлықтай өзгеруі мүмкін. Көп жағдайда олар басқа материалдардан туындайды, оларды өндіруге арналған процестерге енгізбестен бұрын оларды бөліп алу керек. Сондай-ақ, басқа материалдар шоғырланған кезде қалдықтарда болуы мүмкін технологиялық процесте өңдеуге арналған металдан гөрі қауіпті қасиеттерге ие болуы мүмкін. Бұл қауіпті қалдық қайта өңделуі немесе қоршаған ортаға зиян тигізбейтін жолмен жойылуы керек. Атап айтқанда, қайта өңдеуге арналған металдан жасалған қалдықтардың физикалық нысандары түрлі металдар, штангалар, сымдар мен кабельдер, плиталар, тақтайшалар, табақтар, фольга, кесілгендер деп әртүрлі сипатталады; бұрғылау, бұрау, ұсақталған қиындылар, түйіршіктер, шандар, ұнтақтар, дроссельдер, шламдар, шлактар, шламдар және т.б. кіруі мүмкін [5].

Өзінің агрегаттық жағдайы бойынша өндірістік қалдықтар жіктеледі:

- қатты;
- сұйық;

- газ түрінде.
- Сұйық өндірістік қалдықтарға:
- радиоактивті қоспалары бар сұйық құрамдар;
- майлар мен майлайтын заттар;
- эмульсия және т.б жатады.

Қатты өндірістік материалдардың қалдықтарына:

- пайдалы қазбаларды тазалау кезіндегі жарамсыз бос жыныстар;
- тозған, өзінің өндірістік ресурсын шығарған машиналар мен механизмдер;
- өндірістік шикізатты химиялық, физикалық немесе механикалық өңдеу нәтижесінде алынған қатты фракциялық қосылыстар жатқызылады.

Сонымен қатар, қатты қалдықтарды төрт негізгі белгілері бойынша жіктейді:

- қоршаған орта мен адам денсаулығы үшін олардың уыттылық сипаты бойынша;
- өнеркәсіптік салалар бойынша олардың шығу көзі ретінде (ағаш өңдеу, ауыр, химиялық, көмір);
- жалпы физикалық қасиеттері бойынша – тығыздығы, құрылымы.

Мемлекетте жалпы қабылданған өндірістік қалдықтардың жіктеуіші бойынша олардың физикалық-химиялық қасиеттерін, сондай-ақ одан әрі кәдеге жаратудың қажетті шарттарын негізге ала отырып, улы өндірістік қалдықтарды қауіптілігіне қарай бес сыныпқа бөледі:

- өте қауіпті (сынап);
- жоғары қауіпті;
- орташа қауіпті (майлар);
- аз қауіпті;
- қауіпсіз, инертті (бор, глинозем, гипс) [6].

Өндірістік қызметтің көптеген қалдықтары өте улы қосылыстар болып табылады. Мысалы, титан өндіру кезінде улы қалдық болып табылатын алюминийдің сусыз хлориді, оны залалсыздандыру мақсатында полигонда орналастыру алдында міндетті түрде кальций карбонатымен өңделеді.

Өндіріс қалдықтарын, соның ішінде уытты қалдықтарды кәдеге жарату Қазақстанда іс жүзінде жоқ. Қалдықтар арнайы полигондарда, аккумуляторларда және қоқыстарда сақталады, үнемі технологиялық қарқынды түрде шаңды ландшафттарды қалыптастырады. Мысалы, республикадағы электр станцияларындағы күл мен шлак қалдықтарын кәдеге жарату және пайдалану 1 % -дан аспайды, ал Еуропада бұл көрсеткіш орташа есеппен 60 % құрайды. Алайда, жақында, Қазақстан Республикасының бірқатар аймақтарында өндірістік қалдықтарды кәдеге жарату және пайдалану мәселесі біртіндеп жүзеге асырыла бастады.

Статистика бойынша Қазақстанда жыл сайын шығарылатын қалдықтар көлемі артып келеді. Ол төмендегі суретте көрсетілген.



1 Сурет –Қазақстандағы шығарылатын қалдықтар көлемі

Мысал ретінде Қарағанды облысын айтуға болады, мұнда өндірістік қалдықтарды пайдалану 35,2 % құрайды. Қарағанды облысында қалдықтарды қайта өңдеу және жою бойынша 16 шағын және орта кәсіпорындар бар, олар қалдықтарды және болат құю металдарын екінші реттік өндіруден бастап, күл мен қождан шлак блоктарын шығарып, медициналық қалдықтарды, сынапты лампалар мен құрылғыларды жоюға дейін, сондай-ақ қатты және паста тәрізді мұнай шламдарын биологиялық технология бойынша жоюға тырысып келеді. 2012 жылы қоршаған ортаны қорғау саласындағы қарағандылық энтузиастар тобы Қарағандыда қалдықтарды жою мен залалсыздандырудың барлық түрлерін біріктіретін өндірістік және тұтыну қалдықтарын өңдейтін мамандандырылған кәсіпорынды құруға шешім қабылдады. Бұл кәсіпорынның қызметінің мәні өндіріс пен тұтынудың қалдықтарын жинау, тасымалдау, сақтау, орналастыру, өңдеу, кәдеге жарату және басқа да түрлері болып табылады.

«Промотход Қазақстан» ЖШС деп аталған кәсіпорынның қызметі қалдықтардың пайда болу көлемін (массасын) азайтуға, қалдықтарды қайталама шикізатқа айналдыруға, олардан өнім алуға, одан әрі өңдеуге жатпайтын қалдықтардың пайда болуын мейлінше азайтуға және оларды қазіргіге сәйкес жоюға бағытталған заңнама болып табылады.

Өндіріс қалдықтарын өңдейтін зауыттың қуаттылығы жылына 100 мың тоннаға дейін артады деп күтілуде.«Промотход Қазақстан» ЖШС өндірістік және тұтыну қалдықтарын жинау, өңдеу және кәдеге жарату кәсіпорны келесі операцияларды және қызмет түрлерін қамтиды:

- Қалдықтарды қабылдау және сұрыптау;
- Өңдеуге, жоюға және сатуға дейін қалдықтарды жинақтау және уақытша сақтау;
- Қалдықтарды ұсақтау және сығымдау;
- Пластикалық қалдықтарды қайта өңдеу;

- Резеңке қалдықтарын кәдеге жарату;
- Құрамында сынабы бар қалдықтарды кәдеге жарату;
- Жеке қорғаныс құралдарын, жұмыс киімдерін және тоқыма қалдықтарын кәдеге жарату;
- Майлы топырақты және мұнай шламын өңдеу;
- Электрондық батареяларды қайта өңдеу;
- Кеңсе жабдықтарын, электр жабдықтарын, электроника мен тұрмыстық техниканы өңдеу;
- Жоғары температурада қалдықтарды кәдеге жарату;
- Мұнаймен ластанған топырақты және мұнай шламын биологиялық тазарту;
- Құрамында тұрақты органикалық ластағыштар бар қалдықтарды уақытша сақтау;
- Қалдықтарды физика-химиялық өңдеу;

Кәсіпорынның орналасуы тұрғын аумақтан алыс жерде, сәулет ескерткіштерінің, медициналық нысандардың жоқтығы, өндіріс және тұтыну қалдықтарын жеткізуге арналған көліктерге қол жетімділікте оңтайлы. Өндірістік қалдықтарды жоюға және жоюға бағытталған іс-шаралар Қазақстан Республикасының қалдықтарды басқарудың интеграцияланған жүйесі тұрғысынан жасыл экономикаға көшу тұжырымдамасына сәйкес келеді. Қалдықтар маңызды фракция, энергия, компост болып табылады, оны қайта өңдеу қайта мен байыту үшін пайдалану табиғат пен адамзат үшін өте тиімді [7].

1.1 Өндіріс қалдықтары, қайталап өңделе алатын қорлар, оларды өңдеу динамикасы

Бүкіл әлем бойынша халық саны өсіп, экономика кеңейген сайын қалдықтар қатары көбеюде. 2016 жылы қала тұрғындары түзетін қалдықтар саны, бағалау бойынша, 10 жыл бұрын күніне жан басына шаққанда 0,64 килограммнан күніне жан басына шаққанда 1,2 килограммға дейін екі еселенді. Жылдық есептеумен бұл 2016 жылы 1,3 миллиард тоннаны құрайды, 10 жыл бұрын шамамен 680 миллион тоннаны құраған. Бұл өз тарапында металлургиялық комбинаттарда жыл сайын және үлкен көлемде байыту қалдықтары, шлактар, шламдар және күйінділер пайда болатынын көрсетеді.

Қазіргі уақытта қалдық үйінділері ретінде шамамен 300 млн. т металлургиялық шлактар, 2,5 млрд. т байыту қалдықтары, 100 млн. т шламдар бар. Түсті металдар өндірістерінің бірқатары құрамында түсті металдардың үлесі жоғары болатын шлактарды шығарады. Осыған орай шлактардан түсті металдарды бөліп алу мәселесі бүгінгі күннің өзекті мәселелерінің бірі. Мұндай шлактардың, кектердің, шламдардың пайда болуы технологияның жоғары деңгейде болмауы себебінен. Әсіресе металдардың үлкен шығындары қиын

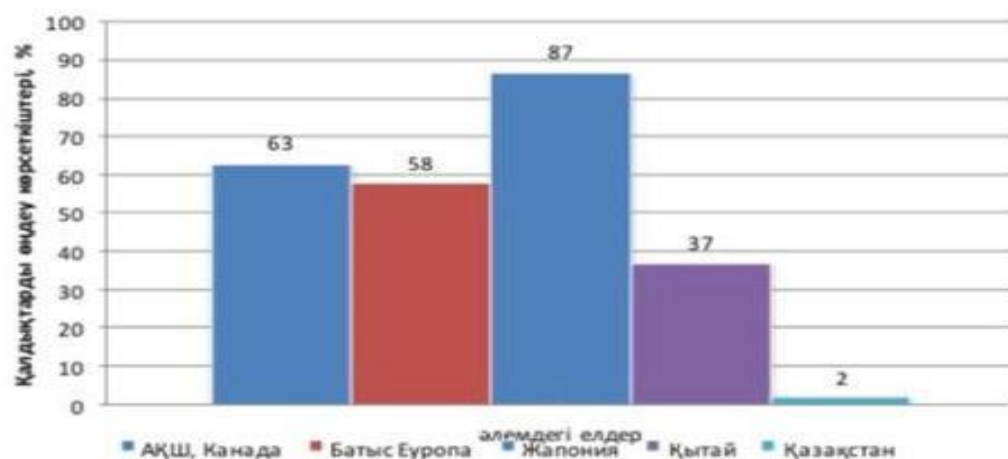
байытылатын кендерді (өте ұсақ және шашыранды түрде болатын минералдар, тотыққан кендер, шламды, күйелі кендерді) өңдеу кезінде пайда болады.

Пиromеталлургиялық процестермен жұмыс істейтін қазіргі және бұрынғы зауыттардың шлактарында металдардың үлесі өте жоғары, мысалы мырыш 17 % дейін, қорғасын – 3 %, мыс - 0,9 % бар. Бірақ соңғы кездерде көптеген елдерде пайдалы қазбалардың кен қоры тек бір-екі онжылдықтарға ғана жетеді. Кен қорын көбейту мақсатында қазіргі кездің өзінде қосымша кен көзі ретінде қиын байытылатын кедей аралас кен орындары, баланстан шығарылған кен қалдықтары, өндіріс қалдықтары, екіншілік өнімдер қарастырылуда. Дегенмен мұндай кен көздерін өңдеу үшін жаңа технологиялар әлі күнге дейін жеткіліксіз.

Қалдықтарды қосымша шикізат ретінде тиімді пайдалану көптеген проблемалардың шешу жолдарын ашуға мүмкіндік туғызады. Қалдықтарды қайтадан қолдану қоршаған ортаны қорғаумен, бастапқы материалдарды, электрэнергияны үнемдеумен, еңбек ресурстарын босатумен байланысты көптеген мәселелерді шешуге жол ашады. Өнеркәсіптік кен қалдықтары жылына 1 млрд.т. шығарылғанымен, оның небәрі 100 млн.т. ғана пайдаға асырылады. Қалған бөлігі жылдан жылға жинақталып, қоршаған ортаны ластап отыр [8]. Осы себептен республикамыз Еуроазия өңіріндегі экологиялық жағынан ең қолайсыз аумақтардың біріне айналуда. Бұл қалдықтардың алып жатқан аудандары – 200 000 гектардың шамасында, ал карьерлердің, террикондардың, су қоймаларының, ұңғыма скважиналары мен т.б. шамамен 60 000 гектар жерді бұзып отыр. Осылайша биосферамызды ластайтындардың ішінде еліміздің тау металлургиялық кешені алдыңғы қатарды алады: кен қалдықтарының - шлактар, кликерлер, шандар және т.б., кендерді байыту және өндіру барысында пайда болатын қалдықтардың мөлшері орасан зор және жыл сайын бұл көрсеткіш тек қана өсіп барады.

Шикізаттар мен металлургиялық, тау-кен және т.б. өндірістердің өндірістік қалдықтарын өңдеу тек қана Қазақстанның ғана емес, сондай-ақ кез келген экономикалық дамыған елдің өзекті мәселесі болып табылады. Қазіргі кезде елімізде жинақталған қалдықтардың тек қана 2 % қайта өңделуде. Бұл әлемдегі бірнеше елдер бойынша қалдықтарды қайта өңдеу көрсеткіштерімен салыстырғанда өте төмен болып отыр.

2 Суретте көрсетілгендей мысалы, Батыс Еуропада (Франция, Германия, Италия, Англия) бұл көрсеткіш 58 %, Солтүстік Америкада (АҚШ, Канада) – 63 %, Жапонияда – 87 % дейін, Қытайда – 37 % құрайды [9].



2 Сурет –Әлемдегі бірнеше елдер бойынша қалдықтарды қайта өңдеу көрсеткіштері

Қазіргі таңда отанымызда жоғары технологиялық, қосылған құны жоғары болатын металл өнімдері іс жүзінде отандық шикізаттан алынып, шығарылмайды және экспортталмайды. Бұл да жаңа технологиялардың өндіріске аса қажетті болатындығының дәлелі.

Қазақстанның түсті металлургиясының шикізат базасы ретінде тек күлді ғана емес, өндірілетін руданың құрамында бірқатар металдардың мөлшері көптеген жылдар бойы мол жинақталған жүздеген миллион тонна шлактарды да пайдалану кеңінен қарастырылуда. Геологиялық барлау жасауға, тасымалдауға, кен байытушылар және байыту фабрикаларын салуға қаражат жұмсалмайтынына байланысты шлактардан алынған металдардың өзіндік құны рудадан алынғаннан бірнеше есе төмен болады.

Металл сынықтары өнеркәсіп қалдықтарының ішінде ерекше назар аударуға тұратын қалдыққа жатады. Өндіріс процестерінен шығатын металл сынықтарының жалпы көлемінің 67 % кесінділерден, металл ұнтақтарынан, жоңқадан, табақша үлгілерден, 31 % амортизациялық сынықтардан, қалған 2 % қоқыстан алынған металл қалдықтарынан тұрады [10].

Түсті металдарды өндіретін өнеркәсіптердің қалдық үйінділері ретінде баланстан шығарылған кен, тотыққан кендер тасталады, олардың құрамында мыс, қорғасын, мырыш, никель, қалайы, молибден, вольфрам бар. Мыс, қорғасын, мырыш және т.б. металдар қалдықтар ретінде тасталуы минералдардың бір-бірімен тұтасып кетуінен толық ашылмауына, аса қатты ұсақталуына және флотациялық машиналарда тиімді реагенттердің жоқ болуына байланысты. Кендердің құрамы күрделі болған кезде оларды жеке-жеке бөліп алу, дамыған технологиялық сұлбаларды қолдану, флотация тиімді жүргізу қажет етіледі. Бірақ та мұндай жұмыстар осы саладағы көптеген өндіріс орындарында жүргізілуде.

Төмен сапалы кендер – Балқаш, Зыряновск, Лениногорск, Хрустальненский комбинаттарында, қиын байытылатын кендер - Ащысай, Норильск, Тырныауз, Приморск және т.б. комбинаттарда жүргізілуде.

Қоңырат кен орнының қалдықтарындағы мұндай кендердің көп бөлігі Балқаш байыту фабрикасында ондаған мың тонна мысты алумен жүргізілуде. Мұндай кеннің бір бөлігі үймелі шаймалау әдісімен өңделуде. Үймелі шаймалауды кедей тотыққан кендерді өңдеуге қолдану практикасы оның келешегі бар екендігін, яғни соңында алынатын өнімнің бағасы пирометаллургиялық әдіспен алынған металл құнынан үш есеге төмен екендігін, еңбек шығыны металл бірлігіне шаққанда 10 есеге төмен болатындығын көрсетті. Ресейдегіні алатын болсақ, «Печенга-никель» және «Североникель» комбинаттарындағы кен қалдықтарынан кедей мыс-никель шикізатын гидрометаллургиялық әдіспен өңдеу экономикалық тиімді болатындығын көрсетті [11].

Қазақстан – минералды шикізат, отын-энергетикалық ресурстары, қара және түсті металл кендері, құнды және сирек кездесетін металл қорлары мол, сондай-ақ өндірген өнімдердің негізгі бөлімін шет елдерге шығаруға бағыттайтын тау-кен өнеркәсібі дамыған мемлекет. Шаруашылық салаларының дамуымен бір мезгілде еліміздің өндіріс салаларында қалыптасқан бірқатар экологиялық мәселелер де бар. Адамның табиғи процестерге өте үлкен көлемде араласуының әсерінен өткен ғасырдың 40–50-ші жылдардың ортасынан бастап «экологиялық» деп аталатын проблемалар өткірлене түсті. Жезқазған мыс қорыту зауыты қауіптіліктің екінші тобына жатады. 200 метрлік мұнарадан шығарылатын газдардың мөлшері 1192000 мм/сағ құрайды. Жезқазған қаласындағы ауаны ластаудың басты көзі – өнеркәсіп орындары. Атмосфераны ластаудың басым бөлігін газ тәріздес заттар құрайды, немесе жалпы ластаудың 96 %-зы, және оның ішінде күкірт ангидридіннің көлемі 46 %-ға тең. Есептеулер бойынша, соңғы жылдары жылына атмосфераға қатты заттар шығару көлемі 3,5 %-ды, газ тәрізді заттар шығару 66,5 %-ды және шаң тәріздес заттарды шығару көлемі 30 %-ды құрайды.

Жалпы, бүгінгі күнге дейін, Қазақстандағы түсті металлургия кәсіпорындарының техногенді қалдықтарының мөлшері, астрономиялық цифрларға жетіп жығылып отыр: 9,139 млрд тонна. Бір ғана "Жезқазған түсті металл" өндірістік бірлестігінде - 912046 млн.т, яғни 13,5 % қалдық жинақталған. Республикадағы жұмыс істеп тұрған кәсіпорындардың тазалау қондырғыларының сапасы мен тиімділігі 30 %-дан аспайды. Табиғи ресурстардың қоры шексіз еместігіне байланысты оларды кешенді түрде пайдалануға ерекше көңіл аударып, атап айтқанда, өндірісті аз қалдықты немесе қалдықсыз технологияға көшіру өзекті мәселе болып отыр.

Жезқазған байыту фабрикасында мыспен қатар концентраттарға күміс, рений (67 – 70 %), мыс-қорғасын кенінен – қорғасын концентраты (67 - 70 %) бөліп алынады. Мұнда да осы металдардың қалған бөлігі қалдықтарға кетеді.

Колчеданды-полиметалды, мыс-колчеданды, мыс-никельді және түсті металдардың т.б. түрлері бар кендерден алынатын пиритті концентратты кешенді өңдеу ең маңызды мәселелердің бірі болып табылады.

Мыс-колчеданды кен орындарының пиритті концентратына 15 - 20 % мыс, 27 - 59 % қорғасын, индий, кадмий, күміс және молибден, 63 - 69 % селен, теллур, 80 - 90 % темір, кобальт және басқа 46 компоненттер бөліп алынады, бұл бастапқы кендегі бағалы компоненттердің жалпы құнының 30 % астамына сәйкес келеді.

Жалпы кеннің жалпы массасынан 80 - 85 % құрайтын пиритті концентрат осы уақытқа дейін тек селенді алумен қатар күкірт қышқылын өндіруге жұмсалады. Барлық басқа компоненттер күйіндіге өтеді де, қалдықтар ретінде тасталады. Лениногорскінің сульфидті кенінен алынған пиритті концентрат Жезқазған Тау-металлургиялық комбинатында мысты электрлік балқыту кезінде шихтаға қоспа түрінде ғана қолданылады, ал қалғандары қалдық түрінде үйіледі.

Шетелдерде баяғыдан бастап пиритті концентраттардан бағалы түсті металдар мен асыл металдар бөліп алынады да, темір қалдығы домна шикізаты түрінде пайдаланылады. Пиритті концентраттар Германия, Жапония, Италия, Канада, АҚШ, Швеция, Испания, Бельгия, Франция, Финляндия, Португалия, Румыния, Чехия, Польша, Кубада кешенді түрде өңделеді. Осының дәлелі ретінде «Тобато» жапон зауыты күйдіру-хлоридтерді айдау технологиясы бойынша жыл сайын 200 мың құрамында 50 % күкірт, 0,33 % мыс, 0,55 % мырыш, 1 г/т алтын және 10 г/т күміс бар пиритті концентратты қайта өңдеуден өткізіп тұрады [12].

1.2 Мысты қалдықтардан бөліп алу

Мыс – мыңдаған жылдар бойы адамзаттың қолданысына еніп келген жұмсақ, иілгіш, түсті металл. Мыс, Cu –периодтық жүйенің I тобында орналасқан атомдық нөмірі 29, атомдық массасы 63,5 ке тең химиялық элемент. Мыс ауада қызғанда оксидпен CuO және Cu₂O тотығады, галогендермен, S, Se, HNO₃, H₂SO₄-пен әрекеттеседі. Аммиак, цианидтермен т.б. кешенді қосылыстар түзеді. Сульфид концентратын гидрометаллургиялық әдіс арқылы құрамында мысы бар минералдарды күкірт қышқылымен (немесе NH₃ ерітіндісімен) өңдеп, одан әрі электролиздеу арқылы алады. Мыс – алтын-қызғылт түсті пластикалық металл, ауада оксидті пленкамен оңай жанасады, ол соның арқасында қарқынды сарғыш-қызыл түске боялады. Мыс негізінен жоғары жылу және электр өткізгіштігі бар металл (күмістен кейін металдар арасында электрөткізгіштігі бойынша екінші орынды алады) [13-14].

Тотыққан және араласқан мыс кендерін өңдеу үшін сорбция-экстракция процестерін флотациямен біріктіру қолданылады.

Өндірістік қалдықтарды өңдеу барысында құрамында бірқатар түсті металдар болуын ескеріп бөліп алу қажет. Атап шыққанда мыс, темір, мырыш,

никель және т.с.с. сияқты металдарды химиялық және физикалық қасиеттеріне қарай мыс көбінде электроникада үлкен көлемде, басқа да сан алуан облыстарда - құрылыс, үй тұрмысы, композициялық материалдар, медицина, нанотехнология және т.б. өндіріс саларында қолданылады. Мыстың 200-ге жуық минералдары бар, оның ішінде өнеркәсіпте тек қана олардың 17 түрі ғана көптеп пайдаланылады. Халькопирит, ковеллин, халькозин, малахит, хризоколла, азурит, куприт, диоптаз мыстың басты минералдары болып табылады.

Жалпы мыс қалдықтарда тотыққан және сульфидті түрінде кездеседі. Сульфидті кендердің негізгі минералдарына халькопирит, пирит, борнит, халькозин, молибденит және т.б. жатады. Сульфидті кенде әрқашан пирит FeS_2 немесе пирротин Fe_7S_8 көп мөлшерде болады. Сонымен қатар кеннің құрамында пирит пен пирротинмен бірге әрқашан кварц SiO_2 , және алюминийдің, темірдің кальций мен магнийдің әртүрлі силикаттары көптеп кездеседі. Оксидті кендер негізінен оксидтерден, карбонаттардан және силикаттардан тұрады, бірақ сонымен бірге жоғарыда аталған металдар бар. Оксидті минералдар негізінен жер бетіне жақын орналасқан. Мыс сульфидті кендерінде бағалы металдар (Au, Ag), түсті (Zn, Pb, Ni, Co, Mo және т.б.) және сирек металдар (Ge және басқалары) бар [15]. Елде мыстың үлкен қоры бар болғанымен, олардың едәуір бөлігі күрделі полиметалл кендері, қалдықтар, пайдаланудан шығарылған қалдықтар түрінде болады.

Түсті металлургияның, соның ішінде мыс өндірісінің өзекті мәселелерінің бірі - шикізат базасын кеңейту. Шикізат базасын кеңейту кезінде миллиардтаған тонна қалдықтарды пайдалану, оларды тиімді өндеуде жаңа технологияларды қолдану ыңғайлы болып табылады.

