

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

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

Меңдіғали Әсел Қаршығақызы

Шаймалау ерітінділерінен никель мен кобальт алуды зерттеу

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

5B070900 – Metallургия мамандығы

Алматы 2021

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

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

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ:

МПЖжАМТ кафедрасының меңгерушісі
қауымд.проф., Ph.D.,тех.ғыл.канд,

Чепуштанова Т.А.
« 08 » 06 2021ж.

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

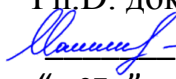
Тақырыбы: “ Шаймалау ерітінділерінен никель мен кобальт алуды зерттеу”

5B070900 - Metallургия мамандығы

Орындаған: Меңдіғали Ә.Қ.

Ғылыми жетекші:

Ph.D. докторы, ассист.-проф

Мамырбаева К. Қ
“ 07 ” 06 2021ж.

Алматы 2021

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өндірістік инженерия институты

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

5B070900 – Metallургия

БЕКІТЕМІН:

МПЖЖАМТ кафедрасының меңгерушісі
қауымд. проф., Ph.D., техн. ғыл. канд.

 Чепуштанова Т.А

« 04 » 12 2020 ж

Дипломдық жұмысты орындауға

ТАПСЫРМА

Білім алушы: Меңдіғали Әсел Қаршығақызы.

Тақырып: Шаймалау ерітінділерінен никель мен кобальтты бөліп алу

Университет Ректорының 2021 жылғы "27" қаңтардағы №762–б бұйрығымен бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі : «30» мамыр 2021 ж.

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері: Шаймалау ерітінді құрамындағы никель мен кобальт

Дипломдық жұмыста қарастырылатын мәселелер тізімі:

а) зерттеу жұмысында қолданылатын реагенттер мен жабдықтар;

б) CYANEX 272 экстрагенті;

в) метал иондарын анықтауға арналған әдістер;

г) термодинамикалық талдаулар;

д) CYANEX 272 экстрагентімен никель мен кобальтты бөліп алу жағдайы;

ж) жұмыстың экономикалық тиімділігін және жұмысқа кеткен шығындарды есептеу.

Сызба материалдар тізімі (міндетті сызбалар дәл көрсетілуі тиіс)

Жұмыстың тақырыбы бойынша қорытындыны қоса 15 слайд.

Ұсынылатын негізгі әдебиет 25 атаудан тұрады

Дипломдық жұмысты даярлау
КЕСТЕСІ

Бөлім атаулары, дайындалатын сұрақтардың тізімі	Ғылыми жетекшіге, кеңесшілерге өткізу мерзімі	Ескерту
Кіріспе	01.03.2021	
Аналитикалық бөлім	15.03.2021	
Тәжірибелік бөлім	05.04.2021	
Экономикалық бөлім	15.05.2021	
Еңбекті қорғау	20.05.2021	
Қорытынды	25.05.2021	
Норма бақылау	30.05.2021	

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

Бөлімдер атауы	Кеңесшілер, аты, әкесінің аты, тегі (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Экономика бөлімі	Ph.D. докторы, ассистент - профессор К.Қ. Мамырбаева	07.06.2021 ж.	
Еңбекті қорғау			
Норма бақылау	т.ғ.к., сениор-лектор, С.С. Коныратбекова	07.06.2021 ж.	

Ғылыми жетекші  Мамырбаева К.К.

Студент тапсырманы орындауға алды  Мендіғали Ә.Қ.

Күні " 15 " 01 2021 ж.

АҢДАТПА

Дипломдық жұмыс компьютермен терілген, 38 беттен, 4 бөлімнен, 11 суреттен, 12 кестеден тұрады. Оның ішінде тапсырма, кіріспе, никель мен кобальтқа аналитикалық шолу, тәжірибелік бөлімі, экономикалық бөлімі, қауіпсіздік және еңбек қорғау бөлімі, қорытынды және пайдаланылған әдебиеттер тізімі келтірілген. Пайдаланылған әдебиеттер тізімі 25 аталымнан тұрады.

Дипломдық жұмыстың мақсаты – шаймалау ерітіндісінен никель мен кобальтты CYANEX 272 экстрагентімен бөліп алу жағдайларын зерттеу.

Зерттелетін нысан: никель, кобальт құрамды сульфатты ерітінді, CYANEX 272 экстрагенті.

Кендік шикізаттарды шаймалаумен алынған өнімді ерітінділерден никель мен кобальтты экстракциямен бөліп алу, экстракция процесіне әсер ететін параметрлер бойынша әдеби шолу, никель және кобальттың тұзды ерітінділерден металдарды экстракциямен селективті бөліп алу бойынша жүргізілген зерттеулердің нәтижелері, зерттеу жұмысы кезінде қолданылған реагенттердің экономикалық есептеулері, еңбек қорғау және техникалық қауіпсіздік шаралары көрсетілген.

Түйінді сөздер: шаймалау, экстракция, CYANEX 272 экстрагенті.

АННОТАЦИЯ

Диссертация набрана компьютером, состоит из 38 страниц, 4 разделов, 11 рисунков, 12 таблиц. Среди них задание, введение, аналитический обзор никеля и кобальта, практическая часть, экономическая часть, отдел безопасности и охраны труда, заключение и список использованной литературы. Список использованной литературы состоит из 25 наименований.

Цель дипломной работы - изучение условий выделения никеля и кобальта из выщелачивающего раствора экстрагентом CYANEX 272. Исследуемая форма: сульфатный раствор с содержанием никеля, кобальта, экстрагент CYANEX 272.

Показаны результаты проведенных исследований по выделению экстракцией никеля и кобальта из продуктивных растворов с выщелачиванием рудного сырья, литературный обзор параметров, влияющих на процесс экстракции, селективное выделение металлов из солевых растворов никеля и кобальта, экономические расчеты реагентов, использованных при исследовательской работе, меры охраны труда и техники безопасности.

Ключевые слова: выщелачивание, экстракция, экстрагент CYANEX 272.

ANNOTATION

The thesis is typed by computer, consists of 38 pages, 4 sections, 11 figures, 12 tables. Among them are the task, the introduction, the analytical review of nickel and cobalt, the practical part, the economic part, the Department of Occupational Safety and Health, the conclusion and the list of references. The list of references consists of 25 titles.

The purpose of the thesis is to study the conditions for the separation of nickel and cobalt from the leaching solution with the CYANEX 272 extractant. Test form: sulfate solution containing nickel, cobalt, CYANEX 272 extractant.

The results of the conducted studies on the extraction of nickel and cobalt from productive solutions with leaching of ore raw materials, a literature review of the parameters affecting the extraction process, selective separation of metals from salt solutions of nickel and cobalt, economic calculations of reagents used in research work, labor protection and safety measures are shown.

Key words: leaching, extraction, CYANEX 272 extractant.

МАЗМҰНЫ

	Кіріспе	9
1	Никель мен кобальтты гидрометаллургиялық өңдеуге аналитикалық шолу	11
1.1	Никель мен кобальт және олардың қасиеттері	11
1.2	Никель мен кобальттың минералдары мен кен орындары	12
1.3	Никельді гидрометаллургиялық технологиямен бөліп алу әдістері	16
1.3.1	Никельді шаймалау	16
1.3.2	Никель мен кобальтты ерітінділерден селективті бөліп алу әдісі	17
2	Тәжірибелік бөлім	22
2.1	Зерттеу жұмысында қолданылатын реагенттер мен жабдықтар	22
2.1.2	CYANEX 272 экстрагенті	22
2.2	Метал иондарын анықтауға арналған әдістер	23
2.2.1	Никельді анықтауға арналған әдістер	23
2.2.2	Кобальтты анықтау әдістері	23
2.3	Термодинамикалық талдау	24
2.4	CYANEX 272 экстрагентімен никель мен кобальтты бөліп алу жағдайы	27
3	Экономикалық бөлім	32
4	Қауіпсіздік және еңбек қорғау бөлімі	33
	Қорытынды	34
	Пайданылған әдебиеттер тізімі	35

КІРІСПЕ

Түсті металдардың көп бөлігі бай кендерден пирометаллургиялық әдістермен алынады, бірақ бай кендердің құрамындағы пайыздық мөлшерінің азаюына байланысты оларды өңдеуде гидрометаллургиялық технологиялар қолданылады.

Гидрометаллургиялық процестер металдарды әр түрлі химиялық реагенттер арқылы еріткіштермен концентраттардан, кеннен және металлургиялық жартылай өнімдерден бөліп алу үшін кеңінен қолданылады. Гидрометаллургиялық процестер кендерде, концентраттарда, металлургиялық жартылай өнімдер мен қалдықтарда болатын химиялық қосылыстардан металдарды, оларды химиялық реагенттердің су ерітінділерімен өңдеу жолымен бөліп алу арқылы және таза металл ерітінділерінен немесе олардың химиялық қосылыстарынан бөліп алу болып табылады. Бұл процестер қатты және сұйық фазалардың жанасу бетінде су ортасында салыстырмалы төмен температураларда (10 – 300 °C) жүреді. Гидрометаллургиялық технологиялар көптеген металдарды, яғни мырыш, мыс, никель, сирек, асыл металдарды алу кезінде кеңінен қолданылады. Гидрометаллургияда таза металдарды шаймалау ерітінділерден бөліп алу үшін экстракция, сорбция, тұндыру және ион алмасу процестері қолданылады. Қазіргі кезде көптеген процестерде металдарды шаймалау ерітінділерден бөліп алу түсті, қара, бағалы металдарды өндіруде қолдану аймағы кеңейуде. Кейбір кендердің шоғырланған жерлерінің бар екенін білсек те, олардың алыну технологиясын әлі күнге дейін зерттелуде. Соның бірі никель мен кобальт болып табылады. Никельді және никель – кобальтты ірі кен орындарының болуына қарамастан, Қазақстанда бұл кендердің металлургиялық өңделуі әлде де толық ұйымдастырылмай келеді. Оның себебі, металдардың кенді шикізаттағы мөлшерінің төмендігі, минералдарының темір минералдарымен жақын болуы. Шикізат негізінен кедей тотыққан кендер және темірқұрамды кендер мен концентраттардан тұрады. Бұл материалдарды дәстүрлі әдіспен байыту мүмкін емес және экономикалық тұрғыдан тиімсіз болып келеді. Аталған типті шикізаттарды өңдеу үшін байытудың химиялық әдістерін қолданған дұрыс және тиімді.

Никель металлургиясында қоспа металдарды, әсіресе кобальтты никельден бөліп алу қиын процесс екені белгілі. Себебі, мұндай металдардың физикалық және химиялық қасиеттері ұқсас болып келеді, көбінесе табиғатта бұл металдар бірге кездеседі. Қиын бөлініп алынатын металдарды жеке өндіру үшін олардың қасиеттеріне байланысты оларды өндіру үшін әр түрлі әдістер қолданылады. Сондай - ақ атмосфералық тазалыққа, яғни табиғаттың ластанбауын ескерген жөн. Гидрометаллургиялық үрдістердің ең тиімді әдістерінің бірі сұйықтық экстракция процесі болып келеді. Экстракция процесі өнімнің жоғары сапалығы, жұмыс жағдайы ұтымды, зерттеудің аз уақыт ішінде жүруі, белгілі бір температура мен қысымның өзара байланысында жұмыстың жүруі және біршама аз шығын келуі, қолданылатын реагенттердің үнемділігі сияқты ерекшеліктерге ие болып келеді. Осыған орай никель мен кобальтты

сұйықтық экстракция әдісімен бөліп алу параметрлерін зерттеу өзекті мәселелердің бірі болып табылады.

