

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Каззахский национальный исследовательский  
технический университет имени К.И. Сатпаева»

Горно-металлургический институт им. О.А. Байконурова

УДК 669.33:553.481(043)

На правах рукописи

Абылханов Элибек Даниярұлы


**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

На соискание академической степени магистра

Название диссертации      Разработка и исследование процесса извлечения никеля  
переработкой отработанных никельсодержащих  
катализаторов

Направление подготовки      7M07204 –    Металлургия    и    обогащение    полезных  
ископаемых

Научный руководитель  
канд. техн. наук


  
Усольцева Г.А.  
« 14 » 06 2023 г.

**ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ**  
НАО «КазНИТУ им.К.И.Сатпаева»  
Горно-металлургический институт  
им. О.А. Байконурова

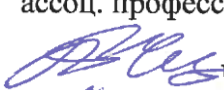
Рецензент  
д-р техн. наук

  
Квятковский С.А.  
« 14 » 06 2023 г.

Нормоконтроль  
канд. техн. наук

  
Қоңыратбекова С.С.  
« 14 » 06 2023 г.

**ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ**  
Заведующая кафедрой МПТиТСМ  
доктор PhD, канд. техн. наук,  
ассоц. профессор

  
Чепуштанова Т.А.  
« 14 » 06 2023 г.

Алматы 2023

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ  
КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный  
исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева»

Горно-металлургический институт им. О.А. Байконурова

Кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология  
специальных материалов»

7M07204 – Metallurgy and enrichment of useful minerals



Заведующая кафедрой МПТиТСМ  
доктор PhD, канд. техн. наук,  
ассоц. профессор

Чепуштанова Т.А.

2022 г.

### ЗАДАНИЕ

#### на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Абылханову Алибеку Даниярулы

Тема *Разработка и исследование процесса извлечения никеля переработкой  
отработанных никельсодержащих катализаторов*

Утверждена приказом ректора от «02» ноября 2021 г. № 1779–М

Срок сдачи законченной диссертации: «01» июня 2023 г.

Исходные данные к магистерской диссертации: *состав катализатора;  
методики анализа на никель*

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

- а) современное состояние проблемы переработки никелевых катализаторов;*
- б) экспериментальная часть;*
- в) расчет затрат на проведение исследований;*
- г) безопасность и охрана труда;*
- д) приложение А. Оттиск статьи по теме исследований*

Перечень графического материала, (с точным указанием обязательных  
чертежей): *демонстрационный материал с результатами исследований  
представить на 15-17 слайдах.*

Рекомендуемая основная литература:

1 Комаров О.С. Комаров Д.О. Волосатиков В.И. Проворова И.Б  
Получение никелевого концентрата из отработанных металлосодержащих  
катализаторов с низким содержанием никеля // *Литье и металлургия*, 2011. -  
№1(59). – С. 46-49.




2. Комаров О.С., Комаров Д.О., Урбанович Н.И. Переработка и  
использование отходов, содержащих цветные металлы – Минск: БНТУ, 2018.  
– С. 32-72.

**ГРАФИК**  
подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Введение	20.09.2022 г.	
Современное состояние проблемы переработки никелевых катализаторов	20.12.2022 г.	
Экспериментальная часть	24.04.2023 г.	
Расчет затрат на проведение исследований	20.05.2023 г.	
Безопасность и охрана труда	26.05.2023 г.	
Заключение	03.06.2023 г.	

**Подписи**

консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименование раздела	Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Расчет затрат на проведение исследований	Г.А. Усольцева, канд. техн. наук	14.06.2023	
Безопасность и охрана труда	Г.А. Усольцева, канд. техн. наук	14.06.2023	
Нормоконтролер	С.С. Кобыратбекова, канд. техн. наук	14.06.2023	

Научный руководитель  Усольцева Г.А.

Задание принял к исполнению обучающийся  Абылханов Э.Д.

Дата

«26» января 2022 г.

## АНДАТПА

Бұл магистрлік диссертация тапсырмадан, кіріспеден, әдебиеттерге аналитикалық шолудан, эксперименттік бөлімнен, қорытындыдан, әдебиеттер тізімінен тұрады. Диссертациялық жұмыс 79 бетте көрсетілген, 20 сурет пен 19 кестеден тұрады.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты гидрометаллургия әдістерін қолдана отырып, пайдаланылған никель катализаторларын өңдеу процестерін зерттеу болып табылады.

Жұмыстың тақырыбы-құрамында никель бар өнімді ерітінді алу үшін қышқыл және сілтілі реагенттерді қолдана отырып, гидрометаллургиялық өңдеу арқылы пайдаланылған никель катализаторларынан никельді алу процесі.

Зерттеу нысаны-құрамында никель мөлшері аз никель катализаторлары.

Диссертациялық жұмыста зерттеу үшін алынған никель катализаторларының құрамын анықтау нәтижелері келтірілген, олардан ион алмасу және электролиз әдістерімен никельді одан әрі алуға жарамды өнімді ерітінділерді ала отырып, жинақталған никель катализаторларын гидрометаллургиялық әдістермен қайта өңдеудің мүмкін нұсқалары қарастырылған.

Никель қышқыл, аммиак және аммоний-аммиак ерітінділерін қолданған кезде сулы ерітіндіге ең тиімді түрде шығарылатыны анықталды, оларды пайдалану кезінде экстракция кем дегенде 60 % құрайды. Алайда, шаймалау кезінде температураны 330 К жоғары пайдаланған кезде никельді қышқыл ерітінділерімен алу дәрежесі күрт төмендейді және алынған өнімді ерітінділер нашар сүзіледі, бұл катализаторлардың негізін құрайтын алюминий оксидінің белсенді еруіне байланысты. Сондықтан біз пайдаланылған катализаторлардан никельді алу үшін аммиак пен аммоний-аммиак шаймалауын қолдану керек деген қорытындыға келдік. Сонымен қатар, аммиак және аммоний-аммиак ерітінділерін қолдану катализатор тасымалдаушысын қайта пайдалануға мүмкіндік береді, осылайша пайдаланылған тасымалдаушыны жою мәселесін шешеді.

Сондай-ақ, жұмыста зерттеу жүргізуге арналған экономикалық шығындар ұсынылған, қышқыл, аммиак және аммоний-аммиак ерітінділерін қолдану арқылы қауіпсіз жұмыс істеудің негізгі принциптері келтірілген.

## АННОТАЦИЯ

Настоящая магистерская диссертационная работа состоит из задания, введения, аналитического обзора литературы, экспериментальной части, заключения, списка литературы. Диссертационная работа изложена на 79 страницах, содержит 20 рисунков и 19 таблиц.

Целью диссертационной работы является исследование процессов переработки отработанных никелевых катализаторов с применением методов гидрометаллургии.

Предметом работы является процесс извлечения никеля из отработанных никелевых катализаторов путем гидрометаллургической переработки с использованием кислотных и щелочных реагентов с получением продуктивного никельсодержащего раствора.

Объект исследований – отработанные никелевые катализаторы с невысоким содержанием в них никеля.

В диссертационной работе представлены результаты определения состава никелевых катализаторов, взятых для исследований, рассматриваются возможные варианты переработки накопленных отработанных никелевых катализаторов гидрометаллургическими методами с получением продуктивных растворов, пригодных для дальнейшего извлечения из них никеля методами ионного обмена и электролиза.

Установлено, что наиболее эффективно никель извлекается в водный раствор при использовании кислотных, аммиачных и аммонийно-аммиачных растворов, при использовании которых извлечение составляет не менее 60 %. Однако, при использовании температуры во время выщелачивания выше 330 К степень извлечения никеля растворами кислот резко падает, а получаемые продуктивные растворы становятся плохо фильтруемыми, что связано с активным растворением оксида алюминия, составляющего основу катализаторов. Поэтому пришли к выводу, что для извлечения никеля из отработанных катализаторов следует применять аммиачное и аммонийно-аммиачное выщелачивание. Кроме того, применение аммиачных и аммонийно-аммиачных растворов создает возможность использовать носитель катализатора повторно, тем самым решить проблему утилизации отработанного носителя.

В работе также представлены экономические затраты на проведение исследований, приведены основные принципы безопасной работы с использованием кислотных, аммиачных и аммонийно-аммиачных растворов.

## ANNOTATION

This master's thesis consists of a task, an introduction, an analytical review of the literature, an experimental part, a conclusion, a list of references. The dissertation work is presented on 89 pages, contains 20 figures and 19 tables.

The purpose of the dissertation is to study the processes of processing spent nickel catalysts using hydrometallurgy methods.

The subject of the work is the process of extracting nickel from spent nickel catalysts by hydrometallurgical processing using acid and alkaline reagents to obtain a productive nickel-containing solution.

The object of research is spent nickel catalysts with a low nickel content in them.

The dissertation work presents the results of determining the composition of nickel catalysts taken for research, discusses possible options for processing accumulated spent nickel catalysts by hydrometallurgical methods to obtain productive solutions suitable for further extraction of nickel from them by ion exchange and electrolysis methods.

It has been found that nickel is most effectively extracted into an aqueous solution using acidic, ammonia and ammonium-ammonia solutions, when using which the extraction is at least 60 %. However, when using a temperature during leaching above 330 K, the degree of nickel extraction by acid solutions drops sharply, and the resulting productive solutions become poorly filterable, which is associated with the active dissolution of aluminum oxide, which forms the basis of catalysts. Therefore, it was concluded that ammonia and ammonium-ammonia leaching should be used to extract nickel from spent catalysts. In addition, the use of ammonia and ammonium-ammonia solutions makes it possible to reuse the catalyst carrier, thereby solving the problem of recycling the spent carrier.

The paper also presents the economic costs of conducting research, provides the basic principles of safe operation using acid, ammonia and ammonium-ammonia solutions.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение	10
1 Современное состояние проблемы переработки никелевых катализаторов	12
1.1 Никель и его применение	12
1.2 Физико-химические свойства никеля	13
1.3 Природные ресурсы, металлургия никеля и важнейшие техногенные никельсодержащие отходы	14
1.4 Методы получения никеля из рудного и техногенного сырья	17
1.4.1 Пирометаллургические методы получения никеля	17
1.4.2 Гидрометаллургическое извлечение никеля из техногенных отходов	21
2 Экспериментальная часть	25
2.1 Исходные материалы, реагенты и оборудование	25
2.2 Характеристика отработанных никелевых катализаторов	25
2.3 Методики анализа водных растворов на содержание в них никеля и алюминия	27
2.4 Методика выполнения экспериментов по выщелачиванию никеля из отработанных катализаторов	28
2.5 Термодинамический анализ состояния никеля в водных растворах и прогнозирование процесса выщелачивания никеля из отработанных катализаторов на этой основе	30
2.6 Изучение влияния технологических параметров при выщелачивании никеля растворами на основе гидроксида аммония	35
2.6.1 Влияние гранулометрического состава катализатора на извлечение никеля раствором гидроксида аммония	35
2.6.2 Влияние соотношения твердой и жидкой фаз на извлечение никеля из отработанных катализаторов раствором гидроксида аммония	36
2.6.3 Влияние концентрации гидроксида аммония в растворе на извлечение никеля из отработанных катализаторов	37
2.6.4 Влияние температуры выщелачивания растворами гидроксида аммония на извлечение никеля из отработанных катализаторов	39
2.6.5 Влияние присутствия солей аммония на извлечение никеля из отработанных катализаторов растворами на основе гидроксида аммония	40
2.7 Изучение влияния технологических параметров при выщелачивании никеля растворами минеральных кислот	43
2.7.1 Влияние концентрации кислот на извлечение никеля из фазы отработанного катализатора ГИАП-8, обладающего структурой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	44

2.7.2	Влияние температуры выщелачивания на извлечение никеля из фазы отработанного катализатора ГИАП-8 растворами минеральных кислот	47
2.8	Выделение соединений никеля из полученных растворов из аммонийно-аммиачных растворов	50
3	Расчет затрат на выполнение исследований	54
4	Безопасность и охрана труда	58
4.1	Организация безопасной работы в лаборатории	58
4.2	Анализ опасных и вредных производственных факторов	58
4.3	Обеспечение безопасности при работе в лаборатории	59
	Заключение	62
	Перечень принятых сокращений, терминов	65
	Список использованных источников	66
	Приложение А. Оттиски опубликованных научных трудов	71



## ВВЕДЕНИЕ

*Современное состояние научно-технической проблемы.* В настоящее время отработанные никелевые катализаторы не перерабатываются в Республике Казахстан, хотя все предпосылки к этому имеются [1]:

- достаточное количество накопленных отработанных катализаторов;
- имеющийся опыт исследований по данной теме;
- потребность в никеле, крупных месторождений которого в Казахстане не имеется;
- наличие промышленных предприятий, готовых и способных перерабатывать такое техногенное сырье.

Многочисленные литературные источники были посвящены в основном гидрометаллургическим способам переработки, при использовании которых применяют весьма разнообразные реагенты, однако результаты исследований показывают, что поскольку никель – не единственный металл, который содержится в катализаторах, то необходимы методы, которые бы позволили селективно извлекать никель при выщелачивании, либо разделять ценные компоненты при совместном извлечении на последующих этапах, что возможно при организации комбинированных схем переработки указанного техногенного сырья [2], [3], [4], [5].

*Актуальность работы.* Развитие нефтяной промышленности в Казахстане сопряжено с образованием отработанных катализаторов. В промышленности не организовано извлечение из катализаторов цветных металлов. В отвалы направляются десятки тысяч тонн отработанных катализаторов, содержащих до 10-15 % ценных компонентов [1]. Накопление подобного вторичного сырья обуславливает необходимость создания комплексной переработки техногенных источников никеля, кобальта, молибдена.

Несмотря на возрастающую мировую тенденцию в потреблении цветных металлов, в Казахстане до настоящего времени не организовано извлечение их из отработанных катализаторов. В связи с этим возникает необходимость проведения исследований, на основании которых возможно создание технологии переработки отработанных катализаторов нефтеперерабатывающего производства, содержащих никель, мировой объем производства которых составляет более 90 тыс. т/год [6].

*Целью* работы является исследование процессов переработки отработанных никелевых катализаторов с применением методов гидрометаллургии.

*Задачи работы:*

- обоснование направления исследований;
- изучение состава катализаторов, отобранных для исследований;
- изучение условий выщелачивания никеля из отработанных катализаторов кислотными и щелочными реагентами;

- поисковые опыты по извлечению никеля из раствора сорбционным методом;
- расчет затрат на выполнение исследований;
- выявление вредностей и опасностей при выполнении исследований и разработка мероприятий по охране труда и технике безопасности.

*Научная новизна* работы заключается в обосновании и разработке технологии селективного извлечения никеля водным раствором аммиака с добавкой в раствор сульфата аммония.

*Теоретическая основа* – анализ научных статей и учебной литературы, связанных с переработкой и свойствами катализаторов, состав катализаторов.

*Научно-методологическая основа* – использование банка данных термодинамических величин и программного комплекса «HSC Chemistry 5 Technology Engineering Research Stainless Steel Copper Zinc Metals» компании «Outokumpu Oyj» (Финляндия);

- применение методов физико-химического анализа: рентгенофазового, термогравиметрического, метода объемного титрования, рН-метрии;
- стандартные инженерные расчеты обработки результатов экспериментов по выщелачиванию;
- при выполнении работы использовалась новая измерительная аппаратура (рН-метры и термометры со сроком службы менее 1 года), на которую распространяется первичная поверка, выполненная на заводе-изготовителе, а также поверенная термогравиметрическая установка

*Практическая база написания работы.* Работа является результатом экспериментальных исследований автора, выполненных в НАО «Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева» на кафедре «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» Горно-металлургического института имени О.А. Байконурова.

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

*Основные положения, выносимые на защиту:*

- термодинамический анализ состояния никеля в водных растворах и прогнозирование процесса выщелачивания никеля из отработанных катализаторов на этой основе;
- результаты изучения влияния технологических факторов на процесс выщелачивания никеля из отработанных катализаторов нефтегазовой отрасли с невысоким содержанием в них никеля.

# 1 Современное состояние проблемы переработки никелевых катализаторов

## 1.1 Никель и его применение

Никель (англ., франц. и нем. Nickel) открыт в 1751 г. Однако задолго до этого саксонские горняки хорошо знали руду, которая внешне походила на медную руду и применялась в стекловарении для окраски стекол в зеленый цвет. Все попытки получить из этой руды медь оказались неудачными, в связи с чем в конце XVII в. руда получила название купферникель (Kupfernickel), что приблизительно означает «Медный дьявол» [7].

Эту руду (красный никелевый колчедан NiAs) в 1751 г. исследовал шведский минералог Кронштедт. Ему удалось получить зеленый оксид и, путем восстановления последнего, новый металл, названный никелем.

Когда Бергман получил металл в более чистом виде, он установил, что по своим свойствам металл похож на железо; более подробно никель изучали многие химики, начиная с Пруста. Никкел - ругательное слово на языке горняков. Оно образовалось из искажённого Nicolaus - родового слова, имевшего несколько значений. Но главным образом слово Nicolaus служило для характеристики двуличных людей; кроме того, оно обозначало «озорной маленький дух», «обманчивый бездельник» и т. д. [7].

Среди главнейших в современной технике металлов никелю принадлежит одно из первых мест. Хотя по распространенности в природе никель занимает среди металлов только тринадцатое место, однако, по степени его значения в технике он стоит наравне с железом, алюминием, хромом и другими важнейшими металлами. Никель обладает ценными химическими и высокими механическими свойствами. Благодаря хорошей пластичности из никеля можно получать разнообразные изделия методом деформации в горячем и холодном состоянии.

Основным объектом применения никеля являются металлические сплавы (рисунок 1). В этих сплавах никель является или основой, или одним из важных легирующих элементов, придающих сплавам те или иные необходимые свойства. Не случайно, что в течение многих лет в общем потреблении никеля расход его в качестве сплавов или легирующего элемента составляет более 80 %. Остальная часть никеля применяется в чистом виде (8 %) и для никелевых защитных покрытий (около 10 %). В качестве сплавов никель нашел широкое применение в виде жаропрочных, кислотостойких, магнитных материалов, сплавов с особыми физическими свойствами. Особенно большое значение имеет применение никеля в качестве легирующего элемента в специальных сталях и сплавах. О большом разнообразии составов никелевых сплавов свидетельствует то, что по сведениям, опубликованным в последние годы, имеется более 3000 описанных в литературе составов никелевых сплавов, содержащих различные элементы в разных пропорциях и предназначенных для различных целей, а также

потребление никеля в странах, которое представлено в виде круговой диаграммы на рисунке 2 [8].