Мыс өндірісінің қалдықтары: шаң, шлак, кен үйінділері және т.б. Бұл материалдар негізінен пирит күйіктерінен, әртүрлі мыс қоспаларынан тұрады және келесі әдістермен өңделеді: тікелей сілтілеу немесе сульфатты және хлорды күйдіргеннен кейін сілтілендіру. Осы әдістермен алынған ерітінділер цементтеу, сорбция және сұйық экстракция процестерімен бөлінеді. Шаңды $75-80^\circ\text{C}$ температурада сумен шайып тастау, 4 сағат ішінде 14 % ерітіндіде 20 % -дан 70 % -ға дейін мыс сульфатын алуға мүмкіндік береді. Келесі 4 сағат ішінде 4 % күкірт қышқылын қолдана отырып, ерітіндіге тағы 15-30 % мыс қосылады, ал қалған қалдықтар сумен ағып кетеді. 50 % күкірт қышқылының 1:1 қатынасында қатты және сұйық қатынасы бар қалдықтарды жинау сульфатты $90-95^\circ\text{C}$ температурада 1 сағат 600°C температурада жағып болғаннан кейін қалдықты сілтілеу арқылы 80 % мыс бөлуге мүмкіндік береді. Кен қалдықтарында әдетте 1 % дейін мыс бар, оны 20 % C -да хлорлау арқылы 20 % NaCl қосып, сілтілендірумен және 98 % -тік мыспен бөлуге болады. Мыстың едәуір бөлігі көптеген байыту фабрикаларының қалдықтарында кездеседі. Оларды өндеудің ең тиімді әдісі - гидрометаллургиялық әдіс.

Кен қалдықтарының құрамында негізінен 0,3 - 2 % мыс болады. Кен үйінділерден ерітіндіге мысты алу әдістері, басқа қалдықтардан алу әдістерімен

бірдей болуы мүмкін, сонымен қатар сулы пульпаны күкірт газымен өңдеу арқылы мысты алуға болады. Авторлар [16] күкірт қышқылды өндірісінен қалған пиритті қалдықтардан мыс мен асыл металдарды алуды қарастырған. Олар қалдықтарды үйіп, атмосфералық әсерге қалдырып, оны күкірт қышқылымен 2,0 - 2,5 рН ортасында және 500 - 540 мВ жағдайында шаймалап мысты бөліп алған. Қалдықта мыстың мөлшері азайған соң тотықтырғыштың мөлшерін азайтып, тиокарбамид қоса отырып, асыл металдарды, соның ішінде алтынды бөліп алған. Құрамында 1,0 % мыс және 0,5 г/т алтыны бар тотыққан кендер мен техногенді қалдықтардан авторлар [17] алдымен мысты үш валентті темірдің қатысында 10 г/л күкірт қышқылымен шаймалап алып, кейіннен алтынды белсенді хлордың немесе натрийдің гипохлораты қатысында алтынды бөліп алады. Алдымен бөліп алынған мыс әрі қарай цементациямен немесе экстракциямен бөліп алынады, ал алтын болса көмірмен сорбциялау ақылы тазартылады. Осы жағдайда мыстың бөлінуі 90 % дейін, алтынның бөлінуі 70 % дейін жетті.

Шаймалау процесі құрамында мыс, мырыш, күміс және алтын бар қалдықтардан металдарды бөлу үшін [17] сілтілі аммиак-тұзды ерітіндімен жүргізіледі. Алынған ерітіндіден алтын мен күміс көміртектің көмегімен сорбция арқылы алынады, ал мыс бетадикетон ерітіндісімен органикалық ерітіндіде алынады, содан кейін алынған сығындыдан оксиксиммен экстракцияланады. Нәтижесінде мыстың бөлінуі 75-80 %, алтындықы 92 %, күмістікі 55-65 % құрайды. Сорбент күміске сәйкес келмейтіндіктен бөліну дәрежесі төмен. Қазіргі металлургияда гидрометаллургиялық процестер көптеген металдар өндірісінде кеңінен қолданылады: мырыш, мыс, никель, кобальт, алюминий, алтын, күміс, платина металдары, тантал, ниобий, ванадий, бериллий, сирек жер және басқа да көптеген металдар.

Соңғы жылдары сорбция мен экстракцияның жаңа әдістерінің кеңінен енгізілуіне және дамуына байланысты; металдардың бөлінуі және шоғырлануы; сүзілмеген процестерді дамыту; Автоклавты тазарту процестері Гидрометаллургиялық процестердің көлемі мен тиімділігі үнемі газдардың ерітінділерден металдардың бөлінуі мен тұндыруына байланысты артып келеді.

Гидрометаллургиялық тәжірибеде өңделетін шикізат түріне байланысты металдар мен олардың қорытпаларының қасиеттері, әртүрлі өндірістік және негізгі процестер мен операциялар қолданылады. Олардың негізгілері:

1) кенді шикізатты шаймалауға дайындау. Дайындау операцияларына мыналар жатады: – бағалы материалдарды ашу және шаймаланатын қатты фазаның үлкен меншікті бетін құру мақсатымен кенді шикізатты механикалық өңдеу (ұсақтау, ұнтақтау, классификациялау). Механикалық өңдеу материалдың химиялық құрамының өзгеруімен жүрмейді. – гидрометаллургиялық өңдеуге қажетті қосылыстарды алу мақсатымен шикізаттың химиялық құрамының өзгеруімен бастапқы материалды өңдеу.

2) шаймалау - еритін компонентті қатты фазадан сулы ерітіндіге бөліп алу.

3) қатты және сұйық фазаларды бөлу (тұндыру, қоюлану және фильтрация операциялары);

4) ерітінділерді олардан металдардың немесе таза қосылыстардың бөлінуіне дайындау; – ерітіндіні қоспалардан тазарту (рафирнирлеу); – бөліп шығарылатын компонент бойынша ерітіндінің концентрациялануы (буландыру, ион алмасу немесе экстракция процестерін қолдану);

5) Ерітіндіден металдардың немесе олардың қосылыстарының бөлінуі (цементация, қиын еритін қосылыстардың тұнбаға түсуі, электролиз т.б)

1.3 Мысты шаймалау

Биологиялық шаймалау (микробты сілтілендіру) экономикалық және экологиялық таза процесс болып табылады, қайталама қатты қалдықтардан, вирустардан, электронды қалдықтардан, пайдаланылған катализатордан, шламанан, шлактардан және шөгінділерден металл алу үшін кеңінен зерттеледі. Ацидофильдерді қолдана отырып биологиялық тазарту темір (Fe III) және күкірт қышқылы генерациясы арқылы өткізіледі. Басқа микробтар тазартқыш саңырауқұлақтар сияқты ацидолиз, комплексолиз (органикалық қышқылдардың пайда болуы), редоксолиз және биоаккумуляция әдісі арқылы шаймаланады. Цианогендік микробтар, атап айтқанда, сутегі цианидін алу арқылы металлдар алу қабілетіне ие. Биологиялық тазарту процесі әртүрлі металдардың сандық бөлінуіне (Ni, Co, Mo, V, Fe, Zn, Cu, Cr, Cd, W, Pb және Mn) мәлімделген, партиялық режимде бір сатылы, екі сатылы және орта сатылы немесе үздіксіз режиммен қол жеткізіледі. Металлдарды жақсартуды алдын-ала өңдеу әдістерін, катализаторды қосу, микробтарды алдын-ала бейімдеу, биологиялық шаймалау немесе химиялық сілтісіздендіру, ультрадыбыс, сонымен қатар технологиялық параметрлерді оңтайландыру арқылы жүзеге асыруға болады. Сонымен қатар, аз мөлшерде қоқыс бөлшектерін, төмен рН, қатты концентрация және жоғары жұмыс температурасы металды сілтілендіруді едәуір арттырады.

Шолуда металл алу үшін химолитотрофтар (ацидофилдер) және органотрофтар (саңырауқұлақтар мен цианогендер) пайдаланылатын қайталама қатты қалдықтарды өңдеу бойынша кең зерттеулер жинақталған. Биологиялық тазарту механизмі, кандидаттық микробтар, металл алудың тиімділігі, операциялық стратегия және процесті жақсарту кеңінен қарастырылады, талқыланады және баяндалады [18].

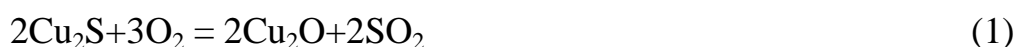
Қазіргі таңда қалдықтарды шаймалау процесі негізінен мыс және мыс-мырыш кендерінің 0,1-ден 3 % -ға дейін тотықтырады. Сонымен қатар, негізгі еріткіш реагенті ретінде күкірт қышқылының ерітінділері қолданылады. Өнімді ерітінділерінен металдарды бөліп алу, гальванокоагуляция, сорбция және т.б. әдістерімен жүзеге асырылады. Дегенмен, пирит кен орындары (~90 %) Оралдағы мыс пен мырыш өнеркәсібінің минералды қорларының негізін құрайды, оның негізгі минералдары: пирит, халькопирит және сфалерит.

Мұндай кендерді дәстүрлі (флотациялық) әдістермен өңдеу, әдетте сульфидті минералдармен ұсынылған түсті металдардың көп мөлшерде байыту қондырғыларының үйінділеріне жинақталуына әкелді. Бұл минералды шикізатты шаймалау кезінде күкірт қышқылының ерітіндісін пайдалану тиімсіз, себебі күкірт қышқылы оны қосымша тотықтырғыштар болмаса тотықсыздандырмайды, оларды пайдалану сульфидті күкірттің SO_4 иондарына тотықтырылуына әкеледі. Тотығу агенттері ретінде: Fe^{2+} тұздары, сутегі асқын тотығы, натрий гипохлориті, оттегі және тағы басқалары жатады.

Зерттеу нәтижелерін талдау негізінде комплекстік материал құрамының мыс-мырыш кендерін үймелі шаймалау процесін қарқындату мүмкіндігі негізделген.

Қазіргі таңда кеңінен қолданылатын мырыш ерітінділерін электр оң қоспалардан (мыс, кадмий) тазарту тәсілі металл мырыштағы цементтеу реакциясын қолдануға негізделген. Көп компонентті бастапқы мыс және мырыш шикізатын, техногендік қалдықтарды (шандар, шламдар, кектер) күкірт қышқылды шаймалау арқылы қайта өңдеу күрделі құрамды сульфатты ерітінділердің пайда болуымен негізделеді. Тәжірибеде мырыш ерітінділерін никель мен кобальттан тазарту үшін оксиді мен барий сульфидін, гидроксилламин мен этилендиамин, Na_2S қоспасындағы сілтілі металдардың ксантогенаттарын қолдану ұсынылған. Мырыш ерітінділерін қоспалардан кешенді тазарту үшін жоғары ток тығыздығы кезінде электролизбен біріктіріп мырыш ұнтағымен қоспаларды цементтеуді жүргізеді. Түзілетін мырыш жоғары белсенділікке ие, бұл процесс көрсеткіштерін жақсартуға мүмкіндік береді [19].

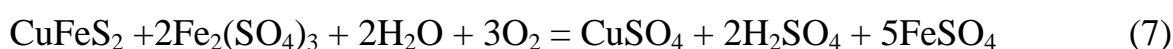
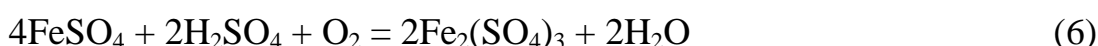
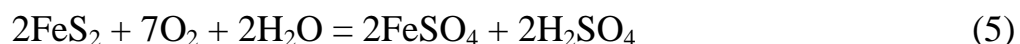
Күкірт қышқылының ерітіндісі мыс гидрометаллургиясында өте кең тараған, қарапайым еріткіш. Оның еріткіштік қабылеті жоғары, арзан және қайтадан қалпына келтіріледі (регенерацияланады). Егер кенде негіздік минералдар (әктас, доломит, кальцит тағы басқалары.) көп болса, күкірт қышқылының ерітіндісін қолдану тиімсіз болады, өйткені бұл минералдармен әрекеттесуінің салдарынан ерітіндінің шығыны көбейеді.



Ал күкірт қышқылының $CaSO_4$ және $MgSO_4$ -тен қайта түзілу мүмкіндігі жоқтың қасы. Темір (III) сульфатының ерітіндісі мыс сульфидтерінің көбін жақсы ерітеді. Бірақ су ерітіндісінде ол гидролизденеді:



Мыс кендерімен концентраттарын ерітінділеуде әртүрлі әдістер қолданылады: үймеде ерітінділеу, жерасты ерітінділеу. Ерітіндіні кен қабатынан тіке шаймалау (перколяция), автоклавты ерітінділеу (қысымда ерітінділеу). ТМД елдерінде және Қазақстанда тек қана үймеде ерітінділеу және жерасты ерітінділеу қолданылады. Үймеде ерітінділеуді, құрамында 0,1- 0,3 % Cu бар, карьер үймелерінен және кесек кедейкендерден мысты алуда қолданады. Еріткіш ретінде күкірт қышқылымен қышқылдандырылған темір (III) сульфатының сұйытылған ерітіндісін қолданады. Темір (III) сульфаты пирит кесудың және оттегінің әсерінен түзіледі:



Авторлар жез күлін шаймалау арқылы эксперимент жүргізді. Жез күлінен алынған үлгіні қандай да бір тотықтырғышсыз сілтісіздендіру мысқа қарағанда мырышты көбірек алу үшін, мырышты еріткіш арқылы экстракциялау арқылы тазалау / концентрациялау және мысты үйіндіде концентрациялау үшін жүзеге асырылды. Тәжірибе шыныдан жасалған 10 литрлік жабылған реакторда,

30 минут ішінде, 60 °C температураны ұстап тұру үшін ыстық тақтада жүргізілді; мұндай деңгей Nexa Resources (Бразилия) өнеркәсіптік құрылғысының ZnO тең болғанда H₂SO₄ өнеркәсіптік сұрпы арқылы орындалды. сілтісіздендіру процесіне сәйкес таңдалды. Сілтісіздендіру концентрация 0,8 моль/л-ге Алдыңғы тәжірибенің негізінде таңдалған бұл деңгей мысқа қарағанда мырыштың селективті сілтісізденуін арттыруға бағытталған. Құрамында шамамен 25-35 г/л мырыш болатын ерітінді алу үшін қатты заттың сұйық затқа қатынасы 62,5 г/л-ге тең болды. Осы мән Skorpion мырыш өндіру зауытында (Намибия) еріткіштерді экстракциялау бойынша операциялар барысында қолданылатын мәнге тең.

Сілтісіздендірген соң суспензияны вакуумде (20-25 мкм) сүзгіден өткізді. Қағазда қалған қатты қалдықтарды кептіргіш шкафта (100 ± 5 ° C) 24 сағат бойы кептірді, XRD және SEM-EDS көмегімен өлшенді және сипаттама берілді. Аква реджиа (азот және тұз қышқылының қоспасы) арқылы ажыратқан соң қалған құрғақ қалдықтың фильтраты мен үлгісі AAS сараптамасына жіберілді. Сілтілік ерітінділердің E_h мәні тотықтыру-қалпына келтіру құрылғысына (модель HI 2221, Гана) жалғанған аралас платина электродын (модель HI 3214 P, Ag/AgCl, KCl 3 ммоль/л) пайдалана отырып өлшенді [20].

1.4 Экстракция процесі арқылы металды бөліп алу

Гидрометаллургиялық экстракция процесі металдарды тазартуда жоғары концентрациялаушы ретінде ерекшеленеді. Қазіргі таңда көптеген процестерде металдарды ерітінділерден бөліп алу түсті, қара, бағалы металдарды өндіруде қолдану аясы кеңейуде. Таза металл алу және полиметалды концентраттардан металдардың бағалы компоненттерін бөліп алу мақсатында тек пирометаллургиялық және гидрометаллургиялық процестер қанағаттандырмайды. Дегенмен қышқылдық және силикатты кендерге гидрометаллургиялық процестер пайдаланылады.

Экстракция (лат. *extractio* – бөліп алу) – таңдап алынған еріткіштер көмегімен сұйық немесе қатты заттардан бір немесе бірнеше құраушыларын бөліп алу әдісі. Экстракциялау процесі үш сатыдан тұрады:

- 1) заттардың бастапқы қоспасын экстрагентпен араластыру;
- 2) түзілген екі фазаны механикалық жолмен ажырату;
- 3) екі фазадағы экстрагентті пайдалану үшін бөліп алу.

Мысты бөліп алудың экстракциялық әдістері 1980 - 1990 жылдардан бастап кеңінен қолданылуда. Экстракция әдісімен мысты бөліп алудың сапасына мына факторлар маңызды әсерін тигізеді: өнімді ерітіндінің құрамында өзге қатты бөлшектердің болуы, еріген кремнезем мен хлоридтер және нитраттар, өнімді ерітіндінің рН мәні, өнімді ерітіндідегі мыстың үлесі. Шаймалау кезінде алынатын барлық қатты ерітінділерде аспалы қатты бөлшектер міндетті түрде болады. Олар үймедегі ұсақ бөлшекті қатты бөлшектердің ерітіндіге өтуінен пайда болады. Көбінде ерітіндіде олардың мөлшерінің көп болуы мына себептерге байланысты: – атмосфералық жауын-шашынның көп болуы; – шаң борандардан; – жаңа үймелерде шаймалауды жүргізу кезінде беттегі бөлшектердің қозғалуынан; – ұсақ бөлшектердің әр түрлі агломерациялануынан; – шаймаланатын кеннің құрамында ұсақ бөлшектердің аса көп болуынан; – үйменің бұрышының бұзылуынан немесе «жуылуынан». Механикалық жолмен бөлгенде заттың экстрагенттегі ерітіндісі (экстракт) және бастапқы ерітіндінің қалдығы (рафинад) алынады. Олардан экстрагентті дистилдеу, буландыру, кристалдау, т.б. әдістермен алады.

Экстракциялау үшін алынған экстрагенттердің келесідей ерекшеліктері болуы керек: таңдамалылығы, жылдам қалпына келуі, бастапқы еріткіштен тығыздығы немесе тұтқырлығы бойынша өзгешелігі, ұшқыштығының аз болуы, улы болмауы, т.б. Экстракциялаудың артықшылығы: жұмыстық температураның төмен болуы, сұйытылған ерітіндіден бағалы құраушыны немесе қажетсіз қоспаны бөліп алу тиімділігі, қайнау температурасы жақын заттарды бөлу және ректификациялы біріктіру мүмкіндігі, т.б. жатады [21].

Авторлар тұнбадан мысты экстракциялау және натрий карбонатымен оксим қоспасын қолдану әдістерін зерттеді. Күкірт қышқылының ерітінділерінен органикалық экстрагенттермен мысты сұйық экстракциялаудың техникалық шешімдері эксперименталды және теориялық тұрғыдан зерттелді, бұл мыс катиондарының мыс экстракциясының органикалық фазаға түсуіне

оксидтермен оксиматтармен әрекеттесу нәтижесінде пайда болатын мыс катиондарының әсерін бейтараптандыруға мүмкіндік береді. Өңделген ерітінділердің көлемін азайту үшін мыс экстракциясы натрий карбонатын қосу арқылы бұрын алынған конденсацияланған мыс тұнбасынан еріткіште ерітіндімен зерттелді. Тасымалдаушының органикалық фазасын металдарды араластырудан және қайта экстракциядан тазарту бойынша кейінгі жұмыстар сұйық экстракция әдістерінде белгілі әдістермен жүргізілді. Шөгіндіде алдын ала концентрацияланған ортаны қолдану экстрагенттегі оның құрамын 3-4 есе дейін - 1 г нан – 1 % ке дейін (абс.) органикалық фазадағы оксидтің мөлшерін арттыруға мүмкіндік беретіні тәжірибе жүзінде анықталды. Мысты тез және толығымен бөліп алу үшін тұнбаға 1 моль мысына 2 моль оксим қатынасын сақтау қажет. Ерітіндінің қалыңдатылған тұнбасынан мыс алу кезеңінің параметрлеріне және сығынды жууға тәуелділігі есептелген. Экстракция жүйесінің сипаттамаларын оксим ерітіндісін еріткішке және натрий карбонатының сулы ерітіндісіне араластыру арқылы алынған экстракциялық эмульсия ерітіндісіндегі мыс көмегімен жақсартуға болатындығы көрсетілген.

Эксперимент нәтижелеріне сәйкес, экстракцияның натрий карбонатымен эмульсиясын экстракция процесінің бірінші кезеңінде енгізу- мыс бөлу коэффициентін едәуір арттырып, экстракцияның мыс құрамындағы қанықтылығын барынша арттырады. Ерітіндіден мыстың көп бөлінуіне эмульсиядағы карбонат пен оксиманың молярлық қатынасы 1: 2-ге тең болуы тікелей байланысты. Мыс алудың ұсынылған техникалық шешімдері бөлу коэффициенттерін арттыруға және экстрагенттің жұмыс қабілеттілігін арттыруға мүмкіндік береді. Экстракцияға қатысатын фазалар санының азаюы нәтижесінде экстракциялық жабдықтардың көлемі және экстракция мен еріткіштің тозу өнімдерінен рафинатты тазарту шығындары едәуір қысқарады. Ұсынылатын экстракция әдістерін табиғи және технологиялық сульфат ерітінділерінен, мысалы, шахта суларынан және минералды шикізат пен өндірістік қалдықтарды өңдеу кезінде түзілетін ерітінділерден мыс алу үшін қолдануға болады [22].

Сонымен қатар, Мәскеу жоғарғы оқу бағдарламасының зерттеулері бойынша екі сатылы сілтісіздендіруді пайдалана отырып, жезді металлургиялық өндіру кезінде пайда болатын шаң тәріздес қалдықтарды қайта өңдеу схемасы ұсынылған. Бірінші сатыда 0,5 моль/л күкірт қышқылының ерітіндісімен шанды еріту кезінде мырыш иондарының (0,46 моль/л) және мыс иондарының (0,02 моль/л-ден кем) негізгі мөлшері бар өнімдер ерітіндісі алынады. Осы ерітіндіден біртіндеп электрохимиялық ток тығыздығы 0,1 А/дм² кезінде мыс, ал одан кейін 5,0 А/дм² кезінде мырыш бөлінеді. Құрғақ қалдық (кек) мыс-аммиакты шаймалауға ұшырайды, нәтижесінде барлық мыс ерітіндіге ауысады, ал ілеспе металдар ерімейтін күйінде қалады. Алынған ерітіндіден мысты алу үшін 0,34 моль/л ДХ-510Ав керосин ерітіндісімен сұйық экстракция қолданылады. Органикалық фазадан мыс ионынан 2,0 моль/л күкірт қышқылы ерітіндісімен реэкстракциямен бөлінеді.

Алынған күкірт қышқылды электролиттен $1,5-2,0 \text{ A/дм}^2$ ток тығыздығы кезінде катодты мыс бөлінеді. Ұсынылған схеманың артықшылығы процестің барлық сатыларында ерітінділердің рециркуляциясын пайдаланудың арқасында экологиялықты арттыру, сондай-ақ шаң тәріздес металлургиялық шламды өңдеудің барлық процесінің қалдықтарын азайту болып табылады [23].

Өнертабыс мыс металлургиясына, атап айтқанда сульфидті-тотыққан мыс кендерін өңдеу тәсілдеріне жатады. Техникалық нәтиже қайта өңдеуге күкірт қышқылының шығынын төмендету, кеннен мыс алуды арттыру, тауар өнімдері - катодты мыс сапасын арттыру болып табылады. Тәсілге $1,0-4,0 \text{ мм}$ аспайтын ірілігіне дейін кенді құрғақ ұсақтау және кейіннен ұсақтау, кенді араластыру кезінде сілтілеу және қатты фазаның құрамы $50-70 \%$ күкірт қышқылының ерітіндісімен концентрациясы $10,0-40 \text{ г/дм}^3$. Кенді сілтілеу кенін сусыздандыру және шаюдан кейін бейтараптандыру, кенді $0,074 \text{ мм}$ сыныпты $60-95 \%$ ірілігіне дейін ұсақтау және флотациялық концентратты ала отырып сілтілеу кенінен мыс минералдарын флотациялау жүргізіледі. Флотациялық концентратты сілтісіздендіру $20-55 \text{ }^\circ\text{C}$ температурада $10-80 \text{ г/дм}^3$ концентрациясы бар күкірт қышқылының су ерітіндісінде араластыру кезінде озонды пайдалана отырып және концентрациясы $2,0-15,0 \text{ г/дм}^3$ болатын үш валентті темір иондарының қатысуымен жүргізіледі. Содан кейін, концентратты сілтілендіруге арналған кек сусыздандырылады және жуылады, рудадағы сілтіленетін сұйық фаза рудадағы сілтіленетін кекпен жуылады және концентратты сілтілендіруге арналған кектің жуу сұйықтарымен концентратты сілтілеу сұйық фазасы, құрамында мыс бар аралас ерітінді мыс ерітінділерінен босатылып, катодты мыс алынады [24].

Федеральды университет Рио-де-Жанейрода D2ЕНРА көмегімен еріткіш экстракциясын пайдалана отырып мырыш пен мысты жез күлдерінің қалдықтарынан гидрометаллургиялық бөлуді зерттеген. Құрамында $48,0 \%$ мырыш және $16,6 \%$ мыс бар жез күлінің қоспасы мырыш пен мысты бөлуге арналған экстракциялаушы агент ретінде D2ЕНРА пайдалана отырып, ерітілген H_2SO_4 және экстракциялаушы еріткіш арқылы селективті сілтісіздендіру жолымен өңделді. Пилоттық және тәжірибелік масштабта еріткіш арқылы жүргізілетін экстракциялау сынамалары келесі жұмыс көрсеткіштерін анықтау үшін жасалды: уақыт, рН, D2ЕНРА концентрациясы, экстракция кезіндегі А/О қатынасы және десорбция кезіндегі О/А қатынасы. Жез күлінің құрамында болған мырыш H_2SO_4 арқылы тиімді сілтіленді (бөліп алу дәрежесі $91,9 \%$), ал мыстың тек қана $8,6 \%$ -ы сілтіленді және құрамында келесі элементтер мырыш ($28,6 \text{ г/л}$), мыс ($1,5 \text{ г/л}$), кальций ($0,45 \text{ г/л}$), темір ($0,43 \text{ г/л}$) және хлорид ($0,22 \text{ г/л}$), сондай-ақ, құрамы $0,01 \text{ г/л}$ -ден төмен фторид, қорғасын, никель және кадмий бар ерітінді түзді. Мырыш D2ЕНРА көмегімен еріткіш экстракциясын қолдана отырыпмырыш мыстан көп дәрежеде селективті түрде экстракцияланды. Тәжірибелік масштабта еріткішпен үздіксіз экстракциялау 4 экстракциялау сатысында ($\text{pH} = 2$, $\text{A/O ratio} = 1$) және 2 айдау сатысында ($\text{O:A ratio} = 2$) пайдалана отырып жүзеге асырылды. Мұнда мырыш экстракциясының $91,8 \%$ -на және мырыш айдаудың $96,9 \%$ -на қол жеткізілді.

