

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология
специальных материалов»

Зейлгабиденова Дина Мурсалкызы

Кабулов Муслим Қайратұлы

Экстракционное извлечение никеля из нитратных растворов экстрагентом на
основе смолы «Октофор-10S»

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

Специальность 5В070900 – Металлургия

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии имени О.А.Байконурова

Кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология
специальных материалов»

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
Заведующая кафедрой МПТиТСМ
ассоц. проф., канд. техн. наук, PhD
Чепуштанова Т. А.
« 30.05 » мая 2021 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

На тему: Экстракционное извлечение никеля из нитратных растворов
экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S»

по специальности 5В070900 – Металлургия

Выполнили:

Зейлгабиденова Д.М.
Кабулов М.Қ.

Научный руководитель
ассистент-профессор, канд. техн. наук



Усольцева Г.А.
“30” мая 2021 г.

Алматы 2021

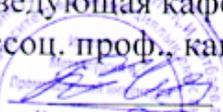
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии имени О.А.Байконурова

Кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология
специальных материалов»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой МПТ и ТСМ
Ассоц. проф., канд. техн. наук, PhD

Чепуштанова Т. А.
«05» 01 2021 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение дипломной работы

Обучающимся Зейлгабиденовой Дине Мурсалкызы, Кабулову Муслиму Кайратұлы

Тема: Экстракционное извлечение никеля из нитратных растворов экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S».

Утверждена приказом Ректора Университета № 2131-б от «24» 11 2020 г.

Срок сдачи законченной работы: «20» мая 2021 г.

Исходные данные к дипломной работе: литературные сведения по экстракции никеля, состав никельсодержащего раствора, экстрагент на основе смолы «Октофор-10S».

Краткое содержание дипломной работы:

а) введение, в котором необходимо отразить актуальность, значимость и новизну работы;

б) критический анализ литературных данных по экстракционному извлечению никеля из водных растворов;

в) экспериментальная часть, в которой должны быть отражены экспериментальные данные об экстракционном извлечении никеля из модельных водных растворов;

г) экономическая часть, в которой отразить расчет расходов на выполнение дипломной работы;

д) безопасность и охрана труда, где показать опасности и вредности при выполнении дипломной работы и требования по безопасным методам работы при выполнении исследований;

е) заключение, в котором должны быть даны выводы по выполненным исследованиям.

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

Рекомендуемая основная литература: из 30 наименований

ГРАФИК

подготовки дипломной работы

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Введение	12.02.2021 г.	
Критический анализ литературных данных	27.02.2021 г.	
Экспериментальная часть	30.04.2021 г.	
Экономическая часть	11.05.2021 г.	
Безопасность и охрана труда	14.05.2021 г.	
Заключение	18.05.2021 г.	
Нормоконтроль	20.05.2021 г.	

Подписи

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

Наименование разделов	Консультанты И.О.Ф (уч.степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Экономическая часть	Г.А. Усольцева, канд. техн. наук	18.05.2021 г.	
Охрана труда	Г.А. Усольцева, канд. техн. наук	18.05.2021 г.	
Нормоконтролер	С.С. Коныратбекова, канд. техн. наук	26.05.2020 г.	

Научный руководитель



подпись

Усольцева Г.А.

Задания приняли к исполнению обучающиеся



Зейлгабиденова Д.М.,



подпись

Кабулов М.К.

Дата

«10» января 2021 г.

АНДАТПА

Дипломдық жұмыс 58 беттен, 4 бөлімнен, 19 суреттен, 12 кестеден, 33 әдебиет көздерінен тұрады.

Зерттеу нысандары - құрамында никель бар сулы ерітінділер, экстракттар, реэкстракттар және октофор-10S шайыры негізінде экстрактивті затпен никельді алу кезінде алынған рафинаттар болып саналады.

Жұмыстың мақсаты - октофор -10S шайыры негізінде экстрагент - никель тұзының сулы ерітіндісінің жүйесіндегі экстракция тепе-теңдігін зерттеу. Мақалада әдебиет деректері талданған органикалық реактивтермен әр түрлі шығу тегі бар сулы ерітінділерден никельді алу процестері.

Зерттеу нәтижелері никель хлориді ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ерітінділерін октофор - 10S шайыры негізінде экстрагентті пайдаланып экстракциялау арқылы өңдеуге болатындығын көрсетті. Бұл кезде металдардың 90-97 % сығындыға өтеді, рафинатта олардың аз бөлігі ғана қалады.

Жұмыста экстракция кезіндегі технологиялық параметрлердің өзгеруі қарастырылды, оның негізінде никель бар ерітінділерден никель алудың ұсынылған шарттары таңдалды:

- экстракцияның ұзақтығы – 20 минут;
- органикалық және су фазаларының қатынасы – 1: 1;
- процестің температурасы – 25-27 ° С;
- араластыру жылдамдығы – 100-750 айн / мин;
- сулы фаза рН – 2,46 -9,34.

Алынған экстракттан никельді экстракциясын тұз қышқылының 20 г/ л концентрациясы бар ерітіндісімен жүргізу керек.

Бұл жұмыс құрамында никель бар ерітінділерді дайындау және экстрактормен никельді Октофор-10S шайыры негізінде алу кезіндегі қауіптер мен қауіптер, зерттеу шығындарының экономикалық есептеулері жүргізілді.

АННОТАЦИЯ

Дипломная работа изложена на 58 страницах, содержит 4 раздела, 19 рисунков, 12 таблиц, 33 источника литературы.

Объектами исследований являются модельные водные никельсодержащие растворы, экстракты, реэкстракты и рафинаты, полученные в ходе извлечения никеля экстрагентом на основе смолы Октофор-10S.

Цель работы – изучение экстракционного равновесия в системе водный раствор соли никеля – экстрагент на основе смолы Октофор-10S.

В работе приведен анализ литературных сведений о процессах экстракционного извлечения никеля из водных растворов различного происхождения органическими реагентами.

Результаты исследований показали, что растворы хлорида никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) могут быть переработаны методом экстракции с использованием экстрагента на основе смолы Октофор-10S. При этом металлы на 90-97 % переходят в состав экстракта, в рафинате остается лишь малая их часть.

В работе рассматривалось варьирование технологических параметров при экстракции, на основании которого выбраны рекомендуемые условия для экстракционного извлечения никеля из никельсодержащих растворов:

- продолжительность экстракции – 20 минут;
- соотношение органической и водной фаз – 1:1;
- температура проведения процесса – 25-27 °С;
- скорость перемешивания – 100-750 об/мин;
- рН водной фазы – 2,46-9,34.

Извлечение никеля из полученного экстракта следует осуществлять раствором соляной кислоты концентрацией 20 г/л.

В настоящей работе приведен анализ вредностей и опасностей, возможных при приготовлении никельсодержащих растворов и проведении экстракции никеля экстрагентом на основе смолы Октофор-10S, выполнены экономические расчеты затрат на выполнение исследований.

ANNOTATION

The thesis is presented on 58 pages, contains 4 sections, 19 figures, 12 tables, 33 sources of literature.

The objects of research are model aqueous nickel-containing solutions, extracts, reextracts and raffinates obtained during the extraction of nickel with an extractant based on Octofor-10S resin.

The purpose of this work is to study the extraction equilibrium in the system of an aqueous solution of a nickel salt - an extractant based on Octofor-10S resin.

The paper analyzes the literature data on the processes of extraction of nickel from aqueous solutions of various origins with organic reagents.

Research results have shown that solutions of nickel chloride ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) can be processed by extraction using an extractant based on Octofor-10S resin. At the same time, 90-97% of the metals pass into the extract, only a small part of them remains in the raffinate.

The work considered the variation of technological parameters during extraction, on the basis of which the recommended conditions for the extraction of nickel from nickel-containing solutions were selected:

- extraction duration – 20 minutes;
- ratio of organic and water phases – 1:1;
- process temperature – 25-27 °C;
- stirring speed – 100-750 rev/min;
- pH of the aqueous phase – 2,46 -9,34.

The extraction of nickel from the obtained extract should be carried out with a solution of hydrochloric acid with a concentration of 20 g/l.

This work analyzes the hazards and dangers possible in the preparation of nickel-containing solutions and the extraction of nickel with an extractant on the basis of Octofor-10S resin, economic calculations of research costs were performed.

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	9
1	Критический анализ литературных данных	11
1.1	Запасы и месторождения никелевых руд	11
1.2	Химические свойства никеля	12
1.3	Методы переработки никелевых руд	14
1.4	Извлечение никеля из водных растворов методом экстракции	18
2	Экспериментальная часть	23
2.1	Исходные вещества, материалы и реагенты	23
2.2	Методика приготовления модельных никельсодержащих растворов	24
2.3	Приготовление экстрагента на основе смолы Октофор-10S	24
2.4	Методика выполнения исследований	27
2.5	Термодинамический анализ состояния никеля в водных растворах по диаграмме Eh-pH	31
2.6	Экстракционное извлечение никеля из водных растворов экстрагентом на основе смолы Октофор-10S.	36
2.7	Реэкстракция никеля из полученных экстрактов	42
2.8	Возможный механизм экстракции никеля экстрагентом на основе смолы Октофор-10S	44
3	Экономическая часть	46
4	Безопасность и охрана труда	50
4.1	Организация безопасной работы в лаборатории	50
4.2	Анализ опасных и вредных производственных факторов	50
4.3	Обеспечение безопасности при работе в лаборатории	51
	Заключение	54
	Список использованной литературы	56

ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние научно-технической проблемы. Известно, что никель переходит в водные растворы в ходе выщелачивания. В раствор никель извлекается селективно, при этом некоторые примеси, например железо остаются в кеке. Вместе с никелем в раствор может переходить и кобальт и таким образом возникает необходимость разделения данных металлов [1-3].

В то же время известно, что эти металлы можно извлекать из водных растворов экстракционными методами [4-7]. Экстракция как процесс для разделения этих металлов использовалась с давних времен. В качестве экстрагентов могут применяться карбоновые кислоты и амины, экстрагенты на основе алкилфенольных смол [5-12].

Актуальность работы. В настоящее время в Республике Казахстан имеются относительно небольшие запасы никелевых руд, однако они считаются очень бедными по содержанию никеля в сравнении с другими странами, и могут перерабатываться гидрометаллургическими методами, в частности – кислотным и аммиачным выщелачиванием. Одним из методов переработки продуктивных растворов никеля может быть его экстракционное извлечение экстрагентами различных типов. Применение экстракции в технологии никеля может способствовать получению более чистого конечного продукта, поэтому разработка методов экстракции и поиск эффективных экстрагентов является актуальной и практически значимой задачей.

Цель работы – изучение экстракционного равновесия в системе водный раствор соли никеля – экстрагент на основе смолы Октофор-10S.

Задачи работы:

- освоение методик экстракции и реэкстракции;
- освоение методики анализа водных растворов на содержание никеля;
- изучение влияния ряда технологических факторов на процесс извлечения никеля на основе Октофор-10S.

Перечень зависимостей:

- влияние продолжительности экстракции;
- влияние скорости перемешивания;
- влияние pH водной фазы на извлечение никеля;
- влияние соотношения органической и водной фазы;
- влияние концентрации никеля в водной фазе.

Научная новизна работы состоит в том, что установлена возможность экстракционного извлечения никеля из никельсодержащих хлоридных растворов, что обусловлено образованием экстрагируемых соединений никеля с ионогенными группами экстрагента. Разрушение таких комплексов можно осуществить на стадии реэкстракции с использованием растворов неорганических кислот.

В ходе исследований получены *новые научно-технические результаты:*

- установлена возможность экстракционного извлечения никеля из водных растворов экстрагентом на основе смолы Октофор-10S;

– никель на 90-97 % переходит при экстракции экстрагентом на основе смолы Октофор-10S в состав экстракта в следующих технологических условиях: соотношение органической и водной фаз 1:1, температура проведения экстракции – 20-25 °С, скорость перемешивания – 300-400 об./мин в течение 20 минут;

– извлечение никеля из полученной органической фазы можно проводить на стадии реэкстракции растворами соляной кислоты.

Теоретическая и методологическая основы работы. Настоящая дипломная работа основана на теоретических знаниях о процессе экстракции металлов экстрагентами различного типа, состоянии никеля в водных растворах и методах получения никеля. При выполнении исследований по теме дипломной работы были использованы методики экстракции и реэкстракции, методика комплексонометрического анализа водных растворов на содержание никеля, соблюдались техника безопасной работы с химическими реагентами различного типа, а также правила выполнения экономических расчетов расходов по теме исследований.

Практическая база выполнения дипломной работы. Дипломная работа выполнена с использованием оборудования и реактивов, составляющих материально-техническую базу исследовательских лабораторий кафедры «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» Института промышленной инженерии и металлургии и научно-технического библиотечного фонда КазНИТУ имени К.И. Сатпаева.

Обоснование необходимости выполнения работы. Выполнение работы по извлечению никеля из водных растворов методом экстракции является необходимым, так как его извлечение из бедных продуктивных и промежуточных растворов является перспективным направлением исследований в области извлечения никеля из бедных руд.

1 Критический анализ литературных данных

1.1 Запасы и месторождения никелевых руд

Никель довольно распространен в природе – его содержание в земной коре составляет около 0,01 % (масс.). Никель содержится в среднем, масс. %: в растениях – $5 \cdot 10^{-5}$, в морских животных – $1,6 \cdot 10^{-4}$, в наземных животных – $1 \cdot 10^{-6}$, в человеческом организме – $1-2 \cdot 10^{-6}$.

В земной коре встречается только в связанном виде (оливины, сульфиды, арсениды), самородный никель (до 8 %) содержится в железных метеоритах. Никель относится к сидерофильным и халькофильным элементам, поэтому сопутствует таким металлам, как железо, медь, кобальт, висмут, мышьяк. В то же время замечено совместное присутствие никеля в рудах с ураном, кремнием, платиноидами. Основные минералы никеля: пентландит $[(Fe,Ni)_9S_8]$, никелин (NiAs), магнитный колчедан $[(Fe, Ni, Cu)S]$, гарниерит $[(Mg, Ni)_6(Si_4O_{11})(OH)_6 \cdot H_2O]$, хлоантит $[(Ni, Co, Fe)As_2]$, мышьяково-никелевый блеск (герсдорфит) (NiAsS) [1].

На территории СНГ запасы никеля сосредоточены в 88 месторождениях, которые расположены в России, Казахстане и на Украине. По оценке «Инфомайн», руды этих месторождений содержат около 20 млн. т никеля. При этом на долю России приходится около 93 % никеля, Казахстана – 5 % и Украины – 2 %. Основной объем запасов никеля в СНГ приходится на сульфидные медно-никелевые руды (около 80 %) [2, 3].

В Казахстане разведаны более 40 месторождений силикатных никелевых руд Кимперсайской группы, расположенные в Бурыктале Актюбинской области. Большинство из этих месторождений по своим запасам никеля относится к мелким. Запасы месторождений Кимперсайской группы в настоящее время значительно истощены. Большие запасы высококачественного никеля разведаны в месторождениях Аккарга и Актау в Костанайской, Карагандинской и Восточно-Казахстанской областях.

Содержание в рудах Кемпирсайского массива, %: никеля – 1,16, кобальта – 0,066, меди - 0,003, оксида хрома - 2,08. В недрах Кимперсая находится 12,765 млн. т руды, содержащей 98,3 тыс. т никеля и 4,5 тыс. т кобальта. Забалансовые залежи состоят из 4,137 млн. т бедных и окисленных руд, в которых рассеяно до 20,5 тыс. т никеля и 1,2 тыс. т кобальта.

В настоящее время на территории Республики Казахстан реализуются несколько проектов, связанных с добычей и переработкой никель-кобальтовых руд.

Проектом по Кимперсайской группе месторождений (Актюбинская область) занимается ТОО "Кызыл Каин Мамыт", в его рамках предполагается строительство обогатительной фабрики по обогащению никель-кобальтовых руд мощностью 1 млн. т в год.

ТОО "Музбель" (дочернее предприятие Oriel Resources) совместно с ТОО "ГРК Казахстанский никель" реализуют проект по разработке Шевченковского

месторождения никель-кобальтовых руд (Костанайская область) с уровнем добычи 4 млн. т руды и строительству никелевого завода по выпуску ферроникеля (мощностью 120 тыс. т).

В Восточно-Казахстанской области компания "Казникель" планирует реализацию проекта по разработке Горностаевского месторождения никель-кобальтовых руд (расположено в Бескарагайском районе Восточно-Казахстанской области, запасы месторождения по категории С2 – 20,4 млн. т руды с 173 тыс. т никеля и 12 тыс. т кобальта) [3].

SAT & Company построит завод по производству никеля в Восточном Казахстане. Продукцией завода будет никелевый штейн с содержанием никеля 15-20 %, который, в первую очередь, будет поставляться на предприятия России и Китая. Полная проектная мощность завода составит 1,3 млн. т руды в год, но вводиться в эксплуатацию завод будет по очередям.

«Ертiс» позиционирует проект как уникальный: «В Казахстане есть запасы окисленных никелевых руд, однако, они бедные по содержанию никеля – 0,6-1,0 % против 1,5-2,5 % в мире. До сих пор Казахстан не перерабатывал эти руды и не получал никелевую продукцию», – отметил директор ГК ТОО «ФНК «Ертiс» Серик Садыков. Для производства штейна предполагается использовать печи Ванюкова [3].