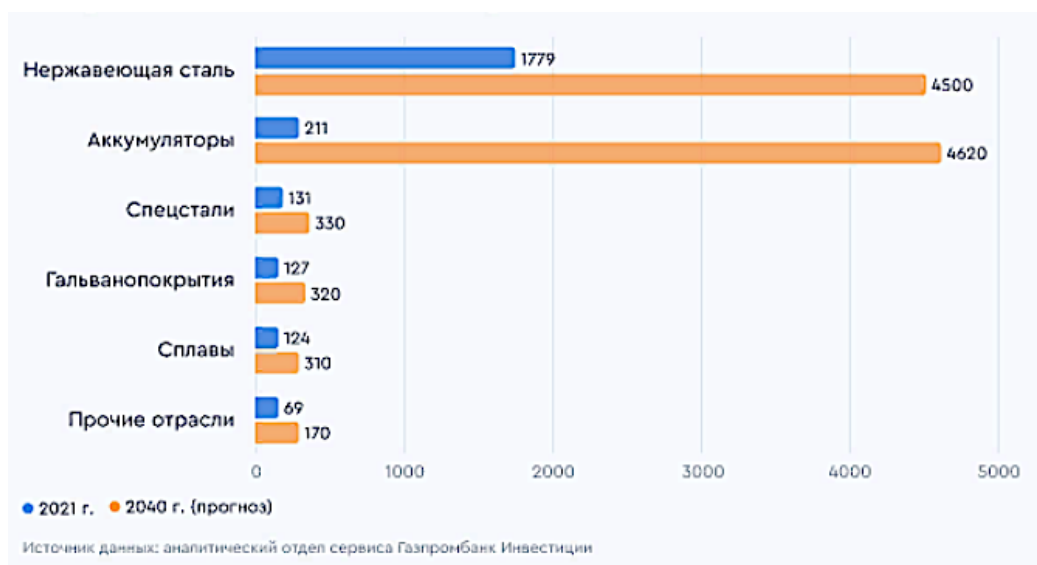


Рисунок 1 – Мировое потребление никеля по отраслям

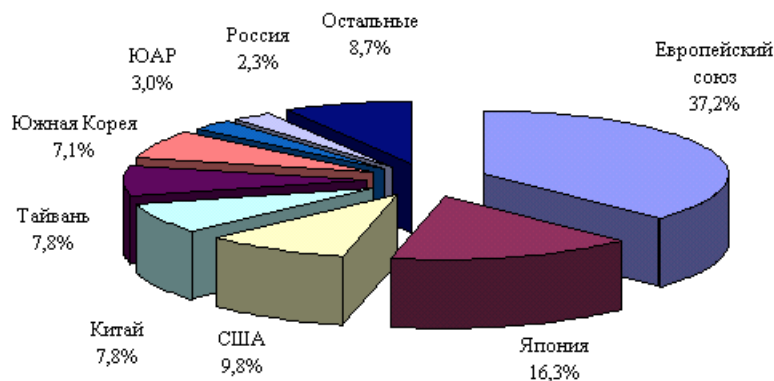


Рисунок 2 – Ведущие страны-потребители никеля

## 1.2 Физико-химические свойства никеля

Никель – серебристо-белый металл, не тускнеет на воздухе. Элемент побочной подгруппы восьмой группы, четвертого периода периодической системы химических элементов, с атомным номером 28. Обозначается символом Ni. Имеет гранецентрированную кубическую решетку с периодом  $a = 0,35238$  нм, пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ . В чистом виде весьма пластичен и поддается обработке давлением [9]. Является ферромагнетиком с точкой Кюри  $358$  °С.

Основные свойства:

– удельное электрическое сопротивление  $0,0684$  мкОм·м;

- коэффициент линейного теплового расширения при 0 °С, равный значению  $\alpha = 13,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ;
- коэффициент объёмного теплового расширения  $\beta = 38-39 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ;
- модуль упругости 196-210 ГПа [9].

Атомы никеля имеют внешнюю электронную конфигурацию 3d84s2.

Наиболее устойчивым для никеля является состояние окисления Ni(II). Никель образует соединения со степенью окисления плюс 2 и плюс 3. При этом никель со степенью окисления плюс 3 только в виде комплексных солей. Для соединений никеля плюс 2 известно большое количество обычных и комплексных соединений. Оксид никеля Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является сильным окислителем. Никель характеризуется высокой коррозионной стойкостью — устойчив на воздухе, в воде, в щелочах, в ряде кислот [10].

Химическая стойкость обусловлена его склонностью к пассивации — образованию на его поверхности плотной оксидной пленки, обладающей защитным действием.

Никель активно растворяется в азотной кислоте. С оксидом углерода СО никель легко образует летучий и весьма ядовитый карбонил Ni(CO)<sub>4</sub>.

Тонкодисперсный порошок металлического никеля является пирофорным (самовоспламеняется на воздухе). Никель горит только в виде порошка. Образует два оксида NiO и Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и соответственно два гидроксида Ni(OH)<sub>2</sub> и Ni(OH)<sub>3</sub>. Важнейшие растворимые соли никеля — ацетат, хлорид, нитрат и сульфат [11].

Никель также образует многочисленные координационные и комплексные соединения. Например, диметилглиоксимат никеля Ni(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, дающий чёткую красную окраску в кислой среде, широко используется в качественном анализе для обнаружения никеля [11].

### **1.3 Природные ресурсы, металлургия никеля и важнейшие техногенные никельсодержащие отходы**

Содержание никеля в земной коре 0,0045 масс. % [12]. При площади суши Земли 149\*10<sup>6</sup> км<sup>2</sup> и средней плотности осадочных пород 2,5 т/м<sup>3</sup> масса никеля в слое суши глубиной 1 км составляет около 16 трлн. т. Выявленные запасы никелевых руд не превышают 54 млн. т. Нахождение в виде руд порядка масс. 0,01 %, запасов никеля объясняется его крайней рассеянностью в природе. Содержание никеля в "богатых" рудах составляет 2-4 масс. %. Неиспользуемый предел руды по никелю уже в 70-х годах опустился до 0,3 %) по массе [11].

Каждый год человечество производит более 2 млн. т никеля, в то время как общемировые запасы металла выросли до 94 млн. т. Из них 73 % ресурсов сосредоточены в Индонезии, России, Австралии, Бразилии и Новой Каледонии, притом Индонезия и Австралия — самые богатые никелем страны. Крупные месторождения никеля находятся на европейском севере

России в Красноярском крае, на базе этих месторождений действуют два металлургических гиганта - "Североникель" и "Норильский никель". В Европе месторождения никеля находятся на территории ФРГ, Франции, Англии, Финляндии, Норвегии, крупные запасы данного металла имеют место на Кубе, в Канаде, в США, в Новой Каледонии.

Наиболее важные минералы, содержащие никель: миллерпит  $NiS$ , пентландит  $(FeNi)_9S_8$ , никколит  $NiAs$ , аннаберит  $Ni(AsO_4)_2$ , гарниерит  $Ni_4Si_4O_{10}$ , ревдинскит  $(NiMg)_6Si_4(OH)_8$  [13], 14]. Современная динамика мирового производства и потребления никеля иллюстрирована рисунком 3.



Рисунок 3 – Динамика мирового производства и потребления никеля

В промышленности развитых стран с рыночной экономикой и развивающихся государств уже с 70 годов прошлого столетия, как видно из рисунка 3, складывается определенный дисбаланс между потребностью в никеле и его производством, когда потребность в никеле то превышает его производство, то отстает от производства никеля.

Никелевые руды относятся к двум типам:

– окисленные никелевые руды  $nNiOSiO_2 \cdot MgOSiO_2$ , представляющие собой гидратированные магнезиальные силикаты, алюмосиликаты, оксиды железа. Никелевые минералы составляют в них незначительную часть рудной массы: бунзеит ( $NiO$ ), гарниерит ( $Ni, Mg \cdot SiO_3 \cdot nH_2O$ ), ревдинскит  $(3NiMg)O \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ . В виде примеси 0,01-0,02 % в окисленных рудах присутствует медь. Содержание никеля колеблется от 0,7 до 4 %, а кобальта - от 0,04 до 0,16 %. Рациональные методы обогащения таких руд неизвестны, они поступают в металлургическую обработку после соответствующей подготовки. Крупнейшими месторождениями окисленных никелевых руд обладают: Урал, Украина, Куба, Новая Каледония, США, Филиппины, Бразилия,

Индонезия, Австралия, Греция. К крупнейшим производителям никеля можно, несмотря на отсутствие сырьевой базы, отнести Японию;

– сульфидные медно-никелевые руды - изоморфная смесь сульфидов железа и никеля. Пустая порода состоит из силикатов железа и магния, пирротина ( $Fe_7S_8$ ). В этих рудах содержится 0,3-5,5 % никеля и порядка 2,5 % меди. Крупнейшие месторождения медно-никелевых руд расположены в районе Норильска, Кольского полуострова, Таймыра, Канады, Австралии. Крупнейшая компания, перерабатывающая медно-никелевые руды, - ИНКО в Канаде. Главным образом медно-никелевые руды представлены пентландитом ( $(Ni, Fe)S$ ) - изоморфной смесью сульфидов никеля и железа переменного соотношения. Сульфидные медно-никелевые руды, содержащие примеси платины, рутения, осмия, иридия, меди, серы, золота, серебра, селена, теллура, рубидия, характеризуются большой механической прочностью.

Перед переработкой их обогащают, методом магнитной флотации выделяют пирротин в самостоятельный концентрат, пользуясь его относительно высокой магнитной восприимчивостью. Двухкратной флотацией отделяют пустую породу и разделяют полученный медно-никелевый концентрат на медный и никелевый (разделение неполное). В таблице 1 представлен качественный и количественный состав образующихся концентратов;

– к третьему, малораспространенному, виду никелевых руд можно отнести мышьяковистые руды Бирмы, Канады, Тувы.

Таблица 1 – Состав концентратов, полученных при разделении сульфидных медно-никелевых руд

Концентраты	Никель	Медь	Железо	Сера
Пирротиновый	0,1-1,550	0,05-0,17	55-60	36-37
Коллективный медно-никелевый	3,6-6,5	3,0-6,0	38-40	28-30
Медный	1,5-1,6	25-30	40-45	32-34
Никелевый	6-11	4-6	37-40	25-27

Основные данные по никельсодержащим отходам только в России приведены в таблице 2. Данные по конверторным шлакам и шлакам руднотермических печей, а также хвостов флотационного обогащения заимствованы из [15].

Состав использованных катализаторов приведен по данным производства "Синтез аммиака" ОАО "Корунд" и ОАО "Куйбышевозот", числовые значения объемов и частоты загрузки позволяют с учетом насыпного веса катализатора и известной производительности производства аммиака определить порядок образующихся за год никельсодержащих отходов [15], [16], [17], [18]. Масса электролитических шламов и отходов никелирования оценена путем сопоставления данных по ряду крупных заводов Волго-Вятского региона, сведения по которым были в открытой печати.

Таблица 2 – Характеристики никельсодержащих отходов

Наименование отхода	Ориентировочные массы отходов, тыс. т /т	Содержание компонентов, % масс.				Ресурс никеля, г/т
		никель	медь	алюминий	железо	
Шлаки руднотермических печей	2000	0,07-0,11	0,06-0,01	5-12	24-30	1400-2200
Флотационные хвосты	1000-2000	0,68-0,72	3-4	0,1-0,3	2-3	6800-14400
Катализаторы отработанные	0,6	5-8	-	91-92	1-2	30-48
Электролитические шламы	0,54	0,12-0,15	0,48	-	0,5	0,6480-0,81
Отходы никелирования приборо- и машиностроения	0,26	0,5-0,1	-	-	0,1-0,3	1-2
Конверторный шлак окисленных никелевых руд	1100-1500	1,1-1,7	0,15	6-8	10-16	1210-2550

Данные, приведенные в таблице, показывают, что масса никеля в образующихся отходах в среднем составляет величину 14321 т/год, это около 1 % мирового выпуска никеля. Следует принять во внимание, что из ряда отходов могут быть непосредственно получены товарные соли и оксиды никеля без стадии производства чистого металла, что значительно уменьшает себестоимость их получения. Нельзя не отметить тот факт, что никельсодержащие отходы, например, отработанные катализаторы, имеют содержание никеля большее, чем в богатых рудах, что подтверждает первоочередную необходимость их переработки.

## 1.4 Методы получения никеля из рудного и техногенного сырья

### 1.4.1 Пирометаллургические методы получения никеля

Основные процессы пирометаллургии никеля перечислены ниже. Первая стадия-плавка на штейн. Штейн - сплав сульфидов тяжелых, цветных металлов с сульфидом железа, в котором растворены примеси никеля и железа. Выделение никеля из окисленных руд в штейн происходит в результате восстановления, а затем сульфидизации. Сульфидизаторами для железа и



никеля служат гипс или пирит; топливом, дающим температуру 1600- 1700 °С, является кокс; в качестве флюса применяют известняк. Отходящие газы имеют температуру порядка 600 °С и содержат 10-16 % CO<sub>2</sub>, 8-16 % CO.

Обычно заводской штейн содержит (% масс.) 15-18 никеля, 60-63 железа, 0,4-0,6 кобальта, 16-20 серы и 1-2 различных примесей. Недостатком этой стадии является необходимость применения большого количества охлаждающей воды.

При плавке на штейн сульфидных руд в электрических печах жидкими продуктами электроплавки являются медно-никелевые штейны, содержащие 7-16 % никеля, 0,3-0,5 % кобальта, 17-55 % железа, 23-27 % серы и шлаки, содержащие 0,07-0,11 % никеля, 0,06-0,1 % меди, 0,03-0,05 % кобальта, до 41-45 % SiO<sub>2</sub>, 24-23 оксида железа (III), 10-22 % оксида магния, 5-12 % оксида алюминия, 3-5 % оксида кальция. Кроме того, имеют место газовые выбросы порядка 1200 м<sup>3</sup>/т шихты.

Вторая стадия - конвертирование штейна на фاینштейн. Штейн получают, окисляя железо и серу, связанную с железом. Конвертирование штейна окисленных руд ведут в две стадии:

- окисление свободного железа до FeO, связываемого в FeO\*SiO<sub>2</sub>;
- окисление FeS, которое начинается после окисления большей части свободного железа. На первую стадию дополнительно вводят оборотные холодные продукты: никельсодержащие отходы и лом - вторичное сырье. При этом образуются два основных продукта, качественные и количественные характеристики которых приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Состав фاینштейнов и шлаков, % масс

Компоненты	Никель	Сера	Железо	Кобальт	Медь	Оксид кремния	Оксид магния
Никелевый фاینштейн	76-78	19-21	0,2-0,4	0,3-0,5	до 2	—	-
Конвертированный шлак	0,7-1,2	-	49-53	0,2-0,5	—	27-30	до 3

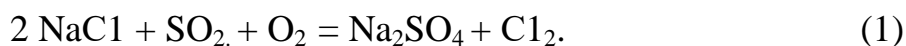
Такие шлаки перемешивают с бедным штейном в специальных конверторах или электропечах, но даже после такой обработки содержание никеля в них около 0,2 %, а кобальта – 0,05 %, а кобальтовый штейн (автоклавная масса) содержит 20-30 % никеля и 4-5 % кобальта.

При конвертировании медно-никелевых сульфидных руд процесс ведут в конверторах; для сохранения кобальта в фاینштейне никель подвергают электролитическому рафинированию, стремясь максимизировать извлечение кобальта. Фاینштейн содержит 35-42 % никеля, 25-30 % меди, 0,7-1,3% кобальта, 3-4 % железа, 23-24 % серы. Шлаки содержат 2-2,5 % никеля, меди и кобальта. Для разделения меди и никеля применяют флотацию, карбонильный способ. После флотации никелевые концентраты подвергаются

окислительному обжигу в печах КС при 1200 °С, а затем электролитическому рафинированию.

Третья стадия - переработка никелевого файнштейна на огневой никель. Процесс ведут только с файнштейном, полученным из окисленных руд. Перевод никеля в оксид никеля осуществляют при обжиге в электропечах. Окислительный обжиг включает следующие стадии:

- обжиг в печи КС при 950-1000 °С на NiO и SO<sub>2</sub>;
- сульфохлорирующий обжиг: к горячему (800 °С) огарку на выходе из печи КС примешивают 10-15 % сильвинита. При этом протекает реакция:



Продукты этой реакции способствуют переводу меди в водорастворимые сульфаты и хлориды;

- выщелачивание меди горячей подкисленной водой до остаточного содержания меди 0,3-0,4 %;

– окончательный обжиг от 800 до 1300 °С ведут в трубчатой вращающейся печи. Топливом служит метан или мазут при большом избытке воздуха. Расход топлива составляет 40 % от массы огарка. Закись никеля, содержащая 78 % никеля, 0,4 % меди, 0,405 % кобальта, 0,3-0,4 % железа, ссыпается в трубчатый реактор- холодильник, где за счет физического тепла огарка при добавлении 4-8 % нефтекокса выходит металлизированный огарок с содержанием никеля 22,86 %.

Достоинство рассматриваемой технологической схемы заключается в ее хорошем освоении, главные недостатки: сложность (многостадийность), высокий расход дорогостоящего и дефицитного кокса при низком извлечении никеля и кобальта, полная потеря всего железа руды.

Производство ферроникеля аналогично плавке окисленных руд на штейн, но без сульфидирующих агентов. Это электроплавка окисленных руд в руднотермических печах. В начале агломерированную руду нагревают в трубчатых вращающихся печах до 700-900 °С с частичным восстановлением оксидов железа и никеля до металла. Затем огарок плавят с углеродными материалами. В ферроникель переходит никель, железо, кобальт. При переработке бедной окисленной руды с содержанием никеля 0,9 % в шлаке содержится 0,04-0,07 % никеля, 0,004-0,02 кобальта, 48-52 % оксида кремния, 12-14 % оксида железа, 20-30 % смеси оксидов кальция и магния. Степень извлечения никеля составляет 95-97 %. Черновой ферроникель продувают в конверторах 99 % кислородом. При этом часть железа окисляется и переходит в шлак. Содержание никеля в смеси с кобальтом растет с 5-10 % до 19-25 % никеля и 1-1,2 % кобальта. Конвертированный шлак идет в домну или на извлечение кобальта, ферроникель расходуют на получение легированных сталей или возвращают в производство в качестве холодных присадок при конвертировании штейна на файнштейн [11,15-17].