Дипломдық зерттеу жұмысының мақсаты - өнімді ерітінділерден кобальт пен никельді CYANEX 272 экстрагентімен бөліп алу.

Осы мақсатты шешу үшін келесідей зерттеу міндеттері қойылды:

– кендік шикізаттарды шаймалаумен алынған өнімді ерітінділерден никель мен кобальтты экстракциямен бөліп алу бойынша әдеби көздерге шолу жасау;

– экстракциялық көрсеткіштерге әсер ететін параметрлерді анықтау;

– экстракция бойынша жүргізілген зерттеулердің экономикасын есептеу;

– еңбек қорғау және техникалық қауіпсіздік шараларын көрсету.

Зерттеу жұмысының практикалық базасы – «Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдар технологиясы» кафедрасы, Satbayev University.

1 Никель мен кобальтты гидрометаллургиялық өңдеуге аналитикалық шолу

1.1 Никель мен кобальт және олардың қасиеттері

Никель - элементтердің периодтық жүйесінде және кернеу қатарында мыс пен темірдің ортасында орналасқан. Темір, никель және кобальттың қасиеттері бір - біріне өте ұқсас болып келгендіктен, осы металдарды көп жағдайларда темір тектес металдар деп қарастырады. Никельдің атом салмағы 58,69. Балқыту және электролиз процестерінің нәтижесінде алынатын никельдің меншікті салмағы $8,8 - 8,9 \text{ т/м}^3$, химиялық тазалығы 9,04-ке тең. Балқу температурасы 1455°C , қайнау температурасы 2900°C . Кюри температурасы (магниттік қасиетінің жойылуы) $357,6^\circ\text{C}$. Балқытудың жасырын жылуы $58,1 \text{ кал/г}$. Балқығанға дейінгі жылу сыйымдылығы $0,109 \text{ кал/г}$, балқығаннан кейінгі (сұйық) жылу сыйымдылығы $0,167 \text{ кал/г}$. 20°C -дағы тік таралудың коэффициенті $0,0000128$ тең. 18°C -дағы жылу өткізгіштігі $0,142 \text{ кал/см-сек.}^\circ\text{C}$. Күміске қатысты электрөткізгіштігі 12,9, меншікті кернеу 20°C $6,9 \text{ ом/ см}$ [1].

Өндірістегі никельдің құрамындағы небір қоспалар металдың қасиетіне үлкен әсерін тигізеді. Барлық қоспаларды никельдің қасиетіне әсер етуіне байланысты екі топқа бөлуге болады: никельмен қатты қоспа түзбейтін; оның қасиетін күрт нашарлататын қоспалар; никельмен қатты қоспа беретін және оның қасиетін төмендетпейтін қоспалар. Сонымен қатар, никель атмосфералық ортада, ауада және агрессивті ортада коррозияға тұрақты болып келеді. Никель көбіне легірлеуші металл ретінде қолданылады. Себебі, никель беріктілік, яғни қорытпаға механикалық қасиет береді. Никель металлургияда легирленген болат пен қорытпалар алу үшін (жалпы тұтынудың %ы) кең қолданылады. Никельмен легирленген болаттың қаттылығы, оттөзімділігі, майырылғыштығы, коррозияға төзімділігі артады. Өнеркәсіпте никель мен мыс, мырыш, алюминий қорытпалары (жез, латунь, нейзильбер, мельхиор, қола, монеталық қорытпа), хроммен (нихром, элинар, инконель) темірмен (платинит) қосылыстары, сондай-ақ магнитті балқымалар үлкен мәнге ие. Никель 700°C -дан жоғары температурада ауамен әрекеттеседі. Ол күкірт және тұз қышқылдарымен баяу әрекеттеседі, ал азот қышқылымен оңай әрекеттеседі [1].

Никель ауада оңайлықпен тотықпайды, тек температурада қыздырғанда ғана әрекеттеседі:

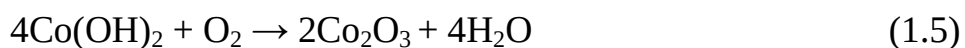




Кобальт – периодтық жүйеде VIII топта орналасқан және атом нөмірі 27, атом массасы 58,9332 болып келетін химиялық элемент. Кобальтты 1735 жылы швед химигі және минерологы Георгом Брадтом ашқан болатын. Кобальт сұйық қышқылдарда ериді. Оның тығыздығы 8,9 г/см³ құрайды, балқу температурасы — 1494 °С, ол ферромагниттік қасиеттерге (Кюри нүктесі 1121 °С) ие. Кобальт қарапайым күмістей ақ, қызғылт немесе көкшіл реңктері бар сәл сарғыш металл. Кобальт - екі модификацияда бар қатты металл. Бөлме температурасынан 427 °С-қа дейінгі температурада α-модификация тұрақты болады. 427 °С-тан балқу температурасына дейінгі (1494 °С) температурада кобальттың β-модификациясы тұрақты. Кобальт ауада оттегімен 300 °С-тан жоғары температурада әрекеттеседі. Кобальттың барлық оксидтері сутегімен тотықсыздандырылады. Кобальт болат пен балқымалардың оттөзімді, аспаптық, аса қатты және магнитті сорттарын алу үшін пайдаланылады (70 %). Сонымен қатар, ол лак-бояу, керамика, шыны мен химиялық өнеркәсіпте қолданылады [2].



Кобальт (II) гидроксиді оттегімен әрекеттесіп, кобальт (III) оксидін түзеді:



1.2 Никель мен кобальттың минералдары мен кен орындары

Никель минералдарының классификациясы үш топқа бөлінеді: тотыққан, сульфидті және мышьяк. Әртүрлі есептер бойынша жер қабатының құрамында никельдің мөлшері болады, демек бұл мыстан да көп болғаны. Бірақ табиғатта никель қосылыстары шашыраңқы келеді, сондықтан да әлемдегі кен орындарын барлағанда, никельдің жалпы қоры мыстың жалпы қорынан едәуір аз болып келеді [1].

Никель кендерінің құраушы бөлігі мыс-никель сульфидтері мен никель силикаттары болып табылады. Никель кендері, құрамында никелі бар табиғи минералдың жиынтығы болып келеді. Табиғатта негізінен никельдің 50-ден астам минералдары белгілі. Барлық кендегі мыс пен никельдің жиынтық құрамы 8-10 % және одан да көп, брекчий тәрізді кендерде 2-4 % никель және 0,8–2,5 % мыс бар. Араласқан кендер құрамында 0,25-0,50 % никель шашыранды және сульфидті түрде болады. Сульфидті мыс-никель кендері бай және кедей болып бөлінеді. 1 кестеде никельдің минералдары келтірілген [3].

1 Кесте – Никельдің минералдары

Минералдар	Химиялық формуласы
Пентландит	$(\text{Ni, Fe})_9\text{S}_8$
Миллерит	NiS
Никелин	NiAs
Хлоанит	NiAs_2
Герсдорфит	NiAs_5
Гарниерит	$(\text{Ni, Mg})\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Непуит	$3(\text{Ni, Mg})\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Пентландит - никельдің негізгі минералдарының бірі. Пирротинмен және халькопиритпен байланысты және табиғатта жұқа кристалды агрегаттар түрінде кездеседі. Түсі қола-сары қоңырға дейін түсте, өте жылтырлығы, адгезияға өте берік болып келеді. Қаттылығы 3,5-4; тығыздығы 4,6-5 г/см³. Типтік қоспалары: Co, Ag, Cu [4].



1 Сурет – Пентландит

Кобальттың табиғатта 100-ден астам минералдар белгілі. Алайда олардың едәуір бөлігі кобальт металлургиясы үшін тәжірибелік маңызы жоқ. Кестеде кобальттың табиғатта жиі кездесетін кейбір негізгі минералдар көрсетілген. 2-кестеде кобальттың минералдары көрсетілген [5].

2 Кесте – Кобальттың минералдары

Минералдар	Химиялық формуласы
хлоантит	$(\text{Ni, Co})\text{As}_2$

2 кестенің жалғасы

Минералдар	Химиялық формуласы
хлоантит	$(\text{Ni}, \text{Co})\text{As}_2$
Зигенит	CoNiS_4
биберит	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
патераит	CoMoO_4
Моддерит	CoS
Кобальтин	CoAsS
Каттиерит	CoS_2

Кобальтин - кобальт жылтырлығы - CoAsS химиялық формуласы бар салыстырмалы түрде сирек кездесетін минерал (Co 35,41 % (26-34 %), As 45,26 % және S 19,33 %; 10 % темірге дейін болуы мүмкін, никельдің мөлшері әр түрлі). Кобальтин кобальт кендерінің негізгі минералдарының бірі болып табылады. Кобальтин Тунберг (Швеция), Кобальт (Онтарио провинциясы, Канада), Дашкесан (Әзірбайжан), Норвегия, Германия, Корнуолл, Австралия, Конго және Мароккода кездеседі [6].

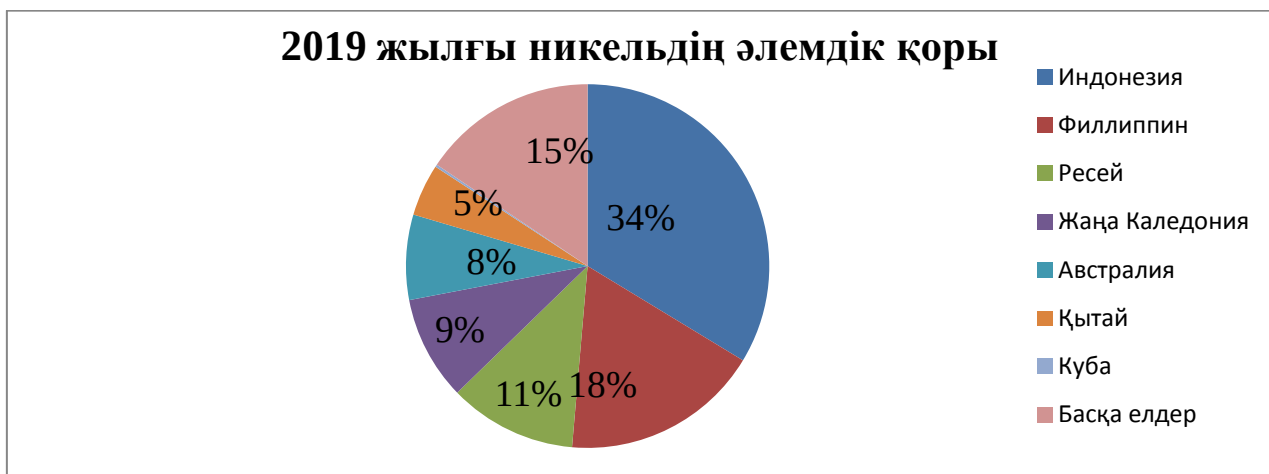


2 Сурет – Кобальтин

Никель мен кобальттың кен орындары. Сульфидті мыс-никель және кобальт кендерінің кен орындары ежелгі қалқандар мен платформалардағы терең жарықтар аймақтарымен шектелген қабатталған габброидтердің лополит тәрізді немесе плита тәрізді массивтерімен байланысты. Ірі кен орындарының кен денелерінің пішіні қабат тәрізді (Канададағы Фруд-Стоби, Томпсон және т.б.; Норильск 1, ТМД-дағы Талнах және Октябрь; Австралиядағы Камбалда және т. б.), көбінесе интрузивті массивтердің стратификация бағытына сәйкес келеді. Көптеген кен орындары (ТМД-дағы Мончегорское, Каула, Канададағы Линн көлі, Оңтүстік Африкадағы Пилансберг; Австралияның бірқатар кен орындары) жыртылған бұзылулармен анықталған тамырлы, бағаналы немесе күрделі кен денелерінің формасына ие. Бүкіл әлемдегі мыс-никель кен

орындарының тән ерекшелігі-кеннің тұрақты минералды құрамы: пирротин, пентландит, халькопирит, магнетит олардан басқа кендерде пирит, кубанит, полидимит, никелин, миллерит, виоларит, платина тобының минералдары, кейде хромит, никель және кобальт арсенидтері, галенит, сфалерит, борнит, макинавит, валлерит, графит, табиғи алтын бар [9].