АО "Казцинк" (входит в корпорацию Glencore Xstrata Plc) намерено построить на Кимперсайе (Актюбинская область) предприятие кучного выщелачивания никеля мощностью 500 тыс. т руды в год.

"Иргиредмет" завершил испытания кучного выщелачивания окисленных никелевых руд месторождений Кимперсайской группы, которые проводил по заказу "Казцинка". Извлечение никеля в концентрат составило более 73 %. По результатам работ разработан технологический регламент для проектирования предприятия кучного выщелачивания никеля [3].

Таким образом, в Республике Казахстан имеются запасы никелевых руд, но они относятся к категории бедных руд и скорее всего будут перерабатываться гидрометаллургическим методом. Поэтому может встать вопрос об извлечении и концентрировании никеля из полученных продуктивных растворов. Это возможно с использованием методов экстракции и ионного обмена. По предварительным данным, содержание никеля в растворах может достигать 1-5 г/л, что является достаточным для извлечения никеля методом экстракции.

1.2 Химические свойства никеля

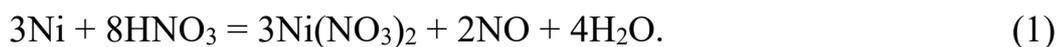
Никель (лат. *Niccolum*), Ni – химический элемент с атомным номером 28, атомная масса 58,69. Химический символ элемента Ni произносится так же, как и название самого элемента. Природный никель состоит из пяти стабильных нуклидов: ^{58}Ni (67,88 % по массе), ^{60}Ni (26,23 %), ^{61}Ni (1,19 %), ^{62}Ni (3,66 %) и ^{64}Ni (1,04 %). Конфигурация двух внешних электронных слоев атома никеля

$3s^2p^6d^84s^2$. Образует соединения чаще всего в степени окисления +2 (валентность II), реже – в степени окисления +3 (валентность III) и очень редко в степенях окисления +1 и +4 (соответственно валентности I и IV) [1, 4].

Простое вещество никель в компактном виде – блестящий серебристо-белый, ковкий и пластичный металл. Он обладает кубической гранцентрированной кристаллической решеткой (параметр $a = 0,35238$ нм). Температура плавления 1455 °С, температура кипения около 2900 °С, плотность $8,90$ кг/дм³. Никель – ферромагнетик, точка Кюри около 358 °С.

На воздухе компактный никель стабилен, а высокодисперсный никель пирофорен. Поверхность никеля покрыта тонкой пленкой оксида NiO, которая прочно предохраняет металл от дальнейшего окисления. С водой и парами воды, содержащимися в воздухе, никель тоже не реагирует. Практически не взаимодействует никель с серной, фосфорной, плавиковой и некоторыми другими кислотами.

Металлический никель реагирует с азотной кислотой, причем в результате образуется нитрат никеля (II) $Ni(NO_3)_2$ и выделяется соответствующий оксид азота, например:



При нагревании никель реагирует со всеми галогенами с образованием дигалогенидов $NiHal_2$. Нагревание порошков никеля и серы приводит к образованию сульфида никеля NiS. С графитом никель образует карбид Ni_3C , с фосфором – фосфиды составов Ni_5P_2 , Ni_2P , Ni_3P . Никель реагирует и с другими неметаллами, в том числе (при особых условиях) с азотом. Интересно, что никель способен поглощать большие объемы водорода, причем в результате образуются твердые растворы водорода в никеле [1, 4].

Порошок никеля реагирует с оксидом углерода (II) CO, причем образуется легко летучий тетракарбонил $Ni(CO)_4$, который находит большое практическое применение при нанесении никелевых покрытий, приготовлении высокочистого дисперсного никеля и т. д. Характерна реакция ионов Ni^{2+} с диметилглиоксимом, приводящая к образованию розово-красного диметилглиоксимата никеля. Эту реакцию используют при количественном определении никеля, а продукт реакции – как пигмент косметических материалов и для других целей [1, 4].

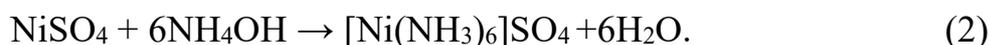
У никеля два оксида – оксид никеля (II) NiO и оксид никеля (III) Ni_2O_3 и соответственно два ряда соединений. Наиболее устойчивы соединения никеля (II); соединения никеля (III) проявляют окислительные свойства, они нестойки.

Оксид никеля (II) NiO – проявляет амфотерные свойства, реагирует с кислотами, при спекании со щелочами и оксидами типичных металлов.

Известны *соли никеля (II)* практически со всеми обычными анионами. Растворимые в воде соли никеля, такие как сульфат $NiSO_4$, нитрат $Ni(NO_3)_2$ и другие, при кристаллизации из водных растворов образует кристаллогидраты зеленого цвета. Безводные соли часто имеют желтый цвет с разными

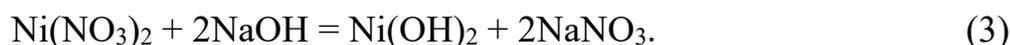
оттенками, например, фторид NiF_2 , хлорид NiCl_2 , бромид NiBr_2 и цианид $\text{Ni}(\text{CN})_2$ никеля. Иодид никеля NiI_2 черного цвета. Большинство солей никеля хорошо растворимо в воде. Практически нерастворимы карбонат $\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, сульфид NiS , ортофосфат никеля $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и силикат Ni_2SiO_4 [1, 4].

Для никеля характерно образование комплексов. Так, катион Ni^{2+} с аммиаком образует гексаамминовый комплекс $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и диакватетраамминовый комплекс $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, например, по реакции:

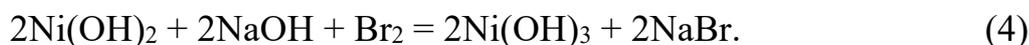


Такие комплексы с анионами образуют синие или фиолетовые соединения. При действии фтора F_2 на смесь NiCl_2 и KCl возникают комплексные соединения, содержащие никель в высоких степенях окисления: +3 – ($\text{K}_3[\text{NiF}_6]$) и +4 – ($\text{K}_2[\text{NiF}_6]$).

При добавлении щелочи к раствору соли никеля (II) выпадает зеленый осадок гидроксида никеля:



$\text{Ni}(\text{OH})_2$ обладает слабоосновными свойствами. Если на суспензию $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в щелочной среде воздействовать сильным окислителем, например, бромом, то возникает гидроксид никеля (III):



Гидроксид никеля (II) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – проявляет амфотерные свойства, реагирует с разбавленными кислотами, щелочами при спекании, является слабым восстановителем.

Гидроксид никеля (III) $\text{Ni}(\text{OH})_3$ получается в виде черно-бурого осадка при действии окислителей на гидроксид никеля (II).

1.3 Методы переработки никелевых руд

Технологические схемы переработки сульфидных медно-никелевых руд требуют обязательного разделения меди и никеля и заканчиваются обязательным электролитическим рафинированием чернового металла. Это позволяет не только получать никель высших марок вплоть до марки Н-0 с содержанием никеля не менее 99,99 %, но и обеспечивает попутное высокое извлечение еще 14 ценных компонентов, содержащихся в перерабатываемом рудном сырье.

При рассмотрении наиболее распространенных в производстве никеля технологических схем обязательными процессами являются: плавка на штейн, конвертирование штейнов, окислительный обжиг никелевого файнштейна или

богатого никелевого концентрата и восстановительная плавка оксида никеля на огневой металл. Для образования штейна при плавке окисленных никелевых руд в шихту вводится сульфидизатор – серосодержащий материал (гипс или пирит). При переработке сульфидных медно-никелевых руд обязательно проводят операции разделения меди и никеля и электролитического рафинирования черного металла. Никель, полученный из сульфидных руд, отличается большей чистотой по сравнению с товарным огневым никелем [5-7].

Технология переработки окисленных никелевых руд характеризуется сложностью, высоким расходом дорогостоящего и дефицитного кокса, высокими потерями никеля и особенно кобальта. Упрощение технологической схемы, сокращение энергетических затрат и повышенное извлечение никеля с попутным извлечением большей части железа достигается при плавке окисленных никелевых руд на ферроникель [5-8].

Никель из сульфидных медно-никелевых руд получают по технологии, сходной с технологией пирометаллургического производства меди из медных сульфидных руд. При этом дополнительно после получения медно-никелевого штейна производят разделение содержащихся в нем никеля и меди. Технология включает стадии: подготовка руд; плавка на штейн; конвертирование штейна с получением медно-никелевого файнштейна; разделение Ni и меди файнштейна; окислительный обжиг никелевого концентрата с получением NiO; восстановительная плавка монооксида Ni с получением никелевых анодов; электролитическое рафинирование никеля.

Подготовка руд. Богатые руды с содержанием > 1,5 % Ni плавят без обогащения, а остальные руды подвергают обогащению методом флотации. Далее медно-никелевый концентрат подвергают окускованию путем агломерации или окомкования, включающего окислительный обжиг.

Окислительный обжиг концентрата. Флотационные никелевые концентраты подвергают окислительному обжигу в печах кипящего слоя при 1100-1200 °C с целью получения NiO. Основными реакциями – окисление никеля и серы сульфида Ni₃S₂ и образование при этом NiO и SO₂. Горячий оксид никеля (огарок) из печи кипящего слоя выпускают в трубчатый реактор, куда добавляют кокс, обеспечивающий восстановление части NiO, что уменьшает расход электроэнергии при последующей плавке на черновой никель.

Плавка на штейн. Выплавку медно-никелевого штейна производят в шахтных, отражательных и руднотермических печах; начинают применять автогенные процессы. На территории СНГ штейн из сульфидных медно-никелевых руд выплавляют в основном в дуговых руднотермических печах. Выпуск штейна и шлака производят отдельно через шпур. Штейн обычно содержит, %: Ni 7-16; Cu 7-12; Co 0,3-0,5; Fe 47-55; S 23-27; никель и медь находятся в штейне в виде Ni₃S₂, Cu₂S и немного в виде металлической фазы.

Конвертирование медно-никелевого штейна. Продувку штейна воздухом осуществляют в горизонтальных конвертерах вместимостью 70-100 т. В процессе продувки окисляется сульфид железа FeS с образованием SO₂ и FeO, последний оксид ошлаковывается добавляемым в конвертер кварцем (SiO₂).

Продувку заканчивают после получения фанштейна, содержащего, %: Ni 35-42; Cu 25-30; Co 0,7-1,3; Fe 3-4; S 23-24, а также металлы платиновой группы и немного Au, Ag, Te, Se.

Разделение никеля и меди, содержащихся в фанштейне, наиболее часто осуществляют флотационным способом. Предназначенный для флотации штейн подвергают очень медленному охлаждению и кристаллизации (в течение 40-80 ч), в этом случае в затвердевшем штейне формируются обособленные кристаллы Ni_3S_2 , Cu_2S и металлического сплава, что облегчает разделение этих фаз. Затем фанштейн измельчают и подвергают флотации в сильно щелочной среде. Вместе с пеной всплывает медный концентрат, содержащий 68-73 % Cu, его направляют в медное производство. В осадке ("хвостах" флотации) остается никелевый концентрат, включающий металлическую фазу фанштейна. Он содержит, %: Ni 68-72; Cu 3-4; Co до 1; Fe 2-3; S 22-23 и большую часть ценных элементов фанштейна.

Восстановительная плавка монооксида никеля. Монооксид Ni подвергают восстановительной плавке по технологии, близкой к переработке никелевого фанштейна на огневой Ni с тем отличием, что в печи не наводят шлак для удаления в него серы. Полученный в печи жидкий черновой никель разливают на карусельной разливочной машине в плоские слитки – аноды массой ~ 300 кг. Анодный никель содержит 88-92 % Ni и 11-17 видов примесей (элементы, содержащиеся в фанштейне, и некоторые оксиды и сульфиды).

Электролитическое рафинирование никеля. Цель электролитического рафинирования – получение из анодов катодного никеля чистотой 99,93 % и попутное извлечение ценных примесей – Co, Au, Ag, Se, Te, Cu и платиноидов. Отделение Ni от примесей электролизом труднее, чем отделение меди, поскольку никель является электроотрицательным элементом и на катоде, без принятия специальных мер, наряду с ним будут разряжаться (осаждаться) Cu, Fe, Co, Zn и H_2 .

Электролиз ведут в ваннах ящичного типа, облицованных кислотоупорными материалами. В ваннах попеременно навешивают аноды чернового никеля и катоды из чистого никеля. Из анода в электролит переходят примеси никеля, поэтому этот загрязненный электролит (анолит) непрерывно выводят из ванны и очищают от примесей, после чего чистый электролит (католит) заливают в диафрагмы. Растворение анодов длится 15-22 сут, наращивание катодов 2-4 сут, расход электроэнергии равен 2400-3300 кВт•ч на 1 т никеля. Благородные металлы и другие нерастворимые примеси выпадают в ванне в шлам, из которого затем извлекают ценные элементы. Получаемый катодный никель содержит более 99,93-99,99 % Ni [4, 5, 9].

Наиболее железистые руды никеля – латеритовые – перерабатывают гидрометаллургическими методами с применением аммиачно-карбонатного выщелачивания или сернокислотного автоклавного выщелачивания. В зависимости от состава сырья и применяемых технологических схем конечными продуктами этих технологий являются: закись никеля (76-90 % Ni), синтер (89 % Ni), сульфидные концентраты различного состава, а также

металлические никель электролитный, никелевые порошки и кобальт [10].

Менее железистые – нонтронитовые руды плавят с получением штейна. На предприятиях, работающих по полному циклу, дальнейшая схема переработки включает конвертирование, обжиг фэйнштейна, электроплавку закиси никеля с получением металлического никеля [11].

Гидрометаллургические схемы. Для переработки окисленных никелевых руд применяют две гидрометаллургические схемы: аммиачное выщелачивание предварительно восстановленной руды и серноокислотное автоклавное выщелачивание.

На заводе «Никаро» (Куба) используют руды следующего состава, %: 1,1-1,5 Ni; 0,1-0,3 Co; 36,0-46,0 Fe; 8,0 MgO; 14,0 SiO₂. Схема включает восстановительный обжиг, аммиачно-карбонатное выщелачивание, дистилляцию раствора, кальцинацию карбоната никеля и спекание закиси никеля с получением синтера (%: 76,5 Ni; 0,6 Co; 0,04 S; 0,25 Fe).

При обжиге 76-80 % никеля и кобальта восстанавливается до металла, а железо сохраняется в основном в виде Fe₂O₃. Выщелачивание проводят в турбоаэраторах раствором, содержащим, %: 5-7 NH₃ и 4-6 CO₂. Никель и кобальт образуют растворимые комплексные соединения. Железо и пустая порода остаются в хвостах выщелачивания.

При дистилляции раствора осаждают основной карбонат никеля и кобальта и регенерируют аммиак и диоксид углерода; извлечение никеля из руды 75 %, кобальт селективно не извлекают.

Серноокислотное выщелачивание окисленных никелевых руд применяют на заводах «МОА» (Куба), «Гаскен Маунтин» (США). Для выщелачивания применяют автоклавы (давление 0,4-0,5 МПа, температура 510-520 К). В раствор извлекают до 90-95 % цветных металлов; его нейтрализуют и обрабатывают сероводородом (400 К, P_{H₂S} = 0,2-0,3 МПа), получая сульфидный концентрат (55-60 % Ni и 5-6 % Co). Извлечение никеля и кобальта из руды составляет около 90 %.

Технологическая схема переработки сульфидных никелевых концентратов (%: 14 Ni; 3 Cu; 0,2–0,4 Co; 35 Fe; 28 S), разработанная компанией «Шерритт» (Канада), состоит из операций:

- аммиачное выщелачивание (350–355 К, давление 0,7 МПа); цветные металлы селективно переходят в раствор, а железо остается в кеке;
- очистка раствора от меди при 383 К;
- автоклавное восстановление никеля водородом;
- извлечение кобальта;
- кристаллизация сульфата аммония из отработанного раствора.

Продуктами технологии являются сульфид меди (70 % Cu), никелевый порошок (99,8–99,9 % Ni), кобальтовый порошок (99,5 % Co) и сульфат аммония. Извлечение по этой схеме составляет 90 % Ni; 45 % Co; 89 % Cu.

Серноокислотное выщелачивание применяют для переработки фэйнштейнов на заводе компании «Амакс» (США). Никель и кобальт из раствора осаждают водородом в автоклавах, а медь – электролизом [12].

1.4 Извлечение никеля из водных растворов методом экстракции

Жидкостная экстракция используется при рафинировании никеля с начала 1970-х годов, однако коммерческое применение в основном ограничивается обработкой относительно небольших потоков концентрированных растворов Ni [13].

Можно выделить шесть типов экстрагентов которые используются для переработки Ni:

- третичные амины (например, Аламин - 336, Аламин - 308 и Адоген - 381), используемый для извлечения кобальта из хлоридно-никелевых растворов.

- карбоновые кислоты (например, Versatic - 10), используемый для извлечения никеля из сульфатных растворов.

- фосфорорганические кислоты (например, D2ЕНРА), используемые для извлечения кобальта из растворов сульфата никеля.

- фосфорорганические кислоты (например, РС-88А, Ionquest - 801), используемые для извлечения кобальта из растворов сульфата никеля.