Описанные выше процессы пирометаллургии никелевых руд многоступенчатые и весьма энергоемкие. Сопоставление данных по параметрам этих процессов показывает, что для их осуществления необходимо поддерживать температуру 900-1600 °С. Следует также учесть, что в пирометаллургических процессах образуется большое количество отходов. Из анализа параметров пирометаллургических процессов производства никеля сделан вывод о нерациональности высокотемпературной переработки никельсодержащих отходов.

Аналогичные пирометаллургическим методам получения никеля из его руд технические решения предложены для извлечения никеля из промышленных отходов. В числе таких предложений в первую очередь следует назвать хлорирующий обжиг никельсодержащих отходов. Наиболее ранние известные нам публикации в этом направлении [19], [20] относятся к началу 70-х годов, когда хлорирующий обжиг представлялся части специалистов универсальным методом извлечения переходных металлов из руд и отходов. Предлагалось [19] подвергать хлорирующему обжигу отработанные катализаторы десульфуризации нефтепродуктов, бедные латеритовые руды [20], позднее - содержащие никель и другие цветные металлы катализаторы гидрирования [21], ряд других катализаторов [22], а также марганцевые конкреции океанического дна.

В качестве хлорирующих агентов предложено использовать хлорид натрия [19], [23], хлорид меди [20], хлор [21], смесь хлора с воздухом или инертными газами [22]. Степень извлечения колебалась от 65 % до 97-99 % [22], [21]. Необходимые для хлорирующего обжига температуры лежат в интервале 250-600 °С [22] - 500-900 °С [19] и даже 1000-1100 °С [23], [24].

Своеобразным вариантом хлорирующего обжига является гидрохлорирование газообразным хлористым водородом при 200-600 °С, предложенное для извлечения никеля и других цветных металлов из донных океанических конкреций [25]. Последующие операции, предусмотренные цитируемым патентом, достаточно типичны для хлорирующего обжига во всех его вариантах. Смесь хлоридов обрабатывают водяным паром, переводя хлориды железа в его оксиды, далее выщелачивают соли металлов водным раствором, из которого никель выделяют электролизом. Фракционированная конденсация хлоридов из газовой фазы хлорирующего обжига не уменьшает числа необходимых технологических операций. Так, при хлорирующем обжиге марганцевых конкреций [23] при 800 °С конденсируются до 60 % хлорида марганца, при 550-800 °С конденсируют хлориды никеля и кобальта с примесью хлорида марганца, ниже 550 °С - хлориды железа и меди с примесью хлоридов никеля и кобальта. Смеси хлоридов растворяют в воде и разделяют ионообменным методом.

Многоступенчатость выделения никеля из продуктов хлорирования никельсодержащих отходов и необходимость поддержания высоких температур, требующая огромных затрат тепла, на наш взгляд, позволяет распространить на процесс хлорирующего обжига сделанный выше вывод о

нецелесообразности применения пирометаллургии для обработки как никельсодержащих отходов, так и очень бедных латеритовых руд.

#### **1.4.2 Гидрометаллургическое извлечение никеля из техногенных отходов**

По литературным данным, основными методами гидрометаллургического извлечения соединений никеля являются кислотное извлечение и растворение соединений никеля в аммонийно-аммиачных растворах [26].

При извлечении никеля из отходов или руд кислотами никель переходит в раствор в виде солей, независимо от его исходного состояния (металл, оксид, гидроксид, соль). Для кислотного извлечения никеля применяют растворы серной [27], [28], [29], [30], [31], азотной [32], [33], [34], соляной [35], [36], [37], [38], [39] кислот. Выбор неорганических кислот объясняется в первую очередь их относительной дешевизной и доступностью, связанной с наличием их многотонажных производств. Кроме того, сульфат, нитрат и хлорида никеля обладают при обычных температурах достаточно высокой растворимостью в воде [40], [41] - порядка десятков г соли/1000 г  $H_2O$ ; растворимость уменьшается по ряду: нитрат, хлорид, сульфат никеля и составляет при 293 К 94,2, 60,6 и 38,4 г/1000 г  $H_2O$  соответственно, что обеспечивает наличие в растворе 30,2, 29,7, 14,7 г никеля на 1000 г воды.

Описано кислотное извлечение никеля из продуктов обезвреживания сточных и промывных вод [29], различных шламов, в том числе гальваношламов [28], [30], отработанных никель-вольфрамовых катализаторов [34], никелевых тиглей [33], спецсталевого скрапа [38], [39], сажи электрофильтров ТЭЦ [42], сульфидных отходов [37], бедных латеритовых и конверторных шлаков [31]. Кислотное выщелачивание ведут в аппаратах с мешалками или в восходящем потоке в аппаратуре колонного типа [34], в автоклавах при 130-150 °С [31], [39].

Своеобразным вариантом кислотного автоклавного процесса является способ селективного извлечения никеля из никель-медных штейнов [43]. В водную суспензию измельченного штейна вводят серу или серо содержащий материал и подвергают суспензию окислительному выщелачиванию в автоклаве при 120-250 °С в течение 2-48 часов. Никель из штейна переходит в раствор в виде сульфата никеля. Необходимая для выщелачивания кислота образуется в автоклаве за счет окисления серы.

Никель, извлеченный кислотной обработкой отходов, осаждают из полученного раствора или экстрагируют специальными экстрагентами. Осаждение ведут щавелевой кислотой при  $pH = 5-6$  [29], [42], оксалатом аммония [33], оксидом магния [38]. При использовании щавелевой кислоты или оксалата аммония в донную фазу переходит 98 % оксалата никеля, оксид магния нейтрализует кислоту, что приводит к осаждению гидроксида никеля, из которого далее восстанавливают порошкообразный никель. Степень

осаждения никеля в виде оксалата составляет 92-99 % [29], [30], [32], [33], [44]. Дополнительное извлечение никеля ионообменными смолами доводит степень извлечения никеля из раствора практически до 100 %. Никельсодержащие осадки, выделенные из кислотных растворов, в ряде случаев окисляют, переводя  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  в  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  перекисью водорода, гипохлоритом натрия [45] или хлоратом калия [42]. Изучалась [46] возможность применения некоторых органических кислот для растворения никеля и железа из железно-никелевых руд кислотами: лимонной, муравьиной, уксусной, молочной, щавелевой и салициловой. Эффективной для извлечения никеля является лимонная кислота, степень извлечения никеля при ее использовании составляет порядка 60 %.

Экстракцию ведут в тех случаях, когда образующиеся растворы соединений никеля столь разбавлены, что нейтрализация кислотного раствора или осаждение в виде нерастворимых соединений не могут быть рентабельными вследствие необходимости введения в раствор большой массы нейтрализующего или осаждающего реагента при невозможности осаждения из раствора значительных количеств никеля. Такие растворы образуются, например, при сернокислотном извлечении металлов из никельсодержащих шламов [47] или при извлечении никеля из продуктов обезвреживания стоков металлургических заводов [29].

Перед извлечением никеля из кислотных растворов ведут ряд операций с целью удалить из раствора примеси, которые переходят в раствор совместно с ионами никеля при кислотной обработке исходных никельсодержащих материалов. Железо, никель, цинк при  $\text{pH} = 2-6$  извлекают экстракцией бензофеноноксимом (экстрагент LIX 64N) [29], [48], кобальт экстрагируют третичными аминами, железо, хром, молибден могут быть осаждены при дозированной нейтрализацией оксидом магния при контролируемом  $\text{pH}$ , медь может быть удалена цементацией на железном скрапе [38].

Достоинством кислотного разложения является возможность его применения к разнообразным отходам, дешевизна реагентов, простота аппаратного оформления, отсутствие выделения газов при работе в области средних температур. Недостаток кислотного разложения никельсодержащих отходов с точки зрения выделения соединений никеля в товарных формах состоит в том, что при наличии в отходах оксидов других металлов образуются совместные растворы, селективное выделение из которых отдельных компонентов требует, как видно из цитированных работ, применения многоступенчатых технологических процессов.

Более селективными по сравнению с кислотным разложением отходов являются методы, основанные на использовании характерной для никеля способности к образованию устойчивых растворимых аммиакатов с общей формулой  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_n$ , где  $n = 1-6$ . В растворах, содержащих аммиак и соли никеля, образуются комплексы, начиная с моно- и заканчивая гекса-комплексами никеля [48].

В таблице 4 приведены константы нестойкости аммиакатов никеля [40], [48]. Из таблицы видно, что аммиакаты никеля достаточно устойчивы для технического использования аммиачного извлечения никеля. Для извлечения никеля с его переводом в жидкую фазу применяют растворы аммиака и солей аммония, например, хлорида аммония [49], [50], сульфата и карбоната аммония [51], [52]. Достижимые степени экстракции никеля порядка 87 %.

Таблица 4 – Показатели констант нестойкости (рК) для аммиакатов никеля при 303 К

Форма аммиаката никеля	$\text{NiNH}_3^{2+}$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$
Значение рК	2,79	5,03	6,76	7,95	8,70	8,73

Аммонийно-аммиачное извлечение предложено применять для различных типов отходов, например, золы, остающейся после сгорания тяжелого дизельного топлива [49], отработанных катализаторов с предварительной обработкой воздухом при 600 °С [51], латеритовых руд Новой Каледонии. В последнем случае бедную латеритовую руду после восстановительного обжига выщелачивают водно-аммиачным раствором карбоната аммония [52]. Из океанических донных конкреций никель предложено извлекать раствором сульфата аммония [31].

Достоинством аммиачно-аммонийного извлечения является его большая по сравнению с кислотным извлечением селективность при практически такой же доступности реагентов, как и при использовании минеральных кислот. Недостаток использования растворов, содержащих аммиак, связан с его потерями в газовую фазу, необходимость очистки которой существенно усложняет технологическую схему. Кроме того, не нашли достаточно простого решения вопросы выделения никеля из аммиачных растворов.

Можно считать, что для выделения никеля из относительно малотонажных техногенных отходов методы гидрометаллургии более пригодны, чем пирометаллургические методы, несмотря на наличие ряда нерешенных вопросов, связанных как с извлечением никеля в раствор из отходов, так и с его выделением из раствора.

Однако, литературные данные по кислотному и аммонийно-аммиачному извлечению достаточно фрагментарны и не могут в полной мере служить основой для разработки технологии. Извлечение никеля из отработанных катализаторов имеет свою специфику, которая заключается в способности мелкоизмельченного носителя, обладающего развитой удельной поверхностью, адсорбировать ионы никеля из раствора, что существенно сказывается на характере зависимости степени извлечения никеля от времени извлечения и концентрации извлекающего раствора.

### ***Выводы по разделу 1:***

- общим недостатком гидрометаллургических методов переработки никельсодержащего и прочего сырья является переработка больших объемов жидкой фазы;
- никельсодержащее рудное сырье преимущественно перерабатывают методами пирометаллургии;
- техногенное никельсодержащее сырье можно перерабатывать как пиро-, так и гидрометаллургическими методами;
- для выщелачивания никеля из таких техногенных отходов, как катализаторы, можно использовать кислотные и аммиачные растворы;
- для обоснования соответствующей технологии вопросы гидрометаллургического извлечения никеля из отработанных катализаторов нуждаются в дальнейшем изучении.

## **2 Экспериментальная часть**

### **2.1 Исходные материалы, реагенты и оборудование**

В качестве реагентов для переработки отработанных катализаторов методом выщелачивания на основании приведенного литературного обзора были выбраны следующие реагенты: серная, соляная и азотная кислоты, карбонат натрия, аммиачная вода, сульфат аммония, хлорид аммония, гидроксид натрия. Все кислоты имели квалификацию "осч", соли, аммиачная вода и гидроксид натрия – квалификацию "хч". Для разбавления и приготовления растворов использовали дистиллированную воду. Для выполнения анализов растворов на никель использовали реактив Чугаева.

Для реализации процессов взвешивания, измельчения, выщелачивания, фильтрования и высушивания использовали следующее оборудование:

- аналитические весы OHAUS AX124;
- технические весы Rollocon;
- механическая ступка MG-100;
- лабораторные магнитные мешалки AC-100;
- сушильный шкаф СШ-90;
- фильтровальная установка с вакуум-насосом.

В ходе выполнения исследований использовали также химическую посуду: стеклянные стаканы (100-1000 мл), пипетки (2-25 мл), бюретки (25 и 10 мл), стеклянные и пластиковые конические воронки, воронку Бюхнера, стеклянные палочки, конические колбы (100-500 мл) и стеклянные банки для хранения растворов (2 и 5 л), делительные воронки, сорбционную колонку, чашки Петри.

Кроме перечисленного в работе использовали: бумажные фильтры «желтая» и «красная» лента, индикаторную бумагу, моющее средство для химической посуды, ножницы, шпатели, кальку.

### **2.2 Характеристика отработанных никелевых катализаторов**

В работе в качестве отработанных никелевых катализаторов использовали катализаторы ГИАП-8 и ГИАП-3 (рисунок 4) [53]. Отработанные катализаторы ГИАП-8 и ГИАП-3 содержат, соответственно 6,6 и 5,3 масс. % никеля. В отработанных катализаторах основная масса никеля находится в виде оксида никеля, образовавшегося при окислении воздухом металлического никеля в выгруженном катализаторе. Небольшая часть никеля может находиться в виде металлического никеля в глубине структуры носителя.

ГИАП-8 катализатор предназначен для конверсии газообразных углеводородов с целью получения контролируемых атмосфер с низким содержанием окислителей, применяемых для цементационной и



нитроцементационной термообработки металлических изделий, деталей машин. Катализатор представляет собой оксид никеля, нанесенный на крупнопористый носитель.



а)



б)

Рисунок 1 – Никельсодержащие катализаторы ГИАП-8 (а), ГИАП-3 (б)

Никелевый катализатор ГИАП-3 используется для паровоздушной конверсии метана во вторичных шахтных конверторах получения синтез-газа, используется в производстве аммиака, метанола.

Известно, что носителем указанных катализаторов является оксид алюминия –  $Al_2O_3$ , который находится в основном в  $\alpha$  и  $\gamma$ -формах:

–  $\alpha$ -форма является наиболее устойчивой и противостоит таким высоким температурам, как  $2000\text{ }^\circ\text{C}$  и более. Данная форма является также устойчивой к действию кислот и щелочей. Пористость  $\alpha$ - $Al_2O_3$  составляет 5-25 %;

–  $\gamma$ -форма оксида алюминия является менее прочной, но более пористой формой. Его пористость достигает 50-70 %.

Катализатор ГИАП-3 имеет следующий состав, масс. %: до 93  $\gamma$ -формы  $Al_2O_3$ , 1,8-2,0  $\alpha$ -формы  $Al_2O_3$ , 6-8 NiO. Насыпная плотность катализатора не превышает  $1\text{ г/см}^2$ ; механическая прочность на раздавливание - не менее

45 кгс/см<sup>2</sup>, пористость 46,7-48,0 %. Цвет гранул катализатора - серый, средние размеры - 15x15 мм. Изготавливают ГИАП-3 методом экструзии. Полученные гранулы пропитывают смесью почти насыщенных растворов нитратов никеля и алюминия в течение суток.

Катализатор ГИАП-8 имеет следующий состав, масс. %: 91-92 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7,5-8 NiO, причем большая часть оксида алюминия представлена α-формой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Пористость катализатора – 31,7 %. ГИАП-8 более термостоек, чем другие катализаторы, применяемые в процессах конверсии углеводородов.

### **2.3 Методики анализа водных растворов на содержание в них никеля и алюминия**

Содержание никеля в получаемых водных растворах определяли фотоколориметрическим методом, что является возможным ввиду образования малиново-красного комплекса никеля с диметилглиоксимом, который входит в состав реактива Чугаева. Анализ проводили с использованием спектрофотометра СФ 101, используя светофильтр с длиной волны 540 нм. Для анализа брали кюветы с толщиной слоя раствора 1 мм.

Построение калибровочной кривой производили следующим образом:

– сначала в мерные колбы на 100 мл с помощью микробюретки добавляли 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 и 10,0 мл эталонного раствора, в котором содержалось 10 г/л никеля;

– затем в каждую из колб наливали по 5 мл 5 % раствора персульфата аммония, 7 мл 5 % раствора гидроксида натрия и 5 мл 1% раствора диметилглиоксима (реактива Чугаева);

– через 2-5 минут колбы доливали до метки дистиллированной водой и перемешивали, закрыв пробкой;

– выдерживали раствор 7 минут и измеряли на спектрофотометре оптическую плотность калибровочных растворов.

Анализ проб проводили по той же методике, только предварительно разбавляли пробы до нужной концентрации (чтобы точка попала примерно в середину калибровочной кривой). Обычно разбавление составляет 10 раз, т.е. 10 мл пробы разбавляют в мерной колбе на 100 мл дистиллированной водой и оттуда берут на анализ 5 или 10 мл в зависимости от концентрации никеля в растворе.

Содержание алюминия в получаемых водных растворах также определяли фотоколориметрическим методом на том же спектрофотометре, но только при длине волны 530 нм. Это является возможным, т.к. алюминий дает с эрихромцианином R окрашенное в красно-фиолетовый цвет соединение. Реактив готовили путем растворения эрихромцианина R в дистиллированной воде (0,75 г на 200 мл воды). В полученный раствор добавляли 25 г NaCl, 25 г NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 2 мл концентрированной HNO<sub>3</sub> и затем доводили раствор дистиллированной водой до 1 л.