Никель латерит кендерінің типтік кен орындары - бұл өте үлкен тонналы, төмен сұрыпты, жер бетіне жақын орналасқан кен орындары. Олар, әдетте, 20 миллион тонна және одан жоғары (құрамында 200000 тонна никель бар, 1 %), ал кейбір мысалдар миллиардтаған тонна материалға жақындайды. Осылайша, әдетте, никель латерит кендерінің кен орындарында құрамында металл құнының ішінде миллиардтаған доллары бар. Бұл типтегі кен орындары ультрамафит жыныстарынан жоғары дамыған ауа - райының мантиясымен шектелген. Осылайша, олар жер бетінің көптеген шаршы шақырымдарын қамтитын кестелік, тегіс және үлкен болады. Алайда, кез-келген уақытта игеріліп жатқан никель кенінің ауданы әлдеқайда аз, әдетте бірнеше гектар болып келеді. Әдеттегі никель латерит шахтасы көбінесе ашық шахта немесе жолақты шахта ретінде жұмыс істейді. Ресей мен әлемдегі кен орындары 400 -ден астам кен орны бүкіл әлемде никель кендерін өндіреді. Ірі отандық кен орындары: Таймыр ауданы – Октябрьское және Талнахское, Мурманск облысы-Жданов, Челябин облысы-сахарин, Орал-Серовское, Орынбор облысы – Бурыкталь. Кішкентайлар Карелияда, Воронеж облысында, Тува Республикасының аумағында, Амур аймағында және Камчатка аймағында кездеседі. Шетелде айтарлықтай кен орындары бар: Канадада, Кубада, Оңтүстік Африкада, Украинада, Албания мен Грецияда, Индонезия, Филиппин, Австралия және Жаңа Каледония. Никель кендерінің барлық маңызды түрлері Солтүстік Америкада ұсынылған. Сульфидті кен орындары никельдің саадық және сандық жағынан маңызды көзі болып табылады [10]. Төменде 3 суретте никельді өндіру және қоры бойынша диаграмма көрсетілген.



3 Сурет – 2019 жылғы никельдің әлемдік қоры

1.3 Никельді гидрометаллургиялық технологиямен бөліп алу әдістері

1.3.1 Никельді шаймалау

Кен шикізатының барлық түрлерінен никель алу үшін пиро- және гидрометаллургиялық процестер мен технологиялық схемалар қолданылады. Қазіргі кезде, түсті металдарды гидрометаллургиялық жолмен алады. Себебі, пирометаллургиялық жолмен өндірсек, ауаны, табиғатты ластан, экологияға оразан зор зиян келтіреді. Негізінен, никельді табиғатта оксидтік және сульфидтік формада кең таралған. Өндірісте екі шикізаттан да никельді алуға болады. Бірақ өндіру саласында айтарлықтай көп айырмашылық жоқ.

Никельдің оксидтік кендерін автоклавты шаймалау. Жалпы, автоклавты шаймалауда никельдің оксидтік кендері 98 пайыз тұратын күкірт қышқылымен 1 – 2 сағат автоклавтарда өңделеді. Нәтижесінде 95 пайыз никель және кобальт ерітіндіге өтеді. Ерітіндіден никель мен кобальт сульфидтер түрінде тұндырылады [11].

Никельді автоклавты, үймелеп шаймалауды байытылған материалдардан, сонымен қатар кедей пирротинді концентраттардан өндіруге болады. Кедей пирротинді концентраттарда пирротиннің тотығуы мүмкін, ол күкіртті және сульфидті концентратты бөліп алуға көмектеседі. Әрі қарай осы концентратты никель штейнін алу үшін қайта балқытуға жіберіледі. Никельді рафинирлеуді сульфатты немесе сульфатты - хлоридті ерітінділерде, қарапайым электролизбен жүргізуге болады. Осы ерітіндіден таза никель алуға және карбонилды термиялық ыдыратқаннан соң, никель ұнтақ тәріздес болады. Никель уытты металл болғандықтан, бүкіл өндіріс адамның денсаулығы үшін қауіпті болып табылады. Сондықтан өндірісте қауіпсіздік шараларын жоғары дәрежеде сақтау қажет.

Никельді шаймалаудың инновациялық түрі. Никель құрамдас кендерді қайта өңдеу кезінде металдың қайта оралмас қалдыққа кететін мөлшері есепке алынады. Соңғы уақытқа дейін никельді шаймалау негізінен пирометаллургиялық әдістің, әсіресе фанштейннің жолдарымен өндірілген болатын. Алайда, фанштейннің мысты және никельді концентраттарға бөлінуі өзінің кемшіліктері болатын. Осы кемшіліктерді гидрометаллургиялық қайта өңдеу арқылы түзетуге тырысқан болатын. Олар өзіне фанштейннің біртіндеп сууын, оның флотациясын және ары қарай никельді, мысты концентраттардың рафинирлеуін қосады. Никельді концентратты келесі жолдармен рафинирлейді: тотықтырып күйдіру, анодтарға тотықсыздандырып балқыту және металдың қорытынды электролизі. Бұл әдіс металдың жоғарғы жоғалуларына алып келетін, жоғарғы бағаны қамтамасыз ететін. Сондықтан ғалымдар никельді шаймалаудың инновациялық жетістіктерімен жаңа технологияларын ойлап табуға тырысқан болатын.

Никельді аммиак ерітіндісімен шаймалау. Түсті металдардың бағалары үнемі күрт жоғарылап отырады, ал кендердің қорларының азаюын есепке ала отырып, көптеген ғылыми ұйымдар төмен құрамды кендерден никельді өндіру

туралы мәселені шешу жолдарымен жұмыс жасаған болатын. Мәселенің жалпы негізі, оттекті кендерді алдын - ала генераторлы газдармен немесе N_2H_2 қоспасымен тотықсыздандыру болып саналады. Содан кейін ғана никельді шаймалауды аммиак ерітіндісімен және CO_2 газымен, ауаның қысымымен үрлеу арқылы өндіре бастады. Ерітіндіні тазарту үшін аммоний сульфидін қолданады. Активті ерітіндіні ары қарай ыдыратқанда, бөлініп шығады. Алынған пульпаны сутегімен тотықсыздандырады, осылайша никель алынады. Бірақ, бұл әдіске қарағанда, никельді оксидтік кеннен арнайы автоклавта күкірттің көмегімен шаймалауы ұзақ уақытты алмайды. Тазалаудан соң пайда болған ерітінді күкіртті сутегімен тұндырады, бұл реакция жоғары температурада жүзеге асырылады. Технологиялық операцияның нәтижесінде концентрат никель сульфиді пайда болады, ол әрі қарай штейндер өңделетін технологиямен өңделеді. Осылайша, никельді сульфидті кендерден шаймалау автоклавтарда аммиактың тотығуына алып келеді немесе күкірт қышқылының ерітінділері қолданылады. Автоклавтарда шаймалау бастапқы тотығумен жүзеге асырылады. Нәтижесінде сульфатты немесе сульфат - хлоридті ерітінділер пайда болады. Оларды әрі қарай Cu, Fe, Co тазалайды. Мыс никельді ұнтақтағы цементация көмегімен тазаланады, ал темір мен кобальт никель гидрокарбонатымен тотығады және тұндырылады [12].

Никельдің оксидтік кендерін аммиакпен шаймалау. Құрамы Ni – 1,3 пайыз, C – 0,8 пайыз оксидтік никель кендерін гидрометаллургиялық қайта өңдеу барысында, аммиакты сызба бойынша кенді алдымен селективті тотықсыздандырып күйдіреді. Осы процесс барысында никель мен кобальт металдарға дейін тотықсыздандырылады. Сонда, мына реакция жүріп өтеді:



Гидрооксид түріндегі темір және кобальттың үлкен бөлігі шаймалаудың соңында қалып қояды. Алынған ерітінділер әрі қарай никель мен кобальттың ерімейтін карбонаттарының пайда болуымен, бумен термиялық ыдыратуға ұшыратады. Шөгіндіні ерітінділер бөлімінде кептіреді және трубалық пештерде күйдіруге ұшыратады. Ол никель тотығының пайда болуына әкеліп соғады. Никель тотығын агломерациялық машиналарда пісіреді.

1.3.2 Никель мен кобальтты ерітінділерден селективті бөліп алу әдісі

Кобальтты никельден сулы ерітіндіден бөлу әрдайым гидрометаллургия үшін үлкен мәселе болатын. Олардың периодтық кестеде көрші орналасуы және химиялық физикалық қасиеттерінің ұқсас болуы, оларды бір бірінен оңай бөліп алу қазіргі заманның басты мәселесі болып табылады. Кобальт та, никель де сұйылтылған су ерітіндісінде екі валентті гексагидратталған иондар ретінде кездессе де, кобальт ионы үшін су молекулаларының алмасу жылдамдығы никельге қарағанда әлдеқайда жақсырақ болып келеді. Кобальт

сулы ерітіндіде тетраэдрлік және октаэдрлік пішінді құрайды. Ал никель тек алты координаталық кешендерді құрайды, ерекше жағдайларда жалпақ төртбұрышты пішіндер түрінде болады. Бұл жалпы айырмашылықтар қазіргі уақытта кобальт пен никельді бөлу үшін қолданылатын әртүрлі бөлу процестерінің негізін қамтиды. Бұл айырмашылықтар осы екі ионды бөлу кезінде экстракциялық әдіс тиімді болып келеді [13].

Қазіргі кезде экстракцияны көптеген радиоактивті, сирек, шашыранды металдарды бөліп алу үшін қолданылады. Ал түсті металлургияда никель, кобальт, мыс және тағы басқа металдарды бөліп алу үшін қолданылады. Никель мен кобальтты экстракциямен бөліп алу іс жүзінде көптеген қиын процестерді қамтиды. Сонымен қатар, 99 пайыз тазаланған металдар құрамымен ерітінді алу үшін 20 - дан аса экстракциялық сатылардан өткізу қажет.