- фосфорорганические кислоты (например, Цианекс - 272), используемые для извлечения кобальта из растворов сульфата никеля.

- кетоксимы (например, LIX - 87QN, LIX - 84), используемые для извлечения никеля из аммиачных растворов.

Хотя количество экстрагентов может показаться довольно большим, реальный выбор довольно ограничен, учитывая тот факт, что эти экстрагенты охватывают три основных типа растворов, используемых при очистке Ni, а именно хлоридные (третичный амин), сульфатные (фосфорорганические) и аммиачные (кетоксимные) растворы [14].

На сегодняшний день одним из наиболее результативных процессов экстракции никеля из растворов выщелачивания окисленных никелевых руд является экстракция, в которой в качестве экстрагента применяется дитиофосфиновая кислота или Цианекс 301.

Цианекс 301 обладает очень высокой селективностью по Ni над его примесями, такими как Mn, Mg и Ca.

Преимущества использования экстрагента Cyanex 301 включают быструю кинетику экстракции, быструю скорость разделения фаз, отсутствие необходимости добавления модификаторов к органическому веществу и отсутствие экстракции/переноса сульфатов или хлоридов.

Основным недостатком процесса экстракции никеля с помощью Cyanex 301 является сложная очистка никеля. Процесс требует четыре этапа очистки. А также при экстракции индивидуальным Цианекс 301- медлительные процессы экстракции и реэкстракции никеля при высокой температуре, условия для проведения реэкстракции являются очень жесткими (6,0 М HCl, 50 - 60°), химическая неустойчивость используемого экстрагента [15].

Применение аминных экстрагентов в системах жидкостной экстракции никеля, как правило, хорошо известны. Эти системы обычно включают

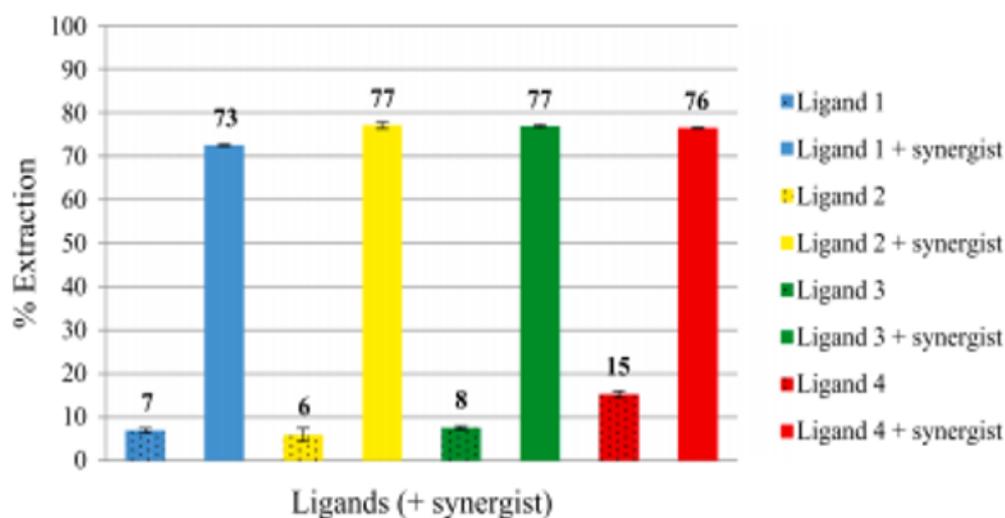
промышленные экстрагенты, такие как Аламин 336, Аламин 308 и Аламин 300, которые все являются третичными алкиламиновыми экстрагентами.

В течение нескольких лет появились публикации, в которых сообщалось об использовании имидазольных, пиразольных и пиридиновых лигандов для отделения никеля, от ионов основных металлов.

Имидазольные лиганды показали отличную селективность по отношению к Cu(II), и как только эти лиганды были модифицированы, они также были селективны по отношению к Ni (II).

Таким образом, было синтезировано семь лигандов на основе пиридина. Этими лигандами являются 2-(3-бутил-1H-пиразол-5-ил)-пиридин (1), 2-[3-(трет-бутил)-1H-пиразол-5-ил]-пиридин (2), 2-(3-октил-1H-пиразол-5-ил)-пиридин (3), 2-(1-октил-1H-имидазол-2-ил)пиридин (4), 2-[(1H-пиразол-1-ил)метил] пиридин (5), 2-[(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)метил]пиридин (6) и 2-[(3-метил-1H-пиразол-1-ил)метил]пиридин (7).

Извлечение никеля(II) с помощью имидазолилпиридиновых лигандов (1-4) дали хорошие результаты с точки зрения синергетического извлечения (рисунок 1).



Лиганды: 1 – 2-(1H-имидазол-2-ил) пиридин, 2 – 2-(1-метил-1H-имидазол-2-ил) пиридина, 3 – 2-(1-бутил-1H-имидазол-2-ил) пиридин, 4 – 2-(1-октил-1H-имидазол-2-ил) пиридин. [SDBS] = 0,05 М. [L] = 0,01 М. [Ni²⁺] = 0,01 М в водном растворе и рН = 5,03.

Рисунок 1 – Сравнение процентного извлечения никеля (II) с использованием экстрагентов на основе пиридина

Все четыре лиганда (1-4) в сочетании с SDBS (поверхностно-активное вещество, которое имеет амфифильную природу, т.е. оно одновременно гидрофильно из-за его сульфонатной головки, и гидрофобно из-за его длинного алкильного хвоста) (при оптимальной концентрации: 0,05 моль/л) экстрагировали никель (II) в диапазоне от низких до средних 70 % и получили

10 ($\pm 0,2$ %), 16 ($\pm 0,8$ %), 14 ($\pm 0,3$ %) и 6 ($\pm 0,2$) % соответственно для их синергетического взаимодействия с SDBS. Из рисунка 1, в отсутствие синергиста, следует, что лиганд 4 извлекает немного больше никеля (II), чем лиганды 1-3, что можно объяснить наличием октиловой части, которая делает лиганды более растворимыми в органической фазе и менее растворимыми в водной. Обычно верна следующая тенденция извлечения (без синергиста): лиганд 4 > лиганд 3 > лиганд 2 \approx лиганд 1.

Оценена возможность использования смесей бис (2, 4, 4-триметилпентил) дитиофосфиновой кислоты (торговая марка Суанех 301) с органическими аминами для экстракции никеля и кобальта из растворов, имитирующих по своему составу сернокислые растворы выщелачивания окисленных никелевых руд. По различным причинам (плохая совместимость с растворителями, окисление кобальта в органической фазе, плохая реэкстракция металлов и др.) первичные и вторичные амины, а также хлорид триалкилбензиламмония непригодны для выделения никеля и кобальта из растворов. Интерес для извлечения никеля и кобальта представляют только системы с Суанех 301 в смеси с триалкиламином (ТАА) и трибутилфосфатом (ТБФ). В качестве экстрагента использовали смеси 0,4 моль/л Суанех 301, 0,4-0,5 моль/л ТАА и 20 % ТБФ в инертных растворителях (керосин, нефтяные парафины). Присутствие в органической фазе ТБФ позволяет избежать образования осадков на стадии экстракции при $\text{pH} \geq 7,5$ и использовать натриевую форму экстрагента (NaR) для регулировки pH по ступеням экстракции. Из растворов, содержащих, г/дм³: 3-6 Ni; 0,3-0,6 Co; 0,1-0,2 Zn; 2,0-3,0 Mn; 0,4-0,6 Ca; 6,0-8,0 Mg, никель и кобальт эффективно извлекаются при $\text{pH} = 6,2-6,8$.

Коэффициенты разделения цветных (кобальта, никеля) и щелочноземельных металлов (кальция, магния), а также марганца достигают больших значений и в зависимости от условий меняются в интервале 102-103. При этом извлечение металлов из раствора составляет не менее 98 %. Никель и кобальт реэкстрагируют растворами серной кислоты (1-2 моль/л) при ее стехиометрическом расходе. Поскольку никелевые реэкстраты содержат небольшое количество свободной серной кислоты, в дальнейшем, после очистки растворов от кобальта и цинка, они могут быть переработаны по традиционным технологиям, в частности с использованием электролитических способов [16].

Экстракция никеля (II) с использованием метилпиразолильных лигандов (5-7/7') дала аналогичные результаты с вышеупомянутыми имидазолильными лигандами (1-4). Используя метод жидкостной экстракции, разделение никеля от других металлов может быть достигнуто с использованием экстрагентов на основе фосфорной кислоты, а именно D2ЕНРА, РС 88А и Суанех 272 или их эквивалентов с другими торговыми марками.

В связи с этим было изучено влияние концентрации соли, концентрации экстрагента, степени нейтрализации, pH, температуры и соотношения никель - натриевая соль на извлечение никеля.

Исходный раствор, содержащий 28,5 кг/м³ никеля, 0,4 моль/л натриевой соли со значением рН 4,55, контактировали в течение 5 мин с равным объемом 1,0 моль/л (70 % нейтрализованного) раствора экстрагента. После завершения процесса отделили фазы друг от друга, после разделения водную фазу отправили на анализ на концентрацию никеля.

Результаты этих экспериментов указывают на то, что извлечение никеля уменьшалось с увеличением концентрации натриевой соли. Это снижение было самым высоким для D2ЕНРА и наименьшим для Суанех 272 как в сульфатной, так и в хлоридной системе условия. При использовании D2ЕНРА в качестве экстрагента извлечение никеля составляло около 57 %, 54 % и 44 % при нулевой, 0,2 и 1,0 моль/л Na₂SO₄. Соответствующие значения для РС 88А и Суанех 272 составили 60,5 %, 59,5 %, 55 % и 62 %, 61,5 %, 57 % соответственно. В хлоридной системе извлечение никеля составляло около 64 %, 61,5 % и 58,5 % при нулевой, 0,2 и 1,0 моль/л NaCl с D2ЕНРА в качестве экстрагента. Соответствующие значения для РС 88А и Суанех 272 составили 67 %, 67 %, 64,5 % и 69 %, 69 %, 68 % соответственно.

Эти исследования показывают, что для растворов с высокой концентрацией Na₂SO₄ (1,0 моль/л) предпочтительным экстрагентом является РС 88А/Суанех 272, экстракция которого выше на 12,1 % по сравнению с 44 % экстракцией, полученной с помощью D2ЕНРА. Аналогичное наблюдение наблюдалось и с растворами с высоким содержанием NaCl (1,0 моль/л).

Для всех трех экстрагентов и при любой концентрации натриевой соли извлечение никеля в хлоридной системе выше по сравнению с сульфатной системой.

В случае влияния концентрации экстрагента на извлечение никеля экстракцию проводили с использованием 70 % нейтрализованных экстрагентов концентрации 0,5-1,0 моль/л. Результаты показали увеличение извлечения никеля с увеличением концентрации экстрагента [17].

Экстрагент на основе карбоновых кислот был использован в качестве экстрагента авторами патента [18]. В качестве экстрагента используют гидразиды на основе синтетических α-разветвленных третичных карбоновых кислот общей формулы CH₃R₁R₂CC(O)NHNH₂, где R₁ и R₂ - алкильные радикалы, а сумма атомов углерода равна 10-19. При этом при экстракции экстрагент берут в виде 0,2-0,4 моль/л раствора в смеси углеводородного растворителя с 10 об.% 2-этилгексанола. Техническим результатом является высокая степень и селективность извлечения никеля (II) в присутствии железа (III), кобальта (II) или цинка (II). Экстракцию никеля осуществляют в области рН = 0,5-5,0. Для разделения никеля и кобальта рН необходимо поддерживать в области 0,5-4,0, для разделения никеля и железа процесс ведут при рН = 0,8-1,5.

Экстракцию никеля из аммиачных растворов рассматривали в работах [19-21]. Показано, в частности, что экстрагенты на основе аминокформальдегидных смол экстрагируют никель из водных аммиачных растворов при рН > 8. Особенностью экстракции является высокая емкость экстрагентов и возможная соэкстракция кобальта и цинка.

При изучении экстракции ряда металлов капроновой кислотой из нитратных растворов Пятницкий И.В. и др. [9] обнаружили, что добавление к раствору капроновой кислоты (1 моль/л) бензиламина (0,5 моль/л) резко расширяет диапазон максимального извлечения рН с 5,3–5,5 до 5,3–9,0, извлечение возрастает до 88 %, а емкость экстрагента – до 0,34 г·ион/л.

Изучение механизма экстракции монокарбоновыми кислотами (МКК) приведено в работе [22, 23]. Экстракция МКК может быть выражена общим уравнением:



где HR – мономерные молекулы МКК;

$MR_n \cdot bHR$ – экстрагируемый комплекс;

b – сольватное число;

n – заряд катиона металла.

Введение в такую систему оснований вызывает синергетный эффект, в результате которого образуются аминные комплексы и повышается извлечение металлов [22-24].

Выводы по 1 разделу.

– запасы никелевых руд в Казахстане не относятся к самым большим в мире, собственного производства никеля в настоящее время еще не налажено;

– в ионном виде никель может находиться в кислых и аммиачных растворах; в аммиачных растворах образует комплексы;

– ионы никеля легко гидролизуются, могут присутствовать в водных растворах в виде гидроксокомплексов или выпадать в осадок в виде гидроксидов и малорастворимых солей;

– основной метод получения никеля в настоящее время – пирометаллургический, однако окисленные руды перерабатывают чаще всего методами гидрометаллургии;

– экстракционным методом никель может быть извлечен из водных растворов при разном рН водной фазы в зависимости от класса применяемых экстрагентов, к числу которых следует отнести экстрагенты на основе алкилфенольных смол;

– при экстракции никеля смесями экстрагентов может проявиться синергетный эффект, в результате которого повышается извлечение никеля в органическую фазу;

– реэкстракция никеля чаще всего проводится растворами неорганических кислот.

2 Экспериментальная часть

2.1 Исходные вещества, материалы и реагенты

При выполнении настоящей дипломной работы были использованы следующие посуда и оборудование:

- 1) магнитная мешалка марки «Heidolph MR Hei – Standard»;
- 2) мерные стаканы объемом (400 мл и 50 мл);
- 3) колбы конические (1000 мл и 100 мл);
- 4) делительная воронка;
- 5) штатив;
- 6) резиновая груша;
- 7) пипетки Мора (5 мл и 10 мл);
- 8) конические воронки для фильтрования;
- 9) алундовая ступка с пестиком;
- 10) рН – метр марки «рН-101М»;
- 11) аналитические весы марки «Меттлер Толодо»;
- 12) стеклянные палочки;
- 13) мерные колбы (1000 мл);
- 14) бутылки для растворов и экстрагента (1000 мл и 2000 мл);
- 15) бумажные фильтры (желтая лента, диаметр 80 мм);
- 16) индикаторная бумага для рН-метрии;
- 17) полиэтиленовые банки для хранения смолы (500 мл);
- 18) мензурки (50 мл, 500 мл и 1000 мл).

Для приготовления различных водных растворов, выполнения анализов и проведения реэкстракции никеля из получаемой в ходе исследований органической фазы были использованы следующие химические реагенты:

- 1) хлорид никеля шестиводный ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$);
- 2) серная кислота (H_2SO_4);
- 3) соляная кислота (HCl);
- 4) водный раствор аммиака (NH_4OH);
- 5) трилон Б;
- 6) индикатор «Мурексид»;
- 7) хлорид натрия (NaCl);
- 8) хлорид калия (KCl);
- 9) гидроксид натрия (NaOH);
- 10) буферные растворы для рН-метрии (рН – 1,68; 6,86 и 9,18);
- 11) дистиллированная вода.

Все химические реактивы имели чистоту не ниже марки «Ч».

Для приготовления экстрагента использовали следующие реагенты и реактивы:

- 1) керосин авиационный;
- 2) изобутиловый спирт (бутанол-2);
- 3) смола «Октофор - 10s».

2.2 Методика приготовления модельных никельсодержащих растворов

Хлорид никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) представляет собой желтовато-зеленый кристаллический порошок, растворимый в воде, спирте, эфире. Соль является очень токсичным соединением, поэтому вся работа выполнялась строго по технике безопасности.

Для приготовления никельсодержащего раствора концентрацией сначала рассчитали молекулярную массу $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

$$M(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 58,69 + 2 \cdot 35,5 + 6(2 \cdot 1 + 16) = 237,69 \text{ г/моль.} \quad (6)$$

Затем нашли массу соли, необходимую для приготовления 1 л базового раствора концентрацией 20 г/л из пропорции:

- 237,69 г/моль $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ содержит 58,69 г/моль Ni;
- x г $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ содержит 20 г Ni;

$$x = \frac{20 \cdot 237,69}{58,69} = 80,9 \text{ г } \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O.} \quad (7)$$

То есть для приготовления раствора никеля 20 г/л, необходимо 80,9 г $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. На аналитических весах было взвешено требуемое количество.

Раствор готовили в мерной колбе объемом 1000 мл. Для начала в мерную колбу было налито небольшое количество дистиллированной воды, около 200 мл и добавлена навеска $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, растворение производилось вручную. По мере растворения реагента доливали воду до полного растворения хлорида никеля, а также добавили 10 мл соляной кислоты для предотвращения гидролиза соли при хранении. После растворения довели раствор до отметки 1 литр. В итоге получили несколько мутный раствор хлорида никеля зеленого цвета, поэтому раствор был отфильтрован с использованием бумажного фильтра «желтая лента».