В анализе использовали также такие реагенты:

- раствор тиогликолята натрия (1,5 г) в смеси воды (450 мл) с этиловым спиртом (50 мл);
- раствор 1 г ЭДТА в смеси воды 950 мл с этиловым спиртом (50 мл);
- раствор фторида натрия (24 г) в 1 л воды
- ацетатный буферный раствор ( $pH = 5,9-6,0$ ), который готовили по специальной методике;
- стандартный раствор соли алюминия – разбавленный до 1 л раствор, который готовили путем растворения 1 г металлического алюминия (99 % основного вещества) в 2 мл соляной кислоты концентрацией 6 моль/л;
- рабочий раствор соли алюминия, который получали путем разбавления стандартного раствора соли алюминия. После разбавления рабочий раствор содержит 0,001 г алюминия в 1 л;
- для построения калибровочной кривой использовали раствор, который получали при растворении в воде 1,758 г алюминиево-калиевых квасцов в колбе на 1 литр, концентрация полученного раствора составляла 1 г/л.

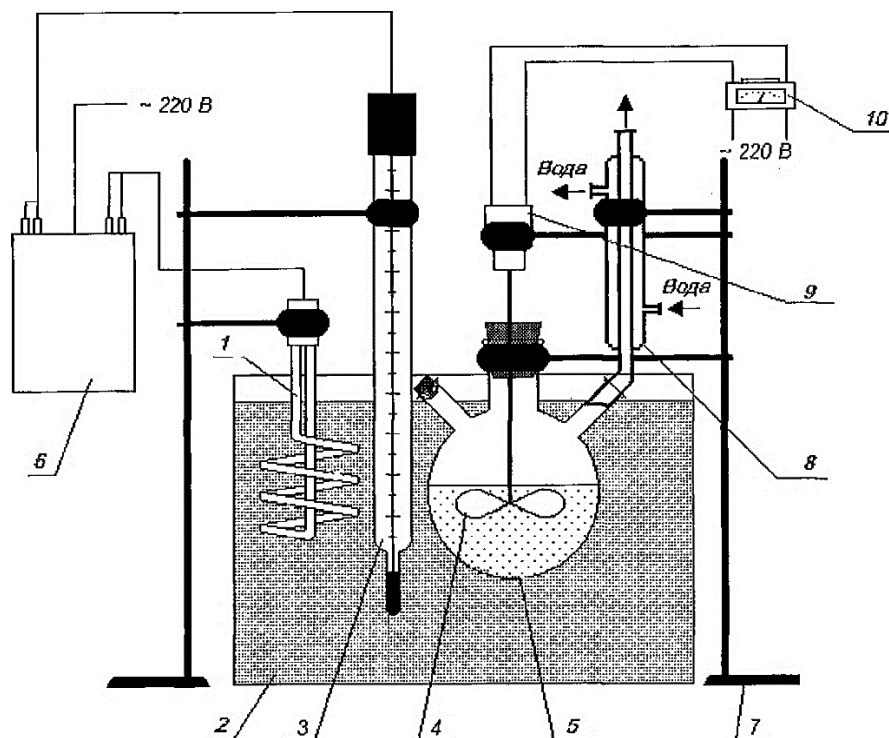
Для выполнения анализа отбирали две порции по 10 мл анализируемого раствора, переносили их в мерные колбы емкостью 50 мл, прибавляли в каждую колбу 1 каплю раствора метилового красного, нейтрализовали раствором аммиака и потом приливали 0,5 моль/л соляную кислоту до изменения окраски индикатора. В одну из колб вводили 25 мл раствора тиогликолята, в другую - 1 мл ЭДТА, затем в обе колбы - по 5 мл раствора эрихромцианина и 5 мл ацетатного буферного раствора. Доводили объемы растворов в колбах на 50 мл водой до метки, перемешивали и определяли оптическую плотность первого раствора по отношению к оптической плотности второго раствора (в котором алюминий замаскирован добавлением ЭДТА) при длине волны 535 нм [54]. Разность оптических плотностей соответствует содержанию алюминия в соответствии с построенной калибровочной кривой.

#### **2.4 Методика выполнения экспериментов по выщелачиванию никеля из отработанных катализаторов**

Извлечение никеля из отработанных катализаторов ГИАП-8 и ГИАП-3 проводили водными растворами аммиака, растворами аммиака и солей аммония, а также растворами соляной, серной и азотной кислот. Для извлечения никеля из отработанных катализаторов методом выщелачивания использовали установку, представленную на рисунке 4.

Для выполнения экспериментов отработанный катализатор измельчали до требуемой крупности, измельченный катализатор усредняли методом квартования и затем подвергали выщелачиванию. Навеска катализатора, которую брали для проведения каждого опыта составляла 15,000-15,050 г. Навеску катализатора загружали в реактор и затем туда же добавляли

определенное количество выщелачивающего агента. Отбор проб объемом 5 мл для анализа производили через каждые 30 или 60 минут. Отбор производили через съемный фильтр, который надевался на носик пипетки.



- 1 – нагреватель; 2 – ванна термостата; 3 – контактный термометр;  
 4 – механическая мешалка; 5 – трехгорлый реактор; 6 – термореле;  
 7 – штатив; 8 – обратный холодильник; 9 – приводной механизм с электродвигателем; 10 – ЛАТР

Рисунок 4 – Схема установки для выполнения исследований

Процесс выщелачивания проводили в следующих условиях:

- перемешивание осуществляли с помощью механической мешалки со скоростью вращения 75 об./мин;
- соотношение Т:Ж варьировали в зависимости от изучения конкретного влияния технологических факторов в пределах от 1:5 до 1:15;
- реагент и его концентрация для выщелачивания выбирались также в зависимости от изучаемого влияния технологических факторов.

Степень извлечения никеля (%) определяли по формуле:

$$E = C \cdot V \cdot 100 / (a \cdot w) \quad (2)$$

где  $C$  - концентрация никеля, г/л;

$V$  - объем жидкой фазы в реакторе, л;

$a$  - навеска отработанного катализатора с точностью до 0,01 г;

$w$  - содержание никеля в отработанном катализаторе, масс. %.

В отработанных катализаторах никель в основном находится в форме оксида, растворимость которого в воде ничтожна. Скорость выщелачивания и степень извлечения никеля в водный раствор могут зависеть от множества технологических факторов, из которых основными факторами являются:

- состав и природа выщелачивающего агента;
- соотношение контактирующих твердой и жидкой фаз;
- температура выщелачивания;
- продолжительность выщелачивания;
- степень измельчения отработанных катализаторов.

В зависимости от состава и природы выщелачивающего агента форма перехода никеля в водный раствор может быть разной, в частности при выщелачивании растворами гидроксида аммония могут образовываться аммиачные комплексы никеля, при недостаточной концентрации реагентов могут возникнуть условия для выпадения никеля из растворов в виде карбонатов, гидратированных солей или гидроксидов. Поэтому, а также на основании данных термодинамического анализа, были выбраны следующие реагенты: растворы соляной, азотной и серной кислот, растворы гидроксида аммония и комбинированные растворы солей аммония и гидроксида аммония.

Соотношение фаз должно быть достаточным по отношению к жидкой фазе, чтобы процесс массообмена протекал с достаточной скоростью, поэтому, пользуясь литературными данными, выбрали интервал для исследований Т:Ж от 5:1 до 15:1.

Температура процесса выщелачивания может оказывать решающее действие, в то же время в условиях термостатирования она ограничена температурой кипения водных растворов, летучестью аммиака и экономическими показателями, поэтому был выбран интервал варьирования температуры 293-323 К.

Продолжительность выщелачивания определяли на основании выполняемых анализов и варьировали в зависимости от степени извлечения никеля в раствор в широких пределах – от 30 до 250 минут.

Степень измельчения может оказывать двоякую роль: с одной стороны, при меньшей крупности измельчения растет поверхность контакта, с другой стороны, возможна активация каталитических центров и, как следствие, вторичная сорбция никеля на поверхности катализатора. Поэтому приходилось периодически оценивать содержание никеля в твердом остатке.

## **2.5 Термодинамический анализ состояния никеля в водных растворах и прогнозирование процесса выщелачивания никеля из отработанных катализаторов на этой основе**

Термодинамический анализ состояния никеля в водных растворах проводили с использованием программы термодинамических расчетов HSC Chemistry 5.11 компании Outokumpu Technology Engineering Research Stainless

Steel Copper Zinc Metals, в частности, анализировали состояние никеля в водных растворах.

Для выполнения термодинамического анализа состояния никеля в водных растворах были выбраны следующие системы:

- Ni – H<sub>2</sub>O при 25 и 50 °С;
- Ni – Cl – H<sub>2</sub>O при 25 °С;
- Ni – N – H<sub>2</sub>O при 25 °С;
- Ni – S – H<sub>2</sub>O при 25 °С.

В данной диссертационной работе рассмотрено поведение никеля только при концентрациях никеля 0,001 моль/л, так как содержание никеля при выщелачивании из отработанных катализаторов не может превышать эту величину.

Температурный интервал показан только для диаграммы Ni – H<sub>2</sub>O, так как тенденция влияния температуры на состояние никеля в водных растворах была одинаковой для всех других систем.

Состояние никеля в водном растворе в общем случае приведено для системы Ni – H<sub>2</sub>O (рисунок 5).

Как следует из диаграммы Пурбе, при 25 °С в этой системе имеется только один устойчивый иона никеля – Ni<sup>2+</sup>, область существования которого ограничена интервалом рН от 0 до 7,9 и Eh от минус 0,25 В до +2 В.

При повышении температуры до 50 °С область существования Ni<sup>2+</sup> несколько сокращается до пределов рН от 0 до 7.

В то же время в системе появляется устойчивый анион NiO<sub>2</sub><sup>2-</sup>, который находится в сильно щелочной области при рН от 13,7 до 14 и при Eh от минус 0,75 В до +0,6 В.

То есть на основании данной диаграммы можно сказать, что:

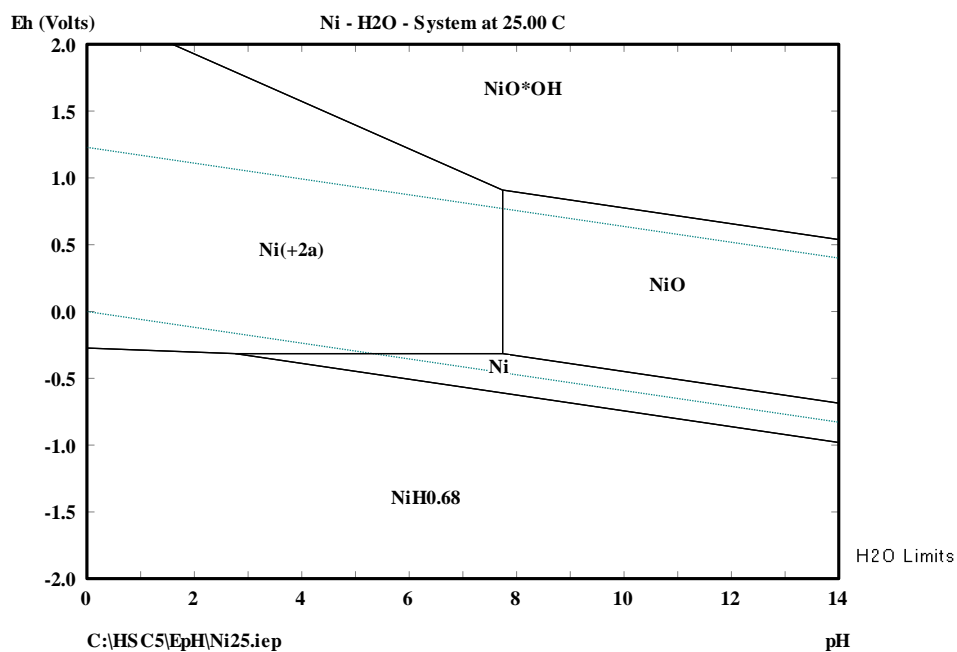
- влияние температуры является довольно значительным;
- наличие окислителя в системе обязательно;
- в качестве выщелачивающих агентов можно использовать растворы кислот и щелочей.

Анализ диаграммы Пурбе системы Ni – Cl – H<sub>2</sub>O и сравнение ее с диаграммой Ni – H<sub>2</sub>O показал, что никаких существенных изменений в присутствии хлора не появляется, то есть хлорид-ион не оказывает влияния на состояние никеля в водных растворах (рисунок 6).

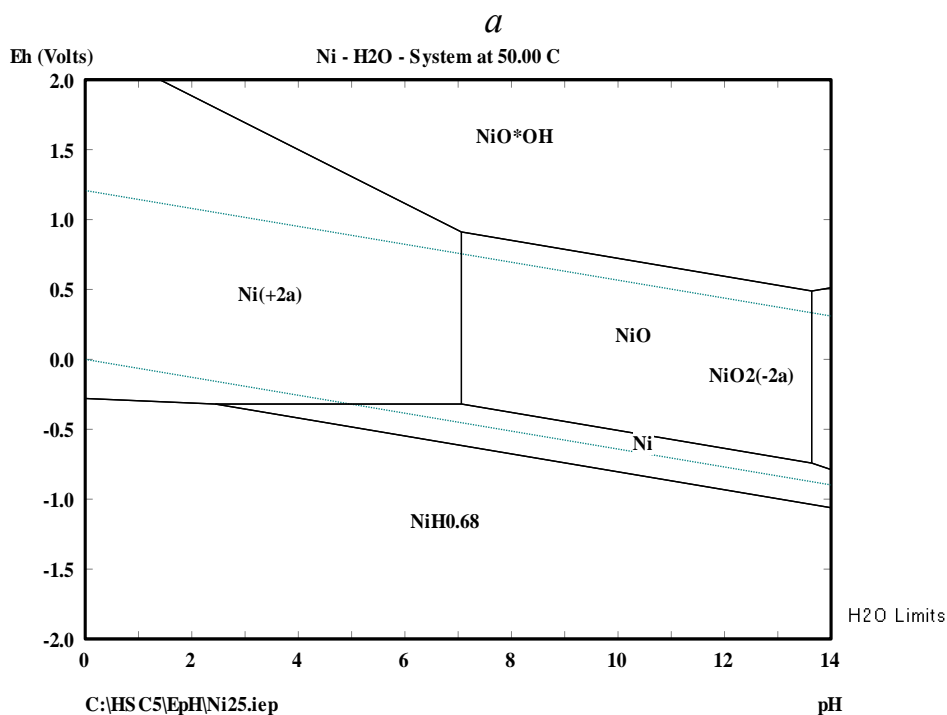
Анализ диаграммы Пурбе системы – Ni – N – H<sub>2</sub>O при 25 °С (рисунок 7) показал, что в присутствии азота имеется 2 ионных соединения никеля, которые находятся в следующих областях диаграммы:

- Ni<sup>2+</sup> - при рН от 0 до 7,9 и Eh от минус 0,25 В до +2 В;
- Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>+2</sup> - при рН > 11 и Eh от минус 1,0 В до минус 0,2 В.

То есть в кислой области рН нитрат-ион не должен оказывать влияние на состояние никеля в водном растворе, в то же время в щелочной области рН фиксируется образование комплексных катионов никеля. В качестве выщелачивающих агентов можно использовать азотную кислоты и растворы гидроксида аммония.



ELEMENTS	Molality	Pressure
Ni	1.000E-03	1.000E+00



ELEMENTS	Molality	Pressure
Ni	1.000E-03	1.000E+00

*б*

Рисунок 5 – Диаграмма Пурбе системы Ni – H<sub>2</sub>O при 25 °C (*a*) и 50 °C (*б*)