Темірді экстракциялаудың тиімділігі 85,9 %-ға жетті. Бұл қажет болған жағдайда оны алдын ала жою қажеттілігін дәлелдейді. Фторды бөліп алу 29,9 %, ал хлорды бөліп алу – 10,4 % құрады және бұл сәйкес бөлінулер түр түзілуі сараптамасы барысында расталғандай сілтіде темір және мырыштың болуымен байланысты болып келеді. Сілтілеу кезеңінде құрамы 42,2 % болатын мыс концентраты алынды.

Қалдықтарды екінші реттік шикізат материалы ретінде пайдалану металлургия өнеркәсібінде кең таралған құбылысқа айналды [25, 26]. Қайта өңдеу бойынша әрекеттер жез құйындысы өнеркәсібіндегідей, әртүрлі ресурстардан (көздерден) құнды металлдарды бөліп алу мен өндірудің жаңа жолдарын қалыптастыру үшін зерттеу жұмыстарын талап етті. Бұл металлургиялық сала осы металлдарды қалпына келтіру үшін құрамында өңдеуге жарамды мырыш пен мыс бар материалдардың көп мөлшерін шығарады. Бразилиядағы құю кәсіпорындарының көпшілігі бұл процессор арқылы алынған қалдықтарды утилизациялайды, құю үшін металл фракцияларын сұрыптайды. Жез күлі деп аталатын қышқылданған фракция арнайы өңделмейді. Осы себептен бұл зерттеу жұмысы күкірт қышқылын селективті түрде сілтілеу арқылы, одан соң мырыштың селективті экстракциясы үшін қолданылатын фосфор қышқылының экстрагенті болып табылатын D2ЕНРА көмегімен еріткішпен экстракциялау арқылы мырыш пен мысты гидрометаллургиялық бөліп алуға арналған [27, 28].

Түрік компаниялары шығаратын жез күлдері екі түрлі гидрометаллургиялық әдіс арқылы өңделді [29]. Бірінші әдіс тотықтырғыш бар болған кезде қышқылдық сілтілеуден, одан соң мысты электролиттік бөліп алудан және қалған мысты мырыш ұнтағымен цементтеуден тұрады. Екінші әдіс $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ және NaOH қоспасымен сілтілік шаймалау арқылы әлсіз қышқылда сілтісіздендіруді қамтиды. Бұл әдіспен 90 %-дан жоғары мырыш пен мыс алынды. Жез күлінің немесе шлагының күкірт қышқылымен сілтісіздендірілуіне әсер ететін келесі факторлар зерттелді [30]: уақыт, қышқыл концентрациясы, араласу жылдамдығы және температура. Басқа жұмыстарда мырыш, мыс және қорғасынды жез құйылмалы шлактардан бөліп алу үшін сілтісіздендіру қолданылды [31]. Уақыт, қатты заттың сұйық затқа қатынасы, температура және рН секілді параметрлер азот, күкірт және тұз қышқылдарын, сондай-ақ, аммоний гидроксиді мен сутегі тотығын пайдалана отырып сілтісіздендіру жүйесі үшін зерттелді.

Жез күлдерін өңдеу мен әртүрлі екінші реттік көздер үшін мырышты қайта өңдеуге қатысты көптеген әдебиеттер тізімі бар [32]. Бұл жұмыста да голландиялық жез өндірушісі өндірген жез күлдері мен шлактарынан мырыш пен мыс алу бойынша тәжірибе жүргізілген. Іс жүзінде, пирометаллургиялық өңдеу мырыш пен шлақтың балқымаларын карботермиялық қалпына келтіру арқылы, сонымен қатар, қышқылды және сілтілі шаю, ары қарай цементтеу /тазалаудың гидрометаллургиялық жолымен, металлдық мырышты алу үшін қысым бере отырып электрохимиялық бөліп алу және құю арқылы бағаланды. Зерттеу жұмысы үлгінің құрамындағы көмірді өртеудің маңыздылығын

көрсетті, себебі көмірдің өте ұсақ бөлшектері сілтісіздендірілген ерітіндінің фильтрациясына кедергі келтіруі мүмкін.

Құрамында әртүрлі металлдары бар сілтісіздендіретін ерітінділерге бірнеше зерттеу жұмыстарында қол жеткізілгендіктен, бөлудің сенімді әдістері қажет етіледі, сондай-ақ, қалдықтар мен ағындардан мырыш немесе/және мыс алу мақсатында ерітінді арқылы экстракциялау еріткіштерді тазалауда маңызды рөл атқарады. Модификацияланған Zincex процесі атмосферада сілтісіздендіруден, D2ЕНРА көмегімен ерітінді арқылы экстракциялаудан және қарапайым электрохимиялық бөліп алудан тұратын гидрометаллургиялық процесс. Оның мақсаты Electric Arc Furnace Dust (EAFD), Waelz Process оксидтері және құю цехтарынан шығатын Cu/Zn оксидтері секілді бірнеше қалдықтардан қоспаларды жою және олардың жоғары сапалы коммерциялық мырыш бөліп алу болып табылады [33].

D2ЕНРА және Cyanex 272 (фосфин қышқылы экстрагенті) пайдалана отырып еріткіш арқылы экстракциялау Cr Ni элементтерімен жабындайтын компания өндірген суспензиядағы полиметаллдық сілтісіздендіру күрделі еріткіштерін өңдеу үшін қолданылды [34]. Құрамында 10 г/л никель және 2 г/л мырыш бар ерітіндіде соңғысының селективті экстракциясы D2ЕНРА көмегімен тиімді болады. Алайда, мыс пен хромды тұндыру ұсынылды, және 90 %-дан көп мыс мырыштық шаңдарды цементтеу арқылы бөлініп алынды. LIX 984N (өндірістік оксим экстрагенті) де жезді өңдеуге арналған ерітіндіден мырыш пен мысты алу және бөлу үшін экстрагент ретінде қолданылды. рН 1,5-тен 3,9-ға дейінгі аралықта болғанда копреэкстракция 10-нан 99 %-ға дейін артатыны, ал мырыш экстракциясы рН 4,5-тен жоғары болғанда ғана орын алатындығы байқалды. Құрамында бірнеше өзге металлдары бар (Mn, Fe, Cd, Pb, Cu, Co және кез келген концентрациялық деңгейдегі Ni) өндірістік ағыннан D2ЕНРА пайдалана отырып мерзімдік және үздіксіз тәжірибелік масштабта араластырғышты қондыруға арналған құрылғы арқылы мырыш сульфатын алу бойынша зерттеу жұмысы жүзеге асырылды. Осы арқылы мырышты ағын судан тиімді жолмен алуға болатындығы дәлелденді [35]. Осыған байланысты бұл жұмыстың мақсаты жез күлінің сілтісіздендірілген ерітіндісімен күкірт қышқылы арқылы, одан соң D2ЕНРА көмегімен мырыш ерітіндісінің селективті экстракциясы арқылы мырыш пен мысты бөліп алудың гидрометаллургиялық әдісін құрастыру болып табылады. Темір, фтор, хлорид және өзге түрдегі әртүрлі қоспалардың болуы зерттеуде қарастырылады. Токқа қарсы ағында, тәжірибелік масштабтағы араластырушыны қондыруға арналған үздіксіз құрылғы экстракциялау және тазалау кезеңдерінде мерзімдік масштабтың теңдігімен қуатталып отырды [36].

1.5 Сорбция процесі арқылы мысты бөліп алу

Соңғы жылдары еліміздегі және шетелдердегі мыс гидрометаллургиясы проблемаларына терең көңіл бөлініп келеді.

Әлем бойынша өндіріс қалдықтарының құрамындағы күрделі және кедей түсті металдарды қайта өңдеу жұмыстарына үлкен мән берілуде.

Түсті металлургия үйінділерінде, кеніштерінде қазіргі уақытта пирометаллургиялық әдіспен қайта өңдеу мүмкін емес, сондай-ақ тиімсіз болып келеді.

Металдарды ерітіндіге ауыстыру гидрометаллургиялық схеманың бірінші бөлігі болып табылады. Екінші маңызды бөлігі-оның ерітіндіден бөлінуі, көбінесе кедей мысты бөлудің ең перспективалық тәсілі ион алмасу әдісі болып табылады.

Ионды алмасу процесі металл иондарының концентрациясы 1 % немесе одан аз қатты сұйылтылған ерітінділермен жұмыс істеу кезінде ең тиімді.

Бұл ретте сорбцияны қолдану кедей ерітіндіден металдарды іріктеп алуға және алынатын металдың концентрацияланған ерітіндісін алуға мүмкіндік береді.

Сорбциялық процестің негізгі артықшылықтары келесідей:

- аппараттың қарапайымдылығы;
- капиталдық шығынын аз болуы;
- жеткілікті дәрежеде металдың толық селективті бөлінуі [37].

Өнеркәсіптік ерітінділерден мысты алу шайырларды қолдану арқылы авторлар тәжірибе жүргізді. Өнеркәсіптік ағынды суларды ауыр металдардан тазарту тәжірибиесінде минералды сорбенттер көбірек қолданылады. Табиғи минералды сорбенттер түсінігіне тау жыныстары мен минералдар кіреді, олардың су жүйелерінен уытты қоспаларды алу қабілеті бар, оның ішінде ауыр металдар да бар. Цеолит, балшық және сазды минералдармен қоса диатониттер, трепелдер мен опоктар үлкен қызығушылық тудырады. Қазір қаралатын табиғи материалдарды опал-кристобалит жынысы деп атайды.

ЗАО «Алсис» компаниясының мамандары, Свердлов облысы Сухоложск кен орнының кристобалитті жыныстары негізінде су жүйелерінен Cu(II) иондарын табиғи минералды опал-кристобалитті жыныстар негізіндегі сорбенттен алу және оның модификацияланған статикалық шарттарын зерттеді. Зерттеу жұмысында сорбат пен сорбенттің өзара әрекеттесу табиғаты анықталған. Cu(II) иондарын шоғырландырудың оңтайлы шарттары табылған. Су жүйелерін тазалауға арналған табиғи сорбенттерді қолдану мүмкіндігі көрсетілген. Зерттеліп жатқан сорбенттер арасында Cu(II) иондарына ең көп ұқсастық рН 5÷8 диапазонында орын алады. Cu(II) иондарының сорбция жылдамдығының константалары жоғарылауымен келесі қатардағы температуралар: АС сорбенті

<ОН-формасы және АС < АС-тің Na-формасы артады. Су жүйелерінен Cu(II) сорбциясының аралас-диффузиялық механизмін көрсете отырып активтендіру энергиясының есептелген мәндері 9-34, 3 кДж моль⁻¹ диапазонында жатыр. Табиғи материалдың химиялық модификациясы негізінде сорбенттердің сорбциялық қасиетін арттыру тәсілімен тиімді болып табылды.

Авторлар CuSO_4 сулы ерітіндісінен полисахарид биосорбентімен Cu^{2+} иондарының сорбциясын зерттеді. Сорбция процесінің тепе-теңдік сипаттамалары анықталады. 293–363 °K температура диапазонындағы Cu^{2+} иондарының сорбциялық изотермалары процестің экзотермиялық сипатын көрсетеді. Сорбенттің нақты бетінің ауданы және кеуектердің орташа радиусы анықталды. Мыс (II) иондарының сорбциясы туралы тәжірибелік мәліметтер TOZM моделінің аясында өңделді. Металл иондарының сорбциясы ион алмасу механизміне сәйкес сорбенттің анионды орталықтарында жүретіні анықталды.

Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде Cu (II) негізі табиғи минералды су ерітінділерінен алу заңдылықтары және сорбент пен оның модификацияланған түрлері көрсетілген. Зерттеліп жатқан сорбенттер арасында Cu (II) иондарына ең көп ұқсастық рН 5÷8 диапазонында орын алады. Cu (II) иондарының сорбция жылдамдығының константалары жоғарылауымен келесі қатардағы температуралар: АС сорбенті < ОН-формасы және АС < АС-тің Na-формасы артады. Су жүйелерінен Cu (II) сорбциясының аралас-диффузиялық механизмін көрсете отырып активтендіру энергиясының есептелген мәндері 9-34, 3 кДж моль⁻¹ диапазонында жатыр. Табиғи материалдың химиялық модификациясы Свердлов облысындағы опал-кристобалитті жыныстар негізінде сорбенттердің сорбциялық қабілетін арттыру тәсілімен тиімді болып табылады [38].

Мыс (Cu_{2+}) ерітінділерінен сорбциялық процесі катиониттердің - теріс зарядтары бар активті группаның, сульфо – SO_3^- , карбоксилмен – CO_2^- , фосфатпен - PO_3^{2-} , фосфатпен – PO_2^{2-} көмегімен жүзеге асырылады.

Ион алмастырғыш шайырлар металды аз ерітінділерден іріктеп алу кезінде қалпына келтірілетін металдың (мыс, мырыш, никель және т.б.) неғұрлым шоғырланған ерітіндісін алу, өнеркәсіптік ерітінділердің қоспаларын тазарту және ағынды суларды металдардың экстракциясымен бейтараптандыру үшін қолданылады.

Қиын байытылатын тотыққан мыс кендерін қайта өңдеуге байланысты мыс технологиясында гидрометаллургиялық процесстер үлкен маңызға ие. Соңғы процесстері мысты ерітінділерге ауыстыру және оны цементтеу, сұйық экстракциямен немесе ион алмасу әдістерінің көмегімен ерітінділерден бөліп алу болып табылады [39-41]. Мыс гидрометаллургиясында кеңінен таралған α және β оксимді экстаргенттері ретінде, сондай-ақ β -дикетон туындылары ретінде қолдануға негізделген экстракция әдістері алынды, олар темірдің (III) қатысуымен әлсіз қышқылды сульфатты ерітінділерден мысты іріктеп экстракциялауға қабілетті болып келеді [40]. Өзінің жоғары тиімділігіне қарамастан экстракциялық процесстер бірқатар кемшіліктерге ие, олардың ішінде ең маңыздысы су фазасы бар экстрагенттер компоненттерінің көп мөлшерде жоғалуы болып табылады. Сорбентті дұрыс таңдауда ион алмасу әдістері экстракциялық әдістерге қарағанда іріктеліп алынуы мүмкін, алайда тепе-теңдікті орнатудың төмен жылдамдығының салдарынан олардың өнімділігі де төмен болады. Сонымен бірге экологиялық ион алмасу әдістері

таза түрде жүзеге асады, қатты ион алмастырғыштарды пайдалану кезінде олармен байланысатын ерітінділердің қосымша ластануы болмайды.

Ион алмастырғыш сорбенттердің көмегімен тотыққан кендерден күкірт қышқылын шаймалау әдісі арқылы мыс алу әрекеті кезінде пайда болатын мәселелер олардың тұқым құраушы компоненттерінің жоғары концентрациямен және бірінші кезекте темірмен (III) және осы ерітінділердің рН салыстырмалы төмен мәнімен байланысты. Мысты өзінің функционалдық топтарымен кешенді қосылыстарға байланыстыру есебінен таңдап алуға қабілетті иониттердің көпшілігі рН ~2-ден аз ерітінділерден мысты алуға қабілетсіз, ал ерітінділерде темірді (III) шаймалау арқылы және гидроксидтер түрінде ерітінділерді жоғары рН-ға дейін бейтараптандырғанда бөлінетін кейбір басқа компоненттердің болуы процесті қойыртпақтан сорбция жолымен жүргізу қажеттігіне алып келеді [41, 42].

Соңғы жылдары ион алмасу шайырларының нарықта жаңа иониттерінің пайда болуы туралы ақпарат бар, олардың құрамында темір (III) бар әлсіз қышқылды ерітінділердің мыстың сорбциясына қабілеттілігі бар екені анықталды [43, 44].

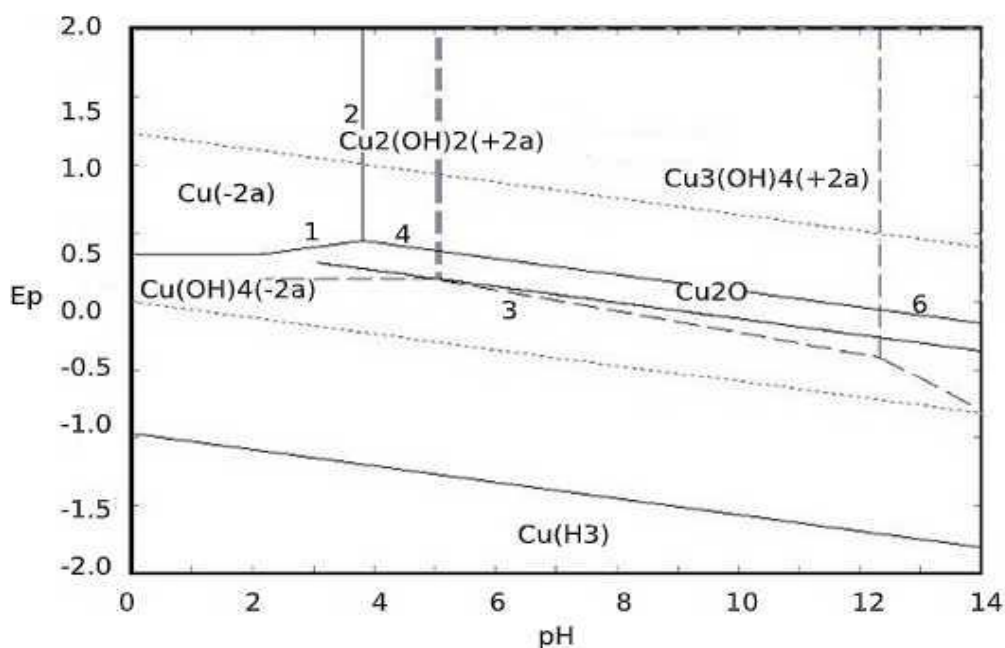
2 Эксперименттік бөлім

2.1 Үлгілерді шаймалау эксперименттері

Сынамалардың химиялық талдауы аталған техногендік қалдықтарда түсті металдардан мыс (0,52 %) басым екенін көрсетті. Темір құрамы 0,5–1 % - дан өзгереді. Мыс пен темір негізгі кен түзуші минералдардың құрамына кіреді. Мыс тотыққан минералдарының құрамы 63 % - ға жетеді.

Өнідісі қалдығының құрамында негізгі металл мыс бары алдыңғы бөлімде талқыланған болатын. Дегенмен оның құрамында мыстан басқа темір, алюминий, мырыш металдары да бар. Алдымен шаймалау процестері ең тиімді еріткіш – күкірт қышқылымен жүргізілді. Шаймалауға көптеген факторлар әсер ететіндігі белгілі, соның ішінде үлгілердің ірілігі, қатты және сұйық фазалардың қатынасы, қышқылдың концентрациясы, шаймалау уақыты, температура, егер шаймалау араластыру режимінде жүретін болса – араластыру қарқындылығы өз әсерін металдың ерітіндіге бөлінуіне өз ықпалын айтарлықтай тигізеді.

Үлгілерден мысты бөліп алу эксперименттерін жүргізу алдында біз мыстың әр түрлі орталардағы сипаттамасын білуіміз маңызды. Ол үшін біз термодинамикалық талдау жүргіздік.

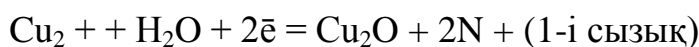


1 Сурет –Cu-H₂O жүйесінің E_p-pH диаграммасы

«Cu – H₂O» жүйесіндегі тепе-теңдік жағдайларын «E-pH» диаграммасын қолдана отырып қарастырайық. Сұйық фазада Cu²⁺, Cu⁺, HCuO₂⁻ және CuO₂²⁻

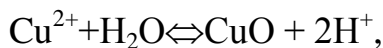
иондары болуы мүмкін. Қатты элементті мыс және оның оксидтері Cu_2O және CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

1) Cu^{2+} және Cu_2O иондарының тепе-теңдігі



2) Cu^{2+} және CuO - $\text{Cu}(\text{OH})_2$ арасындағы тепе-теңдік.

Реакция Cu^{2+} иондары мен су арасында жүруі мүмкін:



$$\Delta G^\circ = -129,4 - 64,98 + 237,24 = 42,86 \text{ кДж/моль},$$

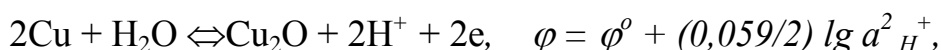
$$\Delta G^\circ = -2,3RT \lg K_p,$$

$$\lg K_p = \lg (a_{\text{H}^+}^2 / a_{\text{Cu}^{2+}}) = -42860 / 2,3 \cdot 8,3 \cdot 298 = -7,89,$$

осы жерден: $\lg a_{\text{Cu}^{2+}} = 7,89 - 2\text{pH}$.

$\lg a_{\text{Cu}^{2+}}$ CuO -мен тепе-теңдікте pH -ның сызықтық функциясы. Диаграммадағы Cu^{2+} - CuO тепе-теңдігін көрсететін 2-сызық ордината осіне параллель болады.

3) Судың қатысуымен Cu және Cu_2O арасындағы тепе-теңдік.



$$\Delta G^\circ = -150,5 + 237,24 = 86,74 \text{ кДж/моль},$$

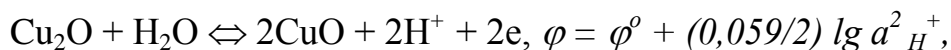
$$\varphi^\circ = 86740 / 2 \cdot 96500 = 0,47 \text{ В}, \quad \varphi = 0,47 - 0,059 \text{ pH}.$$

Диаграммада мыс пен Cu_2O арасындағы тепе-теңдік түзу сызықпен бейнеленген, оның көлбеуі судың тұрақтылығы аймағын шектейтін сызықтардың көлбеуімен сәйкес келеді (3-і сызық).

Cu - Cu_2O тепе-теңдік сызығы су тұрақтылығының төменгі шегінен жоғары орналасқандықтан, мыс pH -нің барлық диапазонында су болған жағдайда термодинамикалық тұрақты болып табылады.

4) Cu_2O - CuO - $\text{Cu}(\text{OH})_2$ тепе-теңдігі.

Реакция Cu_2O оксиді мен су арасында жүреді:



$$\Delta G^\circ = 2 \cdot (-129,4) + 150,5 + 237,24 = 128,94 \text{ кДж/моль},$$

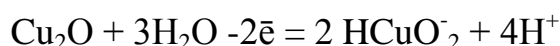
$$\varphi^0 = 128940/2 \cdot 96500 = 0,67 \text{ В}, \varphi = 0,67 - 0,059 \text{ рН}.$$

Тепе-теңдік 3-ші сызыққа параллель сызықпен және судың тұрақтылығының сызықтарымен көрсетіледі (4-сызық).

Cu_2O - CuO тепе-теңдік сызығы судың тұрақты өмір сүру аймағында орналасқандықтан, мыс оксидтері рН-нің барлық диапазонында су болған кезде термодинамикалық тұрақты болып табылады.

5) Келесі 5-сызық - $\text{Cu}_2\text{O} - \text{HCuO}_2^-$ тепе-теңдігін қарастырайық.

Жалпы сулы ерітіндіде Cu_2O суда келесідей айналымға түседі:



б) HCuO_2^- и CuO_2^{2-} арасындағы тепе-теңдік.

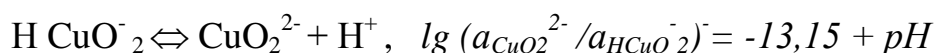
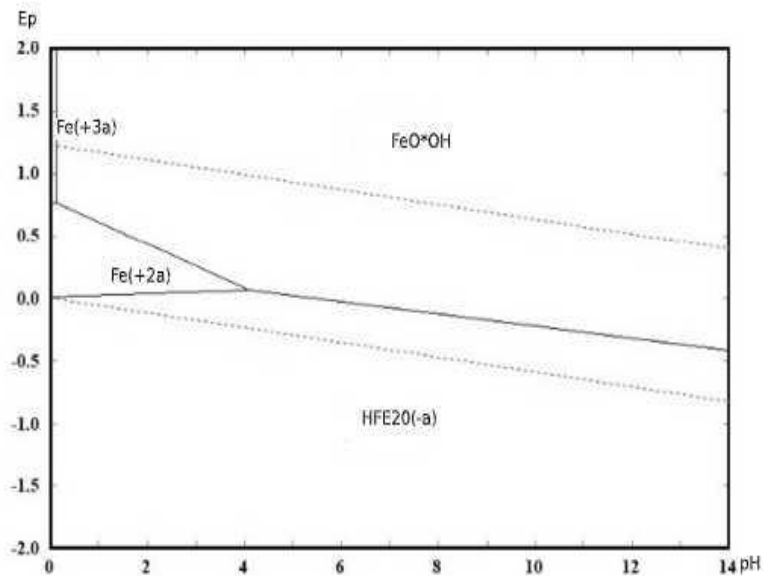


Диаграмма мыс рН диапазонында мыс пен оның оксидтері тотықтырғыштар болмаған кезде сулы ерітінділермен байланыста болатын термодинамикалық тұрақты екендігін көрсетеді, өйткені мыс тотығу потенциалы судан сутектің эволюциясының потенциалынан жоғары.