Полученный раствор в дальнейшем использовали как базовый, то есть из него путем разбавления получали растворы с меньшим содержанием в них никеля. После приготовления раствор переливали для хранения в стеклянную банку с притертой крышкой. Содержание никеля контролировали в получаемых разбавленных растворах.

2.3 Приготовление экстрагента на основе смолы Октофор-10S

Для приготовления экстрагента была использована смола «Октофор 10S». Этот реагент получают методом поликонденсации дисульфида алкилфенола с формальдегидом. Смола, используемая в настоящей дипломной работе,

произведена в Российской Федерации на предприятии АО «Бальзам». Ее производство регламентировано ТУ 81-05-62-79.

Данный реагент обычно используют в производстве лаков и красок, а также при вулканизации синтетических каучуков в шинной промышленности. Технические характеристики смолы, представленные на сайте производителя [25], даны в таблице 1.

Таблица 1 – Технические характеристики смолы «Октофор 10S»

Наименование показателя	Характеристика
Внешний вид смолы	Монолит или куски
Цвет смолы	Темно-коричневый
Температура размягчения, °С	Не ниже 70
Массовая доля серы, %	Не менее 10
Массовая доля золы, %	Не более 0,2
Молекулярная масса, г/моль	1150

По сведениям российских ученых [19, 20] структурная формула смолы «Октофор 10S» имеет вид, изображенный на рисунке 2.

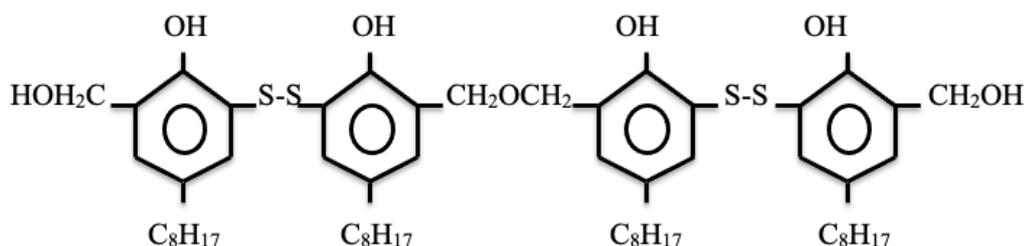


Рисунок 2 – Структурная формула смолы «Октофор-10S»

Перед началом работы смолу «Октофор-10s» необходимо измельчить, так как до измельчения смола представлена крупными аморфными кусками, с наплывами на поверхности. Смолу сначала раскололи на мелкие кусочки с помощью молотка, затем измельчили до состояния крупного порошка в специальной ступке с помощью пестика. После раскола получили кусочки коричневого цвета с блестящей поверхностью, просвечивающие на свету (рисунок 3).

Следующим шагом в приготовлении экстрагента была очистка керосина. Для его очистки требуются следующие реагенты:

- 1) раствор H_2SO_4 , $C = 1:1$;
- 2) раствор $NaOH$, $C = 20\%$;
- 3) дистиллированная вода.

Соотношение фаз при очистке серной кислотой и раствором гидроксида натрия: $V_o : V_v = 1 : 3$. Обработка производится последовательно:

- 1) очистка керосина раствором серной кислотой в течение 1 часа;

- 2) разделение керосина и серной кислоты;
- 3) обработка очищенного керосина раствором NaOH в течение 1 часа;
- 4) разделение керосина и раствора NaOH;
- 5) промывка очищенного керосина дистиллированной водой до нейтральной реакции при соотношении фаз $V_o:V_v = 1:1$ несколько раз до pH около 7, продолжительность каждой ступени промывки - 30 минут.



Рисунок 3 – Измельчение смолы «Октофор – 10S»

Обработка керосина серной кислотой. В 4 конические колбы добавили по 600 мл керосина и смешали с 200 мл серной кислоты, и поставили на магнитную мешалку на 1 час. По истечении одного часа получили раствор темно-зеленого цвета. Немного подождав можно было четко увидеть границу раздела фаз. При помощи делительной воронки разделили фазы на очищенный керосин и отработанную серную кислоту. Очищенный керосин отправили на дальнейшую обработку, а кислоту слили в отдельную емкость для последующих операций.

Обработка очищенного керосина раствором NaOH. Также в 4 колбы налили по 600 мл очищенного керосина и смешали с 200 мл раствора NaOH, и поставили на магнитную мешалку на один час. Получили мутный бесцветный водный раствор и фазу керосина. Дали несколько минут для отстаивания и разделили фазы с использованием делительной воронки. Керосин отправили на отмывку водой, а отработанную щелочь слили в отдельную емкость.

Отмывка керосина дистиллированной водой. Так как отмывка керосина производится при соотношении 1 к 1, воду и керосин брали в объеме 400 мл. В 6 колб добавили керосин, долили в колбы воду и поставили на магнитную мешалку на 30 минут. Промывку осуществляли несколько раз до достижения pH около 7. Затем очищенный керосин отделили от воды с помощью делительной воронки. В итоге получили керосин высокой чистоты, а отработанную воду вылили.

Приготовление экстрагента. Для экстракции на основании ранних исследований автора [19] была определена концентрация смолы «Октофор-10s»

в керосине, равная 0,25 моль/л. Поэтому сначала рассчитали необходимую массу смолы для приготовления такого раствора, исходя из молекулярной массы смолы:

- M (октофор-10s) = 1150 г/ моль;
- 0,25 моль/л = 0,25 * 1150 = 287,5 г.

Таким образом, для приготовления 1 л раствора необходимо 287,5 г смолы «Октофор-10s». На аналитических весах взвесили 287,5 г смолы «Октофор-10s». Приготовление экстрагента проводили в двух колбах.

Для предотвращения образования третьей фазы автором [19] рекомендовано добавлять в раствор 25 об. % органического спирта – октанола. Поскольку на кафедре такой спирт отсутствует, принято было решение об использовании спирта «бутанол-2».

Смолу растворяли постепенно, добавляя небольшими порциями по мере растворения. В итоге получили густую жидкость темного, почти черного цвета. Полученный экстрагент отфильтровали с использованием бумажного фильтра «красная лента».

2.4 Методика выполнения исследований

Методика подготовки к работе рН-метра. Для подготовки рН-метра к работе сначала готовили насыщенный раствор хлорида калия, который затем заливали в измерительный электрод, а также буферные растворы со значением рН 1,68; 6,86; 9,18.

Для приготовления насыщенного раствора хлорида калия в стакан налили 150 мл воды и добавляли соль до тех пор, пока она не переставала растворяться. Перед тем как залить полученный раствор в электрод, электрод тщательно промыли. Необходимое количество раствора в электрод залили с помощью пипетки Мора. Перед применением оставили электрод заряжаться в соляной кислоте концентрацией 1 моль/л.

Буферные растворы для рН-метрии были получены с использованием техники приготовления растворов из фиксаналов.

Проверку и настройку рН-метра проводили в две стадии. Начальная стадия проверки проводилась путем трехкратного измерения рН буферных растворов с вычислением среднего значения и Δ рН: При растворе 1,68 пределы рН = 1,56÷2,35; среднее значение 1,94; Δ рН = 0,26

– при измерении рН буферного раствора со значением рН = 6,86 получены значения рН в пределах 7,32÷7,47; среднее значение – 7,39; Δ рН составила 0,53;

– при измерении рН буферного раствора со значением рН = 9,18 получены значения рН в пределах 9,6÷9,78; среднее значение – 9,69; Δ рН составила 0,51.

Системная ошибка составила Δ рН (среднее) = + 0,43.

Относительная ошибка с учетом полной шкалы рН (14):

$$x = \frac{0,43}{14} * 100 = 3,07 \% \quad (8)$$

Так как относительная ошибка составила 3,07 %, а это много, была проведена настройка рН – метра. После настройки были получены следующие значения:

– при измерении рН буферного раствора со значением рН = 1,68 получены значения рН = 1,54÷1,63; среднее значение 1,59; ΔрН = – 0,08;

– при измерении рН буферного раствора со значением рН = 6,86 получены значения рН = 6,84÷6,87; среднее значение – 6,86; ΔрН = 0;

– при измерении рН буферного раствора со значением рН = 9,18 получены значения рН = 9,12÷9,19; среднее значение – 9,15; ΔрН = – 0,03.

Методика определения содержания никеля в водных растворах.

Необходимые реактивы:

- водные растворы солей NiSO₄ или NiCl₂;
- аммиачный буферный раствор I (рН 9,5-10,0);
- индикатор «Мурексид» (растертая в ступке сухая смесь мурексида с NaCl в соотношении 1:100);
- раствор для титрования – 0,1 г-экв/л Трилон Б.

Раствор Трилона Б готовили из фиксаля – стандарт-титра – согласно техники приготовления растворов из фиксаля. Стандарт-титр трилон Б – 2-водная динатриевая соль этилендиамина N,N,N¹,N¹ – тетрауксусной кислоты (½ C₁₀H₁₄N₂O₈Na₂·2H₂O) – 0,1 г-экв/л (0,1Н), ТУ2642-0х01-338133273-97 – представляет собой белый кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде. Может вызывать небольшое раздражение кожных покровов, а также слизистых оболочек, поэтому работа проводилась строго по технике безопасности.

Приготовление аммиачного буферного раствора I: 70 г NH₄Cl растворили в 250 мл H₂O, добавили 250 мл аммиака (С = 25 %) и довели объем до 1 литра.

Определение содержания никеля в водных растворах производили путем титрования с индикатором «Мурексид» Трилоном Б в присутствии аммиачного буферного раствора I.

Аликвоту водного раствора соли NiSO₄ или NiCl₂ перелить в коническую колбу на 200 мл, добавить 10 мл аммиачного буферного раствора и 0,1 г мурексида, разбавить водой до 30-50 мл. Полученный раствор должен иметь желтую окраску. Затем следует титровать 0,1 г-экв/л раствором Трилона Б до перехода желтой окраски в сине-фиолетовую. Рассчитывают нормальность раствора NiSO₄ или NiCl₂ (C_н(NiA)) по формуле:

$$C_{н}(NiA) = C_{н}(Tr Б) * V(Tr Б) / V(NiA), \quad (9)$$

где C_н(Tr Б) – концентрация Трилона Б (г*экв/л);

V(Tr Б) – объем Трилона Б, пошедший на титрование, мл;

V(NiA) – объем раствора соли никеля, взятой для анализа, мл.

Полученный результат пересчитывают на содержание никеля в растворе его соли исходя из того, что

$$1 \text{ г-экв (NiA)} = M(\text{NiA})/z, \quad (10)$$

где z – заряд иона металла.

$C(\text{Ni}^{+2})$ (г/л) определяли из пропорции:

– 1 г-экв/л (NiA) равноценно 58,69/2 г/л Ni^{+2} ,

– $C_{\text{н}}(\text{NiA})$ равноценно X г/л Ni^{+2} .

Приготовление и анализ разбавленного никельсодержащего раствора.

Для приготовления раствора с концентрацией около 3 г/л необходимо разбавить имеющийся раствор 20 г/л. Для этого к 100 мл раствора NiCl_2 добавили 700 мл дистиллированной воды. Получили раствор более светлого цвета чем исходный. Полученный раствор перелили в коническую колбу.

Анализ раствора: для проведения анализа взяли 5 мл аликвоты, разбавили дистиллированной водой, добавили мурексид на кончике шпателя, затем добавили 10 мл аммиачно-буферного раствора, после чего раствор приобрел желтый цвет. Титрование производили медленно, по каплям, во время титрования был четкий переход из желтого цвета в сиреневый, что говорило о конце титрования (рисунок 4).

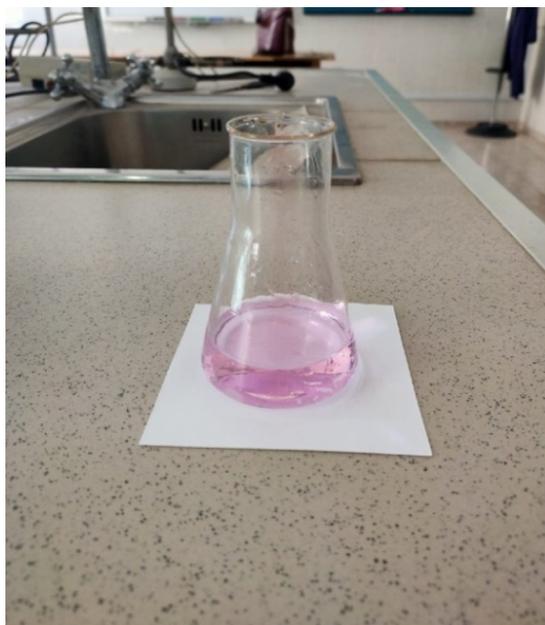


Рисунок 4 – Оттитрованный Трилоном Б никельсодержащий раствор

Анализ проводили дважды, результаты титрования представлены в таблице 2. Нормальность раствора ($C_{\text{н}}(\text{NiCl}_2)$) рассчитывали по формуле:

$$C_{\text{н}}(\text{NiCl}_2) = C_{\text{н}}(\text{Тр Б}) * V(\text{Тр Б}) / V(\text{NiCl}_2) = 0,1 * 4,1/5 = 0,082 \text{ г-экв/л}, \quad (11)$$

Таблица 2 – Результаты титрования разбавленного никельсодержащего раствора Трилоном Б

Опыт	NH ₄ OH, мл	pH	V _{A-Б} , мл	Аликвота, мл	V _{T-Б} , мл	C _{Ni} , г/л	E, %
1	-	2,46	10	5	4,1	2,41	-
2	-	2,46	10	5	4,1	2,41	-

Полученный результат пересчитали на содержание никеля в растворе его соли исходя из того, что

$$1 \text{ г-экв (NiCl}_2) = M(\text{NiCl}_2)/z = 58,69/2. \quad (12)$$

C(Ni⁺²) (г/л) определим из пропорции:

- 1 г-экв/л (NiCl₂) равноценно 58,69/2 г/л Ni⁺²,
- 0,082 г-экв/л (NiCl₂) равноценно X г/л Ni⁺²,

$$X = ((58,69/2) * 0,082) / 1 = 2,41 \text{ г/л.} \quad (13)$$

Методика выполнения экстракции и реэкстракции никеля. Экстракцию никеля проводили путем контакта определенных количеств экстрагента на основе смолы «Октофор-10s» и никельсодержащего раствора в стеклянных стаканах емкостью 400 мл при перемешивании фаз на магнитной мешалке марки «Heidolph MR Hei – Standard». Разделение фаз проводили с помощью делительной воронки.

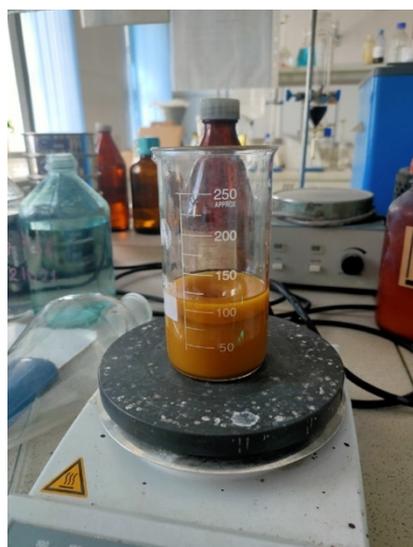
Реэкстракцию проводили аналогично – контактировали полученный экстракт с раствором реэкстрагента. В качестве реэкстрагентов использовали растворы неорганических кислот – серной и соляной. Водную фазу после экстракции и реэкстракции фильтровали перед анализом через бумажный фильтр.

Поисковые исследования экстракционного извлечения никеля экстрагентом на основе смолы «Октофор-10s». Перед основными исследованиями по экстракции никеля экстрагентом на основе смолы «Октофор-10s» были проведены поисковые опыты:

- пробная экстракция слабокислого никельсодержащего раствора с небольшим количеством экстрагента, однако никель почти не экстрагировался в кислой среде (рисунок 5);

- поэтому в экстракционную смесь был добавлен аммиак, после чего процесс повторили.

В результате получили никельсодержащий экстракт и бедный по никелю рафинат. Экстракт был темно-зеленого цвета с бурым оттенком, что говорило об извлечении никеля в органическую фазу.