Экстракция деп таңдап алынған еріткіштердің көмегімен өзімізге қажетті металды бір немесе бірнеше қоспадан бөліп алу процесін айтады. Экстракция процесінде қолданылатын еріткіштер өзара араласпайтын еріткіштер болу қажет. Сонда ғана металды қоспадан оңай бөлініп алынады. Бұл процесс әрекеттесуші массалар заңымен сипатталады. Тепе - теңдікте екі араласпайтын сұйықтардың, яғни екі фаза арасында жүретіндіктен ол гетерогенді тепе-теңдікке жатады. Әдетте, араласпайтын сұйықтың біреуі су, екіншісі – органикалық еріткіш болып келеді. Көптеген органикалық сұйықтар сумен араласпайды. Осындай сұйықтықты суға қосқанда екі қабат пайда болады. Егер органикалық сұйықтықтың тығыздығы судың тығыздығынан үлкен болса, онда ол төменгі қабатта орналасады, ал керісінше органикалық сұйықтың тығыздығы судың тығыздығынан аз болса, бұл сұйық судың үстіне шығып жоғарғы қабат түзеді. Таңдап алған органикалық еріткішті судың ерітіндісімен шайқағаннан кейін оның тамшылары тез қосылып бөлек қабат түзуі қажет. Екі қабатқа тез бөліну үшін органикалық сұйықтық пен судың тығыздықтарының қатынасына байланысты болып келеді [14].

Никельді хлороформмен экстракциялау. Экстракцияны лимонды қышқыл немесе аммакты ерітіндіде жүзеге асырады. Бұл әдіспен никельді темірден, алюминийден, кобальттан бөліп алады. Никельмен бірге кобальт пен мыстың іздері экстрагирленеді және оларды аммиак ерітіндісінде араластырумен бөліп алады. Марганецтің үлкен көлемін араластырады, себебі марганецтің қатысуы кезінде никельдің диметилглиоксиматтың каталитикалық тотығуы жүреді. Осы жағдайда тұз қышқылды гидразин немесе тұз қышқылды гидроксиламин қосылады.

Никельдің аз концентрациясында никельдің диметилглиоксиматы қоңырлау түске боялады, әсіресе СО газының үлкен концентрациясында байқалады.

Экстракция никельді бөліп алудың тиімді әдісі болып табылады. Оны аз аммиакты ортада цитраттардың немесе тартраттардың қатысуымен жүргізеді. Себебі, олар гидролизденген металдардың бөлініп шығуына қарсы тұрады.

Соңғы жылдарда түсті металдар гидрометаллургиясындағы органикалық экстрагенттерді қолдану жайлы көптеген шолу пайда болды. Алмасу экстракциялық әдіс ауыр металдардың май қышқылдарын іріктеп алмасуға, осы металдардың тұздарының су ерітінділерімен өте таза ерітінділер алуға мүмкіндік беретін тұздардың қабілетіне негізделген [15].

Сонымен қатар, металдардың органикалық фазаға өту қабілеті бойынша реакциялардың рН бойынша олардың гидроқышқылдарының шөгуінің жанында сәйкес келеді.

Кобальт пен никельді бөлудің әр түрлі әдістері бар. Олардың сульфаттарының, не ортофосфаттардың, не карбонилдердің, не соңында хлоридтердің қасиеттеріндегі айырмашылыққа негізделген.

Хлоридтердің фракцияланған кристалдануына негізделген әдіс көптеген патенттерде де сипеттелген. Осы өнертабыстың авторы никель, кобальт және калий хлоридтерінің қатты ерітінділері саласында жүргізген зерттеулер калий хлоридінің қатысуымен кобальтпен байытылған қатты ерітінділерді бөлу процесі екі жаққа да әлдеқайда аалыс жүретінін анықтады. Сонымен қатар, ерітіндідегі кобальт пен никельдің 50:50 қатынасы сияқты, бұл металдардың кристалдардағы 60:40 қатынасын құрайды. Сол жағдайларда, егер ерітіндідегі кобальт пен никельдің 10:90 қатынасы болса, содан кейін кристалдарда олардың 15:85 қатынасы құрайды. Егер ерітіндіде кобальт пен никельдің 3:97 қатынасы болса, онда кристалдарда олардың 5,5:94,5 қатынасы болады.

Ерітінді кобальтпен байытылған кристалдарды шығаруды жалғастырады, тіпті ондағы никельге қатысты кобальт мөлшері бір пайызды құрайды. Екінші жағынан, кобальтпен байытылған кристалдар кобальтқа бай ерітінділерден де ерекшеленеді. Сонымен, егер ерітіндідегі кобальттың никельге 80:20 қатынасы тең болса, олардың кристалдардағы қатынасы 88:12, ерітіндідегі кобальттың никельге қатынасы 88:12, олардың кристалдардағы қатынасы 94:6. Соңында, кобальттың ерітіндідегі никельге қатынасы 94 : 6 ретінде кобальт кристалдары алынады, онда никель мөлшері 1 % - дан аз болады. Бұл әдіс бір жағынан кобальт тұздарын никель тұздарынан алуға мүмкіндік береді, тіпті кобальт мөлшері өте аз болса да, екінші жағынан кобальт тұздарын никельден алуға болады. Никель мен кобальт тұздарын осы тұздардың хлорид ерітіндісінің фракцияланған кристалдану әдісімен бөлу әдісі, бұл кристалдану калий хлоридінің қатысуымен жүреді [16].

Тотыққан никель кендерінен никель және кобальт әрі қарай өндірісін одан әрі дамыту кенді кешенді қайта өңдеудің жаңа үдерістерін анықтау әрі зерттеу және осы мәселемен байланысты болып келеді. Жаңа әдістердің арасынан кенді тотықсыздандырып күйдіру және кедей кенді ферроникельге электр балқыту процесінде қолданылады.

Пульпаны шаймалаудың алдында 200 °С температураға дейін кезінде қыздырып, қ : с = 1 : 1 – 1 : 2, және оған концентирленген 1 кг : 0,25 кг есебімен күкірт қышқылын енгізген. Шаймалау 240 °С температурада жүргізілді, ал бу

қысымы 34 Па. Шаймалау уақытында 1,5 сағат ерітіндіге 95 – 97 % никель және кобальт өтті [17].

Шаймалаудан қалған қалдықты электр пешінде құрылыс мақсатында пайдаланылуы мүмкін төмен қоспаланған шойын мен үйінді шлакты алу арқылы балқытады. Темірді өткізу легирленген шойынға 90 пайызға жетеді. Бұл концентраттың гидрометаллургиялық қайта өңдеуін В.И. Рыбников және В.И.Смирнов аммиактың сулы ерітіндісінде немесе аммиакты тұздармен қоспада, тотықтырғыш автоклавты шаймалау арқылы жүргізуді ұсынады. 60 - 90 мин арасындағы шаймалау кезінде 97 пайыз никель және 92 % Со олардың концентраттағы бастапқы санынан дейін ериді.

Авторлардың мәліметтері бойынша, түсті металдарды соңғы өнімге жалпы алу 80 - 90 пайыз құрайды.

Е. Колкер 1966 жылы ксантогенатты кобальтты кектерді қайта өңдеудің қызықты тәсілін ұсынды. Д.М. Чижиков, Л.В. Плигинская және Н.В. Скордули анодты ерітумен темір, никель, кобальтты қорытпаларды хлорлы натрийдің ерітіндісінде алынған, никель мен кобальтты металдар гидрооксиді шөгіндісі ерітіндісіне алудың жолдарын жоғарылату үшін 20 – 30 °С аммоний тұздарының қатысуымен аммиак ерітіндісімен шаймалауды ұсынады.

Шаймалау процесі 1 - 2 сағатта аяқталады. Темір тұнбада қалады да, никель мен кобальт аммиак ерітіндісіне өтеді. Бұл әдіс тек жаңа шөктірілген гидрооксидтер қоспаларына ғана қолданылады [18].

А.С.Милославский, М.И.Евдокимов, А.Д.Травкина және А.Д.Толстогузов күкірт қышқылды ерітінділерден кобальтты хлормен және пайда болатын қышқылды, сода ерітіндісімен бейтараптандыру арқылы кобальт концентратын тұндырудың үздіксіз тәсілі ұсынылды. Процесстің үздіксіздігін қамтамасыз ету үшін авторлар концентраттың шөгуін $pH = 2,9$ болатын 1100 мВ потенциалды тотығу - тотықсыздануды мәндерін ұстеп тұру арқылы және 80 °С температурада концентраттың шөктіруді жүргізуге кеңес береді.

Су ерітінділерінен мыс, кобальт және никель иондарын селективті экстракциялау әдісі. Бұл әдіс түсті және қара металлургияда, сондай-ақ өнеркәсіптік және тұрмыстық ағынды суларды тазарту үшін қолданылады. Түсті металдарды селективті алу ерітіндінің pH шамасын біртіндеп өзгерте отырып және экстракцияның әрбір кезеңдік операциясында pH өзгерген шамасын сақтай отырып, экстракция процесімен жүзеге асырылады. Белсенді компоненті ди(2,4,4-триметилпентил)фосфин қышқылы экстрагент ретінде қолданылады. Нагізінен мыс иондарын алу pH 4 - 5 кезінде, кобальт - pH 5 - 6 кезінде, никель – pH 6 – 7 кезінде экстракция арқылы жүзеге асырылады. Мыс, кобальт және никель олардың тұз сульфаттарының сулы ерітінділерінен бірге болған кезде селективті алудың жоғары көрсеткіштері қамтамасыз етіледі. Су ерітінділерінен мыс, кобальт және никель иондарын алу әдісі су ерітінділерінен органикалық экстрагенттермен заттарды алу саласына жатады және оны түсті және қара металлургияда, сондай-ақ өнеркәсіптік және тұрмыстық ағындарды тазарту үшін пайдалануға болады.

Аммиак және аммиак - карбонат ерітінділерінен мыс, кобальт және никельді экстрагенттер ретінде карбонды полиалкилфосфонитриль қышқылдарын, триалкилфосфаттарды, триалкилфосфиноксидтерді, оксимдерді және басқаларды пайдалана отырып экстракциямен алу және бөлу тәсілдері белгілі [19].

Әдістің кемшілігі - түсті металл иондарын алу нәтижелері тек аммоний иондары бар ерітінділерден алынады.

Ең тиімді әдіс - сульфат және хлорид ерітінділерінен кобальт пен никельді органофосфор қышқыл реагенттерімен алу [20]. Керосиндегі изододецилфосфетан қышқылының ерітінділерімен кобальттың экстракциясы $pH = 4 - 5$ кезінде максимумға жетеді. Әдістің кемшілігі - кобальт пен никельді оңтайлы жағдайда экстракциялық бөлу кобальтты мыстан тазартуды қамтамасыз етпейді.

Өндірісте жүзеге асыру кезінде қол жеткізуге болатын техникалық нәтиже су ерітінділерінен мыс, кобальт және никель иондарын алудың тиімділігі мен селективтілігінің жоғары дәрежесінен тұрааы [21].

Тақырып бойынша зерттеулерді талдау нәтижесінде никель мен кобальтты бөліп алу үшін экстрагентімен оған әсер ететін параметрлердің тандап алынды.

2 Тәжірибелік бөлім

2.1 Зерттеуде қолданылған реагенттер мен жабдықтар

Тәжірибелік зерттеу жұмысы гидрометаллургиялық технологиямен түсті металдардың өнімді ерітінділерін өңдеу, соның ішінде никель мен кобальттың сульфаттары мен хлоридті ерітінділерімен, күкірт қышқылымен, сілтілік металдың гидроксидтерімен, органофосфорлы қышқылымен жүргізілді. Зерттеуде сондай - ақ никель мен кобальтты титрлеуде арнайы реагент және индикаторлар қолданылды.