Қышқыл ортада рН = -2 ÷ 4 кезінде мыс Cu^{2+} дейін тотықтырылады, рН ~4 – 13 Cu_2O немесе CuO диапазонында түзіледі; рН жоғарылығында мыс CuO_2^{2-} түзуге дейін ериді. Газ тәріздес сутектің тотықсыздануы мыстың кез-келген тотыққан формасының қарапайым жағдайында мүмкін, өйткені бүкіл рН диапазонындағы сутегі тотығу потенциалы мыс тотығу потенциалына қарағанда әлдеқайда төмен.

Технологиялық тұрғыдан алғанда мыс шикізатын қышқылды ортада ерітіндінің тотығу потенциалы 0,34 В-танасып кетуге кеңес беріледі. Мұндай жағдайда мыс Cu^{2+} ионы түрінде ерітіндіге өтіп, одан кейін ерітіндідегі мыс иондарын әртүрлі процестермен (тұндару, цементация, сорбция және экстракция, электролиз) алуға ыңғайлы болады.



2 Сурет –Fe-S-H₂O жүйесінің диаграммасы

Гиббс энергиясының мәндері (1 Кесте) 298-328 К температура аралығында реакцияның жүруітек газ фазасындағы күкірттің төменгі қысымы кезінде мүмкін екенін растайды.

1 Кесте – $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ реакциялық талдауына термодинамикалық көрсеткіш

T К	ΔG kJ	ΔH kJ	ΔS J/K	K	Log(K)
298,150	-79,929	-86,023	-20,440	$1,010 \cdot 10^{14}$	14,004
308,150	-79,723	-86,097	-20,684	$3,27 \cdot 10^{13}$	13,515
318,150	-79,515	-86,178	-20,942	$1,138 \cdot 10^{13}$	13,056
328,150	-79,605	-86,264	-21,208	$4,214 \cdot 10^{12}$	12,625

Кестедегі есептелген мәндерді талдайтын болсақ, Гиббс энергиясы, энтальпия және энтропия мәндерінің өзгерісі теріс болып тұр, яғни бұл реакцияның жүру мүмкіндігі бар. Осыны ескере отырып, біз құрамында тотыққан минералы бар үлгіні күкірт қышқылымен ерітіп алуға болатындығына көз жеткіздік.

Көптеген қалдықтардың құрамында түсті металдармен қатар темір оксиді де міндетті кездеседі. Сондықтан темір оксидінің күкірт қышқылымен өзара әрекеттесу мүмкіндігіне термодинамикалық талдау жасадық. Нәтижелер келесі кестеде келтірілген (2 Кесте).

2 Кесте – $\text{FeO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ реакциясына термодинамикалық талдау

T	ΔG	ΔH	ΔS	K	Log(K)
K	kJ	kJ	J/K		
298,150	-126,387	-133,419	-23,585	$1,394 \cdot 10^{22}$	22,144
308,150	-126,149	-133,549	-24,013	$2,429 \cdot 10^{21}$	21,385
318,150	-125,907	-133,678	-24,425	$4,715 \cdot 10^{20}$	20,673
328,150	-125,661	-133,808	-24,825	$1,010 \cdot 10^{20}$	20,004

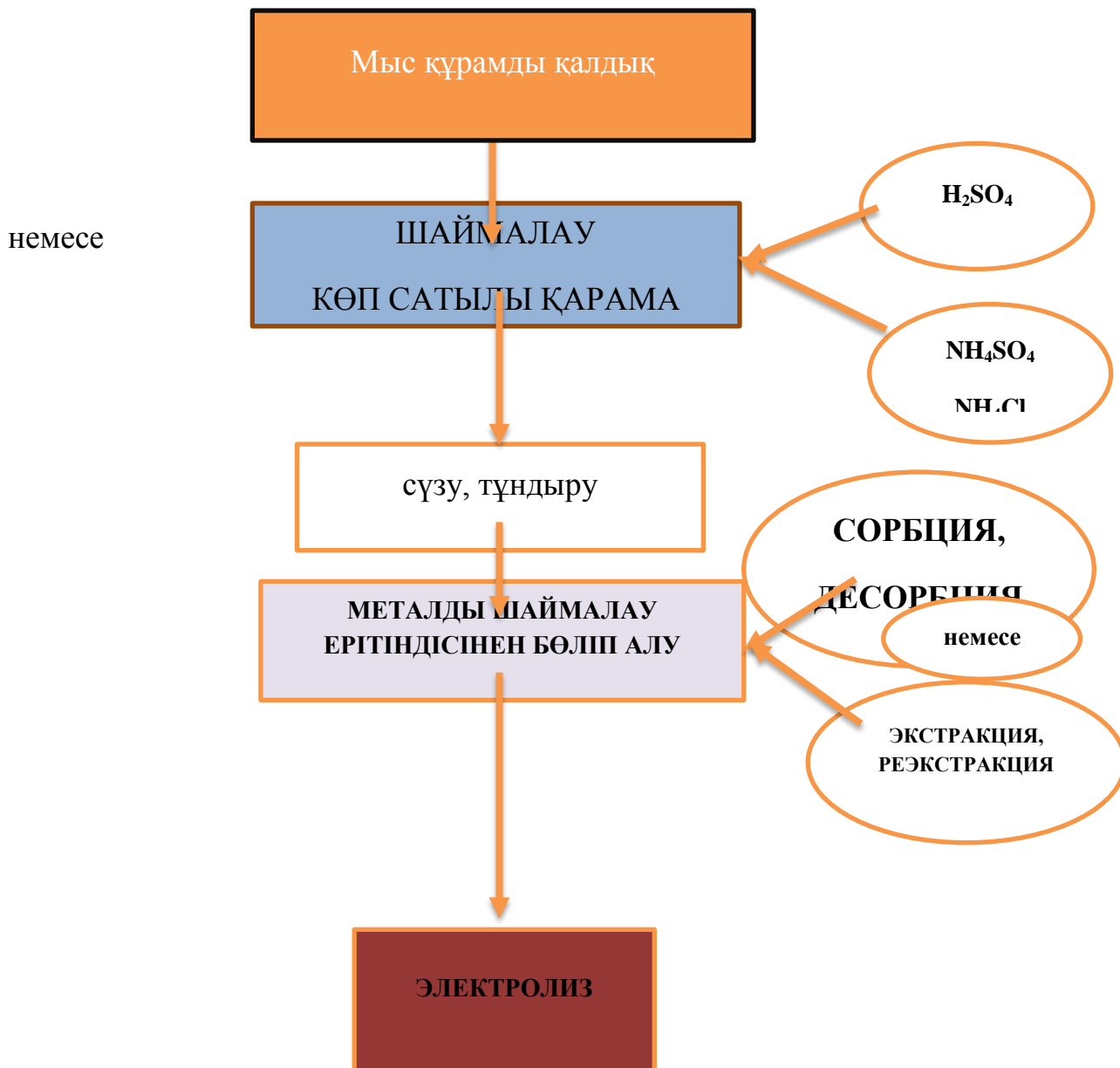
Кестедегі есептелген мәндерден Гиббс энергиясы, энтальпия және энтропия мәндері теріс болып тұр, бұл тағы да реакцияның жүру мүмкіндігін көрсетіп тұр. Осыны ескере отырып, біз құрамында темір оксиді бар мыс құрамды шаймалаған кезе темір иондарының ерітіндіге өту мүмкіндігін көрсетеді. Ерітіндідегі мыс пен темір иондарын бөліп алуды көбінде сорбция және экстракция процестері қамтамсыз етеді, сондықтан осы темір иондарынан мысты селективтілігі жоғары реагенттермен бөліп алу эксперименттерін жүргізу керек.

Осылайша, термодинамикалық талдау тұрғысынан алғанда құрамында тотыққан, сонымен қатар аралас мыс минералдары бар мыс шикізатын шаймалау процесі ерітіндінің тотығу потенциалында 0,34 В артық болған кезде рН-4 дейін қышқыл ортада жүргізген орынды. $\Delta G < 0$ болғандықтан процесс өздігінен өтеді.

Көптеген әдеби көздерге шолу жасау барысында құрамында оксидті минералдары бар металдары бар қалдықтарды тотықтырғышсыз ерітінділеу қолданылатындығы анықталған болатын. Сондықтан диплом жұмысындағы тәжірибелік эксперименттер келесі сұлба бойынша жүргізілетін болды (4 Сурет).

Осы сұлба бойынша эксперименттер кафедра зертханаларында жүргізілді.

Алдымен қалдықтан мысты бөліп алуға қышқыл концентрациясы мен шаймалау уақытының әсері зерттелді.



4 Сурет –Өндіріс қалдықтарын өңдеу сұлбасы

Сынамалардан мыс алу бойынша зерттеулер бір сатылы шаймалау арқылы келесі жағдайларда жүргізілді: сынама массасы — 100 г, қатты және сұйық фазалардың арақатынасы —Қ:С=1:3, ерітінділеу ұзақтығы — 30 минуттан 10 сағатқа дейін, қышқыл концентрациясы 20-160 г/дм³ шегінде. Ерітіндідегі Мыстың құрамы титрометриялық талдаумен анықталды. шаймалаудан алынған нәтижелер 3 Кестеде келтірілген.

3 Кесте – Шаймалау нәтижелері

Уақыт, Т мин	Концентрация H_2SO_4 , г/дм ³	Cu^{2+} е-діге концентрация, г/дм ³	E_{Cu} , %	Уақыт, t, мин	Концентрация H_2SO_4 , г/дм ³	Cu^{2+} е-діге концентрация, г/дм ³	E_{Cu} , %
30	20	0,026	5	30	40	0,130	25
60	20	0,036	7	60	40	0,146	28
90	20	0,042	8	90	40	0,166	32
120	20	0,052	10	120	40	0,198	38
150	20	0,083	16	150	40	0,198	38
180	20	0,104	20	180	40	0,198	38
210	20	0,114	22	210	40	0,203	39
240	20	0,120	23	240	40	0,208	40
360	20	0,120	23	360	40	0,208	40
480	20	0,120	23	480	40	0,208	40
600	20	0,109	21	600	40	0,208	40

Кестеден көретініміздей, концентрациясы 20 және 40 г/л қышқылмен ерітінділеу уақыты 30 минуттан 600 минутқа жоғарылаған кезде сәйкесінше мыстың бөлінуі максималды мәнге 240 минутта жетті және 40 % болды. Келесі эксперименттер 60 және 80 г/л күкірт қышқылды ерітінділермен жүргізілді. Эксперименттердің нәтижелері төмендегі кестеде келтірілген (4 Кесте).

4 Кесте – Шаймалау нәтижелері (кестенің жалғасы)

Уақыт, Т мин	Концентрация H_2SO_4 , г/дм ³	Cu^{2+} е-діге концентрация, г/дм ³	E_{Cu} , %	Уақыт, Т мин	Концентрация H_2SO_4 , г/дм ³	Cu^{2+} е-діге концентрация, г/дм ³	E_{Cu} , %
30	60	0,182	35	30	80	0,244	47
60	60	0,192	37	60	80	0,255	49
90	60	0,198	38	90	80	0,296	57
120	60	0,213	41	120	80	0,322	62
150	60	0,270	52	150	80	0,333	64
210	60	0,286	55	210	80	0,343	66
240	60	0,296	57	240	80	0,354	68
360	60	0,296	57	360	80	0,354	68
480	60	0,296	57	480	80	0,354	68
600	60	0,296	57	600	80	0,354	68

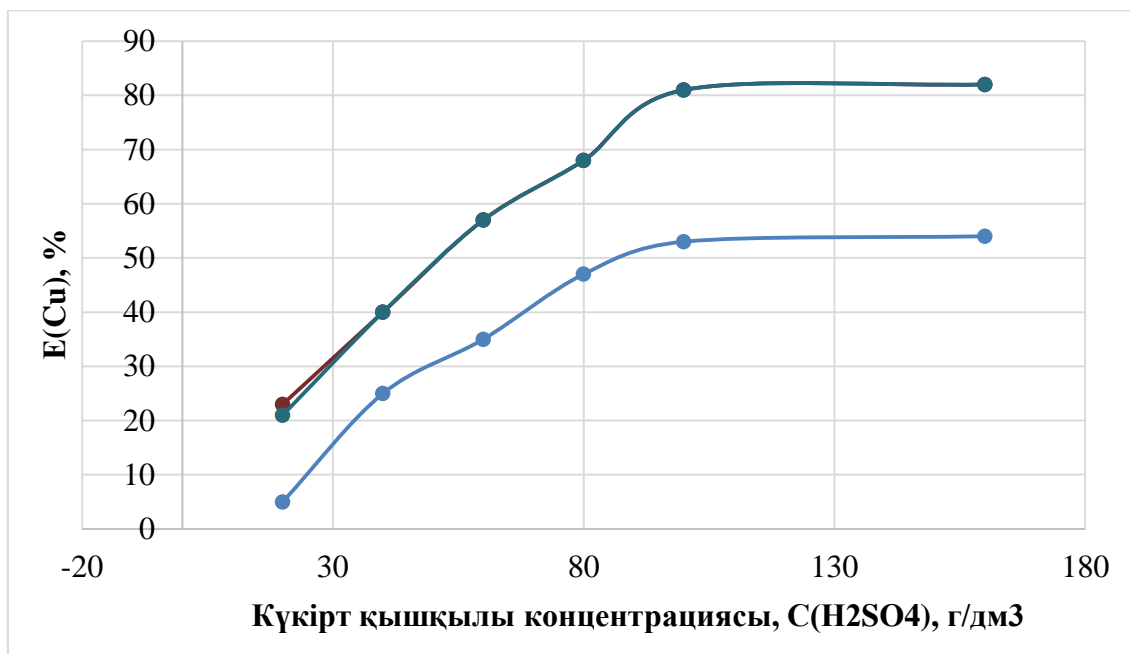
Алған эксперимент нәтижелері мыстың ерітіндіге бөлінуі максималды мәнге 240 минутта жететіндігін және сәйкесінше 57 % (60 г/л қышқылмен ерітінділеген кезде) және 68 % (80 г/л қышқылмен ерітінділеген кезде) құрады. Зерттеу нәтижелері көрсеткендей қышқыл концентрациясын 80 г / дм³-ке дейін арттыру мыс алудың 68 % дейін артуына әкеледі.

Дегенмен жоғарыда алған мәліметтер мыстың жоғары деңгейде ерітіндіге өтпегендігін көрсетті. Сондықтан эксперименттер әрі қарай қышқылдың жоғары концентрацияларымен жүргізілді – 100 г/л; 120; 140 және 160 г/л. Барлық эксперименттер жоғарыда көрсетілген жағдайларда жүргізілді. Нәтижелер 3-кестеде қысқартылып келтірілді, себебі мыстың максималды ерітіндіге бөлініп шығуы 100 г/л қышқылмен жүргізілген эксперименттерде байқалды.

5 Кесте –Шаймалаунәтежелері (кестенің жалғасы)

Уақыт , Т мин	Концентраци я H ₂ SO ₄ , г/дм ³	Cu ²⁺ дігеконцентраци ся г/дм ³	E _{Cu} , %	Уақыт , Т мин	Концентраци я H ₂ SO ₄ , г/дм ³	Cu ²⁺ дігеконцентраци ся г/дм ³	E _{Cu} , %
30	100	0,276	53	30	160	0,281	54
60	100	0,286	55	60	160	0,286	55
90	100	0,333	64	90	160	0,338	65
120	100	0,338	65	120	160	0,343	66
150	100	0,364	70	150	160	0,369	71
180	100	0,385	74	180	160	0,395	76
210	100	0,390	75	210	160	0,400	77
240	100	0,421	81	240	160	0,426	82
360	100	0,421	81	360	160	0,426	82
480	100	0,421	81	480	160	0,426	82
600	100	0,421	81	600	160	0,426	82

Соңғы эксперименттер мыстың ерітіндіге максималды бөлінуі концентрациясы 160 г/л қышқылмен жүргізілген эксперименттерде байқалады. Одан кейінгі жоғары концентрациялы қышқылдармен жүргізілген эксперименттер мыстың ерітіндіге бөлінуін айтарлықтай жоғарылатпады. Бұл қорытындының дұрыстығы келесі графиктен (5 Сурет) байқалады.



5 Сурет – Үлгіден мыстың ерітіндіге бөліну дәрежесінің күкірт қышқылы концентрациясына тәуелдігі

Осымен, қалдықты 20-160 г/л күкірт қышқылды ерітіндімен шаймлау нәтижесі бойынша тиімді уақыт ретінде 240 минут және тиімді қышқыл концентрациясы болып 100 г/л боатындығын көрсетті.

Мыстың ерітіндіге бөлінуіне ары қарай араластыру жылдамдығы мен қатты сұйық фазаларының қатынастырының әсері зерттелді.

Сынамалардан мыс алу бойынша зерттеулер бір сатылы шаймалау арқылы келесі жағдайларда жалғасты: сынама массасы — 100 г, қатты және сұйық фазалардың арақатынасы — $Қ:С=1:1$ бастап $Қ:С=1:5$ арасын қарастырдық, фазаларды араластыру келесі $400 - 1000 \text{ мин}^{-1}$ шамалар аралығын зерттедік. Осы тәжірибелер бойынша алынған мәліметтерді қолдана отырып, тәуелділік графиктерін тұрғызып, оптималдық шарттарын алдық (4-6 кестелер және 6 графигі).

6 Кесте– мыстың ерітіндіге бөліну дәрежесіне араластыру жиілігінің әсерін зерттеу нәтижелері

мин ⁻¹	C, H ₂ SO ₄ , г/дм ³	Cu ²⁺ е-дегі C, г/дм ³	C % _у	мин ⁻¹	C, H ₂ SO ₄ , М/дм ³	Cu ²⁺ е-дегі C, г/дм ³	Cu, %
400	20	0,088	7	400	40	0,182	5
500	20	0,094	8	500	40	0,192	7
600	20	0,099	9	600	40	0,198	8
700	20	0,109	1	700	40	0,198	8
800	20	0,120	3	800	40	0,208	0
900	20	0,120	3	900	40	0,208	0
1000	20	0,120	3	1000	40	0,213	1

Кестеден көретініміздей, 20 және 40 г/л күкірт қышқылымен жүргізілген эксперименттерде максималды мыстың бөлінуі 800 айн/мин жиілігінде байқалады. Әрі қарай араластыру қарқындылығы мыстың ерітіндіге бөлінуіне өз әсерлерін тигізбейді.

Келесі 60 және 80 г/л ерітінділерімен жүргізілген ерітінділеу эксперименттері де мыстың максималды бөлінуі 800 айн/мин жиілігінде байқалатындығын көрсетті. Нәтижелер 5-кестеде келтірілген.

7 Кесте – Үлгілерді 60 және 80 г/л күкірт қышқылы ерітінділерімен әр түрлі жиілікте шаймалау эксперименттерінің нәтижелері

Мин ⁻¹	C, H ₂ SO ₄ , г/дм ³	Cu ²⁺ е-дегі C, г/дм ³	E _{Cu} , %	Мин ⁻¹	C, H ₂ SO ₄ , М/дм ³	Cu ²⁺ е-дегі C, г/дм ³	E _{Cu} , %
400	60	0,229	44	400	80	0,286	55
500	60	0,250	48	500	80	0,307	59
600	60	0,270	52	600	80	0,322	62
700	60	0,281	54	700	80	0,338	65
800	60	0,296	57	800	80	0,354	68

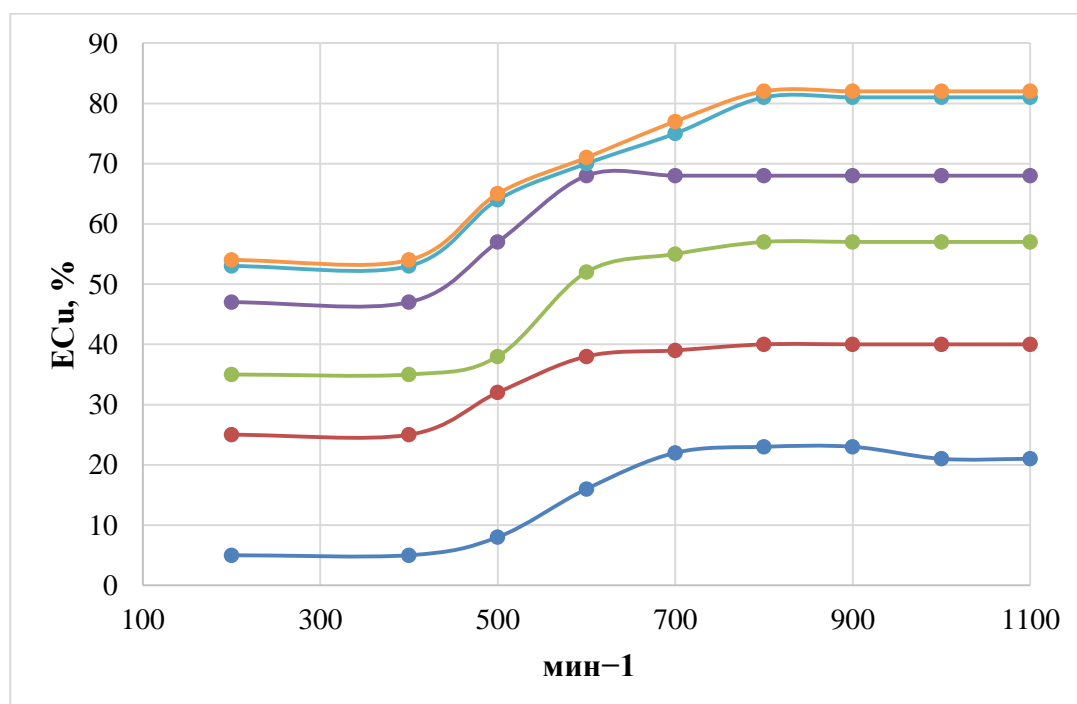
Кестеден көретініміздей, 800 айн/мин жиілігінде 60 және 80 г/л қышқылдарымен жүргізілген эксперименттерде мыстың бөлінуі сәйкесінше 57 және 68 % құрады. Айналдыру қарқындылығы жоғарылағанымен мыстың бөліну дәрежелері алдыңғы мәндерден аспады.

Келесі эксперименттер 100 және 160 г/л қышқыл ерітінділерімен жүргізілді. Нәтижелері 6-кестеде келтірілген.

8 Кесте – Айналдыру жиілігінің мыстың бөліну көрсеткіштеріне әсер етуін зерттеу нәтижелері

мин ⁻¹	C, H ₂ SO ₄ , г/дм ³	C, H ₂ SO ₄ , г/дм ³	E _{Cu} , %	мин ⁻¹	C, H ₂ SO ₄ , М/дм ³	Cu ²⁺ е-дегі C, г/дм ³	E _{Cu} , %
400	100	0,374	72	400	160	0,364	70
500	100	0,380	73	500	160	0,369	71
600	100	0,395	76	600	160	0,390	75
700	100	0,406	78	700	160	0,406	78
800	100	0,421	81	800	160	0,411	79
900	100	0,421	81	900	160	0,426	82
1000	100	0,421	81	1000	160	0,426	82

Бұл кестедегі мәндерден де мыстың максималды ерітіндіге өтуі 800 айн/мин жиілігінде байқалады. Барлық алынған мәліметтер көрнекті болуы үшін төмендегі график тұрғызылды.



Осы E (Cu, %)- φ (айн/мин) тәуелділік графигінен қалдықтарды әр түрлі концентрациядағы қышқыл ерітіндісімен шаймалаудың тиімді араластыру жылдамдығы болып 800 айн/мин болатындығы анық көруге болады.

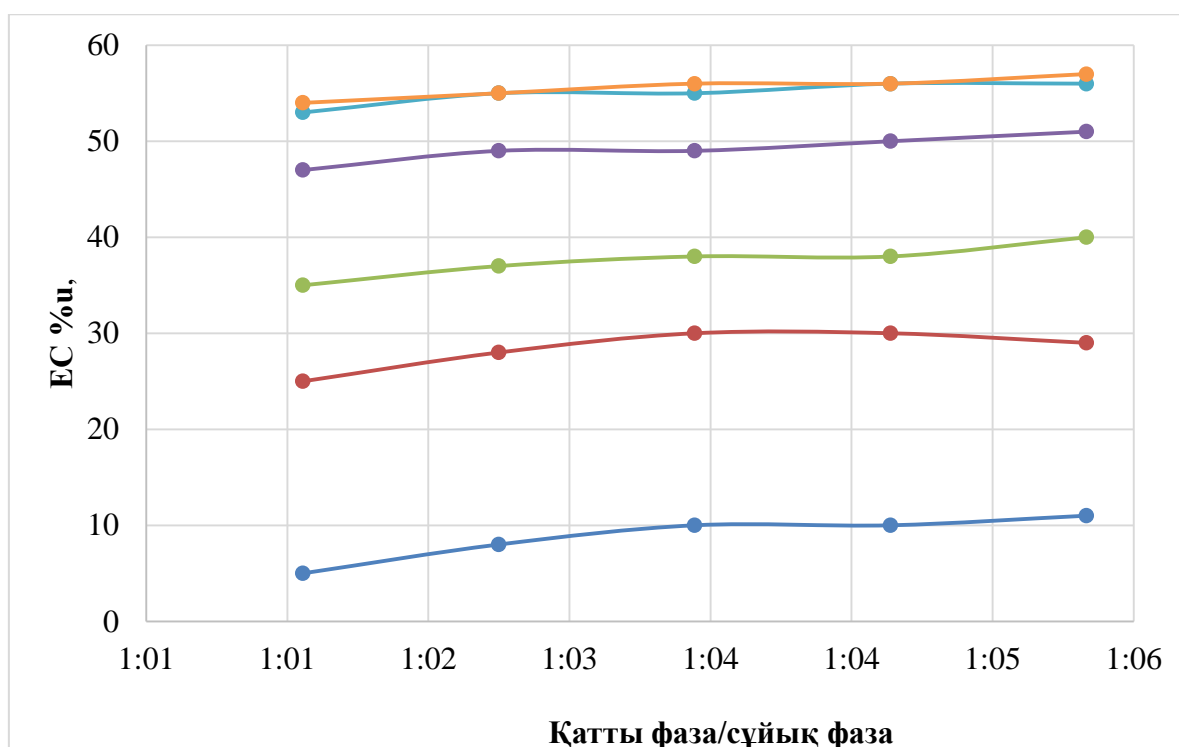
Қатты және сұйық фазалар қатынасының мыстың ерітіндіге бөлінуін зерттеу эксперименттері.