а



б

Рисунок 5 – Экстракция никеля из кислого никельсодержащего раствора (*а*) и разделение фаз после экстракции (*б*)

Поисковые опыты по реэкстракции никеля из полученных экстрактов. Для реэкстракции опробовали 2 реэкстрагента – растворы серной и соляной кислоты:

– для реэкстракции к 50 мл экстракта никеля добавили 50 мл серной кислоты концентрацией 20 г/л, и поставили перемешиваться на магнитную мешалку на 20 минут. Затем смеси дали отстояться, время разделения фаз составило 20 минут, после чего фазы разделили с помощью делительной воронки. Реэкстракция никеля произошла не полностью, и в экстракте оставался никель, о чем судили по цвету экстрагента и анализу реэкстракта;

– процесс реэкстракции повторили еще раз, только использовали в качестве реэкстрагента раствор серной кислоты концентрацией 100 г/л. Однако даже в этом случае реэкстракция прошла не полностью;

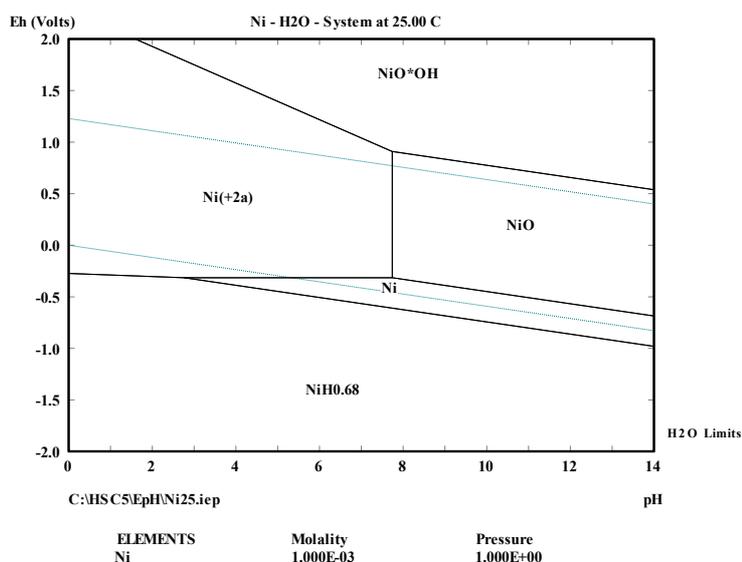
– был опробован другой реэкстрагент – раствор соляной кислоты с концентрацией 20 г/л. Полученные результаты показали, что использование соляной кислоты в качестве реэкстрагента более эффективно.

2.5 Термодинамический анализ состояния никеля в водных растворах по диаграмме Eh-pH

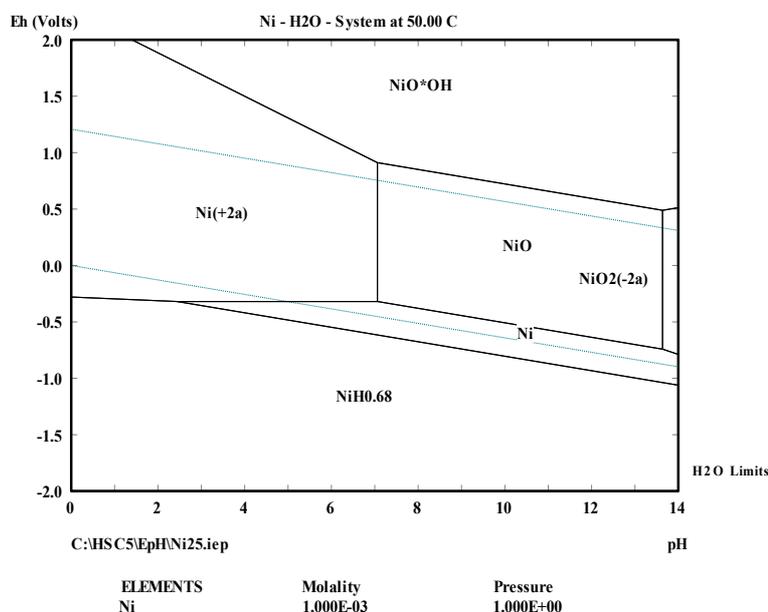
При проведении экстракционных процессов важно знать, в каком виде может находиться металл в водной растворе и как влияют на его состояние pH водной фазы, наличие и природа примесных ионов и потенциал. В зависимости от условий нахождения металла в водном растворе в ионном виде, можно прогнозировать вероятность его извлечения в органическую фазу. Поэтому с

помощью диаграмм Пурбе (Eh-pH) был выполнен термодинамический анализ состояния никеля в водных растворах разной природы.

Диаграммы были получены с использованием программы термодинамических расчетов HSC Chemistry 5.11 (Outokumpu Technology Engineering Research). Концентрация никеля была выбрана не случайно, в связи с тем, что чаще всего содержание никеля в продуктивных растворах наблюдается в пределах около 0,001 моль/л (0,6-1,0 г/л). Сначала рассмотрим состояние никеля в водном растворе в отсутствие других ионов (рисунки 6 и 7).

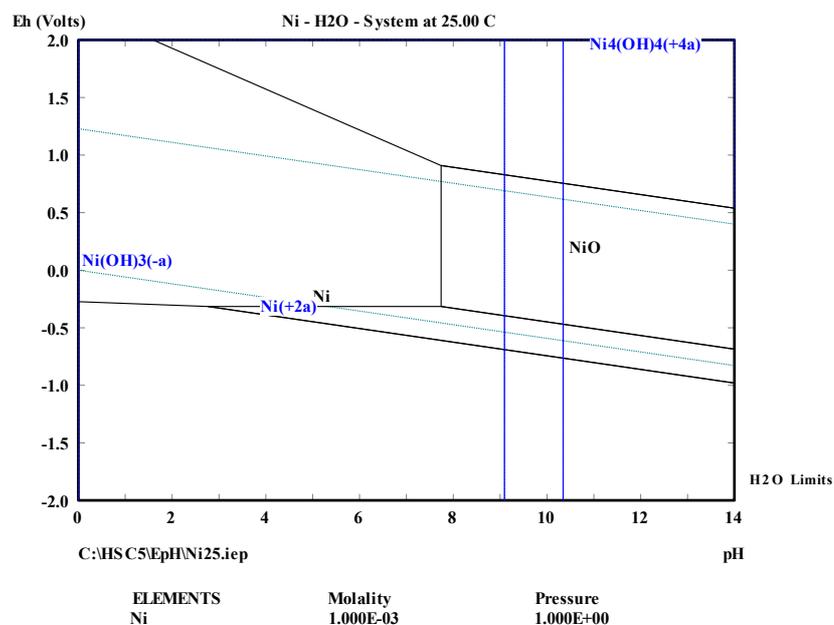


a

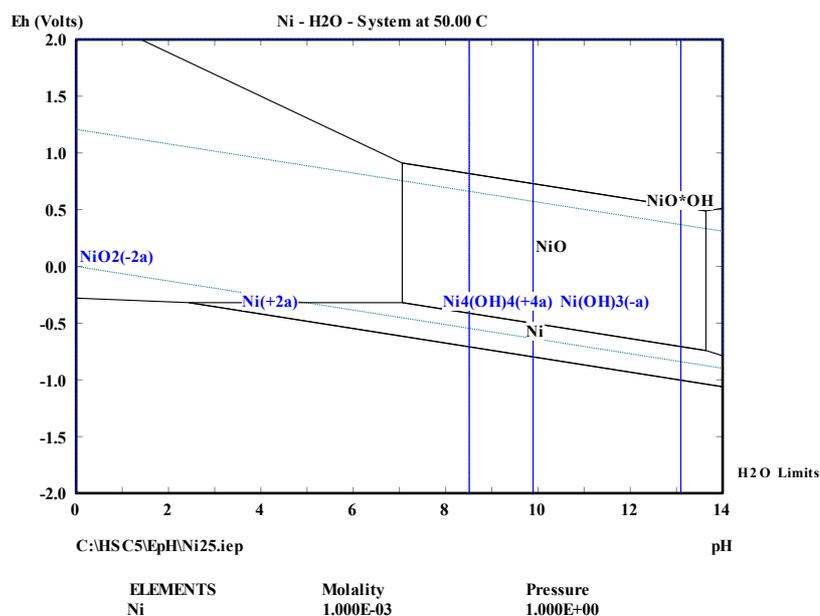


б

Рисунок 6 – Диаграмма Eh-pH для системы Ni – H₂O при 25 °C (*a*) и 50 °C (*б*) для устойчивых равновесных форм никеля



a



б

Рисунок 7 – Диаграмма Eh-pH для системы Ni – H₂O при 25 °C (*a*) и 50 °C (*б*) с учетом неустойчивых ионных форм никеля

При рассмотрении рисунка 6 выявлено, что в зависимости от температуры в водном растворе могут находиться либо только одна устойчивая ионная форма никеля – Ni⁺² (при температуре 25 °C), либо две ионные формы – Ni⁺² и NiO₂⁻² (при температуре 50 °C). Это означает, что в зависимости от условий экстракции могут быть использованы как катионообменные, так и анионообменные экстрагенты.

Кроме того, следует отметить, что:

– устойчивая катионная форма никеля Ni^{+2} существует в области рН от 0 до 7 в окислительной области потенциалов;

– анионная форма никеля NiO_2^{-2} существует при рН > 13 в области потенциалов от (-0,5 В) до +0,5 В;

– помимо ионных форм никеля в водном растворе может присутствовать гидратированный оксид никеля – $NiO*OH$ при рН > 2, что говорит о возможности использования для экстракции нейтральных и хелатообразующих экстрагентов.

На рисунке 7 установлено наличие неустойчивых ионных форм никеля: $Ni(OH)_3^-$ и $Ni_4(OH)_4^{+4}$, причем анионная форма может присутствовать как в кислой области рН, так и в щелочной. $Ni_4(OH)_4^{+4}$ в водной фазе может существовать только при рН > 8.

Известно, что наличие в системе анионов неметаллов может влиять на состояние металлов и формы их нахождения, так как, прежде всего, растворимость образующихся в системе соединений различна. Поэтому было рассмотрено наличие в водной фазе трех наиболее часто встречающихся неметаллов – хлора (рисунок 8), азота (рисунок 9) и серы (рисунок 10). Для этих систем были построены диаграммы Пурбе при 25 °С, так как было решено проводить экстракцию никеля при комнатной температуре.

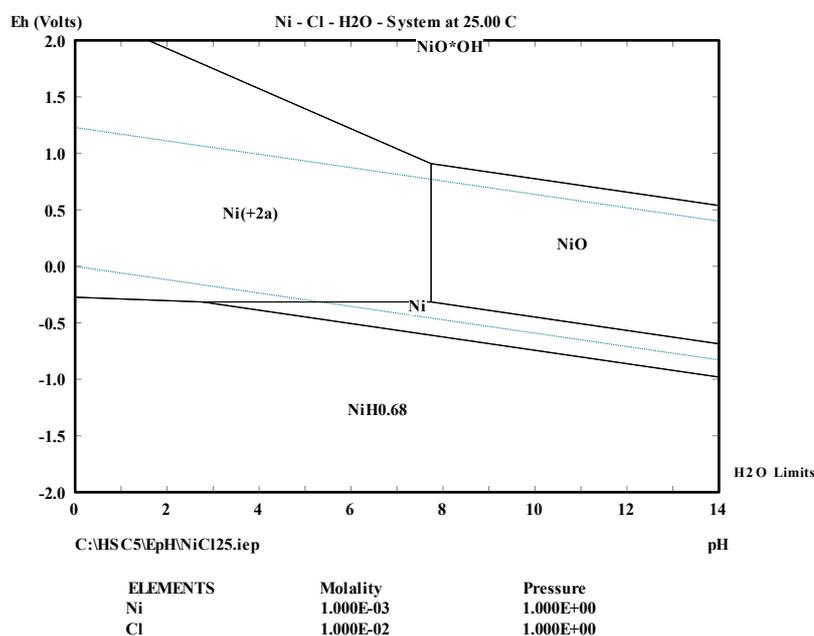
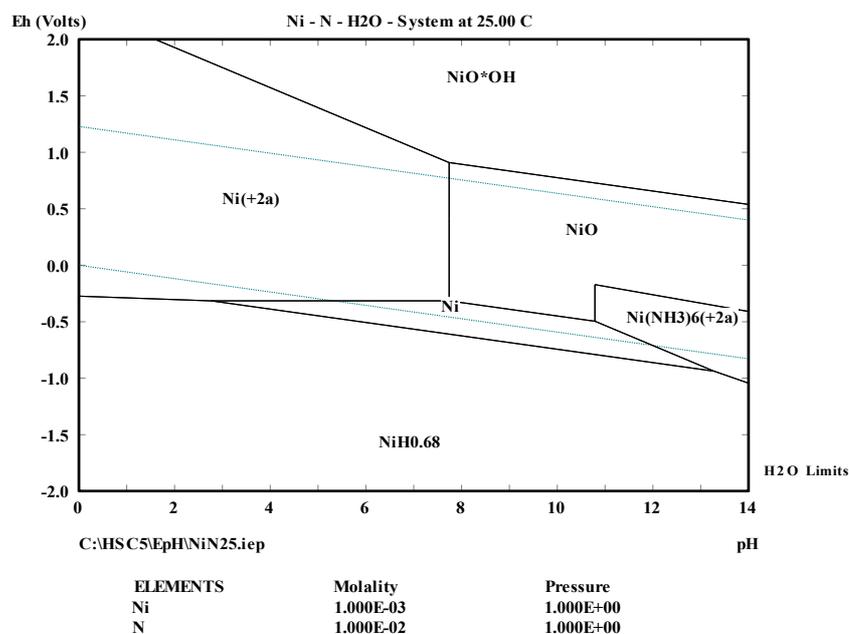
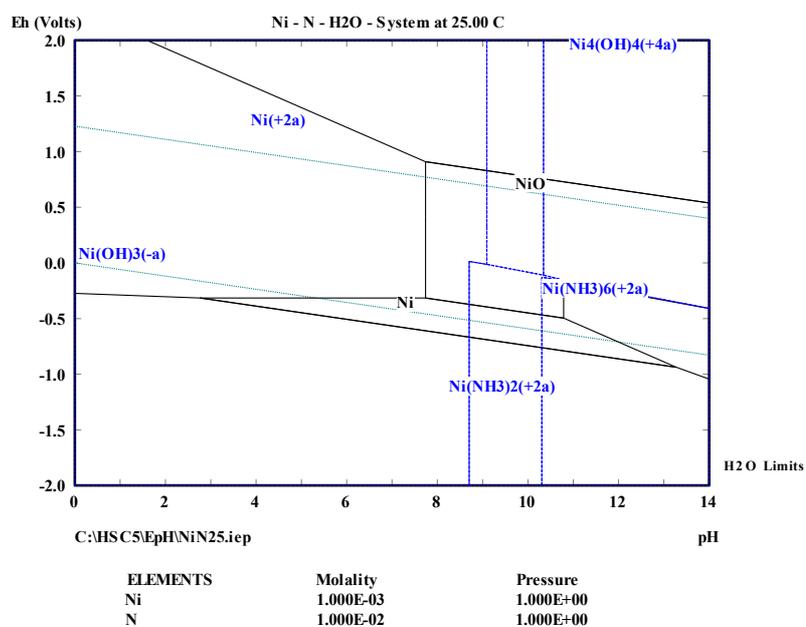


Рисунок 8 – Диаграмма Eh-pH для системы Ni – Cl – H₂O при 25 °С

Из диаграммы Пурбе для системы Ni – Cl – H₂O (рисунок 8) следует, что наличие в системе хлора практически не отражается на состоянии никеля в водном растворе; в системе отмечено наличие катиона Ni^{+2} существует в области рН от 0 до 7,5 и соединения $NiO*OH$ при рН > 2.



a



б

Рисунок 9 – Диаграмма Eh-pH для системы Ni – N – H₂O для устойчивых соединений никеля (*a*) и с учетом неустойчивых ионных форм никеля (*б*)

Присутствие в системе азота вызывает появление катионных аммиачных комплексов никеля: устойчивого $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{+2}$, существующего при $\text{pH} > 11$ (рисунок 9, а), и неустойчивого $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{+2}$, существующего в области pH от 8,8 до 10,2 (рисунок 9, б). Следует отметить, что существование катионных аммиачных комплексов никеля возможно только в присутствии восстановителя, то есть при $\text{Eh} < 0$.

Наличие в системе серы (рисунок 10) приводит к образованию новых соединений, которые могут отражаться на экстракционных процессах: $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NiS и Ni_3S_2 . При их образовании сокращается область существования катиона никеля, а значит и возможность его экстракционного извлечения. Наиболее сильно на экстракции может отразиться образование малорастворимого кристаллогидрата $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Кроме того, возможно его влияние при использовании растворов серной кислоты в качестве реэкстрагента.

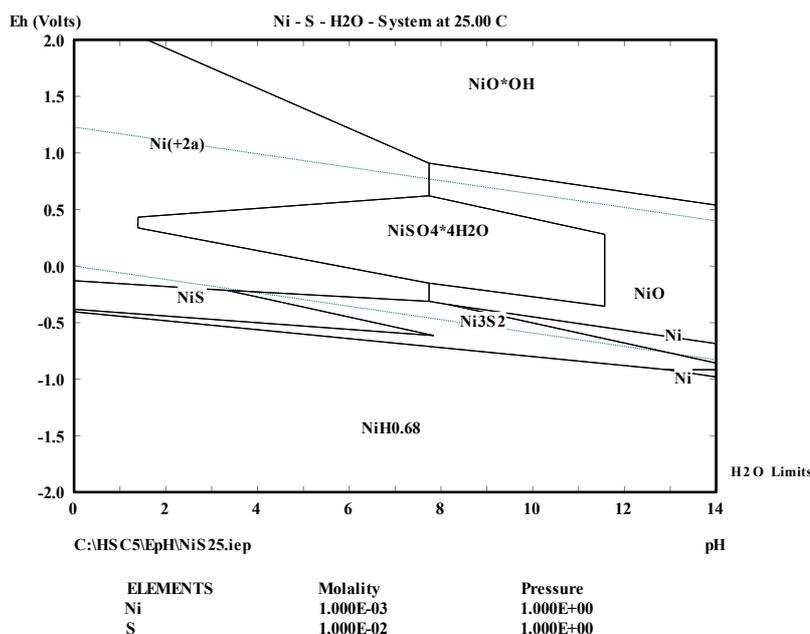


Рисунок 10 – Диаграмма Eh-pH для системы Ni – S – H₂O при 25 °C

Таким образом, можно прогнозировать, что наиболее эффективно никель может экстрагироваться из хлоридных и аммиачных растворов. Причем, экстракция из хлоридных растворов может протекать в области pH от 0 до 14 (с учетом возможного извлечения $\text{NiO} \cdot \text{OH}$, экстракция из растворов с наличием в системе азота может быть эффективной во всей области pH).