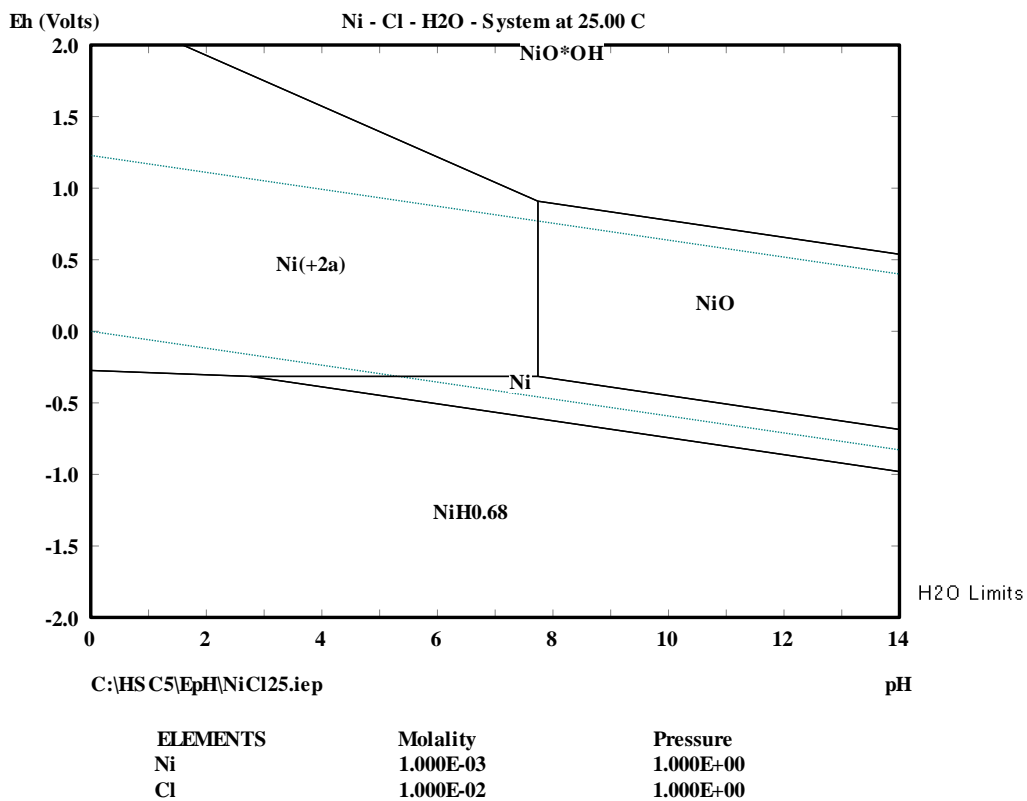


Рисунок 6 – Диаграмма Пурбе системы Ni – Cl – H<sub>2</sub>O

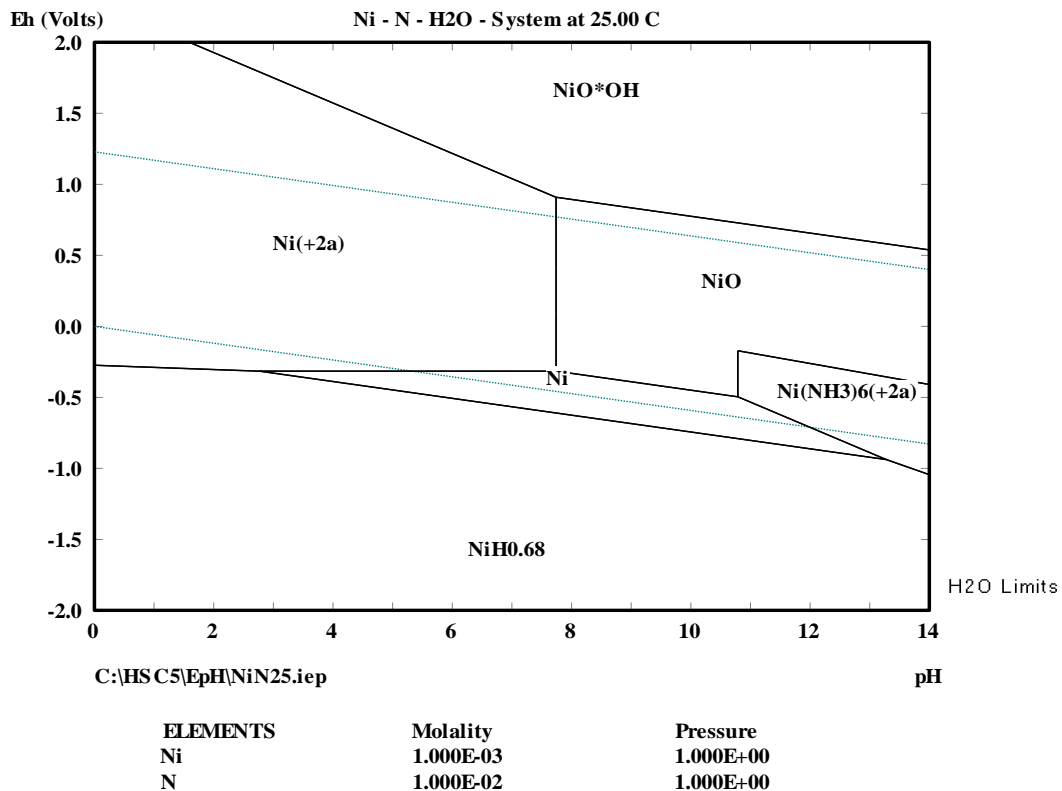


Рисунок 7 – Диаграмма Пурбе системы Ni – N – H<sub>2</sub>O



При рассмотрении диаграммы Ni – S – H<sub>2</sub>O видно, что область существования Ni<sup>2+</sup> заметно уменьшается за счет появления в системе устойчивого гидрата сульфата никеля NiSO<sub>4</sub>\*4H<sub>2</sub>O (рисунок 8). Следовательно в случае применения в качестве выщелачивающего агента растворов серной кислоты велика вероятность выпадения никеля из раствора при колебаниях pH в виде NiSO<sub>4</sub>\*4H<sub>2</sub>O, за счет чего будет уменьшаться извлечение никеля в водный раствор. Выпадающий осадок может снова осаждаться на поверхности перерабатываемого никелевого катализатора.

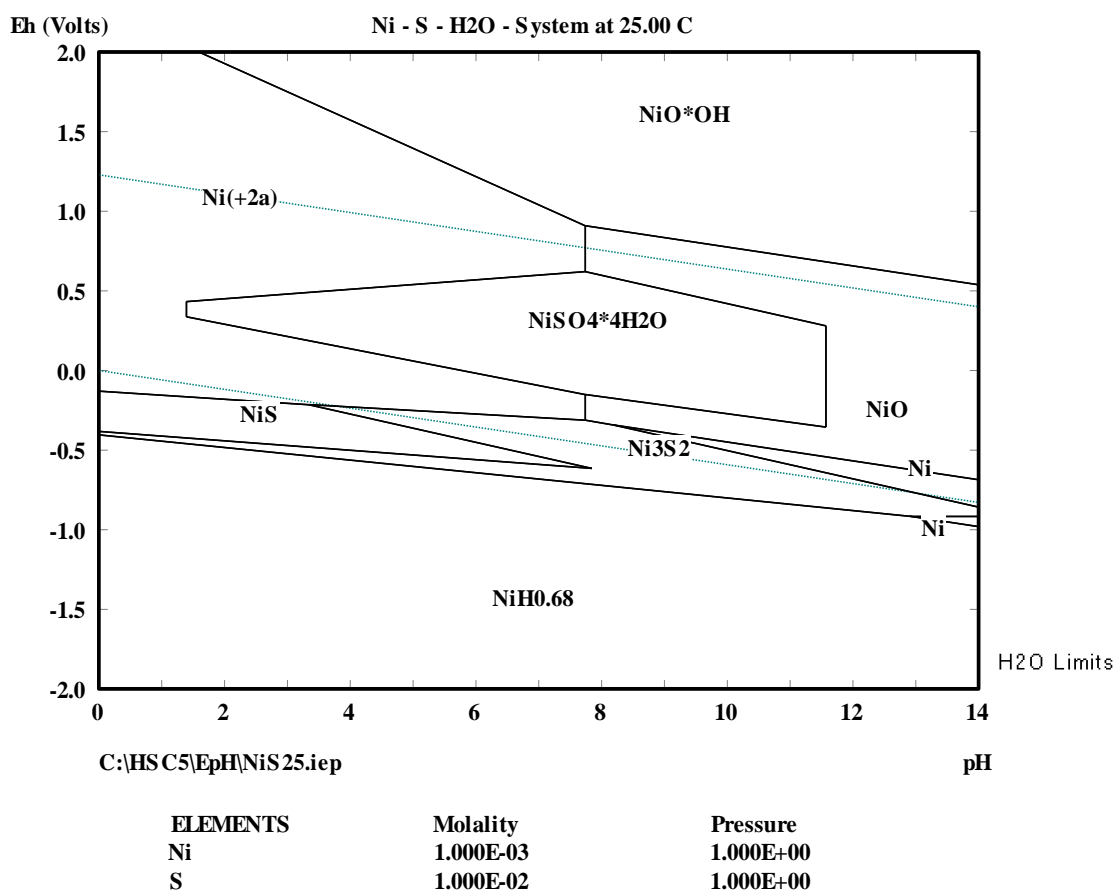


Рисунок 8 – Диаграмма Пурбе системы Ni – S – H<sub>2</sub>O

Таким образом, на основании термодинамического анализа состояния никеля в водных растворах, был сделан выбор растворов следующих химических реактивов для применения в качестве выщелачивающих агентов:

- растворы соляной кислоты;
- растворы азотной кислоты;
- растворы серной кислоты (для сравнения и подтверждения предположений об осаждении сульфата никеля при колебаниях pH водной фазы);
- растворы гидроксида аммония;
- растворы гидроксида аммония в смеси с его солями.

## **2.6 Изучение влияния технологических параметров при выщелачивании никеля растворами на основе гидроксида аммония**

В отработанных катализаторах основное количество никеля содержится в виде NiO, который практически не растворим в воде. Перевод никеля в водную фазу при выщелачивании гидроксидом аммония, прежде всего, может зависеть от концентрации выщелачивающего агента – NH<sub>4</sub>OH и концентрации ионов никеля в получаемой водной фазе, так как от этого будет зависеть устойчивость образующихся аммиачных комплексов никеля. Однако предварительно следовало оценить влияние гранулометрического состава катализатора, продолжительности выщелачивания и соотношения фаз.

Скорость вращения мешалки во всех приведенных ниже опытах была одинаковой – 75 об./мин. Содержание никеля в растворах контролировали согласно приведенной выше методике.

### **2.6.1 Влияние гранулометрического состава катализатора на извлечение никеля раствором гидроксида аммония**

При исследовании влияния данного параметра постоянными условиями проведения выщелачивания были следующие:

- концентрация гидроксида аммония в растворе - 8,5 моль/л;
- соотношение Т:Ж = 1:5;
- температура выщелачивания – 20 °С;
- марка катализатора – ГИАП-3.

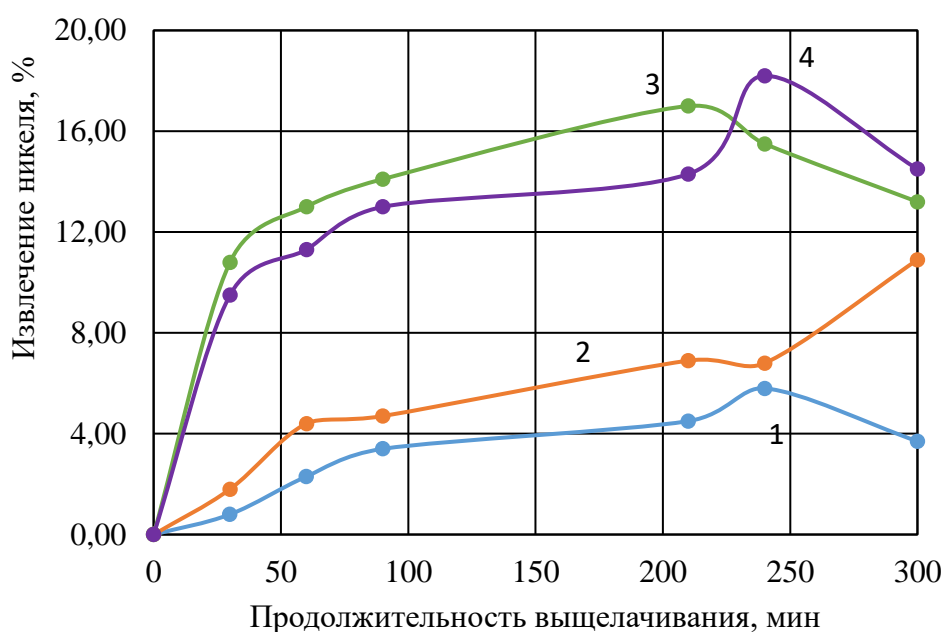
Продолжительность выщелачивания никеля варьировали в пределах от 30 до 300 минут.

Крупность исходного катализатора составляла 16 мм. Его оставили в качестве одной из фракций. Затем катализатор подвергли дроблению и отобрали фракции размером 5-6 мм, 1-2 мм и менее 1 мм. Результаты, полученные при проведении экспериментов по извлечению никеля раствором гидроксида аммония при варьировании продолжительности процесса и фракционного состава приведены в таблице 5 и на рисунке 9.

Из данных таблицы 5 и рисунка 9 видно, что степень извлечения никеля при выщелачивании из отработанного катализатора раствором гидроксида аммония возрастает с ростом продолжительности и уменьшением крупности гранул. Однако стоит заметить, что при крупности менее 2 мм показатели несколько хуже, кроме того, при достижении продолжительности 240 минут во всех случаях наблюдается снижение степени извлечения никеля в раствор. Это может быть связано с тем, что при переизмельчении могут быть активированы каталитические центры катализатора и тогда может иметь место обратный процесс – сорбция никеля на поверхности и в порах катализатора. Возможно, что следует совмещать процесс измельчения и выщелачивания, например, при проведении процесса в мельницах.

Таблица 5 – Извлечение никеля в раствор гидроксида аммония в зависимости от фракционного состава и длительности выщелачивания

Продолжительность, мин	Степень извлечения никеля в раствор (%) при размере гранул, мм			
	16	5-6	1-2	менее 1
30	0,8	1,8	10,8	9,5
60	2,3	4,4	13,0	11,3
90	3,4	4,7	14,1	13,0
210	4,5	6,9	17,0	14,3
240	5,8	6,8	15,5	18,2
300	3,7	10,9	13,2	14,5



Крупность гранул катализатора:  
1 – 16 мм; 2 – 5-6 мм; 3 – 1-2 мм; 4 – менее 1 мм

Рисунок 9 – Влияние гранулометрического состава и длительности растворения на степень извлечения никеля в раствор гидроксида аммония

Таким образом, на основании полученных и представленных выше данных можно рекомендовать измельчение катализатора до крупности 1-2 мм.

### 2.6.2 Влияние соотношения твердой и жидкой фаз на извлечение никеля из отработанных катализаторов раствором гидроксида аммония

Соотношение Т:Ж при изучении данной зависимости варьировали в пределах от 1:5 до 1:25 и проводили выщелачивание никеля из измельченного

до крупности 1-2 мм катализатора ГИАП-3 раствором гидроксида аммония концентрацией 8,5 моль/л при температуре 20 °С. Полученные данные по влиянию соотношения твердой и жидкой фаз на извлечение никеля в водный раствор приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Влияние соотношения твердой и жидкой фаз на извлечение никеля из катализатора раствором гидроксида аммония

Продолжительность, мин	Степень извлечения никеля в раствор (%) при соотношении фаз Т:Ж				
	1:5	1:10	1:15	1:20	1:25
30	10,8	10,1	11,8	12,2	12,7
60	13,0	13,2	13,6	11,8	12,1
90	14,1	14,7	14,0	14,3	14,5
150	15,8	16,0	16,8	15,7	15,9
210	17,0	16,4	16,0	16,9	18,2
240	15,5	14,2	17,1	17,7	17,8

Как следует из представленных данных, соотношение фаз оказывает небольшое влияние на степень извлечения никеля в раствор (разница в данных составляет всего около 2 %) и соотношения Ж:Т = 1:5 вполне достаточно для проведения процесса выщелачивания, так как при дальнейшем увеличении соотношения фаз степень извлечения никеля изменяется незначительно. Меньшее же соотношение фаз неприемлемо, так как масса представляла собой довольно густую пульпу.

### 2.6.3 Влияние концентрации гидроксида аммония в растворе на извлечение никеля из отработанных катализаторов

При изучении влияния данного фактора в качестве объектов исследований использовали катализаторы марок ГИАП-3 и ГИАП-8, так как они получены при использовании разных модификаций  $Al_2O_3$  –  $\alpha-Al_2O_3$  (корундообразный  $Al_2O_3$ , ГИАП-8) и  $\gamma-Al_2O_3$  (некорундообразный  $Al_2O_3$ , ГИАП-3), что может сказаться на результатах извлечения при варьировании концентрации выщелачивающего агента.

Эксперименты проводили в следующих постоянных условиях:

- соотношение Т:Ж = 1:5;
- крупность гранул катализаторов – 1-2 мм;
- температура выщелачивания – 20 °С.

Концентрацию гидроксида аммония в растворе варьировали в пределах от 3 до 13,5 моль/л.

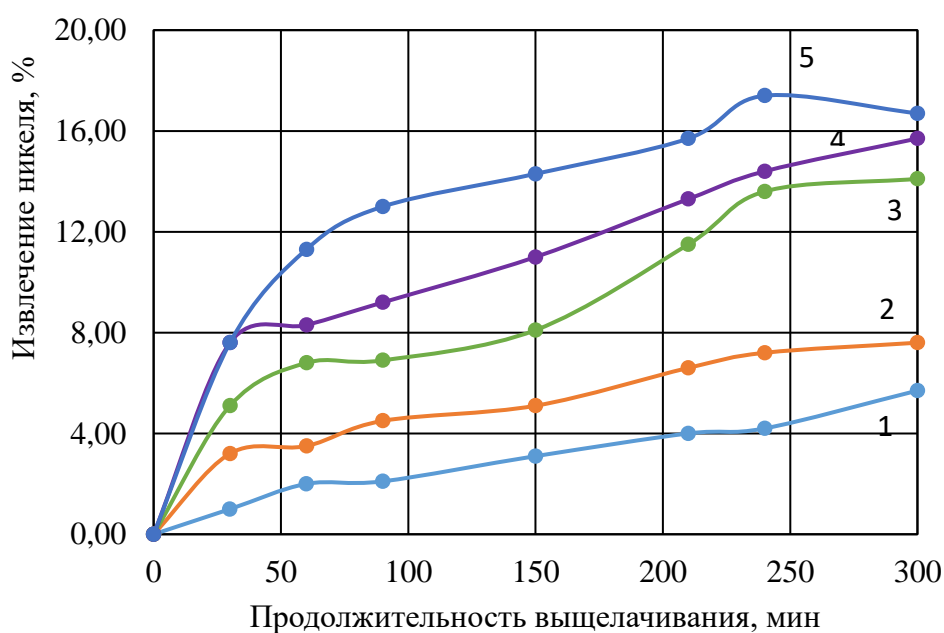
Эксперименты по извлечению никеля растворами гидроксида аммония из катализатора ГИАП-3 показали, что при температурах 20-30 °С, размерах

гранул 1-2 мм и Т:Ж = 1:5 получаемые растворы содержали не более 0,3 г/л никеля, а извлечение в водный раствор не превышает 7 %. Поэтому считаем, что выщелачивание никеля из катализатора данной марки растворами гидроксида аммония не эффективно и не целесообразно.

Полученные данные по выщелачиванию никеля из отработанного катализатора марки ГИАП-8 растворами гидроксида аммония разной концентрации представлены в таблице 7 и на рисунке 10.

Таблица 7 – Влияние концентрации гидроксида аммония в растворе на извлечение никеля из отработанных катализаторов ГИАП-8

Продолжительность, мин	Степень извлечения никеля в раствор (%) при концентрации гидроксида аммония в растворе, моль/л				
	3,0	6,0	8,5	11,0	13,5
30	1,0	3,2	5,1	7,6	7,6
60	2,0	3,5	6,8	8,3	11,3
90	2,1	4,5	6,9	9,2	13,0
150	3,1	5,1	8,1	11,0	14,3
210	4,0	6,6	11,5	13,3	15,7
240	4,2	7,2	13,6	14,4	17,4
300	5,7	7,6	14,1	15,7	16,7



Концентрация гидроксида аммония в растворе, моль/л:  
1 – 3,0; 2 – 6,0; 3 – 8,5; 4 – 11,0; 5 – 13,5

Рисунок 10 – Влияние концентрации гидроксида аммония в растворе на извлечение никеля из отработанных катализаторов ГИАП-8

Анализ полученных данных по влиянию концентрации гидроксида аммония в растворе на извлечение никеля из отработанных катализаторов ГИАП-8 позволяет сделать вывод – с ростом концентрации гидроксида аммония в растворе степень извлечения никеля в раствор повышается, однако рост концентрации значительно опережает рост степени извлечения никеля. Поэтому может быть достаточной концентрация гидроксида аммония в растворе, равная 8,5 моль/л для извлечения никеля в водный раствор, так как в противном случае может быть не оправдан высокий расход дорогостоящего реагента.