Гидрометаллургиялық өңдеу кезінде уақыт, қышқыл концентрациясы параметрлерімен қатар қатты және сұйық фазалардың өзара қатынасы өте маңызды рөлді атқарады. Себебі негізгі бөліп алынатын металмен қатар, ерітінділеу кезінде бұлгідегі басқа да минералдар ери бастайды, соның себебінен шаймалаушы реагенттің артық мөлшері қажет болады. Егер ерітінділеу кезінде реагенттің көлемі аз болса, негізгі металды бөліп алу дәрежесі төмендейді.

Мыстың алынуының қатты және сұйық фракциялар қатынасына тәуелділігі келесі мәндер бойынша жүргізілді: Қ:С- 1: 1; 1: 2; 1: 3; 1:4; 1:5 және 1: 6. Қышқыл концентрациясы 100 г/дм³, уақыт 240 минут, қалдық үлгісінің ірілік мөлшері - 1 мм.

Ерітіндідегі металдың концентрациясы спектрфотометриялық талдау әдісімен жүргізілді.

Нәтижелер 6-суретте келтірілген.

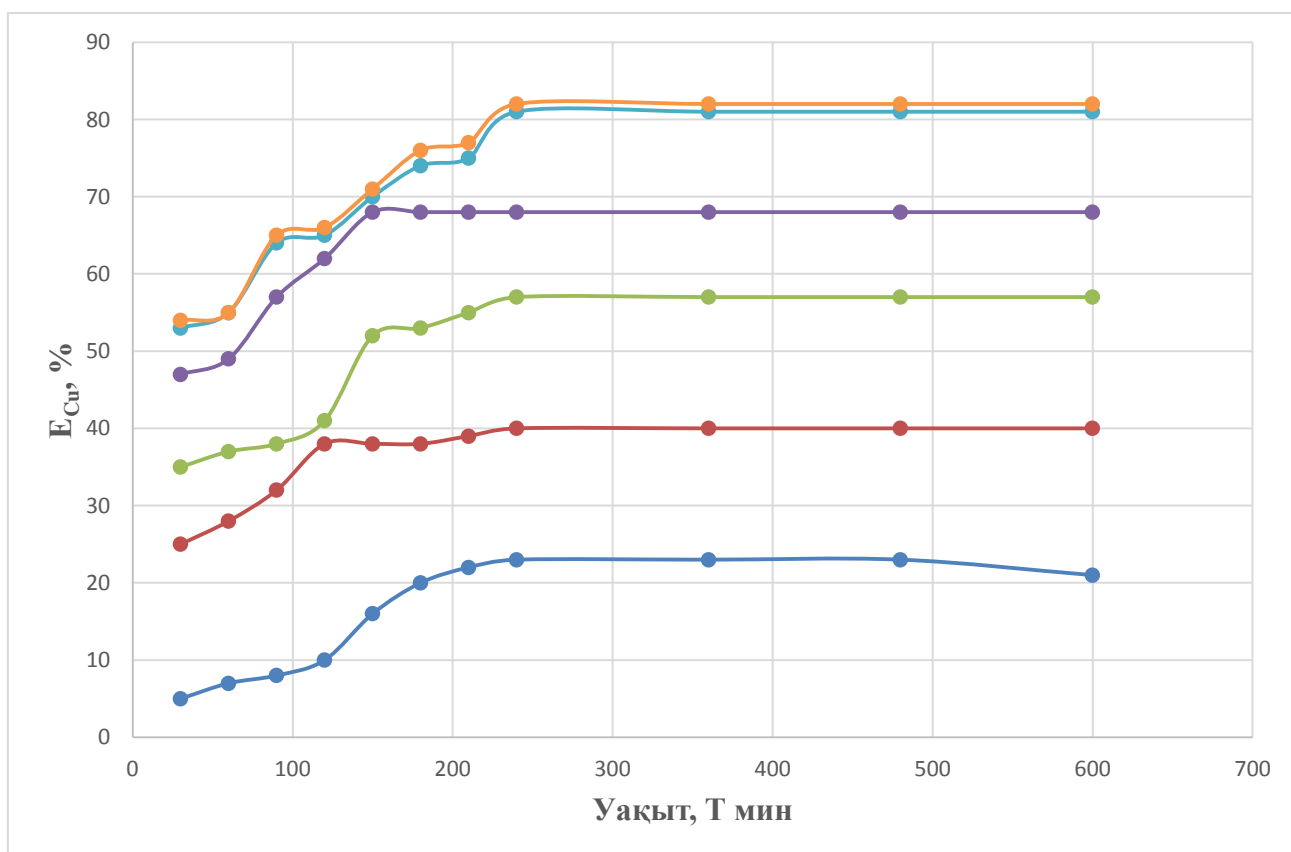


6 Сурет – Мыстың ерітіндіге бөлінуіне қатты және сұйық фазалар қатынастарының әсер етуі

Әрі қарай эксперименттер аммоний сульфаты ерітіндісімен жүргізілді.

Аммиак ерітінділерін және аммоний тұздарын шаймалау кезінде қолдана отырып, аммонизациялау (аммиакты-аммониялық экстрагирлеу) әдісі перспективалы болып табылады. Темірді, мырышты, мысты және басқа да ауыр түсті металдарды тіректі кендерден және техногендік қалдықтардан алу үшін аммиакты-аммониялық экстрагирлеуді өңдеудің аралас схемаларын қолдана отырып, автоклавтарда да температура мен қысымның жоғары мәндерінде, сондай-ақ қалыпты температура мен қысым кезінде чандарда да жүргізуге болады. Кейбір жағдайларда аммонизацияны аммоний тұздары мен тотықтырғыштарды қоспай аммиак ерітінділерімен жүзеге асырады, бірақ еркін оттегінің қатысуымен аммоний тұздары бар аммиак ерітінділерімен шаймалауды жиі қолданады. Ерітінділерді шаймалау кейін одан әрі өңдеу әртүрлі тәсілдермен жүзеге асырылуы мүмкін.

Зерттеу нәтижелері шаймалау ұзақтығының 1-ден 10 сағатқа дейін артуымен мыс шығымы (7 Сурет).



7 Сурет– Мыстың ерітіндіге бөлінуіне уақытқатәуелділігі

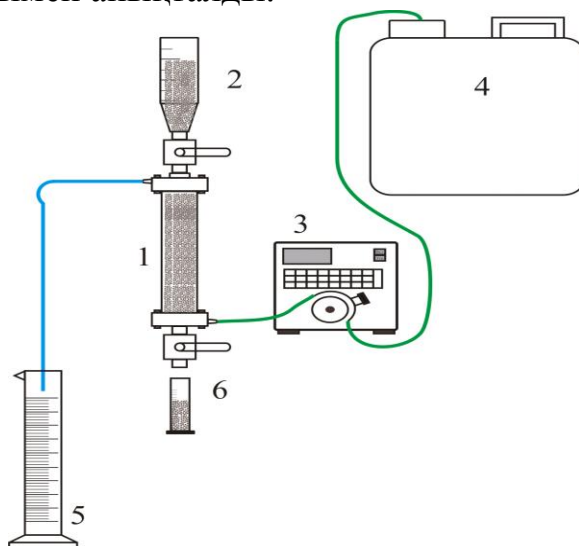
2.2 Сорбция бөлімі

2.2.1 Зерттеу жұмысына қолданылған реагенттер мен жабдықтар

Дипломдық жұмыс тақырыбы бойынша зерттеулерді жүргізу үшін келесідей реагенттер қолданылды: мыс сульфаты ерітіндісі, H_2SO_4 күкіртқышқылы; темір (III) сульфаты ерітіндісі; S960 және S930 иониттері;

Зерттеу жұмысына пайдаланылған жабдықтар:

Динамикалық процестерді зерттеу үшін алдын ала суланған және қажетті нысанға ауыстырылған ионит көлемі 30 см^3 органикалық шыныдан жасалған колонкаларға (биіктіктің диаметрге қатынасы 4,8:1) орналастырылды. Қысылған қабат арқылы ерітіндіні төменнен-жоғарыға перистальтикалық сорғыны қолдана отырып шайырды мақсатты компонентпен толыққанықтырғанға дейін өткізеді. Орнату схемасы 8-суретте көрсетілген. Бақылау жылдамдығы кезінде сорбция сүзгілері фракциялы талдауға алынды. C / C_0-t координаттарында сорбцияның шығу қисығының үстіндегі ауданның интегралды қосылымымен анықталды.



- 1-сорбциялық колонка; 2-шайыр бункері; 3-перистальтикалық сорғы;
4-берілетін ерітіндінің сыйымдылығы; 5-сүзгінің сыйымдылығы;
6-шайыр сыйымдылығы

8 Сурет–Динамикалық жағдайдағы зерттеуге арналған сорбциялық қондырғы схемасы

2.2 Зерттеу жұмыстарының әдістемесі

Сорбенттердің сапасының технологиялық көрсеткіштерінің ішінде ең маңыздыларының бірі сорбциялық сыйымдылық болып табылады

(СС -қазақша, СЕ – сорбционная емкость -орысша). Ион алмасу процесінде бұл шама алмасу сыйымдылығы (АС – қазақша, ОЕ – обменная емкость орысша) деп аталады. Алмасу қабілеті алмасып әрекеттесу реакцияларында қолданылатын иондарды анықтау әдісімен ерекшеленеді. Ол екіге бөлінеді. Бірінші жағдайда статикалық алмасу сыйымдылығы – САС/СОЕ - статическая обменная емкость) және динамикалық алмасу ДАС/ДОЕ - динамическая обменная емкость) сыйымдылығы бөлінеді.

Статикалық жағдайда келесілер анықталады:

1) ион алмасу шайырларының құрамына кіретін ионогендік топтардың санымен анықталатын және ион алмасуға қабілетті барлық ионогенді топтардың максималды қанығу жағдайына сәйкес келетін жалпы алмасу сыйымдылығы;

2) тек бір типтегі ионогенді топтардың шектеулі қанығуына сәйкес келетін және біртүрлі жеке топтар үшін алмасу сыйымдылығы;

3) тепе-теңдікті анықтайтын көптеген факторларға тәуелді және ауыспалы болатын тепе-теңдік алмасу сыйымдылығы.

Иониттердің (ион алмастырғыштардың) сыйымдылығы. Ион алмастырғыштың алмасу қабілеті белсенді топтардың санына байланысты анықталады, бір грамм немесе миллиграмм сорбент үшін миллиграмм - эквиваленттер (мг/экв.). Ион алмастырғыштың сыйымдылығы адсорбцияланған ионның валенттілігіне байланысты – валенттілік неғұрлым жоғары болса, соғұрлым белсенді орталықтар бір ионмен алмасады және алмасу сыйымдылығы төмен болады

Жалпы, сорбция процесінде толық алмасу сыйымдылығы (ТАС/ПОЕ-полная обменная емкость), статикалық (тепе-теңдік) алмасу сыйымдылығы (САС) және динамикалық алмасу сыйымдылығы (ДАС) деген көрсеткіштер бар.

Тәжірибелік мақсаттар үшін нақты жұмыс жағдайларына сәйкес келетін жұмыс алмасу сыйымдылығы (РОЕ-рабочая обменная емкость) деген түсінігін пайдаланады. САС нақты жағдайларда тепе-теңдік күйіне әсер ететін факторлардың қосындысына байланысты.

Жалпы толық алмасу сыйымдылығы (ТАС/ПОЕ) – $C_{\text{тол}}$ - ион алмастырғыштың барлық белсенді орталықтарын толған кездегі сорбцияланған иондардың саны.

Динамикалық сыйымдылық (ДАС/ДОЕ) – $C_{\text{дин}}$ – динамикалық режимде сорбцияланатын ионның ионит (шайыр – қазақша) қабаты секіріп өткенге дейінгі сорбенттің масса бірлігімен сорбцияланатын иондардың саны.

ДАС және ТДАС (толық динамикалық алмасу сыйымдылығы) мына формулаларға сәйкес есептеледі:

$$DOE = \frac{C \cdot V_{\text{проскок}}}{V_{\text{ионита}}}, \quad PDOE = \frac{C \cdot V_{\text{полный}}}{V_{\text{ионита}}}$$

мұндағы: С – берілген ерітіндідегі иондардың (катион алмастырғыштар үшін катион, анион алмастырғыш үшін аниондар) концентрациясы, мг-экв/дм³;

$V_{\text{проскок}}$ -сіңірілген ионның секіргеніне дейін сүзгіден өткен су көлемі, дм³;
 $V_{\text{полный}}$ – концентрациялардың теңескеніне дейін сүзгіден өткен судың көлемі, дм³;
 $V_{\text{ионита}}$ - ион алмастырғыштың көлемі, дм³.

Ион алмастырғыштың көлемі мына формула бойынша есептеледі:

$$V_{\text{ионита}} = \pi \cdot r^2 \cdot h,$$

мұндағы: r - бағананың радиусы, дм; h - ионит қабатының биіктігі, дм [45].

2.4 Ион алмастырғыштардың сипаттамаларын анықтау

Иониттердің сапасы ион алмасу технологиялардың тиімділігі мен нәтижелілігін анықтайтын физикалық және химиялық қасиеттерімен сипатталады.

Негізгі физикалық қасиеттеріне гранулометрлік құрамы (дәндердің мөлшері), үйілген массасы, механикалық төзімділігі мен осмостық тұрақтылығы, ионит құрылымы мен сулы ерітінділерінде ісіну дәрежесі жатады.

Химиялық қасиеттеріне иониттің химиялық тұрақтылығы, қышқылдығы (катиониттер үшін) немесе сілтілігі (аниониттер үшін), алмасу сыйымдылығы, судан сіңірілетін иондарды берілген тереңдікте тазартуда реагенттер мен жуатын судың меншікті шығыны, термиялық және радиациялық тұрақтылықтары жатады.

Иониттердің ылғалдылығы.

Иониттердің ылғалдылығы маңызды рөл атқарады. Оны келесі формула бойынша анықтайды: $w = (m_1 / m_2) \cdot 100 \%$

мұндағы: m_1 -кептіргенге дейінгі ионит сынамасының массасы, г;

m_2 - кептіргеннен кейінгі тұрақты массаға дейінгі ионит сынамасының массасы, г;

w -иониттің ылғалдылығы, %.

Механикалық беріктігі (D %). Сорбент көлемінің сілкілеуге дейінгі және кейінгі көлемінің (V_2 , см³) әдістемеге сәйкес қатынасы ретінде анықталады және формуламен көрсетіледі:

$$D = \frac{V_2}{V_1} 100.$$

Термотөзімділікті бағалау мынадай формула бойынша жүргізіледі:

$$\Delta E = \frac{E_0 - E_t}{E_0} 100,$$

мұндағы: ΔE - қыздыру кезінде сорбциялық сыйымдылықтың салыстырмалы жоғалуы;

E_0 - сорбенттің бастапқы сорбциялық сыйымдылығы, ммоль-экв / г;

E_t - осы өңдеу температурасында сорбенттің сыйымдылығы, ммоль-экв / г [46].

2.5 Сорбция процесі арқылы мысты бөліп алу

Мыс (Cu_{2+}) ерітінділерінен сорбциялық процесі катиониттердің – теріс зарядтары бар активті группаның, сульфо – SO_3^- , карбоксилмен – CO_2^- , фосфатпен - PO_3^{2-} , фосфатпен – PO_2^{2-} көмегімен жүзеге асырылады.

Ион алмастырғыш шайырлар металды аз ерітінділерден іріктеп алу кезінде қалпына келтірілетін металдың (мыс, мырыш, никель және т.б.) неғұрлым шоғырланған ерітіндісін алу, өнеркәсіптік ерітінділердің қоспаларын тазарту және ағынды суларды металдардың экстракциясымен бейтараптандыру үшін қолданылады.

Қиын байытылатын тотыққан мыс кендерін қайта өңдеуге байланысты мыс технологиясында гидрометаллургиялық процестер үлкен маңызға ие. Соңғы процестері мысты ерітінділерге ауыстыру және оны цементтеу, сұйық экстракциямен немесе ион алмасу әдістерінің көмегімен ерітінділерден бөліп алу болып табылады. Мыс гидрометаллургиясында кеңінен таралған оксимді экстаргенттері ретінде, сондай-ақ –дикетон туындылары ретінде қолдануға негізделген экстракция әдістері алынды, олар темірдің (III) қатысуымен әлсіз қышқылды сульфатты ерітінділерден мысты іріктеп экстракциялауға қабілетті болып келеді. Өзінің жоғары тиімділігіне қарамастан экстракциялық процестер бірқатар кемшіліктерге ие, олардың ішінде ең маңыздысы су фазасы бар экстрагенттер компоненттерінің көп мөлшерде жоғалуы болып табылады. Сорбентті дұрыс таңдауда ион алмасу әдістері экстракциялық әдістерге қарағанда іріктеліп алынуы мүмкін, алайда тепе-теңдікті орнатудың төмен жылдамдығының салдарынан олардың өнімділігі де төмен болады. Соныменбіргеэкологиялық ион алмасуәдістері таза түрдежүзегеасады, қатты ион алмастырғыштарды пайдалану кезінде олармен байланысатын ерітінділердің қосымша ластануы болмайды.

Ион алмастырғыш сорбенттердің көмегімен тотыққан кендерден күкіртқышқылын шаймалау әдісі арқылы мыс алу әрекеті кезінде пайда болатын мәселелер олардың тұқымқұраушы компоненттерінің жоғары концентрациямен және бірінші кезекте темірмен (III) және осы ерітінділердің рН салыстырмалы төмен мәнімен байланысты. Мысты өзінің функционалдық топтарымен кешенді қосылыстарға байланыстыру есебінен таңдап алуға қабілетті иониттердің көпшілігі рН ~2-ден аз ертінділерден мысты алуға қабілетсіз, ал ерітінділерде темірді (III) шаймалау арқылы және гидроксидтер түрінде ерітінділерді жоғары рН-ға дейін бейтараптандырғанда бөлінетін кейбір

басқа компоненттердің болуы процесті қойыртпақтан сорбция жолымен жүргізу қажеттігіне алып келеді.

Соңғы жылдары ион алмасу шайырларының нарықта жаңа иониттерінің пайда болуы туралы ақпарат бар, олардың құрамында темір (III) бар әлсіз қышқылды ерітінділердің мыстың сорбциясына қабілеттілігі бар екені анықталды.

Жұмыстың мақсаты кейбір жаңа технологиялардың қасиеттерін салыстырмалы зерттеу және құрамында темір (III) бар күрделі құрамды сульфатты ертінділерден мысты сорбциялау кезінде хелат түзуші иониттерді, шаймалау кезінде ерітінділерден мысты алу үшін қолдануға мүмкіндігін бағалау болып табылады. Жұмыс кезінде, бис-пиколиламин бар Purolite S960 сорбенті қолданылды.

Мыс сорбциясын зерттеу бойынша эксперименттер статикалық және динамикалық жағдайларда жүргізілді. Статикалық жағдайларда жүргізілетін эксперименттерде 1 г иониттердің өлшеулерін құрғақ сорбентке есептегенде сыйымдылығы 50 мл колбаға салып, берілген құрамның 20 мл ерітіндісін құйды. Құрамындағы иониттер мен қоспадағы ерітінділер бар колбалар араластырғышқа орналастырылған, онда колбаның ішідегісінен 8 сағат бойы араластыру жүргізілген, содан кейін шейкерден шығарылып, ерітінділерге немесе иониттердің фазаларына оларды сумен жуғаннан кейін байланысқан ерітіндіден талдау жүргізілген. Мыс бойынша иониттер сыйымдылығының мәндері олардың мыс ерітіндегі шоғырланған иониттермен және фазаға түскен иониттердің өзгеруі бойынша анықталды.

Динамикалық жағдайларды тәжірибиелер бірдей мөлшердегі колонкаларда жүргізілді, олар HD=15:1 қатынасында сол және басқа ионитте 20 мл толтырылған. Иониттердің сорбция кезінде ерітіндіні өткізудің орташа көлемді жылдамдығы - 20 мл/сағ немесе 1 үлестік сағат айналымын құрады, ерітінді сынамасы бағаның шығуында алынды және мыс қаталданды. Десорбция кезінде ерітінділерді өткізу жылдамдығы - 15 мл/сағ немесе 0,75 үлестік сағат айналымын құрады.

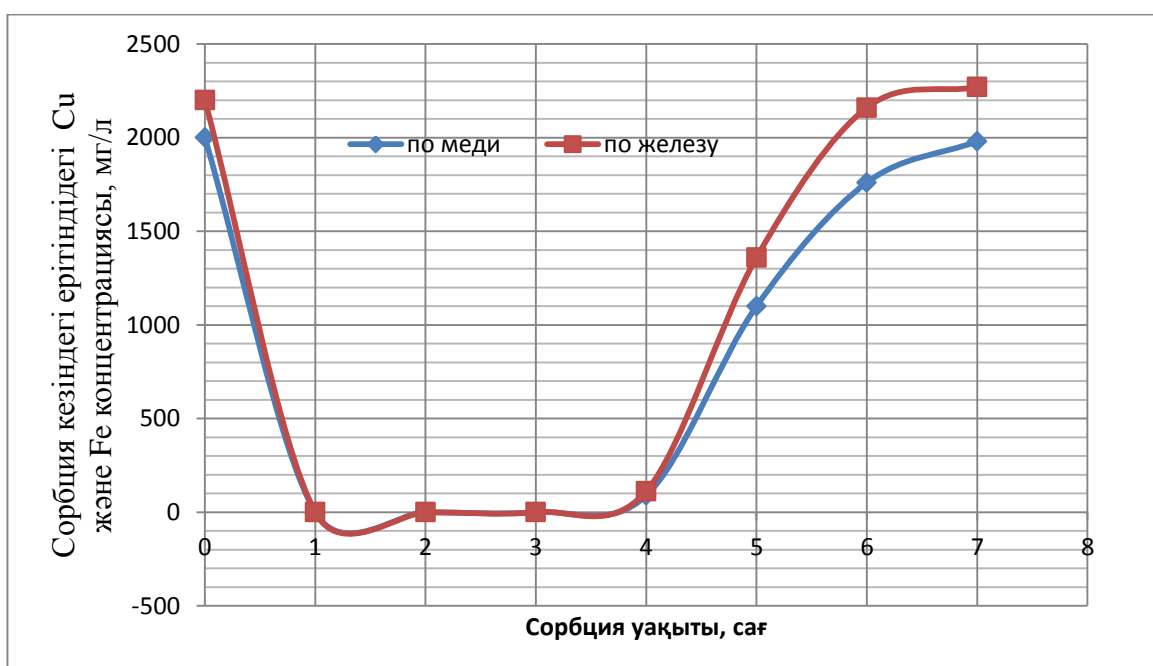
Мыстың құрамын анықтау үшін көлемді йодометриялық талдау әдісі қолданылды.

Бастапқы ерітіндіде мыс пен темір иондарының мөлшері сәйкесінше 2000 мг/л, 2200 мг/л болды. Динамикалық режимде жүргізілген сорбция процесінің нәтижелері 9 кестеде келтірілген. Шайырдың массасы 20 г, ерітінді 2 м.к./л (50 мл/ч).