Из литературы известно, что экстрагенты на основе смол, подобных смоле «Октофор-10S», могут разрушаться в азотнокислых средах [19, 20]. Поэтому извлечение никеля из азотнокислых растворов и его реэкстракция растворами азотной кислоты невозможны.

2.6 Экстракционное извлечение никеля из водных растворов экстрагентом на основе смолы Октофор-10S

На процесс экстракционного извлечения металлов могут влиять следующие технологические факторы:

- рН водной фазы;
- продолжительность экстракции;
- скорость перемешивания;
- концентрация извлекаемого металла;
- концентрация экстрагента;
- соотношение органической и водной фаз;
- природа экстрагента.

В настоящей дипломной работе изучалось влияние первых четырех из перечисленных факторов, так как:

- исходная концентрация экстрагента выбрана на основании ранее известных данных [19, 20];
- соотношение фаз выбрано 1:1, поскольку при данном соотношении обычно изучается влияние остальных факторов, для изучения влияния соотношения фаз не хватило времени, отведенного для дипломирования;
- экстракция никеля экстрагентами различной природы не предусмотрена темой исследований.

Влияние рН водной фазы на экстракцию никеля экстрагентом на основе смолы Октофор-10S. Для проведения процесса экстракции брали по 50 мл раствора NiCl_2 с исходной концентрацией $C_{\text{Ni}} = 2,41$ г/л и 50 мл экстрагента на основе смолы Октофор-10S. Перемешивание осуществляли на магнитной мешалке со скоростью перемешивания 750 об./мин. Продолжительность экстракции составляла 20 минут. По истечении времени экстракции экстракционную смесь отстаивали, затем фазы разделяли с помощью делительной воронки. Время разделения фаз при отстаивании фиксировали. После разделения фаз водную фазу (рафинат) анализировали на содержание в ней никеля. рН водной фазы варьировали в пределах от 2,46 до 9,34 с помощью добавки в систему водного раствора аммиака. Полученные результаты представлены в таблице 3 и на рисунках 11, 12.

Таблица 3 – Результаты извлечения никеля экстрагентом на основе смолы Октофор-10S при разных значениях рН водной фазы

рН	Аликвота, мл	$V_{\text{Гр-Б}}$, мл	$C_{\text{Ni}}^{\text{В}}$, г/л	Е, %	$C_{\text{Ni}}^{\text{О}}$, г/л	D	lgD	Время разделения фаз, ч
2,46	5	3,6	2,11	12,37	0,30	0,14	-0,85	0,25
4,82	5	3,4	1,99	17,43	0,42	0,21	-0,67	0,27
6,34	5	3,0	1,76	26,98	0,65	0,37	-0,43	0,29
7,57	5	2,8	1,64	31,95	0,75	0,46	-0,34	0,31
7,78	5	2,6	1,52	36,92	0,89	0,59	-0,23	0,33
8,25	5	1,0	0,59	75,64	1,82	3,08	0,49	0,80
8,54	5	0,4	0,23	90,45	2,18	9,48	0,98	1,05
8,98	5	0,1	0,06	97,59	2,35	39,17	1,59	2,50

Продолжение таблицы 3

pH	Аликвота, мл	V _{Тр-Б} , мл	C _{Ni^B} , г/л	E, %	C _{Ni^O} , г/л	D	lgD	Время разделения фаз, ч
9,34	5	0,2	0,12	95,14	2,29	19,08	1,28	18,30
9,80	5	0,3	0,18	92,53	2,23	12,39	1,09	22,00

Примечания: E - извлечение никеля в органическую фазу, %;
D - коэффициент распределения никеля.

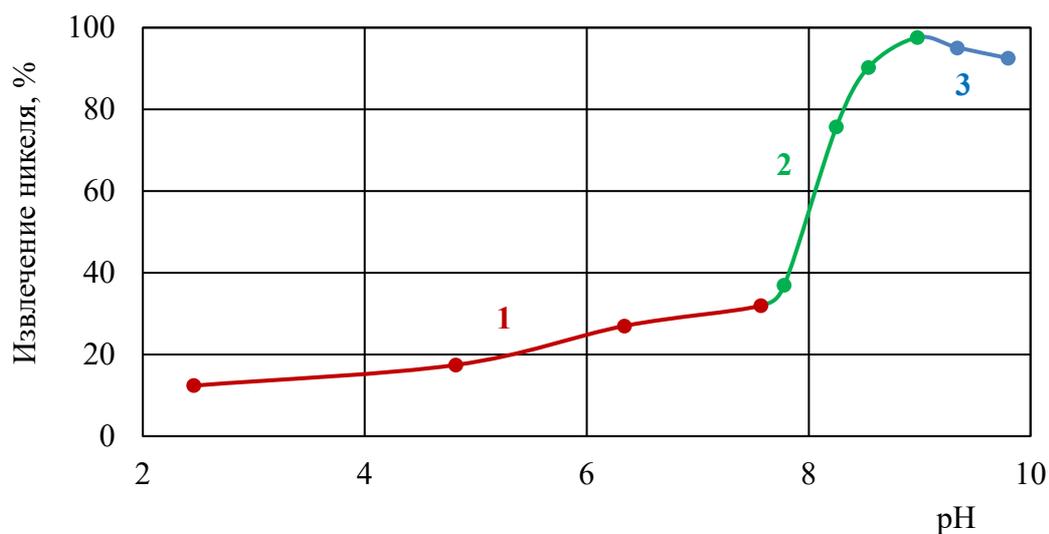


Рисунок 11 – Влияние pH водной фазы на экстракционное извлечение никеля экстрагентом на основе смолы Октофор-10S

Как следует из полученных данных, извлечение никеля растет с ростом pH водной фазы и достигает максимума при pH = 8,98. На кривой отчетливо видны 3 участка: 1 участок соответствует pH до 7,5, 2 участок – области pH от 7,5 до 9 и 3 участок – pH более 9. Такой ход кривой может быть объяснен несколькими причинами:

- экстрагент на основе смолы Октофор-10S относится к классу катионообменных с возможностью хелатообразования, следовательно при экстракции может происходить не только обмен катиона водорода на катион никеля, но образование хелатов с комплексными ионами никеля;

- в кислой среде при обмене ионами в растворе накапливается катион водорода, что способствует протеканию обратной реакции (возможно поэтому такое низкое извлечение никеля из кислых растворов, что соответствует 1 участку на кривой рисунка 11);

- в области pH около 8-9 появляются аммиачные комплексы никеля Ni(NH₃)₂⁺² (рисунок 9, а), катионы водорода в щелочной среде нейтрализуются и поэтому активно идет рост извлечения никеля в органическую фазу (участок 2 на кривой рисунка 11);

– при рН более 9 появляется более крупный комплекс никеля $Ni(NH_3)_6^{+2}$ (рисунок 9), который встраивается в структуру экстрагента сложнее. Кроме того, приобретает значение конкурирующая соэкстракция аммиака, что показано в работе [19] (участок 3 на кривой рисунка 11).

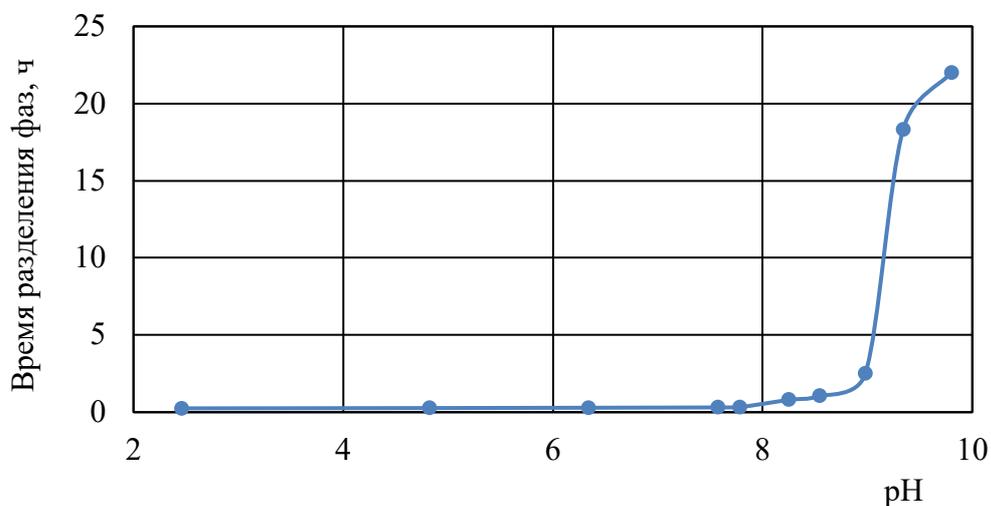


Рисунок 12 – Влияние рН водной фазы на время разделения фаз при экстракции никеля экстрагентом на основе смолы Октофор-10S



Рисунок 13 – Рафинаты после экстракции никеля экстрагентом на основе смолы Октофор-10S при рН (слева-направо) 8,5; 7,78 и 7,67

В то же время с ростом рН водной фазы существенно увеличивается время разделения органической и водной фаз при отстаивании (рисунок 13). Известно, что плохое разделение фаз удорожает процесс экстракции и приводит

к большим потерям экстрагента [19, 20]. Поэтому считаем, что экстракцию лучше проводить в нейтральной или слабощелочной области рН в несколько ступеней.

Влияние скорости перемешивания экстракционной смеси на извлечение никеля. Для изучения данной зависимости были использованы два раствора никеля с разной концентрацией 2,41 и 1,94 г/л. Первый раствор с концентрацией 2,41 г/л закончился, поэтому был сделан еще один раствор. При проведении исследований проводили перемешивание при следующих скоростях, об./мин: 100, 200, 300, 500 и 750. Экстракцию проводили при соотношении органической и водной фаз равном 1:1, продолжительности 20 мин и рН = 8,54. Полученные результаты представлены в таблице 4 и на рисунках 14, 15.

Таблица 4 – Результаты извлечения никеля экстрагентом на основе смолы Октофор-10S при разных скоростях перемешивания фаз

Скорость перемешивания, об./мин	$C_{Ni_{исх}}$, г/л	$V_{Тр-Б}$, мл	C_{Ni^B} , г/л	E , %	C_{Ni^O} , г/л	D	lgD	Время разделения фаз, мин
100	2,41	0,7	0,41	82,99	2,00	4,88	0,69	48
200	2,41	0,6	0,35	85,47	2,06	5,89	0,77	54
300	1,94	0,1	0,06	96,91	1,88	31,33	1,50	60
500	1,94	0,1	0,06	96,91	1,88	31,33	1,50	63
750	2,41	0,4	0,23	90,45	2,18	9,48	0,98	63

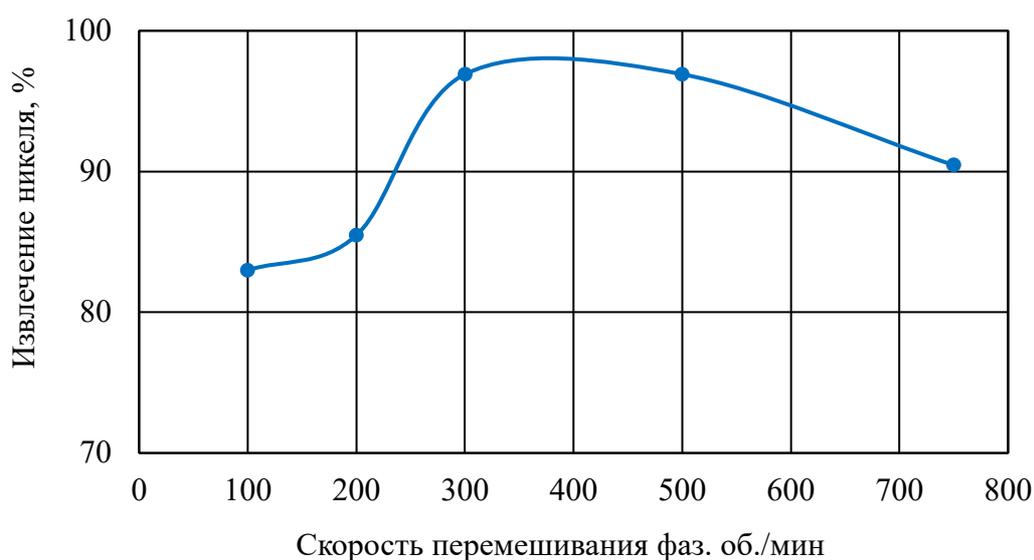


Рисунок 14 – Влияние скорости перемешивания экстракционной смеси на степень извлечения никеля в органическую фазу

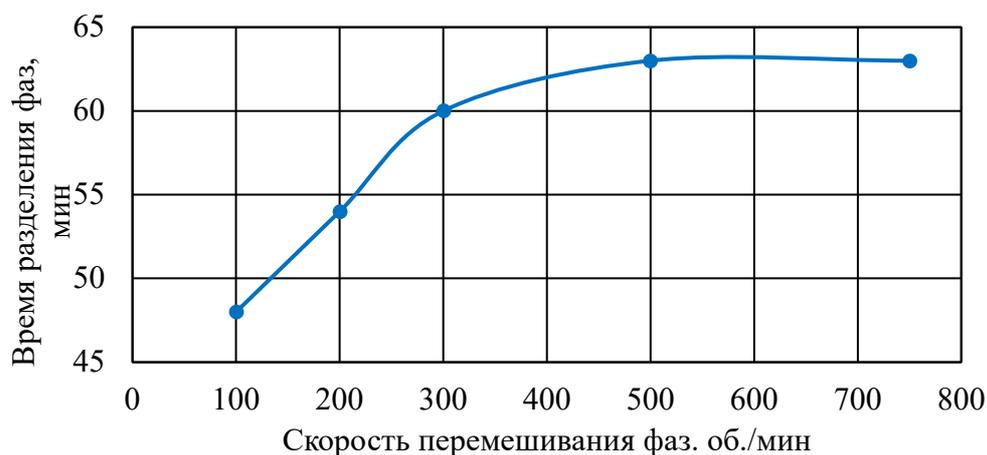


Рисунок 15 – Влияние скорости перемешивания экстракционной смеси на время разделения фаз при экстракции никеля экстрагентом на основе смолы Октофор-10S

На основании полученных данных следует сделать вывод, что для экстракции никеля достаточно скорости перемешивания 300 об./мин. При такой скорости перемешивания извлекается в органическую фазу 96,91 % никеля при времени разделения фаз 60 минут.

Влияние продолжительности экстракции на экстракционное извлечение никеля экстрагентом на основе смолы Октофор-10S. При проведении исследований проводили перемешивание в течение 2, 5, 10, 15 и 20 минут. Экстракцию проводили при соотношении органической и водной фаз равном 1:1, рН = 8,54 и скорости перемешивания 400 об./мин. Концентрация никеля в водных растворах была равной 2,41 и 1,94 г/л. Полученные результаты представлены в таблице 5 и на рисунках 16, 17.

Таблица 5 – Результаты извлечения никеля экстрагентом на основе смолы Октофор-10S при разной продолжительности процесса

Время экстракции, мин	$C_{Ni^{сх}}$, г/л	V_{Tr-B} , мл	C_{Ni^B} , г/л	E, %	C_{Ni^O} , г/л	D	lgD	Время разделения фаз, мин
2	2,41	3,5	2,05	14,94	0,36	0,18	-0,76	44
5	1,94	1,9	1,12	42,27	0,82	0,73	-0,14	55
10	1,94	0,4	0,23	88,14	1,71	7,43	0,87	60
15	1,94	0,2	0,12	94,33	1,83	15,25	1,18	62
20	2,41	0,4	0,23	90,46	2,18	9,48	0,98	63

Как следует из полученных результатов, достаточно 10-15 минут для высокого (около 90 %) извлечения никеля из водной фазы. Некоторое снижение извлечения при продолжительности экстракции 20 мин может быть следствием недостаточно хорошего разделения фаз.