2.1.2 CYANEX 272 экстрагенті

CYANEX 272 маркалы экстрагенті ди(2,4,4-триметилпентил)фосфин қышқылы $(C_8H_{17})_2POOH$ негізіндегі экстрагент және мыс (II), кобальт (II) және никель (II) иондарын экстракциялау үшін тиімді болып келеді.

CYANEX 272 маркалы экстрагенті металл иондарын алу рН кең диапазонында фосфорорганикалық кешенді қалыптастыру есебінен метал иондарын бөліп алуға мүмкіндік береді [22]. Экстрагенттің толық физикалық және технологиялық қасиеттері төменде 2.1 - кестеде көрсетілген.

2.1 Кесте – CYANEX 272 экстрагентінің физикалық және технологиялық қасиеттері

Параметрлердің атауы	Көрсеткіштері
CYANEX 272 экстрагенті	Бис (2,4,4-үшметилпентил) фосфин қышқылы
Экстрагенттің физикалық қасиеті	түссіз және ашық-сары сұйықтық
Экстрагенттің 24°C меншікті салмағы	0,92 Н/м ³
Дистильденген суда еруі	
рН = 2,6 кезінде	16 мкг/мл
рН = 3,7 кезінде	38
Қайнау температурасы, °C	300 °C
Қату температурасы, °C	-32 °C

2.1 кестенің жалғасы

Параметрлердің атауы	Көрсеткіштері
Қату температурасы, °C	-32 °C
52 °C температура кезінде Экстрагенттің жылу сыйымдылығы,	-0,48 кал/ °C
Экстрагенттің жылу өткізгіштігі	$2,7 \cdot 10^{-4}$ кал/сек
Кобальт пен никельдің экстрагентке бөліну дәрежесі	700
pH = 3,8	1000
pH = 4,2	2000
pH = 5,3	2700
pH = 5,7	

2.2 Метал иондарын анықтау әдістері

2.2.1 Никельді анықтауға арналған әдістер

Никель тұзының ерітіндісін дайындау және оның нақты нормаларын анықтау кезінде қолданылатын трилометриялық әдіспен никельді анықтау келесідей жүреді:

1) Никель тұзының ерітісіні 250 мл колбаға құйылады және 50 мл дистилденген су, 10 мл аммиак буферлі ерітіндісі және аздап 0.1 гр мурексид қосамыз. Сонда ерітіндіміз сары түске боялады.

2) Сары түс ашық күлгін түске ауысқанға дейін 0.1 н Трилон Б ерітіндісімен титрленеді.

3) Сонында никель тұзының ерітіндісінің және осы ерітіндідегі никельдің мөлшері анықталады [23].

2.2.2 Кобальтты анықтау әдісі

Кобальтты анықтаудың салмақтық электролиттік әдісі(кобальттың массалық үлесі 98,0-ге дейін)

Салмағы 1 гр кобальттың сыйымдылығы 300 мл 15 мл азот қышқылында (1:1) стаканда ерітіледі. Ерітіндіге 15 мл күкірт қышқылы (1:1) қосылады және күкірт қышқылының буы пайда болғанға дейін буланады, содан кейін сәл

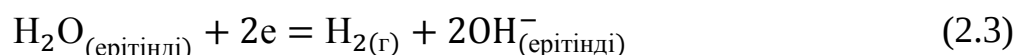
салқындатылады, 10 мл су құйылады және булану қайталанады. Қалдық салқындатылады, тұздарды 50 мл суда ерітеді, 5 гр аммоний сульфатын қосады және шыныны күкірт қышқылы тұздары ерігенше қыздырады. Осыдан кейін ерітінді қайтадан салқындатылады, аммиак ерітіндісі иіс пайда болғанша ақырын құйылады, содан кейін 50 мл артық болады. Темір гидрототығы сүзіледі, сумен жуылады және кобальтты анықтау үшін сақталады. Сүзгіге 2 гр гидразин қосылады. Ерітінді 200 мл-ге дейін сумен сұйылтылады және бөлме температурасында электролизге ұшырайды, ток күші 3-4 А және кернеу 2-2,5 В, алдын-ала тоқтатылған платина тор электродтарын анод және катод ретінде қолданады. Электролиз ерітінді толығымен түссізденгенге дейін араластырғанда 1-1,5 сағат ішінде, содан кейін тағы 15-20 минут ішінде жүзеге асырылады [24].

2.3 Термодинамикалық талдау

Металлургиялық жартылай өнімдерді шаймалау кезінде оттекті және сульфидті қосылыстар, көміртегімен және күкіртті тотықсыздандырғыштармен никель мен кобальтты тотықсыздандыру процесі термодинамикалық заңдылықтарына сүйенеді.

Зерттеу жұмысы кезінде Co-S-H₂O, Ni-S-H₂O, Ni-H₂O жүйелері бойынша E-pH диаграммалары(Пурбэ диаграммасы) тұрғызылып, әр аймаққа сипаттама беріледі.

Ni-H₂O жүйесіндегі реакциялар төмендегідей болады:



Бірінші текті электродтық реакциялар үшін Нернст теңдеуі қолданылады:

$$\varphi_{\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{Ni}}} = \varphi_{0\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{Ni}}} + \frac{0.059}{2} \lg \text{Ni}^{2+} \quad (2.5)$$

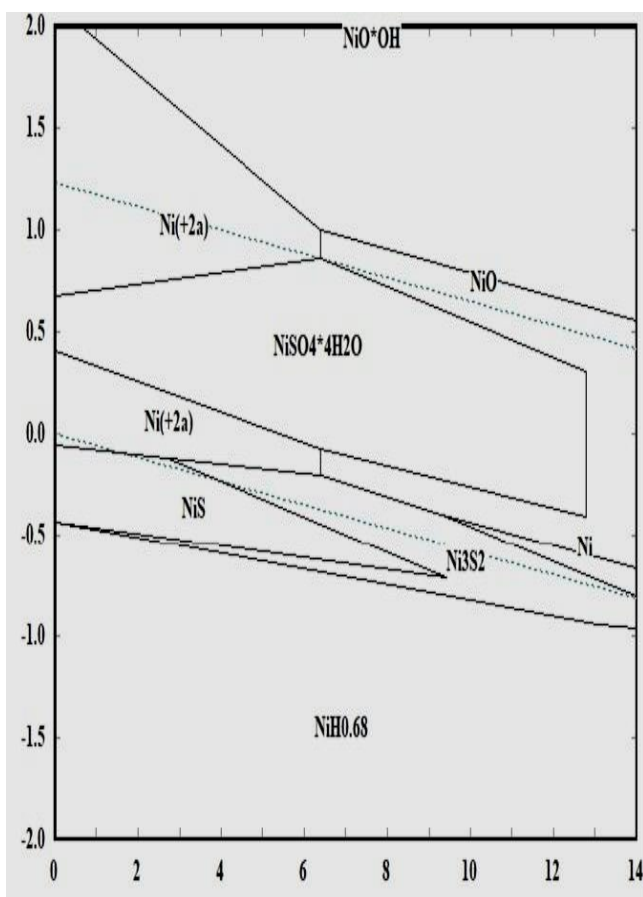
Тепе теңдік реакциялар кезінде (2.2) және (2.3) сутекті электродты реакциялар Нернст теңдеуі:

$$\varphi_{\frac{H^+}{H_2}} = \varphi_{\frac{H^+}{H_2}}^0 - 0.059pH \quad (2.6)$$

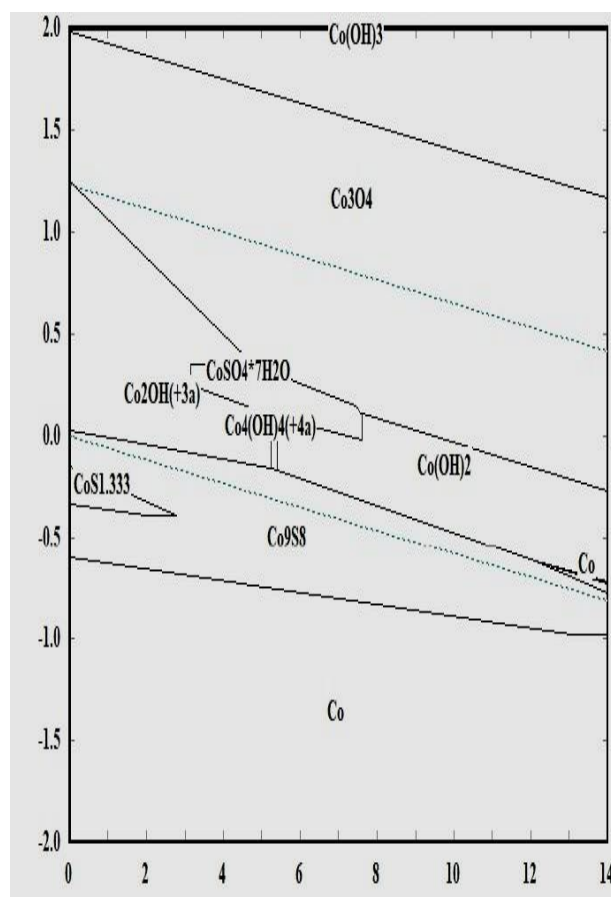
Электрондардың қозғалысы барлық қалған катиондардың қозғалыстығынан едәуір жоғары, бұл оны орын ауыстыру механизмімен түсіндіріледі. Бұдан басқа, (2.2) реакцияны гидроксоний ионының бір қатарының түрінде жазу керек:



2.1 суретте Ni-S-H₂O жүйесінің 20 °C-ғы E–pH (Пурбэ) диаграммасы келтірілген. Сондай - ақ, 2.2-суретте Co – S – H₂O жүйесі көрсетілген. Бұл диаграммада потенциал азайған сайын кобальт ерітіндіде ионды кешендер түрінде жүреді. Потенциалы жоғарылаған сайын оттексті кобальт түзіледі.



2.1 Сурет – Ni-S-H₂O жүйесінің Пурбэ диаграммасы



2.2 Сурет – Co-S-H₂O жүйесінің Пурбэ диаграммасы

Никель мен кобальтты шаймалау кезінде Пурбэ диаграммасы тұрғызылады. Себебі, ерітіндінің орта мәнін өзгертіп немесе тұрақты ұстап тұру үшін және қандай метал ион түрінде бөлінетінін байқай аламыз.

Никель мен кобальттың қосылытарының күкірт қышқылымен өзара әрекеттесу реакцияларының жүру мүмкінділігін білу үшін Гиббс энергиясын анықтаймыз. Төменде 2.2, 2.3 кестелерде никель мен кобальттың күкірт қышқылымен реакцияға түсу кезіндегі Гиббс энергиясының мәндері көрсетілген.

2.2 Кесте – $\text{NiO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ реакциясының Гиббс энергиясы мәндері

T, K	293	303	313	323	333
ΔH , кДж	-105,02	-105,08	-105,16	-105,24	-105,33
ΔS , Дж/К	-23,62	-23,85	-24,09	-24,34	-24,61
ΔG , кДж	-98,09	-97,85	-97,61	-97,37	-97,13
K	$3,018 \times 10^{17}$	$7,283 \times 10^{16}$	$1,922 \times 10^{16}$	$5,505 \times 10^{15}$	$1,698 \times 10^{15}$

Никель оксиді мен күкірт қышқылының әрекеттесу реакциясының Гиббс энергиясының сан мәндері 20 - 60°C температура аралығында -98,09 бен -97,13 кДж мәнге ие болады.