9 Кесте – Мыс пен темірді сорбциямен өнімді ерітіндіден 1-шайырмен бөліп алу көрсеткіштері

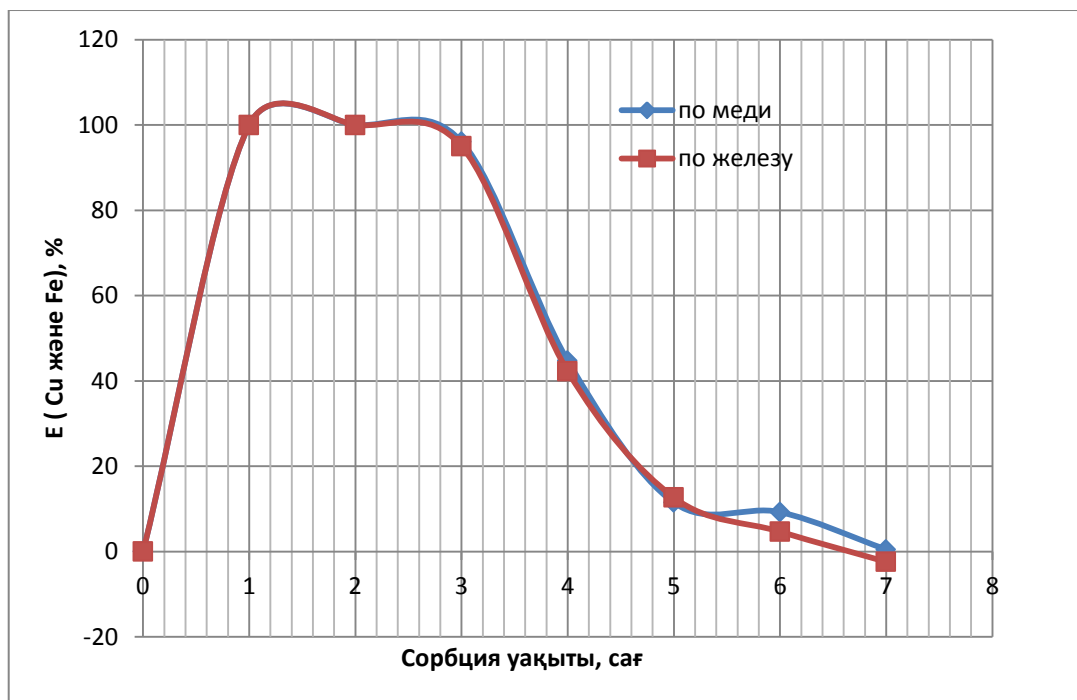
Айналымдар	Құрамы, мг/л		Е, %		Шайырдың сыйымдылығы, мг/л	
	мыс	темір	мыс	темір	мыс	темір
0	2000	2200	0	0	0	0
1	0,12	0,11	99,99	100,00	7,32	7,29
2	0,14	0,12	99,99	99,99	16,57	16,47
3	0,21	0,68	99,99	99,97	26,20	25,97
4	89,0	112	95,55	94,91	35,59	35,63
5	1100	1360	45,00	38,18	40,01	45,26
6	1760	2160	12,00	1,82	41,19	54,88
7	1980	2270	1,00	0,00	41,29	64,50

Шайырмен металдарды сорбция жүргізу нәтижелері әр түрлі тәуелділіктермен келесі сұлбаларда көрсетілген



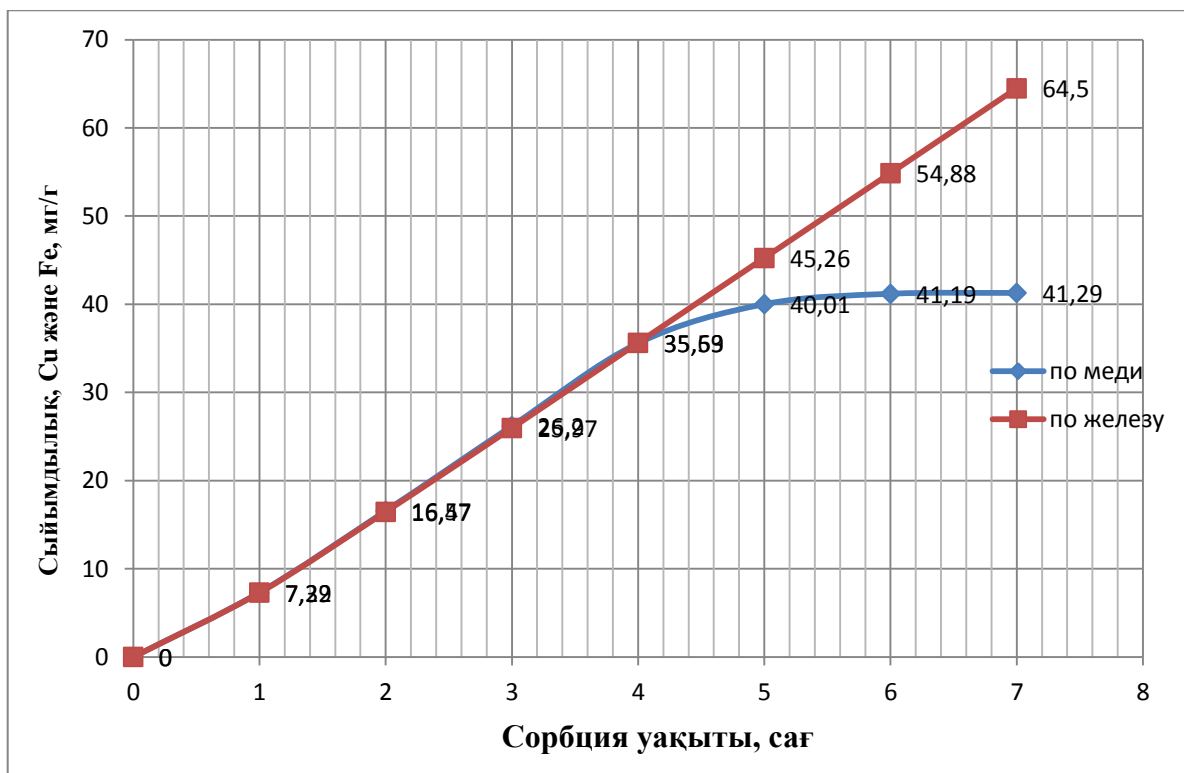
9 Сурет – Мыс пен темірдің сулы ерітіндідегі концентрацияларының сорбция уақытына тәуелділігі

Осы сұлбадан көретініміздей, сорбция уақыты 1-4 сағатқа созылған кезде олардың концентрациялары төмен деңгейде болады, 4 сағаттан кейін ғана ионит осы екі металға қанығып, мыс пен темір ерітіндіге бөліне бастайды.



10 Сурет—Мыс пен темірдің уақытқа тәуелді сорбциялану дәрежесі

Келтірілген сұлбадан мыс пен темір иондарының сорбциялану дәрежесі салыстырмалы түрде алғанда бірдей деңгейді көрсетеді, яғни мыс пен темір екі айналымнан кейінгінің өзінде 100 % сорбцияланады. Келесі сұлбада осы сорбенттің мыс пен темір бойынша сыйымдылықтарының уақытқа тәуелді өзгеру сипаттамсын көрсетеді.



11 Сурет – Шайырдың мыс және темір бойынша сыйымдылықтарының сорбция уақытына тәуелділігі

Сұлбадан көретініміздей, 0-4 сағатқа дейін иониттің сыйымдылығы уақытқа тәуелді сызықты түрде өзгертіндігін байқаймыз. Уақыт 4 сағаттан асып, 8 сағатқа жеткенше иониттің темір бойынша сыйымдылығы 35-тен 64 мг/г дейін сызықты түрде өсуін жалғастырады, ал мыс ионы бойынша иониттің сыйымдылығы тек 36 мг/г -нан 41 мг/г дейін ғана артады.

Бұл өзгеріс металдардың иондық радиустарына қарай ионитке тартылу сипаттамасы өзгертіндігін көрсетеді.

Келесі эксперименттер катионитті 2-ионитті қолдану арқылы жүргізілді.

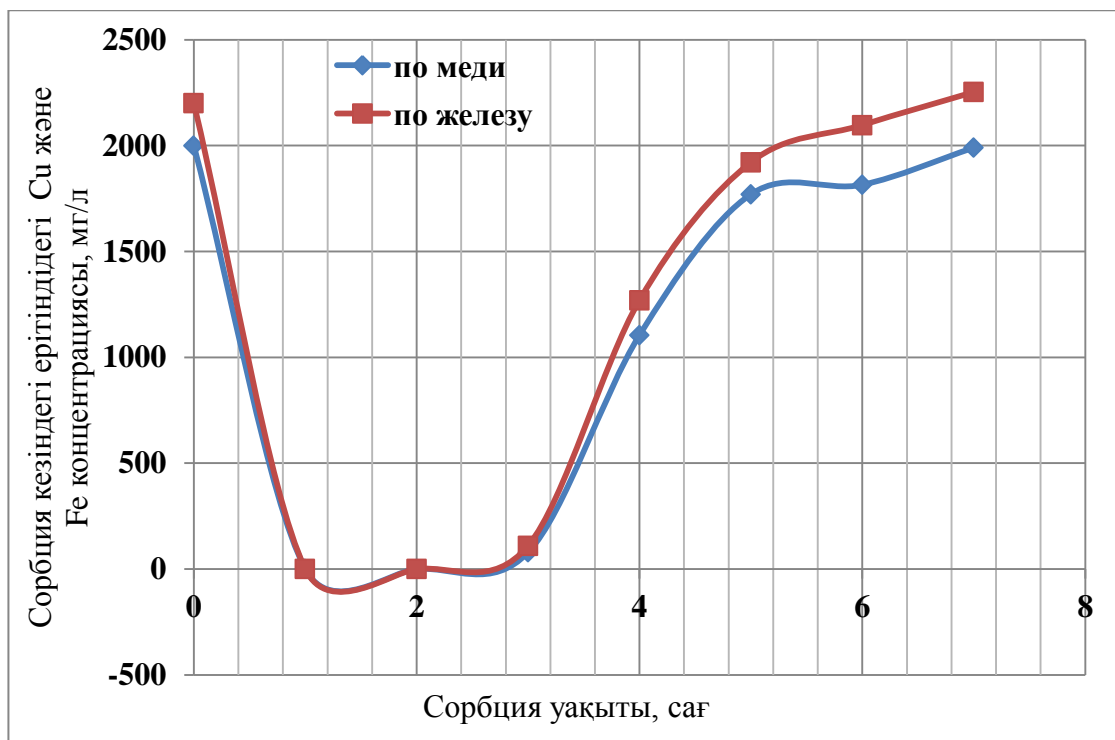
Эксперименттерді жүргізу шарттары: бастапқы ерітіндідегі мыс пен темір иондарының мөлшері сәйкесінше 2000мг/л, 2200мг/л болды. Динамикалық режимде жүргізілген сорбция процесінің нәтижелері 1.2 кестелерде келтірілген. Шайырдың массасы 20 г, ерітінді 2 меншікті көлем\л (50 мл/сағ). Ерітіндідегі мыстың мөлшері йодометрлік әдіспен, темір иондарының мөлшері спектрометриялық әдіспен анықталды.

10 Кесте – Мыс пен темірді сорбциямен өнімді ерітіндіден 2-шайырмен бөліп алу көрсеткіштері

Айналымдар	Құрамы, мг/л		Е, %		Шайырдың сыйымдылығы, мг/л	
	мыс	темір	мыс	темір	мыс	темір
0	2000	2200	0	0	0	0
1	0,15	0,10	99,99	100,00	7,32	7,29
2	0,17	0,18	99,99	99,99	16,57	16,47
3	79,0	110	96,05	95,00	25,82	25,98
4	1105	1270	44,75	42,27	30,22	35,65
5	1770	1921	11,50	12,68	31,35	45,33
6	1815	2097	9,25	4,68	32,26	55,00
7	1990	2253	0,50	-2,41	32,31	64,66

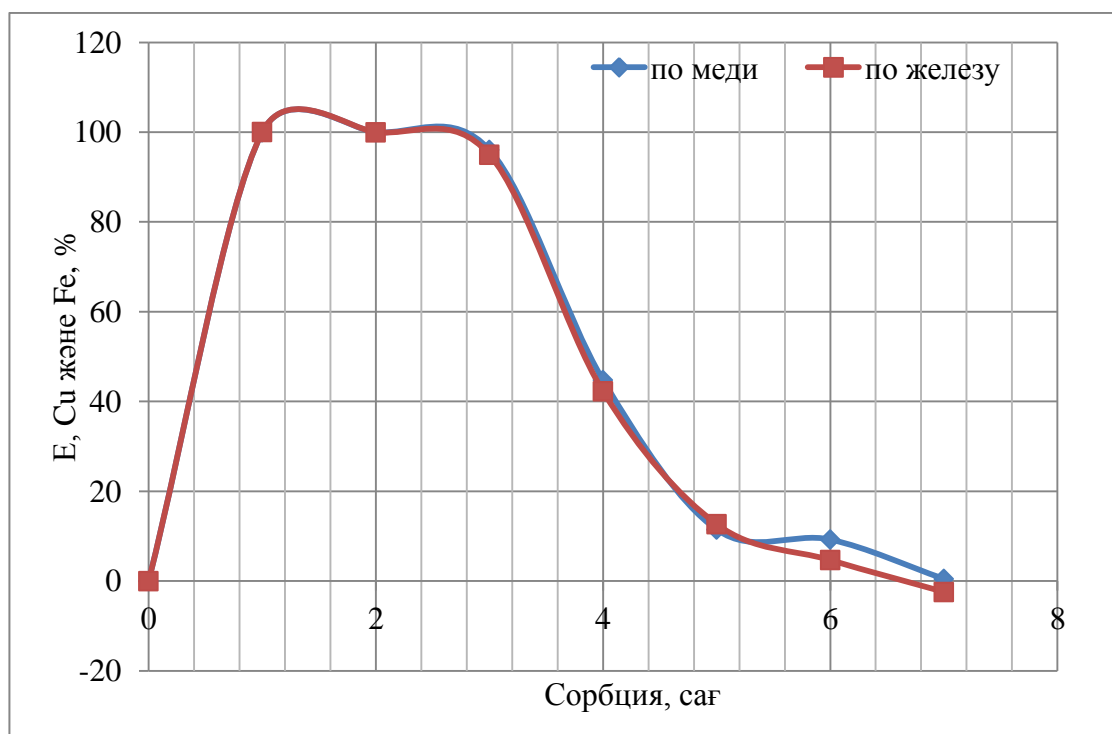
Кестеде келтірілген эксперименттік ақпараттар, 2-иониттің мыс пен темірді бірінші ионитке қарағанда 2-ші циклдің өзінде-ақ максималды сорбциялайтындығын көрсетті, яғни мыстың сорбция дәрежесі 99,99 %, ал темірдің сорбция дәрежесі 100 % жетті. Ал сыйымдылық дәрежесін анықтау мысқа қарағанда бұл иониттің темірге сыйымдылығы 7 айналымда 2-есеге артық болғанын көрсетті, яғни мыс бойынша – $E=32,31$ мг/л, ал темір бойынша 64,66 мг/л.

Елесі сұлбада мыс пен темірдің сулы ерітіндідегі концентрацияларының сорбция уақытына тәуелділігі келтірілген. Ол бойынша металдардың ионитке қанығу уақыты біріншіге қарағанда екі есеге аз, яғни 2 сағатты құрайтындығын көрсетті (12 Сурет).

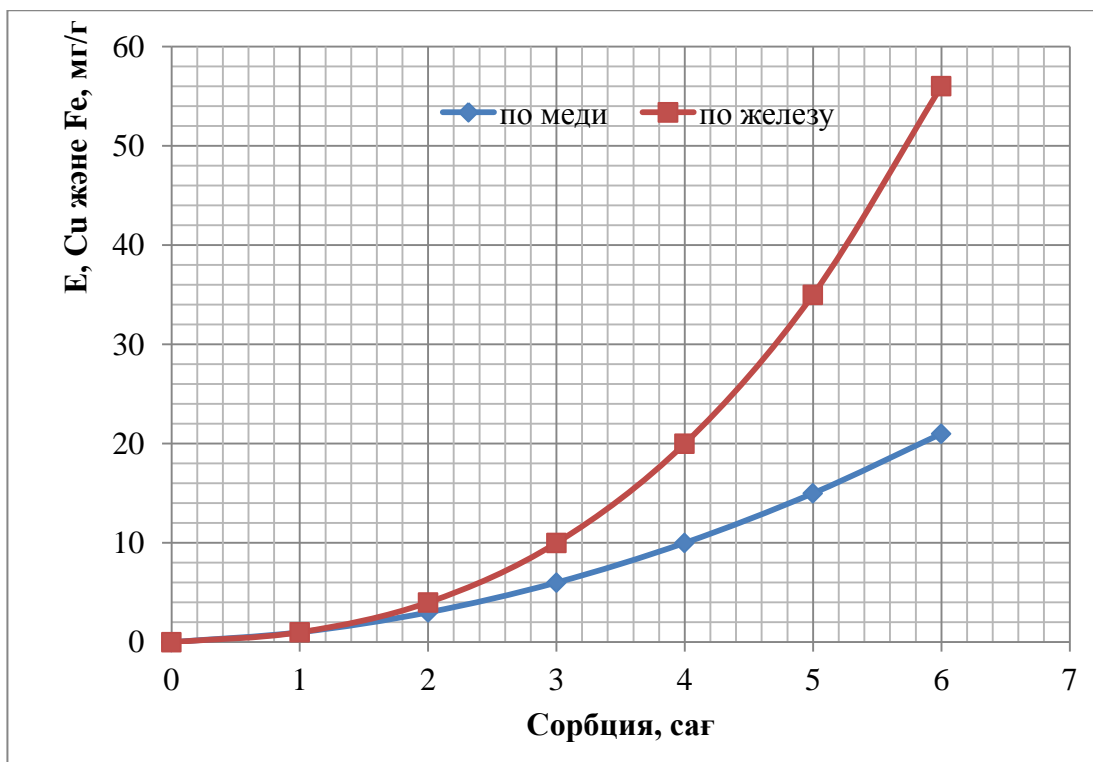


12 Сурет– Мыс пен темірдің сулы ерітіндідегі концентрацияларының сорбция уақытына тәуелділігі

Осы алынған эксперименттік мәндер бойынша металдардың сорбция дәрежесінің сорбция уақытына тәуелділігі төмендегі сұлбада көрсетілген (13 Сурет).



14 Сурет–Мыс пен темірдің уақытқа тәуелді сорбциялану дәрежесі



15 Сурет–Шайыр сыйымдылығының мыс пен темір бойынша сорбция уақытына тәуелділік графиктері

2.3 Мыс экстракциясы процесінің сульфатты ерітіндідегі термодинамикасы мен кинетикасын талдау

2.3.1 Бастапқы реагенттер мен жабдықтар.

Зерттеу жұмысы қазіргі кезде дүние жүзі бойынша гидрометаллургиялық жолмен мысты және т.б. түсті металдарды бөліп алу практикасында қолданылып жүрген А- М5640 экстрагентімен жүргізілді. Зерттеу барысында әр түрлі синтетикалық және металдардың иондары бар өнімді ерітінді пайдаланылды.

Экстракция процесінің тепе-теңдік қасиеті бойынша таралу коэффициенті қолданылады D:

$$D = \left(\frac{C_{орг}}{C_{водн}} \right)_{равн} = y/x \quad (1.1)$$

Берілген, y және x –сулы және органикалық фазадағы экстракцияланатын элементтің тепе-теңдік концентрациясы, моль/л. Егер элемент түрлі химиялық түрде болса және оның концентрациясы әр формада (моль/л) $C_{1орг}$, $C_{2орг}$, ..., $C_{jорг}$; $C_{1водн}$, $C_{2водн}$, ..., $C_{iводн}$ болса, онда y және x – суммарлы аналитикалық концентрация болады:)

$$D = \frac{y}{x} = \left(\frac{C_{1орг} + C_{2орг} + \dots + C_{jорг}}{C_{1водн} + C_{2водн} + \dots + C_{iводн}} \right)_{равн} \quad (1.2)$$

Жоғарыдағы таралу коэффициенті және процестің екі технологиялық сипаттамасы бір бірімен тікелей байланысты.

Біріншісі – экстракцияның бір сатысында бөліп алу η (екі фазада жалпы мөлшерден органикалық фазаға көшкен экстракцияланатын элементтің.

Яғни мұндағы, α –органикалық $V_{орг}$ және сулы $V_{водн}$ фаза көлемінің қатынасы немесе үздіксіз экстракция кезіндегі олардың ағынының қатынасы; бөліп алу әрдайым пайыздық мөлшермен көрсетіледі, сол уақытта E мәнімен көрсетіледі.

Екінші сипаттама – бөлу коэффициенті β , ол ең нашар экстракцияланатын элемент пен сәуленің таралу коэффициентінің қатынасына тең болады: $\beta = D_2/D_1$ (негізінде үлкен индекс ең жақсы экстракцияланатын элементке тиесілі). β көлемі бойынша осы элемент жұбын бөлуге арналған экстракцияны пайдалану нәтижесін қарастыруға болады. Әдеттеэкстракция кезінде органикалық фаза байыту деңгейі кезінде тең салмақты экстракцияланатын элементтің қатынасы бойынша бөліну коэффициентіне тең болады:

$$(y_2/x_1):(x_2/x_1) = (y_2/x_2):(y_1/x_1) = D_2 : D_1 = \beta \quad (1.3)$$

Негізінде $\beta \geq 1,5 \div 2$ экстракциялық жүйесі пайдаланылады.



Мұндағы реакцияның тепе-теңдігінің термодинамикалық (ақиқат) константасы былай анықталады:

$$K_a = \frac{\bar{a}_{\text{CuR}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{HR}}}, \quad (1.5)$$

Берілген, a_i және \bar{a}_j – тиісінше тең салмақты органикалық және сулы фазадағы заттардың активтілігі; судың активтілігі h кезіндегі деңгей көрсеткіші 2 есе артады, себебі иондардың сулы ерітіндіден органикалық фазаға өтуі кезінде оған қатысты су молекулалары босатылады. Активтілік концентрациясы мен коэффициенті арқылы белсенділікті (судың сутегі ионының белсенділігінен басқа) көрсетеміз:

$$K_a = \frac{[\text{CuR}]_{\text{орг}}}{[\text{Cu}] a_{\text{H}^+}^2 [\text{HR}]_{\text{орг}}^2} \cdot \frac{a_{\text{H}^+}^2}{\gamma_{\text{Cu}^{2+}} \gamma_{\text{HR}}^4} \cdot \frac{\bar{\gamma}_c}{\gamma_s} \quad (1.6)$$

Бұл өрнекке кіретін белсенділік коэффициенті экстракцияланатын байланыс $\bar{\gamma}_c$ пен бос экстрагент γ_s органикалық фазасында белгілі емес, оларды ескеруге мүмкіндік жоқ, сол себепті тепе-теңдіктің нақты константасының орнына нәтижелі немесе түзетілген концентрациялы константаны \bar{K} қолданады:

$$\bar{K} = K_a \frac{\bar{\gamma}_s}{\gamma} = \frac{[\text{CuR}]_{\text{орг}}}{[\text{Cu}^{2+}] [\text{HR}]_{\text{орг}}^2} \cdot \frac{a_{\text{H}^+}^2}{\gamma_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (1.7)$$

Дегенмен компоненттердің белсенділік коэффициенті мен комплексті ерітіндідегі судың белсенділігі, сонымен қатар ионның гидратты саны мен сәйкесінше дәреже көрсеткіші h , де бізге белгілі емес. Сол себепті мұндай жағдайда әдетте тепе-теңдіктің концентрациялы константасын қолданады \tilde{K} :

$$\tilde{K} = \bar{K} \frac{\gamma_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{H}^+}^2} = \frac{[\text{CuR}]_{\text{орг}}}{[\text{Cu}^{2+}] [\text{HR}]_{\text{орг}}^2} \quad (1.8)$$

Концентрациялы константаның мәні нақтымен салыстырғанда органикалық фазаның құрамына яғни сулы фазаға тәуелді. Әдетте, экстракцияға қатысатын ионның белсенділік коэффициентінің жоғарылауын және судың белсенділігінің төмендеуін экстракцияға қатысатын ионның белсенділік коэффициентінің жоғарылауын туындататын сулы ерітіндінің құрамының өзгеруі \tilde{K} өсуімен қатар жүреді [47, 48].

Cu^{2+} және CuR негізінде экстракцияланатын элементтің жалғыз байланысыболғаны себепті – сәйкесіншеорганикалық және сулы фазада, олардың тепе-теңдік концентрациясын x және y мәнімен көрсетуге болады.

Ары қарай осы өрнекті аламыз:

$$\tilde{K} = \frac{y}{(x a_{\text{H}^+}^2 [\text{HR}]_{\text{орг}}^2)} \quad (1.9)$$

Осыдан:

$$\tilde{K} = \frac{D}{(a_{\text{H}^+}^2 [\text{HR}]_{\text{орг}}^2)}; \quad D = \tilde{K} a_{\text{H}^+}^2 [\text{HR}]_{\text{орг}}^2. \quad (1.10)$$

(1.10) өрнегі таралу коэффициентінің экстракция талабына тәуелділігін көрсетеді. Көбінде оны логарифмдік түрде қолданған тиімді:

$$\lg D = \lg K - 2 \text{pH} + 2 \lg [\text{HR}] \quad (1.11)$$

Бұл әдіспен $\lg D$ рН, $\lg [\text{HR}]$ шамасына сызықтық тәуелді және т.с.с. логарифмдік координатада бұрыштық коэффициенттер экстракциялау реакциясының теңдеуінде стехиометриялық коэффициентке тең болады [49].

Қазіргі кезде экстракция процесін кешенді кендерден металдарды бөліп алу, соның ішінде бағалы металдарды бөлу, атап айтқанда, гидрометаллургияда мысты өндіріп алу үшін кеңінен қолданады. Экстракция өзінің жеңіл автоматтандырылуымен және аппаратының пайдалануға ыңғайлы болуымен жақсы сипатталады. Экстрагентті қайтадан қолдану мүмкіндігі экстракцияны экономикалық тиімді етеді. Экстракцияның және реэкстракцияның әр кезеңінде органикалық фаза бірінші сулы фазамен араласады, содан кейін одан бөлініп бастайды. Бұл дипломдық жұмыста әртүрлі тәжірибе жасай отырып, рН шамасына мыстың таралу коэффициентінің тәуелдігін зерттедік, нәтижесі 11 кестеде көрсетілген.