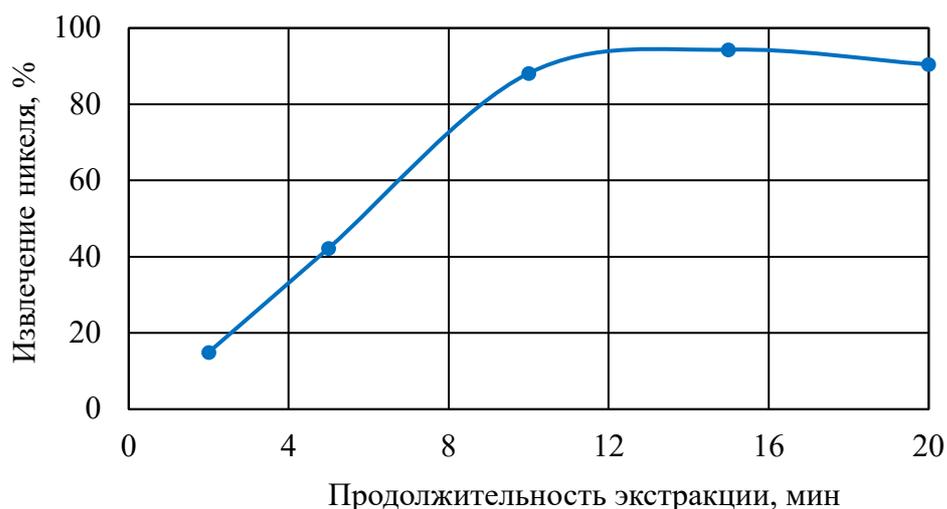


Рисунок 16 – Влияние продолжительности экстракции на степень извлечения никеля в органическую фазу

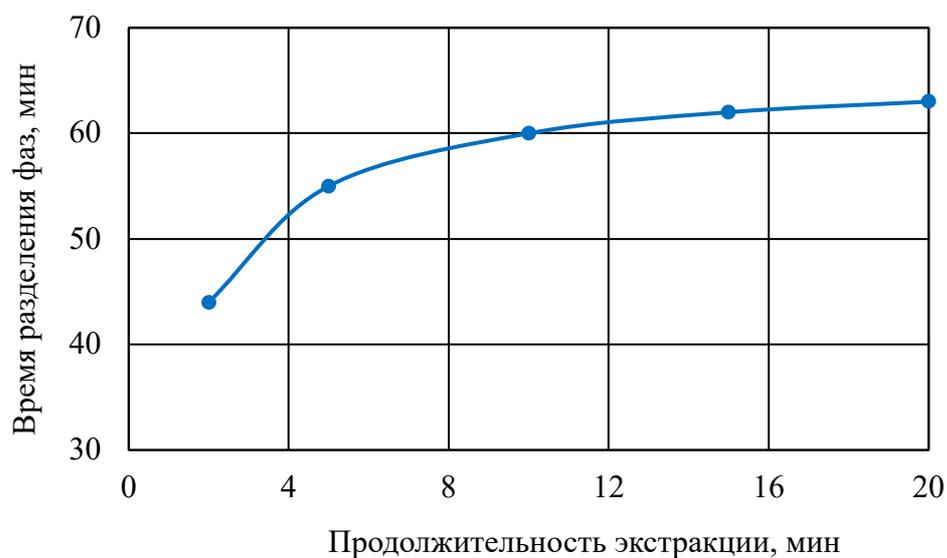


Рисунок 17 – Влияние продолжительности экстракции на время разделения фаз

2.7 Реэкстракция никеля из полученных экстрактов

Как указывалось выше, на основании поисковых опытов в качестве реэкстрагента был выбран раствор соляной кислоты. Для изучения процесса реэкстракции был получен экстракт никеля в следующих условиях экстракции: рН = 8,5, продолжительность экстракции – 15 мин, соотношение органической и водной фаз 1:1, скорость перемешивания 400 об./мин и концентрация никеля в растворе – 2,5 г/л. В ходе экстракции в состав экстрагента перешло 94,4 %

никеля. В водной фазе оставалось 0,14 г/л никеля. Следовательно в органической фазе должна быть концентрация 2,36 г/л. В ходе реэкстракции было изучено влияние концентрации соляной кислоты на степень извлечения никеля из экстракта. Концентрацию соляной кислоты варьировали в пределах от 5 до 50 г/л. Реэкстракцию проводили в одну стадию при соотношении фаз экстракта и раствора соляной кислоты равном 1:1 в течение 20 минут. Полученные данные представлены в таблице 6 и на рисунке 16. Время разделения фаз составило 20-22 минуты.

Таблица 6 – Результаты реэкстракции никеля растворами соляной кислоты разной концентрации

Концентрация соляной кислоты, г/л	$V_{\text{Тр-Б}}$, мл	$C_{\text{Ni}^{P-Э}}$, г/л	E , %	C_{Ni^O} , г/л
5	2,8	1,64	69,50	0,72
10	3,6	2,11	89,41	0,25
20	3,95	2,32	98,31	0,04
40	3,95	2,32	98,31	0,04
50	3,95	2,32	98,31	0,04

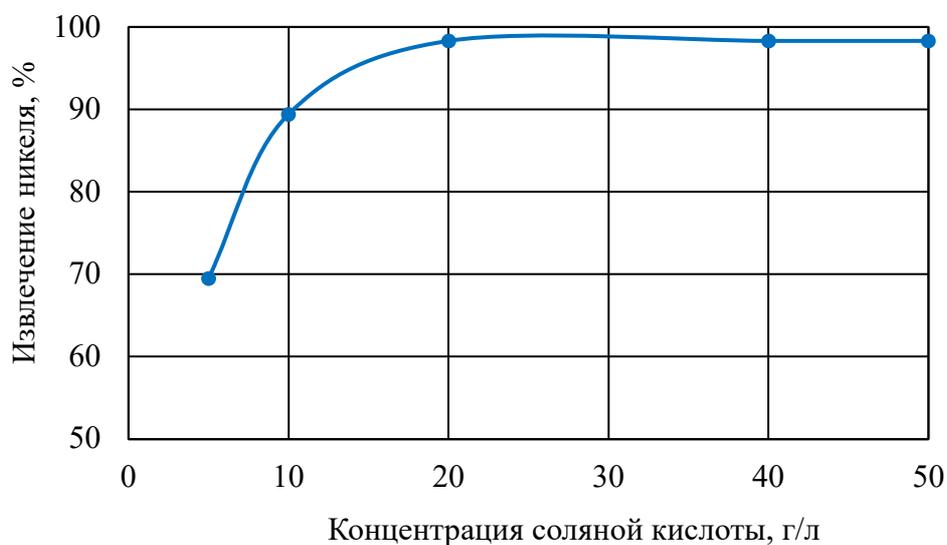


Рисунок 18 – Влияние концентрации соляной кислоты на степень реэкстракции никеля

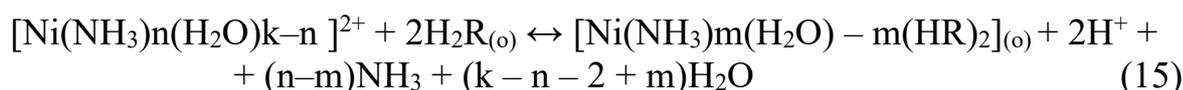
Результаты, полученные при реэкстракции никеля растворами соляной кислоты показали, что при концентрации соляной кислоты 20 г/л достигается извлечение никеля 98,31 % за одну ступень реэкстракции. Дальнейшее повышение концентрации соляной кислоты не вызывает повышения извлечения никеля в водный раствор.

2.8 Возможный механизм экстракции никеля экстрагентом на основе смолы Октофор-10S

На основании литературных данных по экстракции никеля из аммиачных растворов хелатообразующими экстрагентами [19, 20] и состоянию смолы «Октофор-10S» в органической фазе, можно предположить, что процесс экстракции никеля происходит в результате взаимодействия с двумя молекулами реагента за счет замены протонов гидроксильных групп экстрагента на извлекаемый металл и координации последнего донорными атомами серы.

В процессе экстракции никеля образуется хелатный комплекс, в котором четыре координационные позиции металла реализуются за счет образования связей с двумя молекулами экстрагента, а две других заняты молекулами аммиака или воды. В результате этого реализуется характерное для комплексов никеля координационное число шесть.

Исходя из вышеизложенного, уравнение экстракции никеля из аммиачных растворов можно представить следующим образом:



где n – среднее число аммиачных лигандов, координируемых металлом в аммиачных комплексах ($0 \leq n \leq 6$);

k – координационное число металла в аммиачном комплексе, для никеля $k = 6$;

m = среднее число аммиака, координируемых никелем в экстрагируемых комплексах $0 < m < 2$;

H_2R – «Октофор-10S».

На основании уравнения экстракции (15) выражение для концентрационной константы экстракции можно записать следующим образом:

$$K_3 = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_m(\text{H}_2\text{O})_{2-m}(\text{HR})_2][\text{H}^+]^2[\text{NH}_3]^{(n-m)}}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{k-n}][\text{H}_2\text{R}]^2}, \quad (16)$$

а коэффициент распределения металлов будет определяться уравнением:

$$D_{\text{Ni}} = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_m(\text{H}_2\text{O})_{2-m}(\text{HR})_2]}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{k-n}]} = K_3 \frac{[\text{H}_2\text{R}]^2}{[\text{NH}_3]^{(n-m)}[\text{H}^+]^2}. \quad (17)$$

Прологарифмировав уравнение (17) получаем:

$$\lg D_{\text{Ni}} = \lg K_3 + 2 \lg [\text{H}_2\text{R}] - (n-m) \lg [\text{NH}_3] + 2 \text{pH}. \quad (18)$$

Таким образом, предполагаемый механизм экстракции – хелатный, причем при экстракции никеля из аммиачных растворов может соэкстрагироваться аммиак и вода.

Выводы по разделу 2:

- термодинамический анализ состояния никеля в водных растворах показал, что никель может находиться в водных растворах как в форме недиссоциированных соединений, так и в форме катионов и анионов;
- наличие в системе азота способствует образованию аммиачных комплексов никеля, существующих в щелочной области рН;
- серосодержащие системы отличаются тем, что в них появляется большое количество недиссоциированных соединений, что может негативно отразиться на процессах экстракции и реэкстракции;
- можно прогнозировать, что наиболее эффективно никель может экстрагироваться из хлоридных и аммиачных растворов. Причем, экстракция из хлоридных растворов может протекать в области рН от 0 до 14 (с учетом возможного извлечения NiO^*OH , экстракция из растворов с наличием в системе азота может быть эффективной во всей области рН);
- изучение влияния технологических факторов на процесс извлечения никеля экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S» показало, что:
 - а) извлечение никеля растет с ростом рН водной фазы и достигает максимума при рН = 8,98;
 - б) с ростом рН водной фазы существенно увеличивается время разделения органической и водной фаз при отстаивании, поэтому экстракцию лучше проводить в нейтральной или слабощелочной области рН в несколько ступеней;
 - в) для успешной экстракции никеля достаточно скорости перемешивания 300 об./мин, при этом в органическую фазу извлекается 96,91 % никеля при времени разделения фаз 60 минут;
 - г) полное равновесие в экстракционной системе достигается через 20-30 минут, но для извлечения никеля более 90 % достаточно 10-15 минут;
- в ходе реэкстракции было изучено влияние концентрации соляной кислоты на степень извлечения никеля из экстракта. Показано, что при концентрации соляной кислоты 20 г/л достигается извлечение никеля 98,31 % за одну ступень реэкстракции. Дальнейшее повышение концентрации соляной кислоты не вызывает повышения извлечения никеля в водный раствор;
- предполагаемый механизм экстракции никеля экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S» – хелатный, причем при экстракции никеля из аммиачных растворов может соэкстрагироваться аммиак и вода;
- экстрагент «Октофор-10S» может быть использован в процессах извлечения никеля из водных растворов.

3 Экономическая часть

В состав экономической части настоящей дипломной работы входит расчет затрат на проведение исследований производится по формуле [26]:

$$Z = Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + Z_5, \quad (19)$$

где Z – затраты на проведение исследований

Z_1 – затраты на основные и вспомогательные материалы;

Z_2 – затраты на электроэнергию;

Z_3 – затраты на холодную воду;

Z_4 - заработная плата;

Z_5 - амортизационные отчисления.

Затраты на основные и вспомогательные материалы приведены в таблице 7, в их числе – затраты на химические реагенты, химическую посуду и материалы для исследований.

Таблица 7 – Затраты на основные и вспомогательные материалы

Наименование материалов	Расход материалов	Стоимость единицы, тг	Общая стоимость, тг
Мерная колба (1000 мл), шт.	2	800	1600
Коническая колба (100 мл), шт.	10	800	8000
Стакан (400 мл), шт.	3	800	2400
Стакан (50 мл), шт.	5	300	1500
Бюретка (25 мл), шт.	1	3000	3000
Бутыль (1000 мл), шт.	3	400	1200
Стеклянная палочка, шт.	2	50	100
Коническая воронка, шт.	3	400	1200
Алундовая ступка с пестиком, шт.	1	6000	6000
Мензурка (50 мл), шт.	2	800	1600
Мензурка (500 мл), шт.	1	1500	1500
Мензурка (1000 мл), шт.	1	2200	2200
Пипетка Мора (1 мл), шт.	1	200	200
Пипетка Мора (5 мл), шт.	1	500	500
Пипетка Мора (10 мл), шт.	1	600	600
Делительная воронка, шт.	4	4500	18000
Хлорид аммония, кг	0,1	1000	100
Хлорид никеля ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$), кг	0,8	1200	960
Хлорид калия, кг	0,1	1070	107
Серная кислота, л	0,5	1500	750
Соляная кислота, л	0,5	700	350

Продолжение таблицы 7

Наименование материалов	Расход материалов	Стоимость единицы, тг	Общая стоимость, тг
Фиксанал «Трилон Б», шт.	1	4500	4500
Водный раствор аммиака, л	0,2	2300	460
Буферный раствор 1 (рН = 1,68)	0,5	2300	1150
Буферный раствор 2 (рН = 6,86)	0,5	1700	850
Буферный раствор 3 (рН = 9,18)	0,5	2700	1350
Керосин, л	2,0	625	1250
Октофор 10 S, кг	0,3	3900	1170
Бутанол – 2, л	0,5	3000	1500
Мурексид, кг	0,01	170000	3400
Индикаторная бумага, шт	1	1500	1500
Итого З ₁ :			68997

Расчет затрат на электроэнергию. В данной работе электричество потребляют механическая мешалка, рН-метр, аналитические весы и дистиллятор. Работа выполнялась в дневное время, поэтому затрат электроэнергии на освещение не было.

Затраты на электроэнергию приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Затраты на электроэнергию

Наименование оборудования	Мощность, кВт/ч	Время работы, ч	Количество затраченной электроэнергии, кВт	Тариф на электроэнергию, тг	Затраты на электроэнергию, тг
Механическая мешалка	0,5	20	10	19,17	191,7
рН-метр	0,01	10	0,2		3,8
Дистиллятор	1,0	30	30		575,1
Аналитические весы	0,01	10	0,2		3,8
Итого З ₂ :					774,4

Расход холодной воды. Расходы воды на мытье химической посуды и приготовление растворов составили 5 м³. Тариф на холодную воду и канализацию составляет 161,13 тенге, тогда потребление холодной воды с учетом затрат на канализацию будет составлять:

$$З_3 = 5 \cdot 161,13 = 805,65 \text{ тг.} \quad (20)$$

Расчет амортизационных отчислений. Норму (H_a) определяют по сроку службы оборудования согласно формуле [27, 28]:

$$H_a = 100/B, \quad (21)$$

где B – срок службы оборудования.

Расчет стоимости оборудования и амортизационных отчислений приведен в таблице 9.

Таблица 9 - Амортизационные отчисления на оборудование ($З_4$)

Наименование Оборудования	Срок службы, лет	Количество	Цена, тыс. тг	Годовая стоимость, тг	H_a , %	Годовая сумма амортизации (А), тг
Магнитная мешалка	10	1	400000	400000	10	40000
pH-метр	10	1	160000	160000	10	16000
Дистиллятор	10	1	350000	350000	10	35000
Аналитические весы	10	1	500000	500000	10	50000
Итого за год:				1410000		141000

Поскольку работа выполнялась в течение 2 месяцев, то за этот период амортизационные отчисления составили:

$$141000:12*2 = 23500 \text{ тенге.} \quad (22)$$

Расчет заработной платы и социальных отчислений произведен для научного руководителя дипломной работы и представлен в таблице 10.

Таблица 10 – Расходы на заработную плату и начисления ($З_5$)

Количество работающих	Заработная плата на 1 дипломную работу, тг	Социальные отчисления (21 %), тг	Начисления в фонд занятости (2 %), тг	Всего, тг
2	3000,0	630,0	60,0	3690,0

Общие затраты на исследования рассчитаны по формуле (19), сведены в таблицу 11 и представлены на рисунке 19.

Таблица 11 – Общие затраты на научно-исследовательскую работу

Наименование затрат	Сумма затрат, тг	Доля затрат, %
Основные и вспомогательные материалы (З ₁)	68997	70,57
Электричество (З ₂)	774,4	0,79
Холодная вода и канализация (З ₃)	805,65	0,82
Амортизационные отчисления за 2 месяца работы (З ₄)	23500,00	24,04
Заработная плата (З ₅)	3690,00	3,77
Итого затрат (З):	97767,05	100



Рисунок 19 – Затраты на проведение исследований по теме дипломной работы

Как следует из представленных расчетов на выполнение исследований в рамках дипломной работы, основную часть затрат составляют расходы на основные и вспомогательные материалы – 68997 тг (70,07 %).

Выводы по разделу 3:

– основным видом затрат на выполнение исследований являются расходы на основные и вспомогательные материалы, их доля в сумме затрат – 70,07 %;

– затраты на основные и вспомогательные материалы могут быть снижены при аккуратной работе (стеклянная посуда будет использована в последующих исследованиях) и при использовании математического планирования, при котором сократится число опытов и анализов.