#### **2.6.4 Влияние температуры выщелачивания растворами гидроксида аммония на извлечение никеля из отработанных катализаторов**

Эксперименты по изучению влияния температуры на процесс выщелачивания никеля из отработанных катализаторов проводили в следующих постоянных условиях:

- соотношение Т:Ж = 1:5;
- крупность гранул катализаторов – 1-2 мм;
- концентрация гидроксида аммония в растворе – 8,5 моль/л;
- катализатор марки ГИАП-8.

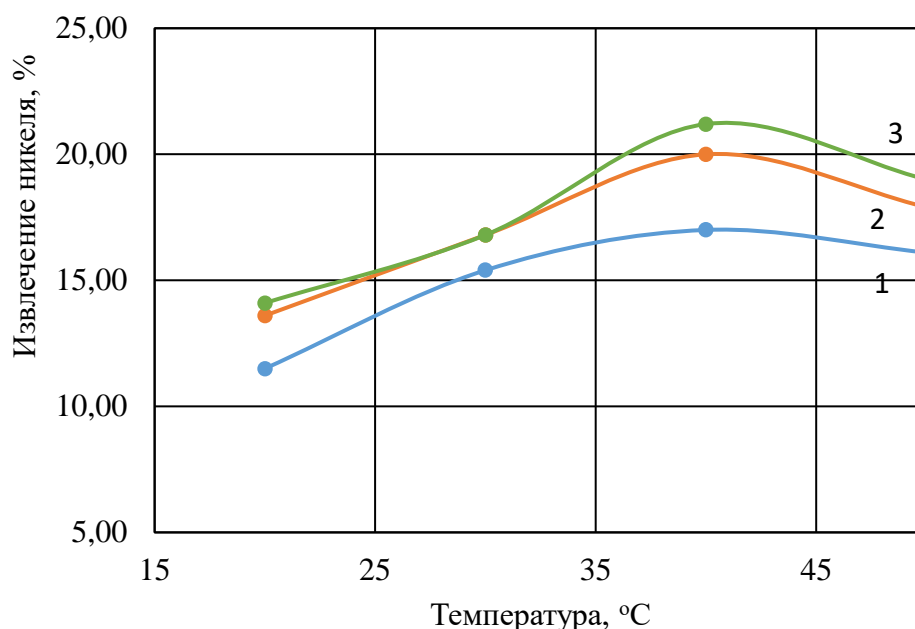
Температуру варьировали в интервале 20-50 °С при продолжительности от 210 до 300 минут.

Полученные данные представлены в таблице 8 и на рисунке 11.

Таблица 8 – Влияние температуры на извлечение никеля из отработанных катализаторов ГИАП-8 растворами гидроксида аммония

Продолжительность, мин	Степень извлечения никеля в раствор (%) при температуре, °С			
	20	30	40	50
210	11,5	15,4	17,0	16,1
240	13,6	16,8	20,0	17,9
300	14,1	16,8	21,2	19,0

Полученные данные демонстрируют значительное влияние температуры на процесс извлечения никеля в водный раствор, однако при достижении температуры 50 °С наблюдается снижение извлечения никеля в водную фазу. Дополнительно проверили насколько изменится содержание никеля в растворе при температуре 40 °С для других концентраций гидроксида аммония: для концентрации 6 моль/л содержание никеля в растворе составила 0,46 г/л; для концентрации 8,5 моль/л – 0,95 г/л; для концентрации 13,5 моль/л содержание никеля в растворе достигло значения 1,1 г/л.



Продолжительность, мин:  
1 – 210; 2 – 240; 3 – 300

Рисунок 11 – Влияние температуры выщелачивания на извлечение никеля из отработанных катализаторов при разной продолжительности процесса

### 2.6.5 Влияние присутствия солей аммония на извлечение никеля из отработанных катализаторов растворами на основе гидроксида аммония

Известно из литературных данных, что растворимость ряда соединений никеля возрастает при добавлении в раствор гидроксида аммония аммонийных солей, что основано на подавлении гидролиза образующихся солей никеля. Поэтому представляло интерес рассмотреть возможное влияние аммонийных солей в составе выщелачивающего агента на степень извлечения никеля в водный раствор. В качестве аммонийных солей нами были взяты сульфат и хлорид аммония, имеющиеся в наличии на кафедре «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов. Опыты по изучению влияния этих солей проводили в следующих постоянных условиях:

- соотношение Т:Ж = 1:5;
- крупность гранул катализаторов – 1-2 мм;
- концентрация гидроксида аммония в растворе – 8,5 моль/л;
- катализатор марки ГИАП-8;
- температура выщелачивания – 20 °С.

Продолжительность выщелачивания варьировали в пределах от 30 до 120 минут, концентрацию солей аммония в растворе выщелачивающего агента – от 1 до 6 моль/л.

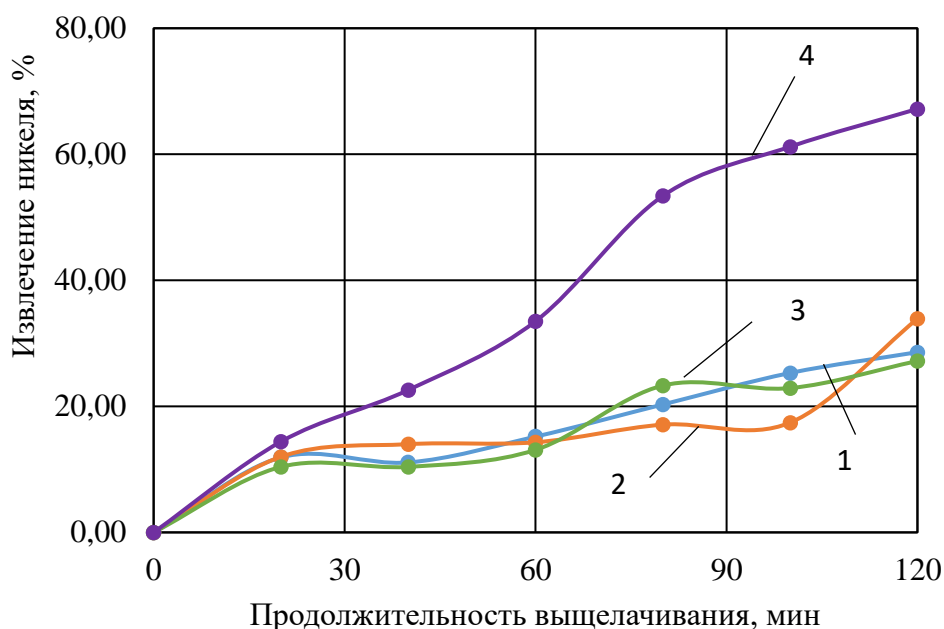
Сравнительные данные для двух солей –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  приведены в таблице 9 и на рисунке 12. Концентрация аммонийных солей в водном растворе при рассмотрении влияния природы соли составляла 1 моль/л.

Таблица 9 – Влияние природы соли аммония на извлечение никеля в водный раствор при выщелачивании катализаторов растворами на основе гидроксида аммония

Продолжительность, мин	Концентрация (С) и степень извлечения (Е) никеля в раствор при температуре, °С			
	20		50	
	С, г/л	Е, %	С, г/л	Е, %
Добавка в раствор соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$				
20	0,80	11,9	0,70	10,4
40	0,74	11,1	0,70	10,4
60	1,02	15,2	0,88	13,1
80	1,36	20,3	1,56	23,3
100	1,70	25,3	1,54	22,9
120	1,92	28,6	1,82	27,2
Добавка в раствор соли $\text{NH}_4\text{Cl}$				
20	0,76	12,0	0,92	14,4
40	0,88	14,0	1,44	22,6
60	0,90	14,3	2,14	33,5
80	1,08	17,1	3,4	53,4
100	1,10	17,42	3,9	61,2
120	2,14	33,9	4,28	67,2

Как следует из представленных данных, добавка аммонийных солей при выщелачивании никеля при температуре 20 °С вызывает рост извлечения никеля в водную фазу, причем все полученные данные находятся в одних и тех же пределах (кривые 1 и 3 на рисунке 12 почти сливаются). Однако есть разница во влиянии природы соли на степень извлечения никеля в водный раствор при температуре 50 °С. В этом случае при 120 минутах выщелачивания в присутствии хлорида аммония (кривая 4 на рисунке 12) достигается 67,2 % извлечения никеля в водный раствор. Поэтому провели дополнительное изучение влияния концентрации соли  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на процесс извлечения никеля из отработанных катализаторов при температуре в интервале от 20 до 60 °С и Т:Ж = 1:10. Полученные данные представлены в таблице 10 и на рисунке 13.





Аммонийная соль: 1, 2 – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 3, 4 – NH<sub>4</sub>Cl  
Температура: 1, 3 – 20 °С; 2, 4 – 50 °С

Рисунок 12 – Влияние присутствия солей аммония на извлечение никеля из отработанных катализаторов растворами на основе гидроксида аммония при температурах в 20 и 50 °С

Таблица 10 – Влияние температуры выщелачивания на извлечение никеля из катализаторов при варьировании концентрации соли NH<sub>4</sub>Cl в составе раствора на основе гидроксида аммония

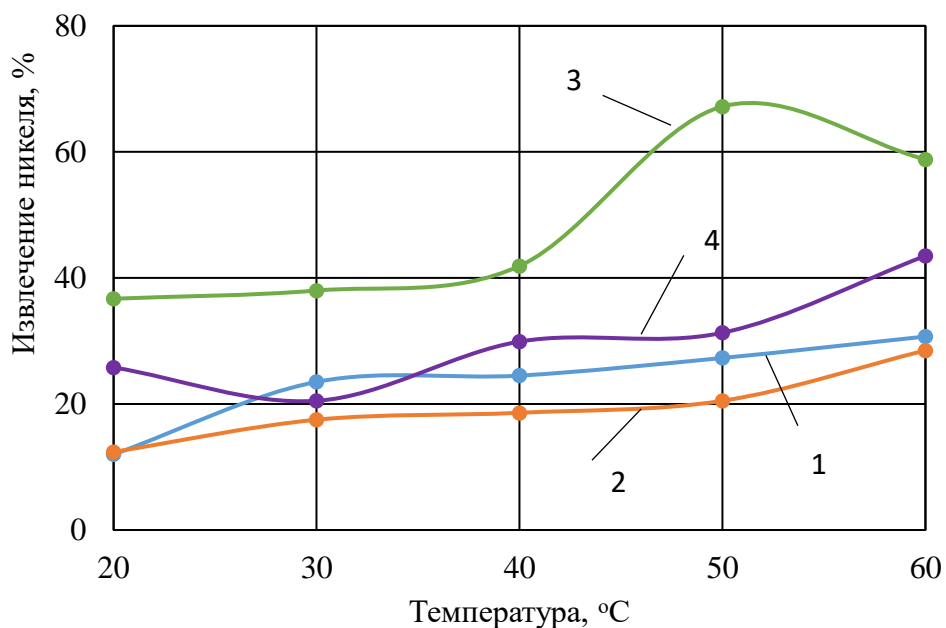
Температура, °С	Степень извлечения никеля в раствор (%) при разных концентрациях NH <sub>4</sub> Cl (моль/л)			
	0,9	2,8	4,9	6,0
20	12,0	12,4	36,7	25,8
30	23,5	17,5	38,0	20,5
40	24,5	18,6	41,9	29,9
50	27,3	20,5	67,2	31,3
60	30,7	28,5	58,8	43,5

Как видно из полученных результатов (таблица 10, рисунок 13) повышение концентрации хлорида аммония выше 4,9 моль/л вызывает уменьшение извлечения никеля в водный раствор независимо от влияния температуры.

Поэтому можно принять, что оптимальными условиями для выщелачивания никеля в водный раствор при использовании растворов на основе гидроксида аммония можно принять следующие:

- размер гранул катализатора – 1-2 мм;

- продолжительность выщелачивания – 2 часа;
- концентрация гидроксида аммония – 8,5 моль/л;
- концентрация хлорида аммония – 4,9 моль/л;
- температура процесса – 50 °С;
- соотношение фаз Т:Ж = 5:1.



Концентрация  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , моль/л: 1 - 0,9; 2 – 2,8; 3 – 4,9; 4 – 6,0

Рисунок 13 – Влияние концентрации  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и температуры на извлечение никеля из катализаторов растворами на основе гидроксида аммония

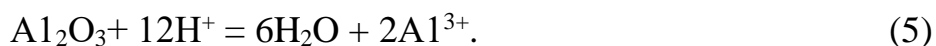
Необходимо заметить, что растворы на основе гидроксида аммония эффективны при переработке катализаторов на основе оксида алюминия в форме модификации  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

## 2.7 Изучение влияния технологических параметров при выщелачивании никеля растворами минеральных кислот

Переход ионов никеля в раствор из отработанных никелевых катализаторов, растворами кислот можно представить в общем виде следующими реакциями:



В то же время следует учитывать протекание реакции растворения оксида алюминия:



Для исследования извлечения никеля выбраны наиболее доступные и дешевые минеральные кислоты: соляная, серная, азотная. Данные кислоты имелись в наличии на кафедре «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов».

Решить, какая из кислот будет наиболее эффективно и селективно извлекать никель в водный раствор, можно только путем сравнения технологических показателей, одним из которых является отношение массы извлеченного никеля к массе перешедшего в раствор алюминия. Этот показатель можно взять за основу оценки селективности перевода никеля в раствор, что является важным для организации дальнейшей переработки получаемых растворов.

Кроме того, необходимо рассмотреть, как будут вести себя кислоты по отношению к оксиду алюминия, находящегося в виде  $\alpha$  и  $\gamma$ -модификаций, за одну и ту же продолжительность контакта перерабатываемого катализатора с раствором кислоты.

Следует ожидать, что основным параметром при рассмотрении выщелачивания никеля растворами кислот будет являться их концентрация, которая должна быть достаточной, чтобы обеспечить протекание реакций (3) и (4). Поскольку никель относится к электроотрицательным элементам, то окислительная активность кислот будет носить второстепенный характер.

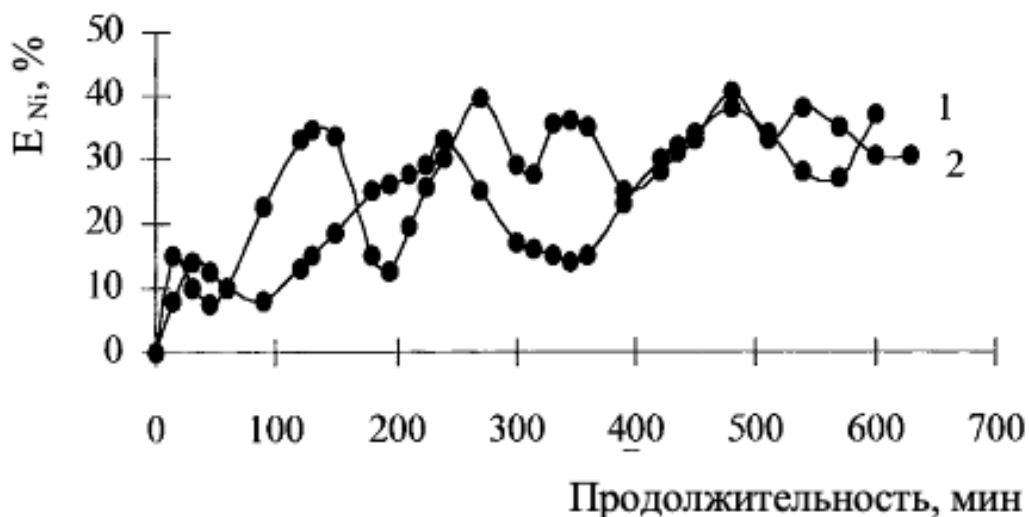
Вторым по значимости фактором может оказаться температура выщелачивания, которая может оказывать каталитическое действие на протекание реакций и облегчать диффузионные процессы. Поэтому максимальное отношение извлеченных количеств никеля и алюминия  $m_{\text{Ni}}:m_{\text{Al}}$  может быть принятым за оптимальное при рассмотрении значимости фактора температуры и определения ее оптимума.

### **2.7.1 Влияние концентрации кислот на извлечение никеля из фазы отработанного катализатора ГИАП-8, обладающего структурой $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$**

На рисунках 14-16 приведены результаты опытов по извлечению никеля соляной, серной и азотной кислотами с концентрацией 1 г-экв/л и 3 г-экв/л при температуре 40 °С из отработанного катализатора ГИАП-8 при соотношении твердой и жидкой фаз Т:Ж 1:10. Общая продолжительность процесса выщелачивания составляла 600 мин. Содержание никеля и алюминия в растворах определялось аналитически.

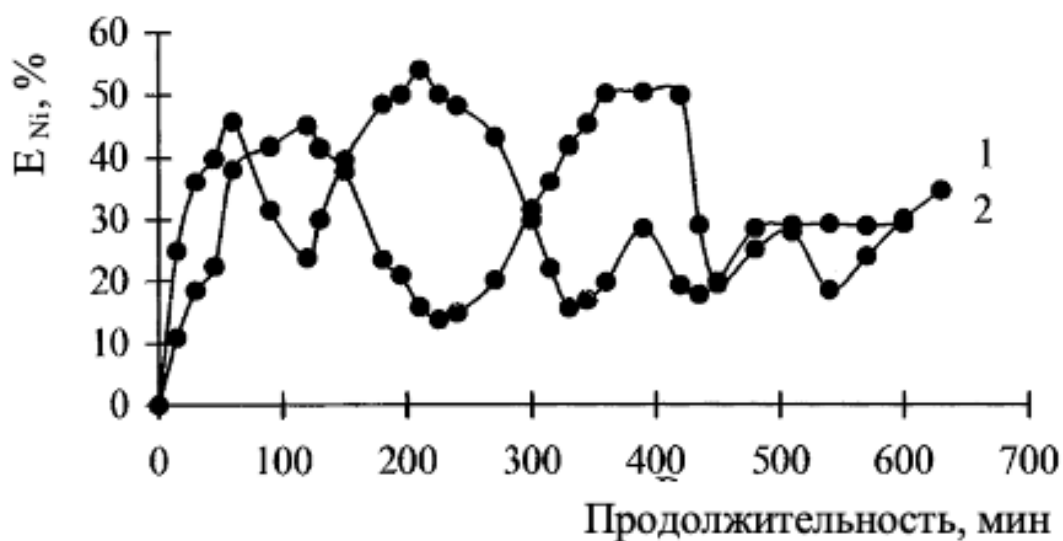
В ходе исследований было установлено, что:

- максимальная концентрация алюминия в получаемых никельсодержащих растворах за этот промежуток времени составила 0,08 г/л;
- значительная часть никеля после выщелачивания становилась водорастворимой, поэтому была необходима дополнительная промывка твердой фазы водой. На рисунках 14-16 приведены результаты, не учитывающие данный факт.