11 Кесте – рН шамасына мыстың таралу коэффициентінің тәуелділігі

рН	C _{Cu} , сулы фазадағы, г/дм ³	C _{Cu} , орг. фазадағы г/дм ³	Мыстың бөліну дәрежесі, E _{Cu} , %	Таралу коэффициенті, D
1,5	0,46	1,54	77	3,34
2	0,3	1,7	85	5,67
2,5	0,18	1,82	91	10,11
3,5	0,12	1,88	94	15,67
4	0,1	1,9	95	19

рН=1,5 болған кезде экстракция процесінің тепе-теңдік тұрақтысын есептеп, оның логарифмін табамыз, $\lg K$ (1.1 кестесінің мәліметтері бойынша), сонда:

$$K = \lg D + 2 \text{ рН} - 2 \lg [\text{HR}] = 0,52 + 3 + 0,69 = 4,21 \quad (1.12)$$

$$\lg K = 4,21;$$

$\lg K_{\text{рН}}=2$ болған кездегі мәнін есептейміз:

$$\lg K = \lg D + 2 \text{ рН} - 2 \lg [\text{HR}] = 0,75 + 4 + 0,69 = 5,44 \quad (1.13)$$

$$\lg K = 5,44;$$

Есептеулердің нәтижелері бойынша, ерітіндінің рН артқан сайын тепе теңдік константасы да артады, яғни ол әлсіз қышқыл ортада экстракция көрсеткіштерінің – өнімнің түзілу дәрежесінің жоғарылайтындығын көрсетеді.

1.2 Экстракция процесінің термодинамикалық талдауы

Экстракция процесі кезінде жүретін мыстың органикалық фазаға өтуі мына теңдеумен есептеледі:



Экстракция процессінің бос энергиясын табу үшін келесі теңдеуді қолданамыз:

$$\Delta G_p^0 = -RT \ln K_{\text{экс}}. \quad (1.15)$$

Ерітіндідегі мыстың концентрациясы 2г/л. Осы ерітіндіден мысты бөліп алу процесі келесі жағдайларда жүргізілді: О:С = 1:1, $t^0=20^0\text{C}$, араластыру уақыты 4 мин болған кезде, тұндыру уақыты 3 мин болған кезде орындалды. Мыстың үлесі йодометриялық титрлеумен анықталды.

Гиббстің энергиясын анықтау үшін 20 % -тік А-М5640 экстрагентін мыс экстракциясы бойынша сынақ рН 1–4 аралығында өтеді. Нәтижелері 12 Кестеде көрсетілген.

12 Кесте – Термодинамикалық шаманың рН ортаға тәуелділігі

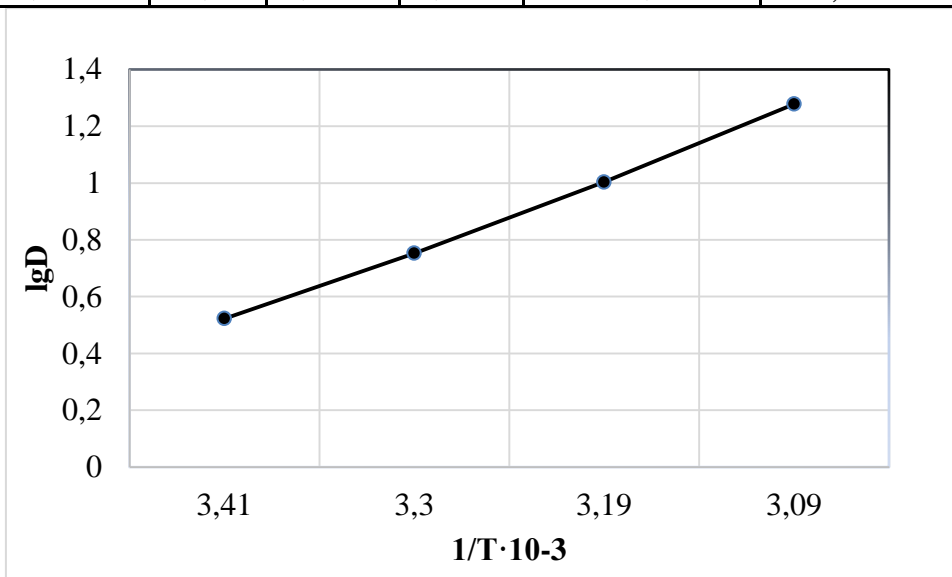
рН	C_{Cu} Сулы фазадағы, г/дм ³	C_{Cu} , орг. фазада г/дм ³	E_{Cu} , %	D_{Cu}	lg D	lg K	ΔG^0 кДж
1,5	0,46	1,54	77	3,34	0,5237	4,234	-10,309
2,0	0,3	1,7	85	5,67	0,7535	5,4435	-13,706
2,5	0,18	1,82	91	10,11	1,0047	6,6947	-17,413
3,5	0,12	1,88	94	15,67	1,1950	8,885	-23,754
4,0	0,1	1,9	95	19	1,2787	9,9687	-27,585

Есептелген белсендіру энергиялары (11Кесте) мыс экстракциясының осы экстрагентті пайдалану кезіндегі термодинамикалық мүмкіндігін көрсетеді. рН ортаның 1 ден 3 –ке дейін өсуіне байланысты Гиббс энергиясы – 10,309 дан –27,585 кДж дейін төмендейді.

Зерттеу жұмыстарында процестің термодинамикалық сипаттамаларын есептеу қажеттілігі туындайды, Гиббс энергиясының мәні теріс болуы процестің жүруін көрсетеді. Нәтижелері төменгі 13 кестесінде көрсетілген.

13 Кесте – Мыс экстракциясының термодинамикалық сипаттамасы

T, К	$1/T \cdot 10^{-3}$	D	lgD	lgK	ΔG , кДж/моль	ΔS , кДж/моль·К	ΔH , кДж/моль
293	3,41	3,34	0,523	4,234	-23,75	0,1433	18,25
303	3,3	5,67	0,753	5,443	-24,23	0,1402	
313	3,19	10,11	1,004	6,694	-25,38	0,1394	
323	3,09	15,67	1,278	1,278	-26,55	0,1387	



16 Сурет – Температураға тәуелді мыстың таралу коэффициентінің өзгерісі

Бұдан шығатын қорытынды, температура жоғарылаған сайын мыстың таралу коэффициенті де жоғарылайды. Есептелінген Гиббстің энергия мәні, энтальпия мен энтропиялар мыстың А-М5640 экстрагентімен жоғары экстракциялануының термодинамикалық ықтималды болуын көрсетеді.

1.3 Мыстың экстракция процесінің кинетикасы

Іс жүзінде сулы және органикалық бір бірімен байланысты сұйық фазадағы затты тепе-тең таратуды орнату жылдамдығы 2 жолмен анықталады:

- 1) органикалық және сулы фазаның арасында заттың масса жіберу жылдамдығымен және олардың бөлімінің шекарасы арқылы;
- 2) орнатылған әр фазадағы немесе фазааралық шекарадағы өтетін химиялық реакцияның жылдамдығымен анықталады.

Әрбір экстракторда орындалатын фазаны қарқынды араластыру жағдайында масса жіберу жоғары жылдамдықпен өтеді.

Негізінен гидрометаллургияда қолданылатын экстракциялық процестерде химиялық реакцияның жылдамдығы әдетте басқаларға қарағанда жылдам өтеді. Сол себепті ең үлкен тепе-теңдіктің уақыты 3-5 минут ішінде орындалып бітеді.

Металл мен реагенттің табиғаты, сулы ерітіндідегі рН, температура және т.б. экстракция процесінің жылдамдығына әсер ететін бірден бір фактор болып табылады.

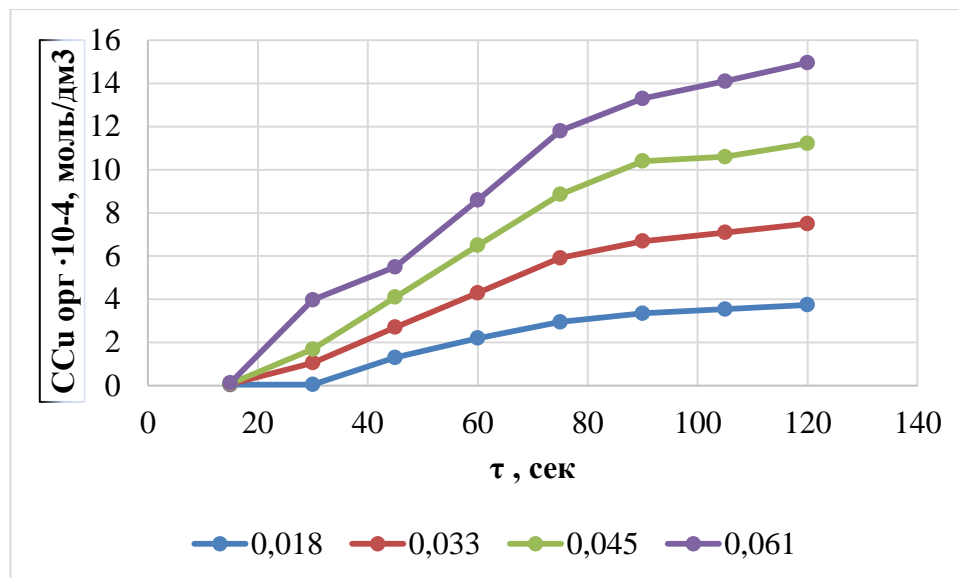
Сулы фазада CCl_4 О:В=1:1 кезінде тепе-тең сулы фазаның рН мәнінің жоғарылауы тәжірибеде 2-оксибензофеноноксиммен жүйеленген мыс экстракциясы процесі кезінде құрамында 0,0145М Cu; 0,018 М АБФ бар экстракция жылдамдығының біраз артуына жеткізді. Экстракция жылдамдығының артуы температураның жоғарылауымен тікелей байланысты екенін байқадық. Белсендіру энергиясын есептеу кезінде авторлар экстракция жылдамдығын анықтау мақсатында $285-313 \text{ K}$; $E_3=23,4$; $K_3=1,09 \cdot 10^{-2}$; $K_0=1,43 \cdot 10^2 \text{ c}^{-1}$ шамаларын қолданды. Ал реэкстракция үшін белсендіру энергиясы $E_{p3}=15,6 \text{ кДж/моль}$; $K_{p3}=2,95 \cdot 10^{-3}$; $K_0=1,53 \cdot 10^2 \text{ c}^{-1}$ құрады. Реакцияның жүруінің диффузиялық тәртібін байқау үшін графикалық жолмен есептелінген реакцияның белсендіру энергиясы 19,73 кДж/мольге жеткенін көрдік. Экспериментте мыс экстракциясының жылдамдығын керосинде 20 %-тік А-М5640 экстрагентін қолданып зерттеу жұмыстарын жүргіздік. - 1000 айн/минараластыру жылдамдығы және ерітіндінің рН мәні – 2,5, қатынасы О:В=1:1 деп алдық ары қарай мыстың сулы ерітіндідегі бастапқы концентрациясын 1 ден 4 г/дм³ дейін және – 0,018 ден 0,061 г-моль/дм³ дейін есептеп алдық.

Мысты бөліп алу Е (%) нәтижелері бойынша экстракт пен бастапқы ерітіндідегі металл массасының қатынасына тең болатын анықталынды. Экстрагенттің қанығу жылдамдығы 90 және 120 секундтан арасында есептелінді. Бастапқы өнімдік ерітіндідегі мыс концентрациясының артуы кезінде экстракция да артады. Нәтижелері 14 кестеде көрсетілген.

14 Кесте – Органикалық фазадағы мыс концентрациясының бастапқы ерітіндідегі мыс концентрациясына тәуелділігі және процестің өту уақыты.

$C_{\text{Сур-р,}} \text{ моль/дм}^3$		0,018	0,033	0,045	0,061
$C_{\text{Суорг}} \cdot 10^{-4}, \text{ моль/дм}^3, \text{ } \tau \text{ кезінде, сек}$	15	0,03	0,05	0,08	0,11
	30	0,04	1,02	1,65	3,94
	45	1,3	2,7	4,1	5,5
	60	2,2	4,3	6,5	8,6
	75	2,95	5,91	8,86	11,8
	90	3,35	6,69	10,4	13,3
	105	3,54	7,09	10,6	14,1
	120	3,74	7,50	11,22	14,96
$\lg C \text{ исх}$		1,80	-1,50	-1,32	-1,20

$\Delta \lg C_n$		-3,9	-2,9	-2,7	-2,5
$\lg W$		-1,8	-1,7	-1,6	-1,5



17 Сурет– Процестің өту уақытына тәуелді органикалық фазаның мыспен қанығу дәрежесі

Суреттен байқағанымыздай органикалық фазаның мыспен қанығу дәрежесі уақыт өткен сайын жоғарылайтынын көрсетеді.

Мыстың хелатты жиынының түзілу механизмі.

Мыстың экстракцияланатын жиынының құрамын өрнекпен көрсетуге болады.

CuR_2 , мұндағы R – бидентантты органикалық анион.

Өзінің құрылымының құрамында судың немесе SO_4^{2-} молекулалары болса және оның өрнегі тиісінше $\text{CuR}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ немесе $\text{CuR}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_4$ болуы қажет. Бұл мыстың гидратталынған катион мен экстрагенттің иондалмаған молекуласының соқтығысуы уақытында сольватты механизм өзара әрекеттеседі. Ары қарай ИК-спектрлер экстрагентпен мыстың жиынтық түзілу механизмін анықтау мақсатында зерттелді және CuR_2 жиынының сольватты саны анықталды [50].

1.4 Мысты бөліп алу дәрежесінің араластыру жылдамдығына О:С қатынасына, реэкстракция кезінде - қышқыл концентрациясына тәуелділігін зерттеу

Эксперимент әдістемесі.

Концентрациясы 2 г/дм^3 жаңадан дайындалған 22 см^3 мыс сульфаты ерітіндісі 2 минут бойы керосинде ерітілген А-М5640 экстрагентімен мысты бөліп алу мақсатында араластырылды. Барлығы бөлме температурасында жүргізілді. Есептеуде ерітінділердегі мыс концентрациясы йодометриялық титрлеу арқылы

және бөліп алу дәрежесі мыстың органикалық және сулы фазалардағы таралу концентрацияларының балансы арқылы есептелді.

Экстрагент концентрациясының әсері. Алынған нәтижелер концентрациясы А-М5640 экстрагенті пайдаланылған кезде мыстың органикалық фазаға бөліну дәрежесі ең үлкен мәнге жететіндігін байқадық (94 %). Зерттеулер экстрагенттің концентрациясын 3, 5, 7, 9 –дан 15 %-ға дейін арттыру мыстың бөліну дәрежесін 82 %-дан 94 %-ға дейін жеткізетінін көрсетті.

Алайда, өндірістерде жоғары дәрежедегі концентрациялы экстрагенттер пайдаланылғанда шығындар көбейіп кетеді. Осыдан концентрациясы 2 г/дм³ мыс ерітінділері үшін 7 % А-М5640 ыңғайлы болып табылады.

Ортаның рН мәнінің әсері. рН ортасы мәні 0,5-тен 1,5 дейін жоғарылағанда мыстың бөліну дәрежесі 68 %-дан 94 %-ға дейін жылдам артады және әрі қарай рН артқан сайын тұрақты болып қалады (15 Кесте).

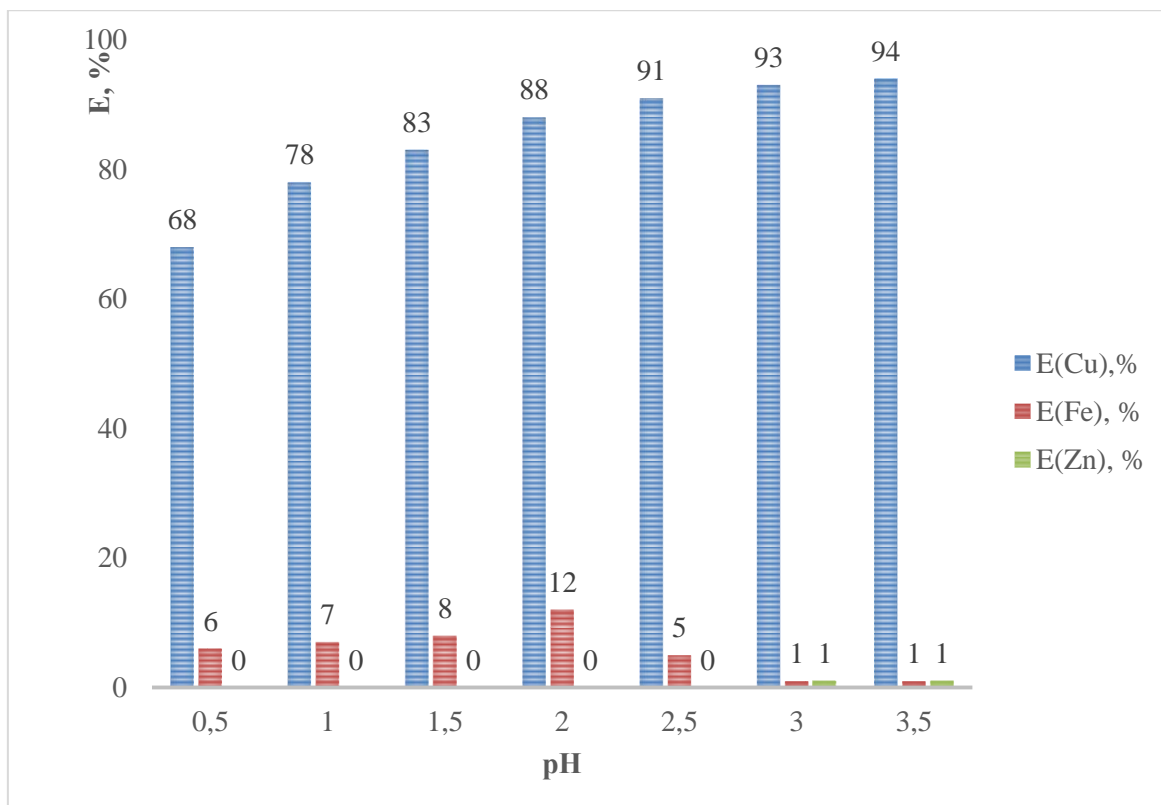
15 Кесте – Мысты А-М5640 пен экстракциялауға рН ортасы мәнінің әсер етуі

V	E,%	C орг	C с.ф.
500	68	1,36	0,44
550	78	1,56	0,3
600	83	1,66	0,26
650	88	1,76	0,22
700	91	1,82	0,18
750	93	1,86	0,14
750	94	1,88	0,12
800	94	1,88	0,12
850	94	1,88	0,12

Сұлбадан байқағанымыздай, мыс иондарының 750 айн/мин мәнінен жоғары облыста тұнбаға тұнуын есептегенде, тиімді экстракциямен мысты бөліп алу жылдамдығы болып 750 айн/мин болатындығы анықталды.

Әрі қарай құрамында 2 г/л мыс, 2,2 г/л темр және 0,5 г/л сульфатты еітінділермен эксперименттер жүргізілді.

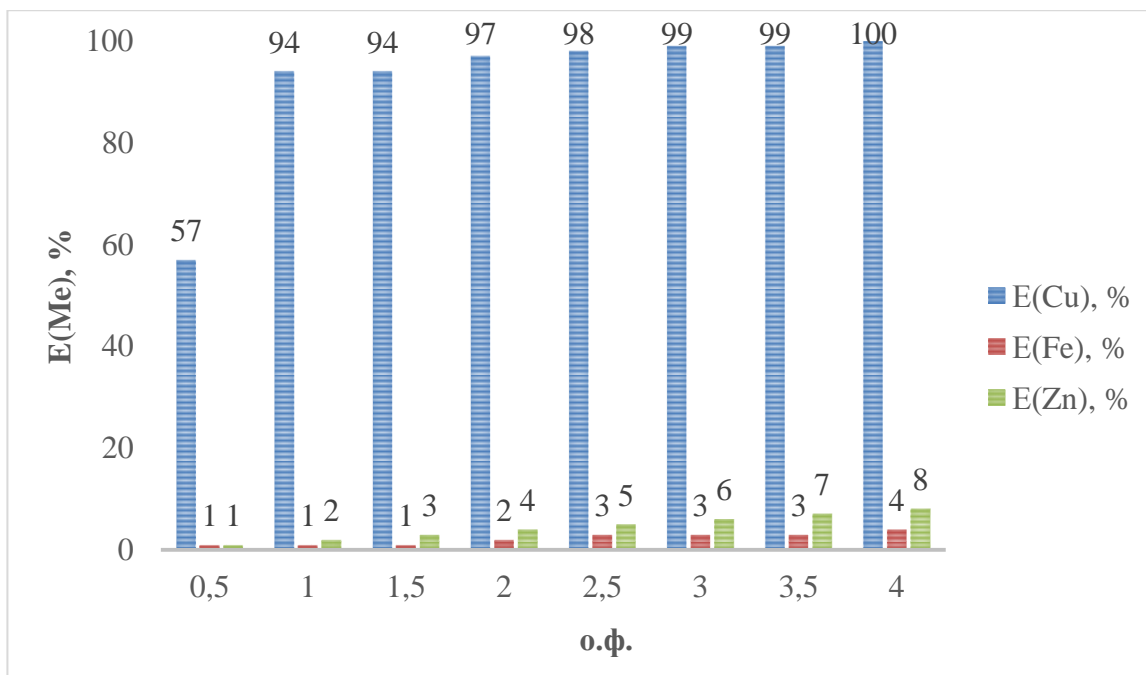
Экстракция жүргізілген кезде ортаның рН мәнін шамамен 2,8-3 ұстауға көбінде нұсқау беріледі, себебі рН мәні осы мәннен жоғары болатын болса, мыс иондарының гидролизге ұшырау мүмкіндіктері көп болады және де осы аралықта қоспа болып табылатын темір иондарының органикалық фазаға экстракциялану мүмкіндігі де азырақ болады (18 Сурет).



18 Сурет - Мысты бөліп алу дәрежесіне рН әсері

Жасалынған нәтижелер бойынша, фазалар қатынастары О:С жоғарылаған сайын, О:С қатынасы 1:1 бастап мыстың бөліну дәрежесі артады содан кейін ол жалпы алғанда тұрақты болып қалады (19 Сурет).

о.ф.\с.ф.	E(Cu), %	E(Fe), %	E(Zn), %
0,5	57	1	1
1	94	1	2
1,5	94	1	3
2	97	2	4
2,5	98	3	5
3	99	3	6
3,5	99	3	7
4	100	4	8



19 Сурет–Органикалық және сулы фаза қатынастарының әсері

Бұрындары білетіндей көптеген түсті метал кендерін шаймалау кезінде ерітіндіде негізгі металмен бірге қосалқы иондар бірге жүреді. Мыс иондарына ұқсас металдарды бір бірінен бөліп алу қиынға соғады, себебі өлшемдері, салмағы және қасиеттері жақын болғандықтан бөлу процесі қиындау әрі ұзақтау болып келеді. Алайда қазіргі таңда металдарды мейлінше жоғары дәрежемен бөліп алуда жаңаланған әдіс қолданылуға мүмкіндік беретін экстрагенттер өндіріліп жатыр. Біздің жағдайда мыс иондарын сұрыптап бөліп алу эксперименттері бөлме температурасында құрамында 2 г/дм Cu^{2+} болатын сульфатты ерітіндіні 14 % А-М5640 керосиндегі ерітінсімен 3 минут бойы араластырумен жүргізілді. Айналдыру жылдамдығы 800 айн/мин. Органикалық және сулы фазалардың қатынасы – 1:1.

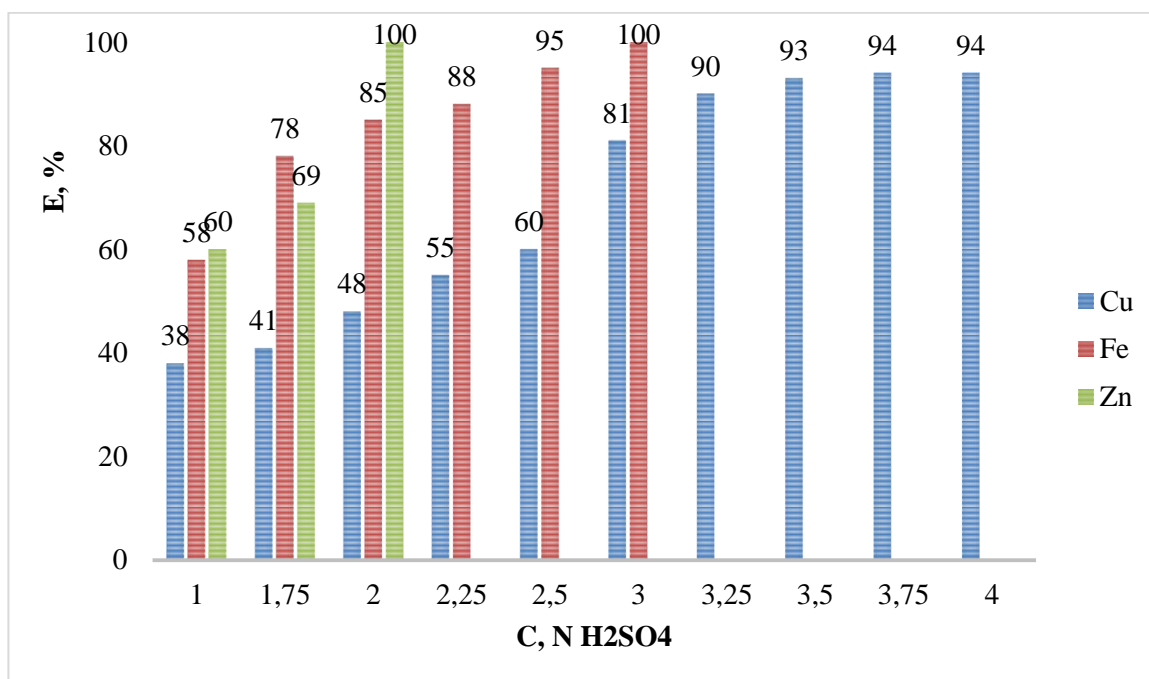
Сынама нәтижелері суретте келтірілген. Пайдаланылан сынамалардың нәтижесі бойынша мыстың экстракциялануына мырыш иондары өз ықпалын тигізді, яғни мысты А-М5640 экстрагентімен бөліп алу дәрежесі рН мәні 1-ден 4-ке дейін артқанда тек 78-дан 94 %-ға жететіндігін көрсетті.