2.3 Кесте – $\text{CoO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CoSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ реакциясының Гиббс энергиясы мәндері

T, K	293	303	313	323	333
ΔH , кДж	-122,08	-122,24	-122,39	-122,53	-122,67
ΔS , Дж/К	-22,30	-22,82	-23,30	-23,76	-24,19
ΔG , кДж	-115,55	-115,32	-115,09	-114,85	-114,61
K	$3,891 \times 10^{20}$	$7,447 \times 10^{19}$	$1,581 \times 10^{19}$	$3,688 \times 10^{18}$	$7,447 \times 10^{19}$

Кобальт пен никель оксидтерінің күкірт қышқылымен әрекеттесу реакцияларының есептелген термодинамикалық мәндері 293–333 К аралығында реакциялардың барлығы солдан оңға қарай, сульфатты өнімдердің түзілу бағыты бойынша жүру мүмкіншіліктері көрсетілген. Бұл реакциялардың жүру мүмкінділігін білу үшін Гиббс энергиясын анықтаймыз. Кобальт оксиді мен күкірт қышқылының әрекеттесу реакциясының Гиббс энергиясының сан мәндері 293 – 333 К температура аралығында -114.61кДж жетеді.

2.4 CYANEX 272 экстрагентімен никель мен кобальтты бөліп алу жағдайлары

Осы әдіске сәйкес белсенді компоненті ди(2,4,4-триметилпентил) фосфин қышқылы болып табылатын CYANEX 272 никельді бөліп алу үшін тиімді реагент ретінде қолданылады. Бұл ретте никельді алу $pH < 10$ кезінде CYANEX 272 экстрагентін пайдалана отырып, экстракция процесінде pH шамасын реттеумен жүзеге асырылады, ал $pH = 10$ кезінде фосфорорганикалық қосылыстың құрамында никельді тұндыру арқылы жүзеге асырылады. Бұл әдіспен қолданылатын CYANEX 272 экстрагенті ерітіндіден металл тұзын аз мөлшерде қолдануды қамтамасыз етеді, өйткені металл алу оны жаңа қосылыс қалыптастыру арқылы байланыстыру арқылы емес, осы металл тұзының экстрагентке, осы тұздың еріткіші ретінде жоғары жақындығы есебінен жүзеге асырылады [25].

Зерттеу жұмысында құрамында $2 \text{ г/дм}^3 \text{ Ni}$, $1.5 \text{ г/дм}^3 \text{ Co}$ металдары бар стандартты сульфатты ерітінділер алдын ала дайындалды. Алдымен никель мен кобальттың экстракция әдісімен бөліп алу кезінде ортаның pH -ы әсер етеді және оның нақты мәні анықталды.

Зерттеу жұмысы төмендегідей бойынша жүргізілді:

pH - 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9 аралықтарында өнімді ерітінділердің көлемі 25 мл, CYANEX 272 экстракциясының пайыздық мәні 3 %, 97 % гептан қолданылды және органикалық фаза мен сулы фазаның қатынасы 1:1, араластыру уақыты 5 минут, тұндыру уақыты 1 сағат болды. Сульфатты ерітіндідегі металдар концентрацияларын арнайы әдістемелер бойынша титриметриялық талдаулар көмегімен анықталды. Никель мен кобальттың экстракция дәрежесімен сулы ортаның pH мәнінің әсер ету сипаттамалары мен нәтижелері төменде келтірілген.

2.3 Кесте – pH -тың әр түрлі мәндеріндегі кобальттың экстракциялық көрсеткіштері

pH	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
$C_{Co.org}$	0,06	0.21	0,435	0.705	0.96	1.38	1.41	1.44
$C_{Co.cy}$	1.44	1.29	0.565	0.795	0.54	0.12	0.09	0,06
$E_{Co}, \%$	4	14	29	47	64	92	94	96
D	0,042	0,16	0.77	0.89	1.78	11.5	15.67	24

2.3 Кестеде зерттеу жұмысының нәтижелерін салыстырсақ, кобальт иондары $pH = 1-4,5$ аралығында 4 % - дан 96 % - ға дейін экстракция әдісімен бөліп алынады, ал кобальттың органикалық фазаға таралу коэффициенті $pH = 4,5$ мәнінде 24 жетеді.

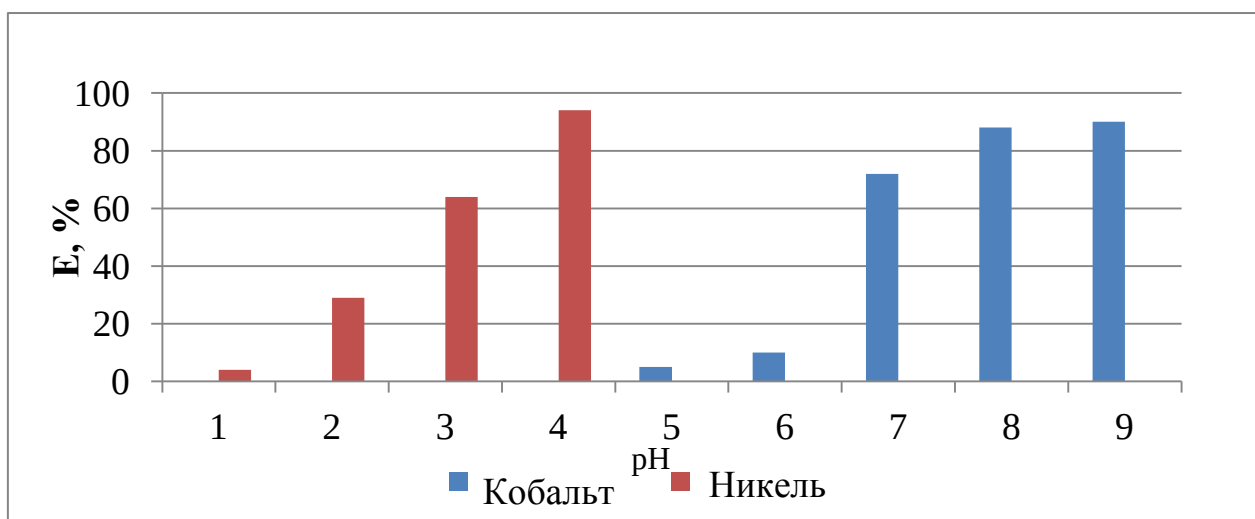
Ерітіндінің әр түрлі pH мәндеріндегі никельдің экстракциялық көрсеткіштері 2.4 кестеде келтірілген.

2.4 Кесте – рН-тың әр түрлі мәндеріндегі никельдің экстракциялық көрсеткіштері

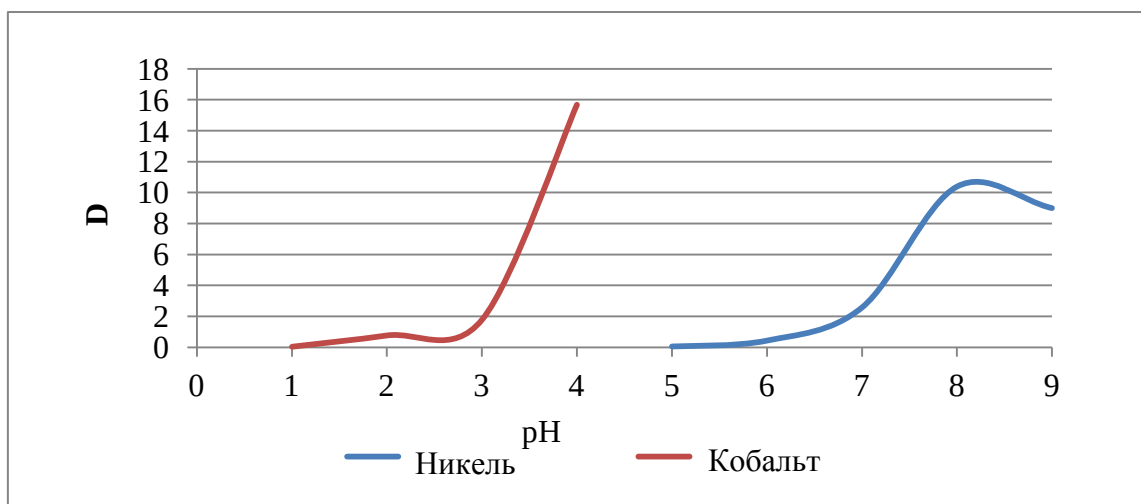
pH	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8	8,5	9
$C_{Ni.opz}$	0,12	0,22	0,62	1,02	1,42	1,68	1,78	1,8	1,82
$C_{Ni.cy}$	1,88	1,78	1,38	0,98	0,58	0,32	0,22	0,2	0,18
$E_{Ni}, \%$	6	11	31	51	71	84	89	90	91
D	0,064	0,12	0,45	1,04	2,45	5,25	8,09	9	10,11

2.4 кестеде орта мәні рН =5-9 аралығында 6 – 91 % - ға дейін никель экстракция әдісімен бөлініп алынады. рН=9 кезінде никельдің экстракция дәрежесі максималды болып, 91 % - ды құрады, таралу коэффициенті 10,11- ге жетеді.

Төменде 2.3 суретте никель мен кобальттың экстрагентте таралу коэффициенттерінің рН мәніне тәуелділік графигі көрсетілген.



2.3 Сурет – ортаның рН мәндеріне тәуелді никель мен кобальттың экстрагентке бөліну дәрежесінің графигі



2.4 Сурет – Никель мен кобальттың органикалық фазадағы таралу коэффициенттерінің ортаның рН мәніне тәуелділігі (D – рН тәуелділік графигі).

Зерттеу жұмысы кезінде рН – 4 - те кобальттың органикалық фазаға таралу коэффициенті 15.67 - ге жетті. Ал рН – 9 - да никельдің органикалық фазаға таралу коэффициенті 10,11 болды.