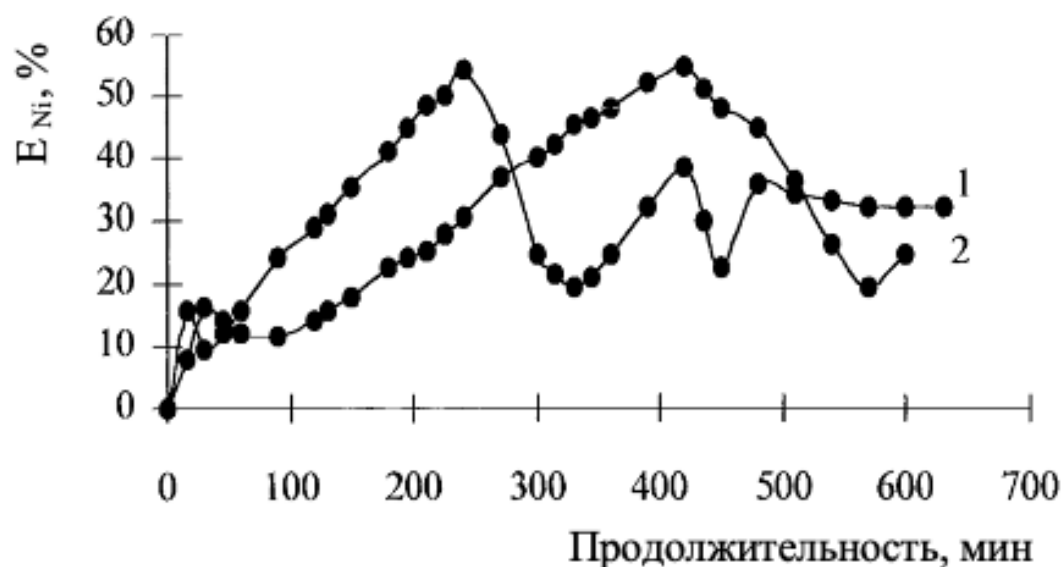
Концентрация кислоты: 1 – 1 г-экв/л; 2 – 2 г-экв/л

Рисунок 14 – Извлечение никеля растворами соляной кислоты из отработанного катализатора ГИАП-8



Концентрация кислоты: 1 – 1 г-экв/л; 2 – 2 г-экв/л

Рисунок 15 – Извлечение никеля растворами серной кислоты из отработанного катализатора ГИАП-8



Концентрация кислоты: 1 – 1 г-экв/л; 2 – 2 г-экв/л

Рисунок 16 – Извлечение никеля растворами азотной кислоты из отработанного катализатора ГИАП-8

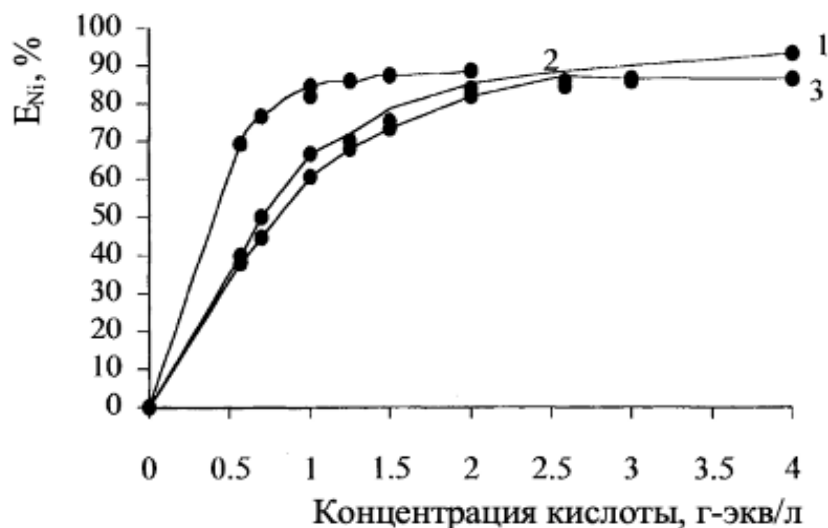
Как видно из приведенных данных, однозначной закономерности извлечения никеля в водную фазу не имеется, зависимость извлечения никеля имеет вид ломаной линии и носит многоэкстремальный характер. Это может быть связано с тем, что кислотами постепенно разрушается структура катализатора, он становится более пористым и возникает возможность протекания сорбционных процессов – растворенный никель заново адсорбируется на поверхности катализатора.

В пользу данной гипотезы говорит и тот факт, что содержание никеля в твердой фазе в точках максимума на кривых рисунков 14-16 меньше, чем в точках минимума этих кривых, что отражено в таблице 11.

Таблица 11 – Содержание никеля в твердой фазе в точках экстремумов при концентрации кислот 3 г-экв/л

Контролируемый результат	Кислота		
	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>
Содержание никеля в осадке, соответствующей максимуму его содержания в растворе, % масс.	2,45	3,50	4,06
Содержание никеля в осадке, соответствующей точке минимуму содержания в растворе, % масс.	5,78	5,13	5,55

На основании данных рисунков 14-16 была построена зависимость степени извлечения никеля от концентрации кислот для продолжительности выщелачивания 600 минут (рисунок 17).



1 – HCl; 2 –  $H_2SO_4$ ; 3 –  $HNO_3$

Условия выщелачивания:  $\tau = 600$  минут, Т:Ж = 1:10, Т = 40 °С

Рисунок 17 – Влияние концентрации кислот на степень извлечения никеля из отработанного катализатора ГИАП-8

Как следует из полученных данных, для реализации процесса выщелачивания никеля из отработанного катализатора ГИАП-8, в состав которого в основном входит оксид алюминия модификации  $\alpha-Al_2O_3$ , концентрации кислот, равной 2 г-экв/л вполне достаточно. Зависимость же имеет вид выпуклой восходящей кривой.

### 2.7.2 Влияние температуры выщелачивания на извлечение никеля из фазы отработанного катализатора ГИАП-8 растворами минеральных кислот

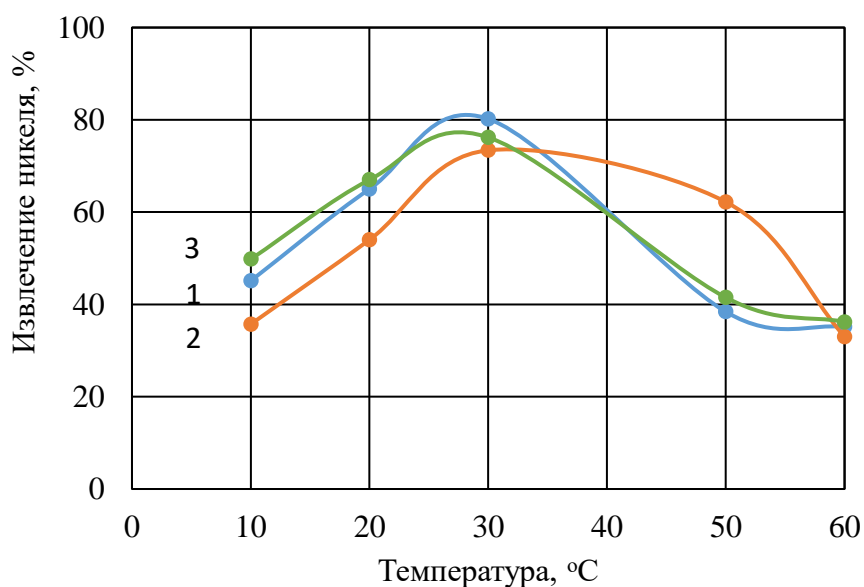
Для выявления влияния температуры на процесс выщелачивания никеля из отработанных катализаторов ГИАП-8 растворами минеральных кислот (соляной, серной и азотной) эксперименты проводили в следующих условиях:

- концентрация минеральных кислот – 3 г-экв/л;
- Т:Ж = 1:10;
- продолжительность выщелачивания – 600 минут;
- интервал варьирования температуры выщелачивания – 10-60 °С.

Полученные экспериментальные данные представлены в таблице 12 и на рисунке 18.

Таблица 12 – Зависимость степени извлечения никеля из катализатора ГИАП-8 растворами минеральных кислот от температуры выщелачивания

Кислота	Температура, °С	Содержание никеля в водной фазе, г/л	Степень извлечения никеля в водную фазу, %
HCl	10	0,98	45,1
	20	1,24	65,0
	30	1,59	80,2
	50	2,66	38,4
	60	2,52	35,1
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	0,94	35,7
	20	1,72	54,0
	30	2,13	73,4
	50	2,52	62,2
	60	2,41	33,0
HNO <sub>3</sub>	10	1,02	49,8
	20	1,44	67,0
	30	1,98	76,2
	50	2,64	41,5
	60	2,62	36,2



1 – HCl; 2 – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 3 – HNO<sub>3</sub>

Рисунок 18 – Влияние температуры на степень извлечения никеля из катализатора ГИАП-8 при выщелачивании растворами минеральных кислот

Анализ полученных данных показывает, что на всех трех кривых имеется максимум, т.е. сначала извлечение никеля растет вплоть до температуры 30 °С, затем резко снижается. Особенно ярко это выражено в

случае применения в качестве выщелачивающего агента растворов азотной и серной кислот. Такая зависимость вполне соответствует нашей гипотезе о том, что при росте температуры равновесие между адсорбированными ионами никеля и ионами никеля в растворе достигается при более высоких концентрациях никеля. При достижении высокой концентрации никеля в растворе, соответствующей максимуму на кривых, равновесие начинает сдвигаться в сторону адсорбции ионов на поверхности и в порах катализатора.

К тому же при высокой температуре начинает активно растворяться оксид алюминия. Данные о выщелачивании алюминия из фазы катализатора и соотношение масс алюминия и никеля в растворе приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Влияние температуры на соотношение содержания никеля и алюминия в растворе, получаемом при выщелачивании кислотами

Кислота	Температура, °С	Содержание никеля в водной фазе, г/л	Содержание алюминия в водной фазе, г/л	Соотношение содержания никеля и алюминия
HCl	10	0,98	0,03	38,26
	20	1,24	0,07	21,29
	30	1,59	0,14	16,49
	50	2,66	11,70	0,22
	60	2,52	16,80	0,15
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	0,94	0,06	27,47
	20	1,72	0,08	25,07
	30	2,13	0,13	13,57
	50	2,52	9,80	0,25
	60	2,41	13,22	0,18
HNO <sub>3</sub>	10	1,02	0,03	40,10
	20	1,44	0,05	33,41
	30	1,98	0,08	29,86
	50	2,64	6,96	0,37
	60	2,62	11,81	0,22

Из таблицы 13 следует, что растворение алюминия практически не наблюдается в растворах кислот при 10 и 20 °С, при 30 °С алюминий активно начинает растворяться в серной и соляной кислоте, растворение алюминия в азотной кислоте становится заметным лишь при температуре 50 °С. Такое поведение оксида алюминия в азотнокислых растворах связано с его пассивацией, что является известным из литературных источников.

На основании полученных данных более тщательно рассмотрели процесс переработки полученных никельсодержащих растворов с получением соединений никеля для азотной и серной кислот.

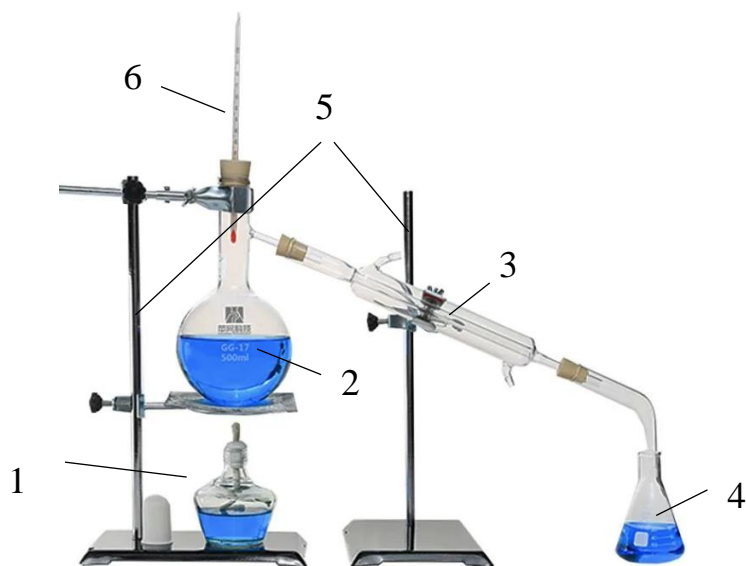


## 2.8 Выделение соединений никеля из полученных растворов из аммонийно-аммиачных растворов

Данный раздел приведен для примера, чтобы показать возможность переработки полученных никельсодержащих растворов с получением готового продукта.

Из катализаторов ГИАП-8 могут быть получены аммонийно-аммиачные растворы, содержащие до 5-6 г/л никеля, причем в них наблюдается полное отсутствие алюминия.

При выделении из полученного раствора соединений никеля столкнулись с проблемой, что получить с достаточной полнотой осаждения соединений никеля методами охлаждения и упаривания невозможно, так как растворимость получаемого в этих условиях гидроксида никеля в аммиачных растворах значительно выше растворимости оксида никеля. Поэтому решили произвести предварительную отгонку растворителя – аммиака. Отгонку проводили при температуре 70 °С с использованием перегонного аппарата, представленного на рисунке 19.



1 – источник тепла; 2 – колба с никельсодержащим раствором; 3 – прямой холодильник; 4 – приемная колба для сбора концентрированного раствора аммиака; 5 – лабораторные штативы; 6 – термометр

Рисунок 19 – Схема аппарата для отгонки аммиака

Установка состоит из источника тепла (на схеме он указан условно в виде спиртовки), колбы с раствором, из которого отгоняется аммиак, прямого холодильника, благодаря действию которого водяные пары аммиака конденсируются и стекают в приемную емкость. Колба с раствором и прямой

холодильник закреплены с помощью лабораторных штативов. Герметичность установки обеспечивается смазыванием шлифов вакуумной смазкой. Температура отгонки контролируется с помощью термометра. Отгонку вели до соотношения  $\text{NH}_3:\text{Ni}^{2+}$  примерно равного 1, что отвечает состоянию никеля в растворе в виде комплексного иона  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)]^{2+}$ . В процессе отгонки повышалась концентрация хлорида аммония в растворе, поэтому после отгонки требуемого количества аммиака, раствор сначала охлаждали до температуры 35 °С. При этом избыток хлорида аммония кристаллизовался и выпадал в виде мельчайших кристаллов, образуя взвешенную в растворе суспензию. Образовавшуюся суспензию фильтровали. Это подтверждается литературными данными: равновесная растворимость хлорида аммония составляет [54] при 35 °С 6,2 моль/л, поэтому около 2/3 хлорида аммония выпадает при этих условиях в осадок и легко удаляется с помощью фильтрования.

Затем отфильтрованный от хлорида аммония раствор подвергали охлаждению до 22 °С К, в результате чего в осадок выпадал гидроксид никеля с незначительной примесью хлорида аммония. Оставшийся хлорид аммония удаляли путем промывки на фильтре. Температура осаждения гидроксида никеля была выбрана также в соответствии с литературными данными [54].

Полученный гидроксид никеля содержал 55 % никеля, его отмывали на фильтре дистиллированной водой и подсушивали на воздухе, прикрыв фильтровальной бумагой в течение суток. В результате получался стабильный продукт зеленого цвета, который может с успехом использоваться для целей потребителей.

### **Выводы по разделу 2:**

– на основании термодинамического анализа состояния никеля в водных растворах, был сделан выбор растворов следующих химических реактивов для применения в качестве выщелачивающих агентов: растворы соляной кислоты; растворы азотной кислоты; растворы серной кислоты (для сравнения и подтверждения предположений об осаждении сульфата никеля при колебаниях рН водной фазы); растворы гидроксида аммония; растворы гидроксида аммония в смеси с его солями;

– степень извлечения никеля при выщелачивании из отработанного катализатора раствором гидроксида аммония возрастает с ростом продолжительности и уменьшением крупности гранул. Однако стоит заметить, что при крупности менее 2 мм показатели несколько хуже, кроме того, при достижении продолжительности 240 минут во всех случаях наблюдается снижение степени извлечения никеля в раствор. На основании полученных и представленных выше данных можно рекомендовать измельчение катализатора до крупности 1-2 мм;

– соотношение фаз оказывает небольшое влияние на степень извлечения никеля в раствор (разница в данных составляет всего около 2 %) и соотношения Ж:Т = 1:5 вполне достаточно для проведения процесса выщелачивания, так как при дальнейшем увеличении соотношения фаз

степень извлечения никеля изменяется несущественно. Меньшее же соотношение фаз неприемлемо, так как масса представляла собой довольно густую пульпу;

- выщелачивание никеля из катализатора марки ГИАП-3 растворами гидроксида аммония не эффективно и не целесообразно;

- с ростом концентрации гидроксида аммония в растворе степень извлечения никеля в раствор повышается, однако рост концентрации значительно опережает рост степени извлечения никеля. Поэтому может быть достаточной концентрация гидроксида аммония в растворе, равная 8,5 моль/л для извлечения никеля в водный раствор, так как в противном случае может быть не оправдан высокий расход дорогостоящего реагента;

- полученные данные демонстрируют значительное влияние температуры на процесс извлечения никеля из катализатора растворами гидроксида аммония, однако при достижении температуры 50 °С наблюдается снижение извлечения никеля в водную фазу;

- добавка аммонийных солей при выщелачивании никеля при температуре 20 °С вызывает рост извлечения никеля в водную фазу;

- имеется разница во влиянии природы соли на степень извлечения никеля в водный раствор при температуре 50 °С. В этом случае при 120 минутах выщелачивания в присутствии хлорида аммония достигается 67,2 % извлечения никеля в водный раствор;

- повышение концентрации хлорида аммония выше 4,9 моль/л вызывает уменьшение извлечения никеля в водный раствор независимо от влияния температуры;

- растворы на основе гидроксида аммония эффективны при переработке катализаторов на основе оксида алюминия в форме модификации  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

- однозначной закономерности извлечения никеля в водную фазу при его выщелачивании минеральными кислотами не имеется, зависимость извлечения никеля имеет вид ломаной линии и носит многоэкстремальный характер. Это может быть связано с тем, что кислотами постепенно разрушается структура катализатора, он становится более пористым и возникает возможность протекания сорбционных процессов – растворенный никель заново адсорбируется на поверхности катализатора;

- для реализации процесса выщелачивания никеля из отработанного катализатора ГИАП-8, в состав которого в основном входит оксид алюминия модификации  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, концентрации кислот, равной 2 г-экв/л вполне достаточно;

- влияние температуры на процесс извлечения никеля растворами минеральных кислот является экстремальной зависимостью: сначала извлечение никеля растет вплоть до температуры 30 °С, затем резко снижается. Особенно ярко это выражено в случае применения в качестве выщелачивающего агента растворов азотной и серной кислот;

- растворение алюминия при кислотной переработке катализаторов практически не наблюдается при 10 и 20 °С, при 30 °С алюминий активно

начинает растворяться в серной и соляной кислоте, растворение алюминия в азотной кислоте становится заметным лишь при температуре 50 °С;

– из полученных никельсодержащих аммонийно-аммиачных растворов возможно получить гидроксид никеля при использовании процессов отгонки аммиака и дробной кристаллизации с обязательным фильтрованием промежуточных продуктов.