Бұдан шығатын қортынды, мыс және мырышты жекелеп бөліп алу үшін экстракция процесін рН мәні 1 болғанда ғана, сонымен бірге, экстракция процесін қайталап өткізгенде ғана толығымен бөліп алуға болатындығы анықталды.

Экстракцияның және реэкстракцияның әр кезеңінде органикалық фаза бірінші сулы фазамен араласады, содан кейін одан бөліне бастайды. Кеннің минералдық құрамының тәуелділігіне қарай мысты экстракциямен бөліп алу технологиясын қолдану арқылы тазалығы жоғары катодты мысты алуға және процестің жоғары экономикалық тиімділігін қамтамасыз етуге болады.

Резкстракция — резкстрагент деп аталатын арнайы ерітіндімен өңдеу арқылы экстрактіден затты кері шығару процесі, ал алынатын өнім (көбінесе бұл ерітінді) - резкстракт. Резкстрагент ретінде суды, су ерітінділерін, экстрагентте ерімейтін органикалық заттарды пайдаланады.

Резкстракция бойынша эксперименттер құрамында мыс және қоспалары бар органикалық фазамен жүргізілді. Эксперимент жағдайлары: температура 25° С, араластыру уақыты 5 минут, тұндыру уақыты – 8 минут, органикалық және сулы фазалардың қатынасы – 1\1. Нәтижелер 20 Суретте келтірілген.

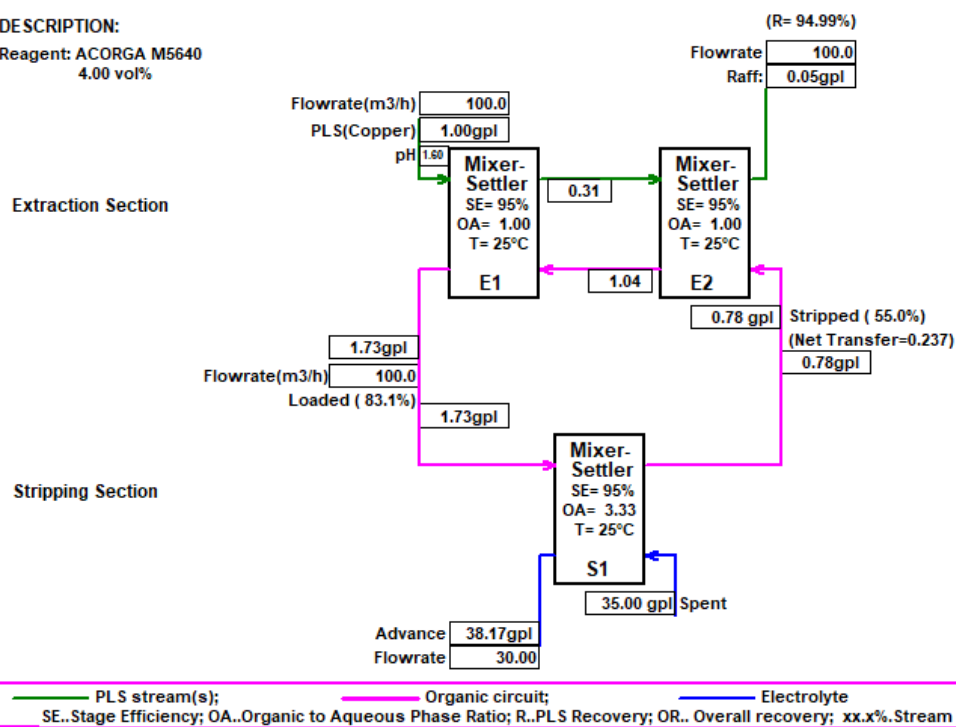


20 Сурет–Резкстракция процесімен мысты қышқылмен бөліп алу

Жүргізілген эксперименттер, экстрагент темір мен мырыш иондарымен әлсіз байланысатындықтан күкірт қышқылының концентрациясы жоғары емес ерітінділерімен 100 пайыз бөлініп шығатындығын көрсетті.

Жалпы экстракция және резкстракция процесінің тиімді параметрлері болып келесілер табылды: рН -3-3,5; О\С – 1:1; резкстракция үшін қышқыл концентрациясы – 4 N H₂SO₄.

DESCRIPTION:
 Reagent: ACORGA M5640
 4.00 vol%



Solvay Confidential Information

21 Сурет – Арнайы бағдарлама бойынша экстракция және реэкстракция сатылары

Жалпы қалдықтардан шаймалау, экстракция, электролиз процесі арқылы катодты мыс алу келесі сұлбамен жүретіндігі шешілді (22 Сурет).



22 Сурет – Қалдықтардан шаймалау, экстракция, электролиз процесі арқылы катодты мыс алу

3 Қауіпсіздік және еңбек қорғау бөлімі

Дипломдық жұмыстың зерттеу жұмыстары Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ Ұлттық Техникалық Зерттеу Университетінің «Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдар технологиясы» кафедрасындағы зертханада жасалды. Зертханада адамның денсаулығы мен жұмыс істеу қабілетіне ықпал етуші факторлар болып табылатындар:

1) өндірістік микроклимат – ауаның температурасының, ылғалдығының және жылдамдығының ұштасуы, сонымен қатар жылулық сәулелену;

2) ауаның химиялық құрамымен және атмосфералық қысыммен сипатталатын ауалық орта;

3) өндірістік көздерден туатын сәулелену (иондаушы және иондамаушы), энергетикалық өріс (электромагниттік, гравитациялық және т.б.), акустикалық және дірілді тербелістер;

4) еңбек қарқындылығы;

5) ұжымдағы әлеуметтік-психологиялық климат.

Зерттеу жұмысын жүргізу барысында негізгі реагенттер ретінде негізгі минералды қышқылдар, тұз қышқылы, күкірт қышқылы, сілтілі ерітінділер, аммиак, түсті металдардың тұздары, органикалық сұйылтқыштар болып табылады.

Тұз, күкірт қышқылдары төмен концентрацияда айтарлықтай қатты зиян келтірмейді, дегенмен, көзге және оның айналасына кері әсері өте жоғары болып келеді. Күкірт қышқылы концентрациялы бола тұра, төгілген кезде қоршаған ортадағы жан-жануарларға өте улы болып табылды, сондықтан мейлінше қауіпсіздікті сақтап, қоршаған ортаны ластамауды қадағалаған жөн.

Тұз, күкірт қышқылдары мен аммиак негізінен сұйылтылған ерітінділер дайындауға шығындалды. Оларды зарарсыздандыру үшін белгілі әдістерді қолдану қарастырылды.

Қарастырылып отырған бұл жұмысты орындау кезінде техникалық қауіпсіздігін сақтамаған жағдайда өндірістік жарақат алу мүмкіндігі жоғары болады.

Ең қауіпті және зиянды болатын жағдай:

– жабдықтарға химиялық активті орта әсері мүмкіндігінен туындайтын, жоғары қауіптіліктің салдарынан электр тоғының тоқтап қалуы;

– қышқылдар және сілтілі ерітінділермен дұрыс жұмыс істемеген кезде терінің және дем алу жолдарының күйіп қалуы.

Бөлменің микроклимат көрсеткіштері. Микроклиматтың жағымсыз әсеріне қарсы профилактика үшін өндірістік бөлмелердің жылуы және желдетуі, жергілікті ауаны желдету жүйелері, арнаулы жұмыс киімдер және жеке қорғаныс құралдары, демалыс мерзімін көбейту қорғау іс-шараларын қолданады. Микроклиматты сипаттайтын көрсеткіштерге: ауаның температурасы, ауаның салыстырмалы ылғалдылығы, ауаның қозғалу жылдамдығы, жылулық сәулеленудің интенсивтілігі жатады. Ғимараттардағы

микроклимат көрсеткіштерінің рұқсат етілетін белгілі бір шамасы болады. Оларға: ауа температурасы 20-25 °С-дан аспау, ауаның салыстырмалы ылғалдылығы 15-75 пайыз , ауа қозғалысының жылдамдығы 0,1-0,3 0,2-0,4 м/с деген сияқты көрсеткіштер жатады.

4 Экономикалық бөлім

Зертханалық жабдықтарға арналған амортизациялық аударымдарды есептейміз (16 кесте). (H_a) нормасын және амортизация соммасын жабдықтың қызмет ету мерзіміне қарай анықтаймыз:

$$H_a = \frac{100}{B}, \quad (3.1)$$

мұндағы B – жабдықтың қызмет ету мерзімі

16 Кесте – Амортизациялық аударымдар

Жабдық атауы	Қызмет ету мерзімі, жыл	Саны	Бағасы, тг	Жылдық бағасы, тг	H_a , %	Амортизацияның жылдық сомасы, тг
Конусты колба, 250 мл	4	15	500	7500	25	1825
СФ – 103 спектрофотометрі	10	1	30000	30000	10	3000
И-100 иономері	10	2	15000	30000	10	3000
Қыздырғышы бар магнитті араластырғыш SLR	10	1	150000	150000	10	15000
Сулы араластырғыш LOIP LB-160	10	1	250000	250000	10	25000
Титратор G 20 , Mettler-Toledo	10	1	500000	500000	10	50000
Қызуыбар араластырғыш	10	1	250000	250000	10	25000
Таразы	10	2	250000	500000	10	50000
Пипетка	4	5	800	4000	10	400
Стақан	4	10	200	2000	10	200
Өлшеуіш колба, көлемі, 1000 мл	4	5	5000	25000	10	2500

Жабдық атауы	Қызмет ету мерзімі, жыл	Саны	Бағасы, тг	Жылдық бағасы, тг	Н _а , %	Амортизацияның жылдық сомасы, тг
Өлшеуіш колба, көлемі, 250 мл	4	5	800	4000	10	400
Бюретка	4	2	6000	12000	25	3000
Экстрактор ЭЛ-1	5	2	20000	40000	10	4000
Шыны таяқша	4	5	100	500	25	125
Барлығы:				1805000		138450

Кесте көрсетілгендей жабдықтардың жалпы құны 1 805 000 тг. құрайды. Жабдықтар үшін амортизациялық аударымның жылдық мөлшері 138450 теңге болады. Бір ай ішіндегі жабдықтарға амортизациялық аударымы 11537,5 теңге болады.

4.1 Негізгі және қосалқы материалдар шығынын есептеу

Эксперимент жасауға, тәжірибе жүргізуге арналған қосымша және негізгі материал шығынын есептейік. Есептеу нәтижелері 17 кестеде келтірілген.

17 Кесте – Негізгі және қосалқы материалдар шығыны

Материалдардың атауы	Материал шығыны, кг	Бірлік бағасы, тг	Жалпы бағасы, тг
Зерттеуге алынған кен үлгісі, кг	1	5000	5000
H ⁺ түріндегі ионит	1	5000	5000
Экстрагент	1	2000	2000
Керосин, таза, авиациялық	1,5	1000	1500
Тұз қышқылы, HCl	2	1500	3000
Күкірт қышқылы H ₂ SO ₄ , л.	2	560	1120
Дистилденген су, л	10	50	500
Мыс купоросы, CuSO ₄ ·5 H ₂ O	1	1100	1100
Фильтрқағазы, бума	5 дана	800	4000
Индикаторқағазы (pH), бума	1 дана	500	500
Йодталған калий, KI	0,3	400	120
Натрий тиосульфаты, Na ₂ S ₂ O ₈	1	1200	1200

Материалдардың атауы	Материал шығыны, кг	Бірлік бағасы, тг	Жалпы бағасы, тг
Крахмал	0,1	1000	100
Аммиак	2	850	1700
Сульфосалицилқышқылы	0,5	1500	750
Трилон Б	1	1200	1200
Барлығы:			28790

Негізгі және қосалқы материалдардың шығыны 100 тәжірибеге есептелген. Демек, негізгі және қосалқы материалға кеткен шығын бір айда 28790 тг құрайды.

4.2 Электроэнергияға кеткен шығынды есептеу

Электр тогын қолданатындар:

Түзеткіш 2,1 кВт·сағ, 1 тәжірибе жүргізу үшін 3 сағат кетті, ал жалпы тәжірибелердің орташа саны 100, сондықтан $2,1 \cdot 300 = 630$ кВт·ч электр энергиясы қажет;

– Кондуктометр 1,3 кВт·сағ;

Бір күнде шығындалған электр шығыны бір тәжірибе жасау кезінде, қажет ететіндер:

– 100 тәжірибе жүргізу үшін 630 кВт электр энергиясы қажет;

– 1 кВт электр тоғы 15.69 тг құрайды. Сонда 600 кВт электрэнергиясы

$600 \cdot 15.69 = 9414$ тг болады.

Демек, 1 айға электрэнергиясына 9414 тг шығындалады

4.3 Жалақыны және төлем ақыны есептеу

Жетекшінің жалақысы бір айда 100 000 тг құрайды, ол орындаушының жалақысы (инженер 0,5) – 40 000 тг айына.

Жұмыс ұзақтығы – 1 ай, жұмысшы саны – 3. Сонымен, жұмыскерлердің жалақысы бір айда 220 000 тг құрайды.

Сақтандыру қорына, жалақының жалпы соммасынан 10 пайызын береді

$220000 \cdot 0,10 = 22000$ тг.

Еңбек қорына – 1 % береді:

$$220\,000 \cdot 0,01 = 2200 \text{ тг}$$

Тапсырыс шығындары – 2 % құрайды:

$$220\,000 \cdot 0,02 = 4400 \text{ тг}$$

Барлық аударымдармен есептеген жалақы мөлшері:

$$220000 + 22000 + 2200 + 4400 = 248600 \text{ тг.}$$

4.4 Жалпы шығын сомасын есептеу

Шығындардың жалпы сомасы материалдар мен реагенттерге, электрэнергиясына, жабдыққа кеткен амортизациялық алынымдар және жалақыны енгізеді.

Барлық шығындар 18 кестеде келтірілген.

18 Кесте – Ғылыми-зерттеу жұмысына кеткен жалпы шығындар

Шығындау атауы	Шығын сомасы, тг
Бір айға кеткен амортизациялық шығындар	138450
Негізгі және қосалқы материалдар	11537,5
Электр көзі	9414
Жалақы	248600
Барлығы:	408 001,5

Қортындылай келе зерттеуге кеткен шығын сомасы 408 001,5 тг құрады.

ҚОРЫТЫНДЫ

Өндіріс қалдықтарынан металдарды бөліп алуға әдеби шолу жасалды. Нәтижесінде қалдықтардың түрлері, оларда қалған бағалы металдарды бөліп алу әдістері туралы ақпарат жиналды. Қазақстандық мыс өнеркәсібінің қалдықтары сан алуан және олардың құрамындағы түсті металдардың үлесі, асыл металдар мен сирек металдардың жалпы мөлшері туралы мәліметтер қарастырылды. Қалдықтардан металдарды бөліп алу үшін әлі де жаңа, тиімді технологияларды әзірлеу және оны өндіріске енгізу толығымен шешілмеген мәселе болып отырғандығы анықталды.

Қалдықтарды қосымша шикізат ретінде тиімді пайдалану көптеген проблемалардың шешу жолдарын ашуға мүмкіндік туғызады. Қалдықтарды қайтадан қолдану қоршаған ортаны қорғаумен, бастапқы материалдарды, электрэнергияны үнемдеумен, еңбек ресурстарын босатумен байланысты көптеген мәселелерді шешуге жол ашады.

Термодинамикалық талдаулардың нәтижесінде қалдықтың үлгілерін күкірт қышқылы ерітіндісімен шаймалау кезінде мыстың тотыққан минералдарынан толық және салыстырмалы жоғары жылдамдықпен шаймалануы жүретіндігі анықталды.

Қалдықтардан мысты күкірт қышқылымен шаймалауға қышқыл концентрациясының, температураның, сұйық және қатты фазаларының қатынасының, шаймалау уақытының әсер етуі зерттелді. Сонымен қатар мыс экстракциясы процесінің сульфатты ерітіндідегі термодинамикасы мен кинетикасына талдау жүргізілді, мысты бөліп алу дәрежесінің экстрагент концентрациясына, ортаның қышқылдығына (рН), О:С қатынасына, қышқыл концентрациясына тәуелділігі зерттелді. Есептелген термодинамикалық көрсеткіштер, мыстың сульфатты ерітіндіде рН 0-4 аралығында Cu^{2+} күйінде болатындығын көрсетті.

Экономикалық бөлімде эксперименттік зерттеулерді орындауға кеткен шығындар есептелді және оның тиімділігін бағаланды: 1 айға кететін негізгі және қосалқы материалдар шығыны 11537,5 теңгені, жабдыққа кеткен жалпы шығын 408 001,5 тг құрады.

Еңбекті қорғау бөлімінде адам ағзасына әсер етуші зиянды және қауіпті факторларды талданып, еңбекті қорғау бойынша іс-шаралар қарастырылды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 А.А. Жарменова. Комплексная переработка минерального сырья Казахстана. Состояние, проблемы, решения.– Алматы: ТОО Полиграфсервис, 2008. – Т.5. - 426 с.
- 2 Рыскиева Г.Ә., — Алматы: Өнеркәсіп экологиясы, 2011. -262 бет.
- 3 Экология (оқулық) - Алматы, 2008 - ISBN 9965-32-223-6.
- 4 Head of Publications Service, OECD, 2 rue André-Pascal, 75775 Paris Cedex 16, France
- 5 Черемисина О.В. Теория и практика извлечения цветных, черных и редкоземельных металлов из промышленных растворов, стоков, природных вод и грунтов. СПб. СПГИ (ТУ). 2008. 149 с.
- 6 Интернет желісіндегі сайт: <https://www.chemistry-expo.ru/ru/ui/17111/>
- 7 Техногенное минеральное сырье рудных месторождений Казахстана // Справочник. – Алматы, 1995. – 231 с
- 8 Панов В.П. Теоретические основы защиты окружающей среды.- М.: Высшая школа, 2008. – 248 с
- 9 Муқанов Д. Металлургия Казахстана: состояние, инновационный потенциал, тренд развития. - Алматы, 2005. – Т. 5. - 290 с
- 10 Ажибеков С.Б., Беднов В.В., Шумсков И.Е., Дауренбеков А.К., «История цветной металлургия Казахстана» 2011 г.
- 11 Moore's Compendium of Mineral Discoveries 1960-2015 by Thomas P. Moore. \ 1644 pages 1 edition, 2016. Published by Mineralogical Record, Inc. \ Источники подробнее: www.mineralogicalrecord.com/ 2015 г.
- 12 Зайганов В.Г. Увеличение минерально-сырьевых ресурсов меди за счет развития технологий извлечения окисленных разновидностей металла // Горный журнал Казахстана. – 2010. - № 2. – С. 14 - 19.
- 13 Осинцев О.Е., Федоров В.Н. «Медь и медные сплавы: отечественные и зарубежные марки» 2004г.- 336с. Сучков Д.И. «Медь и ее сплавы Металлургия, 1967 г.
- 14 Худяков И.Ф., Тихонов А.И., Деев В.И., Набойченко С.С. Металлургия меди, никеля и кобальта. Часть 1. Металлургия меди 1977 г.
- 15 Техногенное минеральное сырье рудных месторождений Казахстана // Справочник. – Алматы, 1995. – 231 с.
- 16 Кириченко Г.Г., Васильева М.В. Переработка бедных окисленных и забалансовых медных руд за рубежом // Цветная металлургия. – 1998. – №10. – С. 42 - 45.
- 17 Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. Теория и практика использования методов геотехнологии для переработки забалансовых и неконденционных медных руд // Комплексное использование минерального сырья. - 1999. - №4. - С. 93 - 98.
- 18 Халезов Б.Д., Неживых В.А., Тверяков А.Ю. Кучное выщелачивание отвалов горных пород медных рудников как способ обезвреживания

экологически опасных объектов // Известия вузов. Горный журнал. – 1997. – №11–12. – С. 198–206.

19 Интернет желісіндегі сайт:

<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105122>

20 Musadaidzwa JM, Tshiningayamwe EI. Skorpion zinc solvent extraction: the upset conditions. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, organizer. Proceedings of the Base Metals Conference 2009:245–58.

21 Патент Андрея Леонидовича «Интенсификация процесса кучного выщелачивания бедных медно-цинковых руд на основе использования электрохимически обработанных подотвальных вод».

22 Вальков А.В., Крылова Л.Н. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2018;(6):4-11.

23 [ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ](#)

Издательство: [Калвис](#) (Москва)

24 Интернет желісіндегі сайт: <http://tekhnosfera.com/view/187915/d/?#?page=5>

25 Jha MK, Kumar V, Singh RJ. Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. Resources, Conserv Recycling 2001;33(1):1–22, [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-3449\(00\)00095-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-3449(00)00095-1).

26 Ng KS, Head I, Premier GC, Scott K, Yu E, Lloyd J, et al. A multilevel sustainability analysis of zinc recovery from wastes. Resources, Conserv Recycling 2016;113:88–105, <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.05.013>.

27 Forrest C, Hughes MA. The separation of zinc from copper by di-2-ethylhexyl phosphoric acid — an equilibrium study. Hydrometallurg 1978;3(4):327–42, [http://dx.doi.org/10.1016/0304-386X\(78\)90037-3](http://dx.doi.org/10.1016/0304-386X(78)90037-3).

28 Mansur MB, Slater MJ, Biscaia EC Jr. Equilibrium analysis of the reactive liquid–liquid test system ZnSO₄/D2EHPA/n-heptane. Hydrometallurgy 2002;63(2):117–26, [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X\(01\)00211-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X(01)00211-0).

29 Timur S, Gürmen S, Orhan G, Arslan C, Duman I. Beneficiation of brass ashes. Dev Miner Process 2000;13:27–33.

30 Ahmed IM, Nayl AA, Daoud JA. Leaching and recovery of zinc and copper from brass slag by sulfuric acid. J Saudi Chem Soc 2016;20(1):S280–5, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2012.11.003>.

31 Abdel Basir SM, Rabah MA. Hydrometallurgical recovery of metal values from brass melting slag. Hydrometallurgy 1999;53(1):31–44, [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X\(99\)00030-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00030-4).

32 Brouwer D. Smart processing of brass smelter residues [M.Sc. Dissertation]. The Netherlands: Delft University of Technology; 2010.

33 Díaz G, Martín D. Modified Zincex process: the clean, safe and profitable solution to the zinc secondaries treatment. Resources, Conserv Recycling 1994;10(1–2):43–57, [http://dx.doi.org/10.1016/0921-3449\(94\)90037-X](http://dx.doi.org/10.1016/0921-3449(94)90037-X).

34 Silva JE, Paiva AP, Soares D, Labrincha A, Castro F. Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge. J Hazard Mater 2005;120(1–3):113–8, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.12.008>.

- 35 Sinha MK, Sahu SK, Pramanik S, Prasad LB, Pandey BD. Recovery of high value copper and zinc oxide powder from waste brass pickle liquor by solvent extraction. *Hydrometallurgy* 2016;165(1):182–90, <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.09.012>.
- 36 Pereira DD, Rocha SDF, Mansur MB. Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid–liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid). *Sep Purif Technol* 2007;53(1):89–96, <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2006.06.013>.
- 37 Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Metallurgy, 2002. – 424 с.
- 38 Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессе очистки воды. Киев: Наукова думка. 1981. 208с.
- 39 Nabashi F. The future of copper metallurgy // Проблемы комплексного использования руд: тез. докл. СПб., 1994. С. 134.
- 40 Townsend B., Severs K. J. The solvent extraction of copper — a perspective // *Mining Mag.* 1990. Vol. 162, no. 1. P. 26–27.
- 41 Заставный А. М., Арамян В. Г., Меликян Э. А. Сорбционная технология извлечения меди из растворов кучного выщелачивания окисленных медных руд // *Цветные металлы.* 1984. № 3. С. 30–34.
- 42 Сорбционно-безфильтрационный метод переработки окисленных медных руд Джеккаганского месторождения / Б. Н. Ласкорин и др. // *Цвет. мет.* 1969. № 9. С. 30–33.
- 43 Grinstead R. R. Selective absorption of copper, nickel, cobalt and other transition metals ions from sulfuric acid solutions with the chelating ion exchange resin XFS 4195 // *Hydrometallurgy.* 1984. Vol. 12, no. 3. P. 387–400.
- 44 DOW: сайт. URL: <https://www.dow.com/en-us/water-and-process-solutions/resources/periodic-table/copper>.
- 45 Кунаев А.М., Дадабаев А.Ю., Тарасова Э.Г. Ионообменные процессы в гидрометаллургии цветных металлов. – Алма-Ата: Наука, 1986. – 248 с.
- 46 Паршина И.Н., Стряпков А.В. Сорбция ионов металлов органическими катионитами из карьерных растворов. Метод Паттисона. // *Вестник Оренбургского государственного университета.* – Вып. №5. – 2003. – С. 107-109
- 47 Алексеевский, Р.К. Гольц, А.П. Мусакин «Основы электрохимических методов анализа» 223 с
- 48 П.К. Агасян, Е.Р. Николаева «Основы электрохимических методов анализа» 226с
- 49 Technical Review – Copper Solvent Extraction in Hydrometallurgy MTRL 557 Submitted to Dr. David Dreisinger By Patrick Littlejohn December 2007 патенті
- 50 В.Ф. Травкин, Д.Г. Медиханов «Экстракционные методы извлечения меди из растворов» 16-20 с