Зерттеу жұмысы кезінде араластыру уақытының никель мен кобальттың экстракциялану көрсеткіштеріне әсер ету жағдайындағы кесте мәндері бойынша салыстырмалы түрде тәуелділік графигі төменде 2.5 суретте, 2.5, 2.6 кестелерде келтірілген

2.5 Кесте – араластыру уақытыны әр түрлі мәндеріндегі кобальттың экстракциялық көрсеткіштері

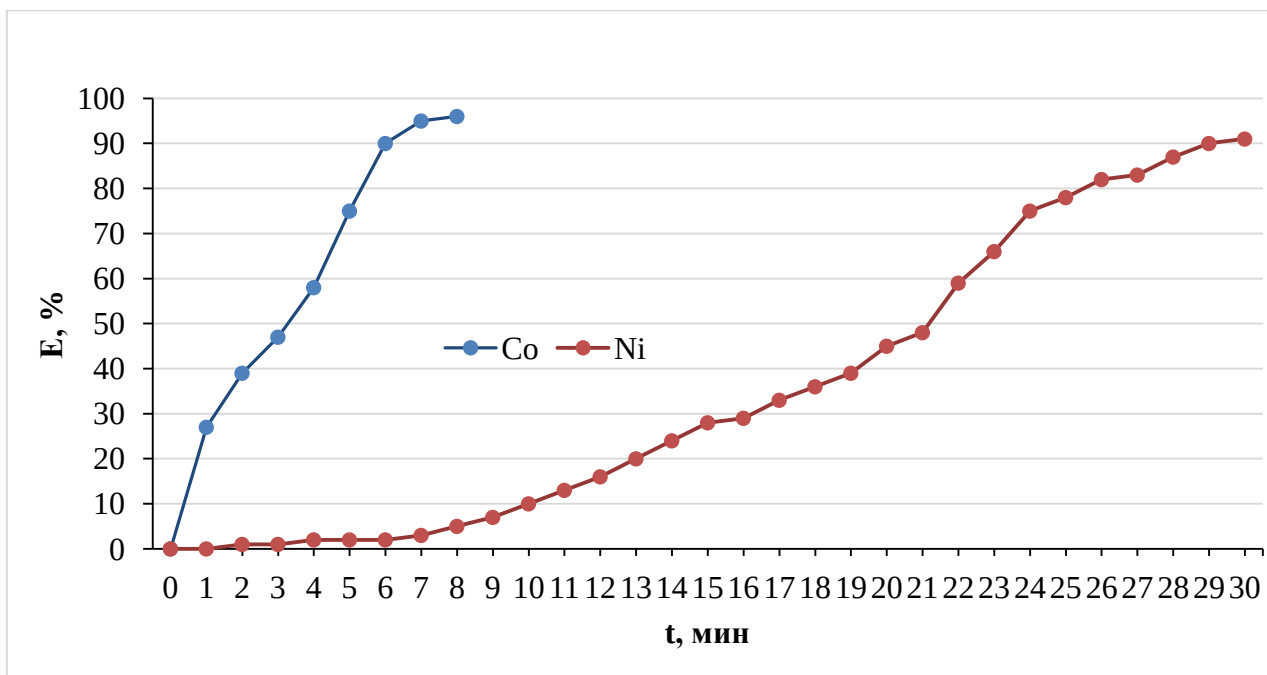
τ, мин	1	2	3	4	5	6	7	8
$C_{Co.org}$	0,405	0,585	0,705	0,87	1,125	1,35	1,425	1,44
$C_{Co.cy}$	1,095	0,915	0,795	0,63	0,375	0,15	0,075	0,06
$E_{Co}, \%$	27	39	47	58	75	90	95	96
D	0,37	0,64	0,89	1,38	3	9	19	24

Зерттеу жұмысы кезінде араластыру уақыты 1 – 8 мин аралығында жүргізілді. Сол кезде кобальттың экстракциялану көрсеткіші уақыт артқан сайын өсе беретінін байқадық.

2.6 Кесте – араластыру уақытының әр түрлі мәндеріндегі никельдің экстракциялық көрсеткіштері

τ, мин	1	2	3	4	5	6	7	8	30
$C_{Ni.org}$	2	0,02	0,03	0,04	0,04	0,04	0,06	0,1	1,80
$C_{Ni.cy}$	0	1,98	1,97	1,96	1,96	1,96	1,94	1,9	0,20
$E_{Ni}, \%$	0	1	1	2	2	2	3	5	90
D	0	0,01	0,015	0,02	0,02	0,02	0,03	0,053	9

2.6 Кесте бойынша никельді экстракция кезінде араластыру уақыты 1-30 мин интервалында болды. Байқағанымыздай, никельдің экстракциялануы өте баяу жүретінін аңғаруға болады. Себебі, 1 мин кезінде никелдің экстракциялану көрсеткіші 0 - ге тең болады. Ал 30 мин кезінде 90 % -ға жетеді.



2.6 Сурет – Кобальт пен никельдің экстрагентке бөліну дәрежесінің араластыру уақытына тәуелділік графигі

2.6 суретте көрсетілгендей, никельдің экстрагентке бөліну дәрежесі 5 сағат уақыт аралығында баяу жүретінін байқадық. Кобальттың экстрагентке бөліну дәрежесі никельге қарағанда әлдеқайда тез болғанын тәжірибе жүзінде байқадық. Зерттеу жұмысы кезінде кобальттың экстракциялану көрсеткіші 1 – 8 мин уақыт арлығында өсетінін байқадық және максималды мәні 96 % болды.

Реэкстракция процесінің тиімді жағдайын анықтау бойынша жүргізілген зерттеулер. Никель мен кобальтты органикалық фазадан реэкстракциялау үшін күкірт қышқылы қолданылды, күкірт қышқылы концентрациялары 90-160 г/л

Никель мен кобальттың реэкстракциясы кезінде күкірт қышқылы қолданылды. Сол кезде кобальттың реэкстракциясы көрсеткіші күкірт қышқылының мөлшері артқан сайын, кобальттың бөлінуі тез болды.

2.7 Кесте – Кобальттың экстрагенттен сулы фазаға бөліну дәрежесінің - реэкстракциялық көрсеткіштері

C, H ₂ SO ₄ г/л	90	100	110	120	130	140	150	160
$C_{Co.орг}$	0,675	0,75	0,795	0,975	1,02	1,11	1,395	1,41
$C_{Co.су}$	0,825	0,75	0,705	0,525	0,48	0,39	0,105	0,09
$E_{Co}, \%$	45	50	53	65	68	74	93	94

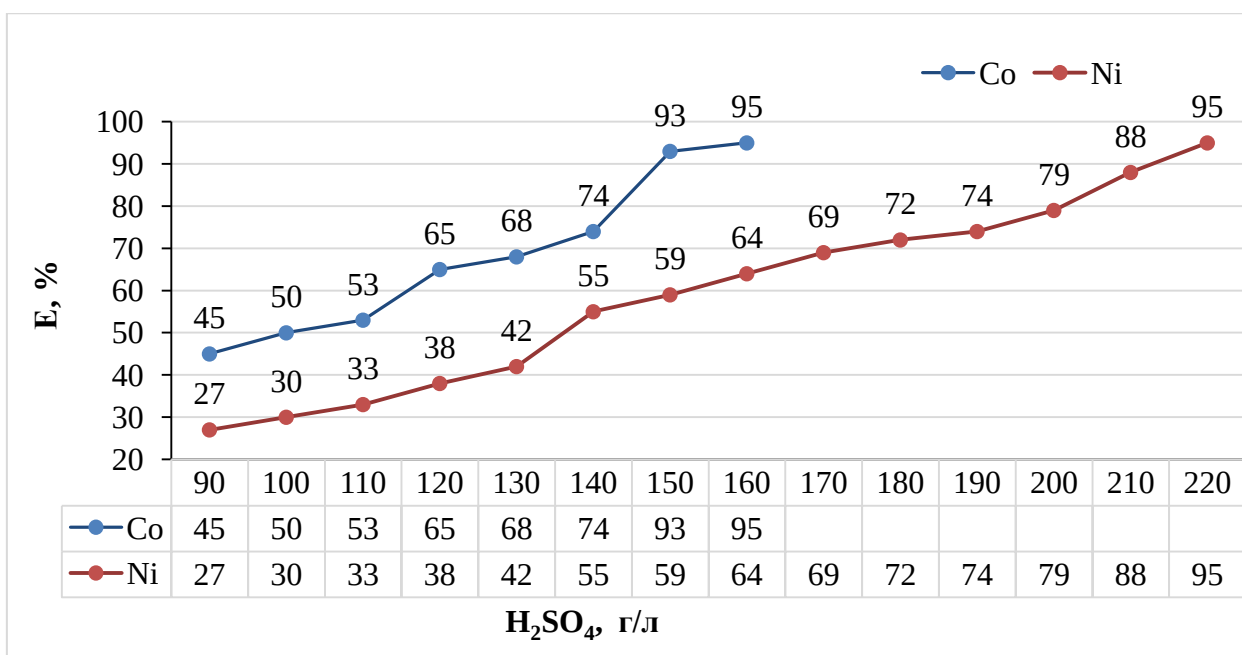
D	0,82	1	1,13	1,86	2,125	2,85	13,3	15,67
---	------	---	------	------	-------	------	------	-------

2.7 Кесте бойынша кобальттың реэкстракция процесі кезінде күкірт қышқылының мөлшері 160 г/л кезінде кобальттың реэкстракция көрсеткіші 96 % болды. Реэкстракция процесі кезінде күкірт қышқылын қолдану арқылы кобальт пен никельді органикалық фазадан сулы фаза өткіздік. Яғни, экстракция процесіне кері процес болып табылады.

2.8 Кесте – Никельдің экстрагенттен сулы фазаға бөліну дәрежесінің реэкстракциялық көрсеткіштері

C, г/л	Co	Ni
90	45	27
100	50	30
110	53	33
120	65	38
130	68	42
140	74	55
150	93	59
160	95	64
170		69
180		72
190		74
200		79
210		88
220		95

2.8 Кесте бойынша никельдің реэкстракция процесі кобальтқа қарағанда әлдеқайда ұзақ жүреді. Күкірт қышқылының мөлшері 220 г/л кезінде никельдің реэкстракция көрсеткіші 95 % болды.



2.7 Сурет – Кобалттың пен никелдің экстрагенттен сулы фазаға бөліну дәрежесінің күкірт қышқылының мөлшеріне тәуелділік графигі.

Реэкстракция процесі кезінде күкірт қышқылын қолданылды. Кобальттың реэкстракциялау кезінде күкірт қышқылының мөлшері 90 – 160 г/л кезінде кобальттың сулы фазаға бөлінуі 94 % болды. Никельдің реэкстракция процесі кезінде күкірт қышқылының мөлшері 220 г/л кезінде кобальттың сулы фазаға бөлінуі 90 % болды.

3 Экономикалық бөлім

Әрбір зерттеу жұмыстары кезінде қолданылатын құрал жабдықтардың және реагенттердің құнын мен қаражат шығыны есептеледі.

3.1 Кесте – Реагенттердің шығыны мен бағасы

Реагенттер	Шығыны	Бағасы, тг	Жалпы бағасы, тг
CYANEX 272 , кг	0,5	5100	2550
Никель сульфаты, кг	1	2200	2200
Дистильденген су, мл	100	70	7000
Күкірт қышқылы, г/л	2	1600	3200
Мурексид, г	0,1	21000	2100
Крахмал	2	900	1800
Фильтр қағазы	2	1500	3000
Индикатор қағазы	2	1000	2000
Аммиак	4	1600	6400
Барлығы			30250

Барлығы 20 тәжірибелік зерттеу жұмыстарында қолданылған реагенттер шығын 14 күнге есептегенде 30250 тг болды.

Осы зерттеу жұмысы кезінде су және электр шығындарын есептейміз. Яғни, 20 тәжірибелік зерттеу жұмысы кезінде 9,5 кВтты құрады. 1 кВт құны 28 тг - ні құрайды. Сонда,

$$9,5 \cdot 28 = 266 \text{ тг} \quad (3.1)$$

Барлығы 20 тәжірибелік зерттеу жұмысы кезінде 18 л су қолданылды. 4 м^3 су 75 тг-ні құраса, онда зерттеу жұмысы кезінде $4,5 \text{ м}^3$ су жұмсалды деп есептейміз:

$$4,5 \cdot 75 = 337 \text{ тг}$$

4 Қауіпсіздік және еңбек қорғау бөлімі

Өндіріс орындарында немесе зертханалық жағдайларда түрлі апаттардың алдын алу үшін қауіпсіздік техникасын білген жөн. Өнеркәсіпте өрт, электр қауіпсіздіктерін сақтау біз үшін өте маңызды. Қауіпсіздік шараларға мыналар жатады:

- 1) зерттеу орындарында шылым шегуге болмайды;
- 2) жанғыш заттармен жұмыс істегенде дұрыс пайдалану;
- 3) эвакуацияланған жоспар міндетті түрде болу керек;
- 4) жұмысшылардың өзара ұйымшылдылығы мен ұқыптылығы;
- 5) химикаттармен жұмыс істегенде өте сақ болу қажет.