4 Безопасность и охрана труда

4.1 Организация безопасной работы в лаборатории

Дипломная работа выполнялась в лаборатории спецкурсов кафедры «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» Института промышленной инженерии и металлургии. (ГМК, ауд. 302). В ходе выполнения исследований были соблюдены требования Трудового Кодекса Республики Казахстан и нормативной базы по технике безопасности и охране труда [29-33].

Лаборатория, в которой выполнялась работа, отвечала всем требованиям безопасности, в лаборатории имеется приточно-вытяжная вентиляция, освещение днем обеспечивается за счет наличия 4 больших окон, вечером – с помощью люминисцентных ламп, количество которых достаточно, чтобы проводить исследования. Оборудование находится в исправном состоянии и по своему функциональному назначению соответствует теме дипломной работы.

Перед выполнением исследований студенты и сотрудники проходят вводный и текущий инструктажи по технике безопасности. И только затем допускаются работать с электрическим током, химическими реактивами, электронагревательным оборудованием. При выполнении настоящей дипломной работы имеются средства индивидуальной защиты: хлопчатобумажный халат для обеспечения защиты работающего от попадания химических реактивов на одежду и кожу, резиновые перчатки для защиты кожи рук, резиновые груши для отбора проб водных растворов, щипцы для работы с нагретыми предметами [29].

4.2 Анализ опасных и вредных производственных факторов

При выполнении данной работы возможно получение следующих производственных травм: получение химических ожогов и отравлений при работе с растворами кислот, раствором гидроксида аммония, органических соединений, солей никеля и поражение электрическим током при контакте с неисправным электрооборудованием.

Для профилактики профессиональных заболеваний большое значение имеет установление предельно допустимых концентраций вредных веществ. Предельно-допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны, которой считается согласно ГОСТ 12.1.005-2004 пространство высотой до 2 метров от уровня или площадки, на которой находится место постоянного пребывания работающих [30], а также характеристика используемых в работе химических реактивов представлены в таблице 12.

Как следует из приведенных данных, наиболее опасными веществами, применяемыми в настоящих исследованиях являются соли никеля и раствор гидроксида аммония, которые относятся ко второму классу опасности.

Таблица 12 – Токсикологическая характеристика химических реактивов, используемых в работе

Наименование вещества, его характеристика	Класс опасности	Характеристика воздействия на организм	Агрегатное состояние	ПДК, мг/м ³
Раствор аммиака (NH ₄ OH)	4	Раздражают дыхательные пути, вызывают ожог кожных покровов и слизистых оболочек рта и носа	Жидкость	20
Серная кислота (H ₂ SO ₄)	4		Жидкость	5
Соляная кислота (HCl)	4		Жидкость	5
Керосин	4	Приводит к ожогам слизистых оболочек и органов, потемнению кожи	Жидкость	300
Изобутанол (C ₄ H ₉ O)	4	Раздражает слизистые оболочки, поражает зрение и паренхиматозные органы	Жидкость	10
Соли никеля (NiSO ₄ *6H ₂ O, NiCl ₂ *6H ₂ O)	1	Высокотоксичен, является раздражителем и аллергеном	Твердое	0,005
Смола Октофор-10S	4	Пыль смолы при измельчении является аллергеном и раздражителем верхних дыхательных путей	Твердое	5

4.3 Обеспечение безопасности при работе в лаборатории

Противопожарные мероприятия. В лаборатории имеются в наличии все необходимые средства для тушения пожара: огнетушители, песок, инвентарь. Обеспечен доступ к действующим водопроводным раковинам и гидрантам. В КазНИТУ имени К.И. Сатпаева действуют следующие организационные противопожарные мероприятия: запрещение курения, запрещение пользования открытым огнем, разработка планов эвакуации людей и имущества из помещений, обучение персонала мерам пожарной безопасности.

При возникновении пожара необходимо выключить вентиляцию и электроприборы, обеспечить прекращение подачи в помещение горючих газов и кислорода, удалить из помещения горючие вещества, ценные бумаги и оборудование; немедленно сообщить в пожарную охрану по телефону 101;

одновременно с принятием всех мер, приступить к ликвидации пожара имеющимися первичными средствами пожаротушения [31].

Обеспечение безопасности при работе с химическими реактивами. Вещества, способные вызвать отравление относятся к токсичным. Токсичные вещества проникают в организм тремя путями: через дыхательные пути, через пищеварительный тракт и через кожу [30]. Предотвратить их проникновение можно, если работать в вытяжном шкафу при включенной вентиляции. Едкие растворы и твердые отходы собирали в специальные емкости, к которых их потом нейтрализовали. При работе с кислотами и щелочами соблюдали специальные правила. Растворы в пипетки набирали с помощью специальных груш.

Обеспечение безопасности при работе с электроприборами [31-33]. Безопасная работа с электрооборудованием может быть обеспечена при соблюдении следующих правил его подготовки и эксплуатации:

- устройство и условия эксплуатации электрооборудования в химических лабораториях должны соответствовать требованиям действующих Правил устройства электроустановок;

- питание электроприборов кабинета (лаборантской) химии должно осуществляться от щита с разделительными трансформаторами, подсоединенного к электрическому вводу через защитное - отключающее устройство;

- химические лаборатории должны быть оснащены оборудованием промышленного производства. Запрещается использовать самодельные приборы;

- все электрооборудование, электроинструменты при напряжении свыше 42 В, а также оборудование и механизмы, которые могут оказаться под напряжением, должны быть надежно занулены. Строго запрещается заземлять приборы на батареи парового отопления или водяные трубы;

- в случае перебоев подачи электроэнергии все электроприборы должны быть немедленно выключены;

- штепсельные розетки, вилки, применяемые для напряжения 42 В, по конструктивному исполнению должны отличаться от обычных штепсельных соединений, предназначенных для напряжения 220 В, и исключать возможность включения вилок на 42 В в штепсельные розетки на 220 В;

- все розетки в химической лаборатории должны быть промаркированы с указанием подаваемого напряжения;

- запрещается подавать на лабораторные столы напряжение переменного тока выше 42 В и постоянного – выше 110 В;

- все токоведущие элементы электрических приборов должны быть надежно защищены от случайных прикосновений;

- запрещается использовать выключатели, штепсельные розетки для подвешивания плакатов;

- при эксплуатации электронагревательных приборов необходимо следить за тем, чтобы их установка исключала непосредственную близость

легковоспламеняющихся веществ, материалов, предметов и конструкций;

– запрещается работать на неисправных электрических приборах и установках. О всех обнаруженных дефектах в изоляции проводов, о неисправности штепсельных вилок, розеток и т.п., а также занулении следует немедленно сообщить администрации. Все неисправности должен устранять квалифицированный специалист;

– запрещается переносить включенные электроприборы и оставлять их без надзора;

– запрещается загромождать подходы к электрическим устройствам;

– осмотр и чистка электроприбора производятся при его отключении от сети (особенно в опытах по электролизу);

– после подготовки прибора к опыту и сборки электрической схемы она должна быть проверена учителем, и только после этого можно включить прибор в сеть;

– перед включением прибора в сеть необходимо убедиться, соответствует ли напряжению, на которое рассчитан прибор, напряжению сети;

– нельзя пользоваться для включения прибора аппаратным шнуром без вилки, т.к. при этом можно легко получить электрический удар;

– при получении нового электроприбора необходимо прежде всего внимательно изучить инструкцию и, в случае неясности некоторых вопросов, получить консультацию у электрика;

– все электронагревательные приборы должны иметь теплоизолирующие ножки, и их нужно устанавливать на жаростойкие подставки;

– все электроприборы необходимо оберегать от сырости и особенно от наличия в атмосфере, где они хранятся, паров соляной и других кислот;

– запрещается брать электрические приборы голыми руками! В случае попадания на электрический прибор влаги его необходимо немедленно обесточить. Возобновить эксплуатацию прибора возможно лишь после его полного высыхания.

Выводы по разделу 4:

– в работе рассмотрены анализ опасных и вредных производственных факторов и безопасные приемы работы при условии обеспечения пожаробезопасности, соблюдении правил техники безопасности при работе с химическими реагентами и электроприборами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения дипломной работы выполнены все задачи, цель работы достигнута, в частности:

1) критический анализ литературных данных показал, что:

– в ионном виде никель может находиться в кислых и аммиачных растворах, причем в аммиачных растворах никель образует комплексы;

– ионы никеля легко гидролизуются, могут присутствовать в водных растворах в виде гидроксокомплексов или выпасть в осадок в виде гидроксидов и малорастворимых солей;

– экстракционным методом никель может быть извлечен из водных растворов при разном рН водной фазы в зависимости от класса применяемых экстрагентов, к числу которых следует отнести экстрагенты на основе алкилфенольных смол;

– при экстракции никеля смесями экстрагентов может проявиться синергетный эффект, в результате которого повышается извлечение никеля в органическую фазу;

– реэкстракция никеля чаще всего проводится растворами неорганических кислот;

2) результаты, полученные в экспериментальной части, показали, что:

– при термодинамическом анализе состояния никеля в водных растворах в присутствии аммиака происходит образование аммиачных комплексов никеля, существующих в щелочной области рН; серосодержащие системы отличаются тем, что в них появляется большое количество недиссоциированных соединений, что может негативно отразиться на процессах экстракции и реэкстракции;

– в качестве экстрагента может быть использован серосодержащий реагент марки «Октофор – 10S»;

– при экстракции экстрагентом на основе смолы «Октофор – 10S» извлечение никеля растет при повышении рН водной фазы и достигает максимума при рН = 8,98. В то же время существенно увеличивается время разделения органической и водной фаз при отстаивании, поэтому экстракцию лучше проводить в нейтральной или слабощелочной области рН в несколько ступеней;

– для успешной экстракции никеля достаточно скорости перемешивания 300 об./мин, при этом в органическую фазу извлекается 96,91 % никеля при времени разделения фаз 60 минут;

– полное равновесие в экстракционной системе достигается через 20-30 минут, но для извлечения никеля более 90 % достаточно 10-15 минут;

3) выполненные экономические расчеты показали, что:

– основным видом затрат на выполнение исследований являются расходы на основные и вспомогательные материалы, их доля в сумме затрат – 70,07 %;

– затраты на основные и вспомогательные материалы могут быть

снижены при аккуратной работе (стеклянная посуда будет использована в последующих исследованиях) и при использовании математического планирования, при котором сократится число опытов и анализов;

4) анализ вредных и опасных факторов при выполнении исследований показал, что возможно получение химических ожогов и отравлений при работе с растворами кислот, гидроксида аммония, керосина и солей никеля, а также поражение электрическим током при контакте с неисправным электрооборудованием;

Научная и познавательная ценность выполненной дипломной работы состоит в том, что показана возможность экстракционного извлечения никеля из водных растворов. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологий, связанных с переработкой рудного никельсодержащего сырья Республики Казахстан и при извлечении никеля из промышленных растворов и стоков.

Социальная ценность исследований заключается в возможности извлечения никеля из сточных вод различных предприятий и снижении нагрузки на окружающую среду.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М. Никель. - М.: Наука и технологии. - 2000. - В 3-х томах. – Т. 1. – 617 с.
- 2 Тарасов А.В., Уткин Н.И. Общая металлургия. - М.: Металлургия, 1997. - 592 с.
- 3 Цветная металлургия Республики Казахстан. – Электронный ресурс: https://rusmet.ru/cvetnaya_metallurgiya_respubliki_kazahstan/ Дата обращения к сайту: 25.03.2021.
- 4 Перельман Ф. М., Зворыкин А. Я. Кобальт и никель. – М.: Наука, 1975. - 215 с.
- 5 Гудима Н.В., Шейн Я.П. Краткий справочник по металлургии цветных металлов. – М.: Металлургия, 1975. - 535 с.
- 6 Матвеев Ю.Н., Стрижко В.С. Технология металлургического производства цветных металлов / Учебник для вузов по специальности "Автоматизация металлургического производства" / - М.: Металлургия, 1986. – 367 с.
- 7 Смирнов В.И., Цейдлер А.А., Худяков И.Ф., Тихонова А.И. Металлургия меди, никеля и кобальта. - М.: Металлургия, 1964.- 463 с.
- 8 Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. - М.: Металлургия, 1988. - 784 с.
- 9 Ванюков А.В., Уткин Н.И. Комплексная переработка медного и никелевого сырья. - Челябинск: Металлургия, 1988. - 432 с.
- 10 Борбат В.Ф., Лещ И.Ю. Новые процессы в металлургии никеля и кобальта. - М.: Металлургия, 1976. - 360 с.
- 11 Набойченко С.С., Ни Л.П., Шнеерсон Я.М. и др. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. - Екатеринбург: ГОУ УГТУ-УПИ, 2002. - 940 с.
- 12 Металлургия никеля. – Электронный ресурс: <http://klukonin.narod.ru> Дата обращения к сайту: 28.04.2021.
- 13 Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. - М.: Металлургия, 1989. 420 с.
- 14 Indje Mihaylov. Solvent extractants for nickel and cobalt: New opportunities in aqueous processing // JOM. – 2003. - Volume 55. – P.P. 38-42. – Электронная версия на сайте: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11837-003-0123-x>
- 15 Григорьева Н.А., Флейтлих И.Ю. – Экстракционные технологии переработки растворов выщелачивания окисленных никелевых руд / Материалы Международной конференции «Актуальные вопросы металлургии цветных металлов». - М., 2011. – С. 112-117.
- 16 Пашков Г. Л., Флейтлих И. Ю., Григорьева Н. А., Плешков М. А. Экстракция никеля и кобальта из растворов выщелачивания окисленных никелевых руд в системах с Суанех 301 // Цветные металлы. – 2018. - № 8. – С. 28-34.

17 Brendan H. Pearce, Hezron F.O. Ogutu, Waheed Saban, Robert C. Luckay. Synthesis, characterization and use of imidazole and methyl-pyrazole based pyridine ligands as extractants for nickel(II) and copper(II) // *Inorganica Chimica Acta*. – 1 May 2019. – Volume 490. – P.P. 57-67. – Электронная версия на сайте: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.02.020>

18 Патент RU 2485191 С.1. МПК С22В 23/00; С22В 3/26. Способ извлечения никеля из водных кислых растворов, содержащих другие металлы / Радусhev А.В., Батуева Т.Д., Стрельников В.Н. и др. Заявка: 2011144729/02. Дата начала отчета срока действия патента: 2011.11.03. Дата подачи заявки: 2011.11.03. Опубликовано: 2013.06.20. – Электронная версия на сайте: https://yandex.ru/patents/doc/RU2485191C1_20130620

19 Букин В.И., Резник А.М., Васильченко С.В., Гранат Н.А. Современное состояние и перспективы использования экстракции при аммиачной переработке никель- и кобальтсодержащего сырья // Обзорная информация: Сер. Производство тяжелых цветных металлов. – М.: М-во цветной металлургии СССР, ЦНИИЦветМет экономики и информации, 1983. – Вып. 3. – 60 с.

20 Букин В.И. Экстракция редких и цветных металлов олигомерами алкилфенолов и ее использование для извлечения, концентрирования и разделения элементов из нейтральных и щелочных сред: Автореф. дис... д-ра хим. наук – М.: МИТХТ им. М.В.Ломоносова, 1990. – 37 с.

21 Narayanan S., Rao G.N. Application of regular solution theory to extraction of salicylaldehyde oxime chelates // *Bull. Chem. Soc. Jap.* – 1982. – V. 55. – № 6. – P. 1943–1946.

22 Preston J.S. Solvent extraction of metals by carboxylic acids // *Chemistry and Industry*. – 1985. – P. 322–325.

23 Пятницкий И.В., Сухан В.В. и др. Экстракционная емкость растворов капроновой кислоты с аминами // *Украинский химический журнал* – 1979. – Т. 45. – № 5. – С. 460–463.

24 Сухан В.В. Экстракция и применение в анализе разнолигандных комплексов металлов с алифатическими монокарбоновыми кислотами и органическими азотсодержащими основаниями: Автореферат дис... д-ра хим. наук. – Киев. – 1990. – 48 с.

25 Смола «Октофор 10S». – Электронный ресурс на сайте: <https://himzd.ru/smola/smola-oktofor-10s>. Дата обращения к сайту: 15.03.2021.

26 Чернышева Ю.Г., Чернышев Э.А. Анализ финансово-хозяйственной деятельности предприятия. – Ростов на Дону: Экономика, 2003. – 304 с.

27 Немцев В.Н. Экономический анализ эффективности промышленного предприятия. – Магнитогорск: Наука, 2004.

28 Прусакова М. Ю. Оценка финансового состояния предприятия. Методики и приемы. – М.: Вершина, 2008. – 80 с.

29 Закон РК «О безопасности и охране труда» от 28 февраля 2004 г. // Электронная версия на сайте www.government.kz

30 Закон РК «О труде в Республике Казахстан» от 10 декабря 1999 г. // Электронная версия на сайте <http://www.government.kz>

31 Закон «О промышленной безопасности на опасных производственных объектах» от 03 апреля 2002 г. // Электронная версия на сайте <http://www.government.kz>

32 Горшкова С.И. Производственная эргономика. – М.: Медицина, 1979. – 312 с.

33 Закон «О пожарной безопасности» от 26 мая 2008 г. // Электронная версия на сайте <http://www.government.kz>