Өртті болдырмау үшін өндіріс орындарында өрт сөндіру құрылғылары мен қосалқы есіктер, дабылдағыштар болуы керек. Сонымен қатар, ғимараттың қабырғалары мен баспалдақтары отқа төзімді материалдардан жасалған дұрыс. Жұмыс істеу аймағында электр желісі ақауынан өрт және жарылыс, сондай - ақ сымдардың қысқа тұйықталу қаупі болмас үшін алдын ала тексеріп алған жөн.

Техникалық қауіпсіздік және еңбек қорғау шаралары. Техникалық шаралар жұмысқа қажетті құрыл жабдықтардың дұрыс жұмыс істеуін, жұмыс жағдайын қамтамасыз ету және еңбекті сақтандыру, қауіпсіздік шараларын ұйымдастыру, жұмыс орны мен қоршаған ортаның тазалығын сақтау жайлы мәселелері қарастырылады. Еңбекті сақтандыру үшін жұмысшы ең алдымен жасалатын жұмыстың техникалық шаралармен, қауіпсіздік ережесімен, жұмыстың толықтай әдістемесін білуі қажет. Жұмысты орындау кезінде түрлі сақтандыру құрал жабдықтарын пайдалану маңызды болып келеді.

Дипломдық жұмыс кезінде экстракция процесі CYANEX 272 маркалы экстрагентімен жүргізілді. Яғни, органикалық сұйықтықтармен жұмыс істегенде, өрт шықпауын қадағалауымыз қажет. III – IV классты улы заттармен жұмыс жасаған кезде қауіпсіздік ережелерін сақтау қажет.

ҚОРЫТЫНДЫ

Қазіргі кезде никель мен кобальтқа сұраныс артуда. Никель мен кобальтты гидрометаллургиялық технологиямен бөліп алу үлкен мәселелердің бірі болып табылады. Осы мәселелерді шешу үшін гидрометаллургиялық технологиямен бөліп алу жолдарын көптеген ғалымдар зерттеп, әр түрлі технологиялар ұсынылуда. Соңғы кезде жаңа, заманауи, никель мен кобальтқа селективтілігі жоғары экстрагенттер нарықта көптеп ұсынылады. Осы себептен сулы ерітінділерден никель мен кобальтты бөлуді экстракциямен жүргізу бойынша кәзіргі кезде көптеген зерттеулер жүргізілуде және маңызды мәселе болып табылады.

Дипломдық жұмыстың мақсаты шаймалау ерітінділерінен никель мен кобальтты бөлу жағдайларын зерттеу. Осы мақсатты шешу үшін алдымен термодинамикалық талдау жүргізілді. Никель мен кобальттың сульфатты ерітіндіде қандай түрде болғанын білу үшін, сол кезде никель қосылысының күкірт қышқылымен әрекеттесу кезіндегі Гиббс энергиясы анықталды. Нәтижесінде кобальт оксиді мен күкірт қышқылының әрекеттесу реакциясының Гиббс энергиясының ΔG сан мәндері 293 – 333 К температура аралығында - 115,55 – (- 114,61) кДж, никель оксиді мен күкірт қышқылының әрекеттесу реакциясының Гиббс энергиясының сан мәндері 293 – 333 К температура аралығында - 98,09 – (- 97,13) кДж тең болатындығы табылды. Осыдан никель мен кобальт оксидтерінің күкірт қышқылымен өзара әрекеттесу реакциялары өздігінен тура жүретіні белгілі болды.

CYANEX 272 маркалы экстрагенті шаймалау ерітіндісінен никель мен кобальтты бөліп алу үшін тиімді экстрагент болып табылады. Осы экстракция процесіне араластыру уақыты, тұндыру уақыты, рН және температура әсер етеді. Зерттеулер жүргізу нәтижесінде, рН және экстракция көрсеткішінің тәуелділік графигі, араластыру уақыты мен экстракция көрсеткішінің арасындағы тәуелділік графигі және реэкстракция көрсеткіші мен күкірт қышқылы мөлшері арасындағы тәуелділік графиктері тұрғызылды.

Кобальт иондары рН = 1-4,5 аралығында 4 – 96 % - ға дейін экстракция әдісімен бөліп алынады, ал кобальттың органикалық фазаға таралу коэффициенті рН=4,5 мәнінде 24 жетеді.

Кобальтты сулы ерітіндіден бөліп алу үшін тиімді рН = 4,5, $E_{\max}$ = 96 %

Никель иондары экстракция әдісімен рН = 5-9 аралығында 6 – 91 % - ға дейін бөлініп алынады.

рН=9 кезінде никельдің экстракция дәрежесі максималды болып, 91 % - ды құрады, таралу коэффициенті 10,11- ге жетеді.

Зерттеу жұмысы кезінде араластыру уақыты 1 – 8 мин аралығында жүргізілді. Кобальттың экстракциялану көрсеткіші уақыт артқан сайын өсе берді, тиімді араластыру уақыты болып 8 минут болды, $E_{\max}$ = 96 %.

Никельдің экстракциялануы өте баяу жүрді, никельдің экстракциялану көрсеткіші 30 мин кезінде 91 % жетеді.

Реэкстракция процесі кезінде күкірт қышқылын қолданылды. Кобальттың реэкстракциялау кезінде күкірт қышқылының мөлшері 90 – 160 г/л кезінде кобальттың сулы фазаға бөлінуі 94 % болды. Никельдің реэкстракция процесі кезінде күкірт қышқылының мөлшері 220 г/л кезінде кобальттың сулы фазаға бөлінуі 90 % болды.

Дипломдық тақырып бойыша зерттеудің экономикалық есептемелері жүргізіліп, экстракция процеін жүргізу кезіндегі қауіпсіздік және еңбек қорғау шаралары қарастырылды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Т.С.Даулетбақов, Б.С.Баимбетов, Мыс және никель металлургиясы: Оқу құралы. Алматы: ҚазҰТУ, 2003 - 146б. ISBN – 9965 – 673 – 03 – 9. Б 82 - 86
- 2 Химическая технология неорганических веществ: Учеб. Пособие: В 2 кн. / Т.Г. Ахметов [и др]; Под ред Т.Г. Ахметова. - М. : Высш. Шк., 20027 – ISBN 5-06-004333-9. С
- 3 Лит.: Боришанская С. С., Виноградова Р. А., Крутов Г. А. Минералы никеля и кобальта. М., 1981; Минеральные ресурсы России /Под ред. В. П. Орлова. М., 1997. Вып. 3; Старостин В. И., Игнатов П. А. Геология полезных ископаемых. М., 2004; Месторождения металлических полезных ископаемых. 2-е изд. М., 2005.
- 4 Misra, K.C. and Fleet, M.E. (1973) The chemical compositions of synthetic and natural pentlandite assemblages. *Economic Geology*: 8: 518-539.
- 5 Лит.: Шишкин Н. Н. Кобальт в рудах месторождений СССР. М., 1973; Боришанская С. С., Виноградова Р. А., Крутов Г. А. Минералы никеля и кобальта. М., 1981; Полезные ископаемые Мирового океана. М., 2000; Кобальтовые руды Мирового океана. СПб., 2002; Старостин В. И., Игнатов П. А. Геология полезных ископаемых. М., 2006.
- 6 Кобальтин // Большая советская энциклопедия : [в 30 т.] / гл. ред. А. М. Прохоров. — 3-е изд. — М. : Советская энциклопедия, 1969—1978.
- 7 КОБАЛЬТИН. Кругосвет. Дата обращения: 21 марта 2012. Архивировано 15 сентября 2012 года.
- 8 ↑^{1 2} Klein, Cornelius and Cornrlus Hurlbut, 1996, *Manual of Mineralogy*, 20th ed., Wiley, p.288, ISBN 0-471-80580-7
- 9 Никель, химический элемент // Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона : в 86 т. (82 т. и 4 доп.). — СПб., 1890—1907.
- 10 Golightly, J.P. (1981): Nickeliferous Laterite Deposits. *Economic Geology* 75th Anniversary Volume, 710-735
- 11 Gualtieri A.F. Recycling asbestos-containing material (ACM) from construction and demolition waste (CDW) *Handbook of recycled concrete and Demolition Waste*. – 2013. – P. 500-525. 4) Kalliopi Anastasiadou, Dimosthenis Axiotis, Evangelos Gidarakos. Hydrothermal conversion of chrysotile asbestos using near supercritical conditions // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010, july 15. – Vol. 179, issues 1–3. – P. 926-932.
- 12 O.S. Baigenzhenov, V.A. Luganov, T.A. Chepushtanova, M.S. Akbarov, D.T. Shakirova, M. R. Sarsembaeva // Extraction of nickel from asbestos wastes // Вестник КазННТУ. – 2017. - №3 (121). – С. 609-613
- 13 Способ разделения никеля и кобальта. И.Ю. Флейтлих, К.С. Лубошникова, Г.Л. Пашков, Т.В. Галанцева, С.Ф. Ершов, Н.П. Безрукова, В.В. Сергеев, Н.А. Ткачева, Л.А. Тертичная, Н.М. Помолов, А.М. Копанев, В.Н. Андриевский.

- 14 Mihaylov // Solvent extractants for nickel and cobalt: New opportunities in aqueous processing. The Journal of the minerals - 2003, V (55), 7, - pp 38–42
- 15 Михеев М.И. Материалы по токсикологии карбонила никеля. 1970.
- 16 <https://findpatent.ru/patent/5/51372.html>
- 17 В.Н. Музгин, Л.Б. Хамзина, В.Л. Золотавин, И.Я. Безруков. Аналитическая химия. - М.: Наука, 2001. С. 102.
- 18 Химия и технология редких и рассеянных элементов, под ред. К.А. Большакова, 2 изд., ч. 3, М., 2002, с. 3-37;
- 19 Экстракция и сорбция в металлургии никеля, кобальта и меди. Под ред. Меркина Э.Н. М.: Цветметинформация, 1970
- 20 Г.П. Гиганов, В.Ф. Травкин, С.Б. Котухов и др. Экстракция кобальта и никеля из сульфатных растворов кислыми фосфорорганическими реагентами. Цветные металлы. 1989, 7, с. 58-62].
- 21 https://yandex.ru/patents/doc/RU2203969C2_20030510
- 22 Экстракция и сорбция в металлургии никеля, кобальта и меди. Под ред. Меркина Э.Н. М.: Цветметинформация, 1970
- 23 Васильев В.П. Аналитическая химия в 2 кн / В.П.Васильев М.: Высшая школа, 1988. Кн.1.
- 24 https://allgosts.ru/77/120/gost_741.1-80
- 25 <http://www.freepatent.ru/images/patents/90/2373296/patent-2373296.pdf>