### 3 Расчет затрат на выполнение исследований

В состав экономической части настоящей дипломной работы входит расчет затрат на проведение исследований производится по формуле [55]:

$$Z = Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + Z_5, \quad (6)$$

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 14, в их числе – затраты на химические реагенты, химическую посуду и материалы для исследований.

Таблица 14 – Затраты на основные и вспомогательные материалы

Наименование материалов	Расход материалов	Стоимость единицы, тг.	Общая стоимость, тг.
Мерная колба (1000 мл), шт.	4	800	3200
Коническая колба (100 мл), шт.	10	800	8000
Стакан (400 мл), шт.	4	800	3200
Бутыль (1000 мл), шт.	4	400	1600
Коническая воронка, шт.	10	400	4000
Мензурка (500 мл), шт.	2	1500	3000
Мензурка (1000 мл), шт.	2	2200	4400
Пипетка Мора (5 мл), шт.	2	500	1000
Пипетка Мора (10 мл), шт.	2	600	1200
Серная кислота, л	1	1500	1500
Соляная кислота, л	1	1700	1700
Азотная кислота, л	1	1800	1800
Сульфат аммония, кг	0,2	1600	320
Хлорид аммония, кг	0,2	1800	360
Аммиачная вода, л	3	2700	8100
Диметилглиоксим, кг	0,1	5400	540
ЭДТА (фиксанал), шт.	3	1700	5100
Эрихромцианин R, кг	0,05	32000	1600
Ацетатный буферный раствор (рН 5,9-6,0), л	1	1200	1200
Итого $Z_1$ :			40620

*Расчет затрат на электроэнергию.* В данной работе электричество потребляют механическая мешалка, рН-метр, аналитические весы, дистиллятор, спектрофотометр. Работа выполнялась в дневное время, поэтому затрат электроэнергии на освещение не было. Затраты на электроэнергию приведены в таблице 15.

Таблица 15 – 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	600	300	19,17	5751,0
рН-метр	0,5	20	10		191,7
Дистиллятор	1,0	30	30		575,1
Аналитические весы	0,01	10	0,1		19,17
Спектрофотометр	0,5	20	10		191,7
Итого $Z_2$ :					6728,67

*Расход холодной воды.* Расходы воды на мытье химической посуды и приготовление растворов составили 20 м<sup>3</sup>. Тариф на холодную воду и канализацию составляет 161,13 тенге, тогда потребление холодной воды с учетом затрат на канализацию будет составлять:

$$Z_3 = 20 \cdot 161,13 = 3222,6 \text{ тг.} \quad (7)$$

*Расчет амортизационных отчислений.* Норму ( $H_a$ ) определяют по сроку службы оборудования согласно формуле [56], [57]:

$$H_a = 100/V, \quad (8)$$

где  $V$  – срок службы оборудования.

Расчет стоимости оборудования и амортизационных отчислений приведен в таблице 16.

Поскольку работа выполнялась в течение 6 месяцев, то за этот период амортизационные отчисления составили:

$$501000:12*6 = 250500 \text{ тенге.} \quad (9)$$

Таблица 16 – Амортизационные отчисления на оборудование (З<sub>4</sub>)

Наименование Оборудования	Срок службы, лет	Количество	Цена, тг.	Годовая стоимость, тг.	Н <sub>а</sub> , %	Годовая сумма амортизации (А), тг.
Механическая мешалка	10	5	400000	2000000	10	200000
pH-метр	10	1	160000	160000	10	16000
Дистиллятор	10	1	350000	350000	10	35000
Аналитические весы	10	1	500000	500000	10	50000
Спектрофотометр	10	1	2000000	2000000	10	200000
Перегонная установка	5	1	10000	10000	20	2000
Итого за год:						501000

*Расчет заработной платы и социальных отчислений произведен для научного руководителя дипломной работы и представлен в таблице 17.*

Таблица 17 – Расходы на заработную плату и начисления (З<sub>5</sub>)

Количество работающих	Заработная плата на 1 магистерскую диссертацию, тг.	Социальные отчисления (21 %), тг.	Начисления в фонд занятости (2 %), тг.	Всего, тг.
2	5700,0	1197,0	114,0	7125,0

*Общие затраты на исследования рассчитаны по формуле (9), сведены в таблицу 18 и представлены на рисунке 20.*

Таблица 18 – Общие затраты на выполнение дипломной работы

Наименование затрат	Сумма затрат, тг.	Доля затрат, %
Основные и вспомогательные материалы (З <sub>1</sub> )	40620,00	7,27
Электричество (З <sub>2</sub> )	6728,67	1,20
Холодная вода и канализация (З <sub>3</sub> )	3222,60	0,58
Амортизационные отчисления за 6 месяцев работы (З <sub>4</sub> )	501000,00	89,67
Заработная плата (З <sub>5</sub> )	7125,00	1,28
Итого затрат (З):	558696,27	100



Рисунок 20 – Затраты на выполнение магистерской диссертации

Как следует из представленных расчетов на выполнение магистерской диссертации, основную часть затрат составляют расходы на основные и вспомогательные материалы – 40620,00 тг. (7,27 %) и амортизационные отчисления – 501000,00 тг. (89,67 %).

*Выводы по разделу 3:*

– основным видом затрат на выполнение магистерской диссертации являются расходы на основные и вспомогательные материалы – 40620,00 тг. (7,27 %) и амортизационные отчисления – 501000,00 тг. (89,67 %);

– 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**

Исследования в рамках магистерской диссертации выполнялись в лаборатории спецкурсов кафедры «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» Горно-металлургического института имени О.А. Байконурова. (ГМК, ауд. 302). В ходе выполнения исследований были соблюдены требования Трудового Кодекса Республики Казахстан и нормативной базы по технике безопасности и охране труда [58].

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 магистранты, 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 настоящих исследований имелись 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 [58].

### **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 сульфата железа 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 [59], а также характеристика используемых в работе химических реактивов представлены в таблице 19.

Как следует из приведенных данных, наиболее опасными веществами, применяемыми в настоящих исследованиях являются минеральные кислоты и

гидроксид аммония, которые относятся к четвертому классу опасности и могут вызвать серьезные ожоги.

Таблица 19 – Токсикологическая характеристика химических реактивов, используемых в работе

Наименование вещества, его характеристика	Класс опасности	Характеристика воздействия на организм	Агрегатное состояние	ПДК, мг/м <sup>3</sup>
Раствор гидроксида аммония (NH <sub>4</sub> OH)	4	Раздражают дыхательные пути, вызывают ожог кожных покровов и слизистых оболочек рта и носа	Жидкость	2
Раствор сульфата аммония ((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	4	Может вызывать аллергические реакции, при попадании внутрь организма человека - отравления	Жидкость	5
Раствор хлорида аммония (NH <sub>4</sub> Cl)		Может вызывать аллергические реакции, при попадании внутрь организма человека - отравления	Жидкость	5
Серная кислота (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	4	Раздражают дыхательные пути, вызывают ожог кожных покровов и слизистых оболочек рта и носа	Жидкость	5
Соляная кислота (HCl)	4		Жидкость	5
Азотная кислота (HNO <sub>3</sub> )	4	Раздражают дыхательные пути, вызывают ожог кожных покровов и слизистых оболочек рта и носа; является сильным окислителем	Жидкость	3

### 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 [60].

*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 [60]. 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 соблюдали соответствующие правила. Растворы в пипетки набирали с помощью специальных груш.

*Обеспечение безопасности при работе с электроприборами* [60], [61]. 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;

– 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 и загромождать подходы к электрическим устройствам;
- перед включением прибора в сеть необходимо убедиться, соответствует ли напряжение, на которое рассчитан прибор, напряжению сети;
- все электроприборы необходимо оберегать от сырости и особенно от наличия в атмосфере, где они хранятся, паров соляной и других кислот.

*Выводы по разделу 4:*

- в работе рассмотрен анализ опасных и вредных производственных факторов, показано, что основными опасными реагентами являются растворы минеральных кислот и гидроксида аммония, опасными элементами работы – электроприборы и электрооборудование;
- разобраны и приняты к исполнению безопасные приемы работы при условии обеспечения пожаробезопасности, соблюдении правил техники безопасности при работе с химическими реагентами и электроприборами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

1) критический анализ литературных данных показал, что:

– общим недостатком гидрометаллургических методов переработки никельсодержащего и прочего сырья является переработка больших объемов жидкой фазы;

– никельсодержащее рудное сырье преимущественно перерабатывают методами пирометаллургии;

– техногенное никельсодержащее сырье можно перерабатывать как пиро-, так и гидрометаллургическими методами;

– для выщелачивания никеля из таких техногенных отходов, как катализаторы, можно использовать кислотные и аммиачные растворы;

– для обоснования соответствующей технологии вопросы гидрометаллургического извлечения никеля из отработанных катализаторов нуждаются в дальнейшем изучении;

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

– на основании термодинамического анализа состояния никеля в водных растворах, был сделан выбор растворов следующих химических реактивов для применения в качестве выщелачивающих агентов: растворы соляной кислоты; растворы азотной кислоты; растворы серной кислоты (для сравнения и подтверждения предположений об осаждении сульфата никеля при колебаниях рН водной фазы); растворы гидроксида аммония; растворы гидроксида аммония в смеси с его солями;

– степень извлечения никеля при выщелачивании из отработанного катализатора раствором гидроксида аммония возрастает с ростом продолжительности и уменьшением крупности гранул. Однако стоит заметить, что при крупности менее 2 мм показатели несколько хуже, кроме того, при достижении продолжительности 240 минут во всех случаях наблюдается снижение степени извлечения никеля в раствор. На основании полученных и представленных выше данных можно рекомендовать измельчение катализатора до крупности 1-2 мм;

– соотношение фаз оказывает небольшое влияние на степень извлечения никеля в раствор (разница в данных составляет всего около 2 %) и соотношения Ж:Т = 1:5 вполне достаточно для проведения процесса выщелачивания, так как при дальнейшем увеличении соотношения фаз степень извлечения никеля изменяется несущественно. Меньшее же соотношение фаз неприемлемо, так как масса представляла собой довольно густую пульпу;

– выщелачивание никеля из катализатора марки ГИАП-3 растворами гидроксида аммония не эффективно и не целесообразно;

– с ростом концентрации гидроксида аммония в растворе степень извлечения никеля в раствор повышается, однако рост концентрации

значительно опережает рост степени извлечения никеля. Поэтому может быть достаточной концентрация гидроксида аммония в растворе, равная 8,5 моль/л для извлечения никеля в водный раствор, так как в противном случае может быть не оправдан высокий расход дорогостоящего реагента;

- полученные данные демонстрируют значительное влияние температуры на процесс извлечения никеля из катализатора растворами гидроксида аммония, однако при достижении температуры 50 °С наблюдается снижение извлечения никеля в водную фазу;

- добавка аммонийных солей при выщелачивании никеля при температуре 20 °С вызывает рост извлечения никеля в водную фазу;

- имеется разница во влиянии природы соли на степень извлечения никеля в водный раствор при температуре 50 °С. В этом случае при 120 минутах выщелачивания в присутствии хлорида аммония достигается 67,2 % извлечения никеля в водный раствор;

- повышение концентрации хлорида аммония выше 4,9 моль/л вызывает уменьшение извлечения никеля в водный раствор независимо от влияния температуры;

- растворы на основе гидроксида аммония эффективны при переработке катализаторов на основе оксида алюминия в форме модификации  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

- однозначной закономерности извлечения никеля в водную фазу при его выщелачивании минеральными кислотами не имеется, зависимость извлечения никеля имеет вид ломаной линии и носит многоэкстремальный характер. Это может быть связано с тем, что кислотами постепенно разрушается структура катализатора, он становится более пористым и возникает возможность протекания сорбционных процессов – растворенный никель заново адсорбируется на поверхности катализатора;

- для реализации процесса выщелачивания никеля из отработанного катализатора ГИАП-8, в состав которого в основном входит оксид алюминия модификации  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , концентрации кислот, равной 2 г-экв/л вполне достаточно;

- влияние температуры на процесс извлечения никеля растворами минеральных кислот является экстремальной зависимостью: сначала извлечение никеля растет вплоть до температуры 30 °С, затем резко снижается. Особенно ярко это выражено в случае применения в качестве выщелачивающего агента растворов азотной и серной кислот;

- растворение алюминия при кислотной переработке катализаторов практически не наблюдается при 10 и 20 °С, при 30 °С алюминий активно начинает растворяться в серной и соляной кислоте, растворение алюминия в азотной кислоте становится заметным лишь при температуре 50 °С;

- из полученных никельсодержащих аммонийно-аммиачных растворов возможно получить гидроксид никеля при использовании процессов отгонки аммиака и дробной кристаллизации с обязательным фильтрованием промежуточных продуктов;

3) выполненные экономические расчеты показали, что:

– основным видом затрат на выполнение магистерской диссертации являются расходы на основные и вспомогательные материалы – 40620,00 тг. (7,27 %) и амортизационные отчисления – 501000,00 тг. (89,67 %);

– 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) в разделе «Безопасность и охрана труда»:

– в работе рассмотрен анализ опасных и вредных производственных факторов, показано, что основными опасными реагентами являются растворы минеральных кислот и гидроксида аммония, опасными элементами работы – электроприборы и электрооборудование;

– разобраны и приняты к исполнению безопасные приемы работы при условии обеспечения пожаробезопасности, соблюдении правил техники безопасности при работе с химическими реагентами и электроприборами.

*Научная и познавательная ценность* выполненной магистерской диссертации состоит в том, что показана возможность извлечения никеля из отработанных катализаторов методами гидрометаллургии, при реализации подобных технологий могут быть получены ценные соединения никеля.

*Социальная ценность* исследований заключается в возможности извлечения никеля из техногенного сырья и тем самым снижении экологической нагрузки на окружающую среду.

## ПЕРЕЧЕНЬ ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ, ТЕРМИНОВ

Перечень принятых обозначений и сокращений:

- $C_{Ni}$ , моль/л – концентрация никеля в полученном продуктивном растворе;
- Т:Ж – соотношение твердой и жидкой фаз при выщелачивание;
- E, % - степень извлечения никеля в водный раствор.

Перечень терминов:

- аммиачно-аммонийный раствор – раствор, применяемый для выщелачивание полиметаллических материалов раствором аммиака;
- выщелачивание - извлечение отдельных составляющих твердого материала с помощью растворителя, основанное на способности извлекаемого вещества растворяться лучше, чем остальные составные части обрабатываемого материала; применяется при гидрометаллургическом извлечении металлов из руд, в порошковой металлургии и т.д.;
- гидрометаллургия – мокрый способ извлечения металлов из руд и концентратов и техногенного сырья, обычно состоящий из ряда операций: выщелачивания, осаждения и т.д.;
- катализатор - вещество, способное изменить скорость реакции без вступления в какую-либо реакцию с компонентами;
- никелевые катализаторы - являются активными катализаторами низкотемпературного восстановления и гидрирования водородом в жидкой фазе;
- носитель катализатора - инертный или малоактивный материал, служащий для стабилизации на его поверхности частиц активной каталитической фазы;
- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  - корунд, наиболее устойчивая форма оксида алюминия, содержащая примерно 99 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Вернадский В.И. Размышление натуралиста / В сб. «Научная мысль как планетарное явление». – М.: Природа, 1977. - 191 с.
- 2 Кто приговорил "Североникель" к ликвидации // Газета "Правда", №84 от 11-12 августа 1998 г.
- 3 Тенденции и перспективы российской экономики в 1997. - М.: Институт перспектив перестройки экономики, №18, 1997.
- 4 Позин М.Е. Расчеты по технологии неорганических веществ: учебное пособие для вузов.– 2-е изд., перераб.– Л.: Химия, 1977 – 496 с.
- 5 Горюнов С.И. Денисов С.А. Когтев С.Е. Ксандров Н.В. Перспективы гидрометаллургических методов извлечения цветных металлов из промышленных отходов // Всероссийская научно-техническая конференция. – СПб, 1998. – 259 с.
- 6 Чалов В.И. Кравченко Д.П. Экономические методы управления природоохранной деятельностью при производстве цветных металлов // Цветная металлургия. – 1991. – №10. – С. 3-6.
- 7 Чалов В.И. Таужнянская З.А. Дорохин Л.Н, Проблема безотходной переработки твердых промышленных отходов предприятий черной и цветной металлургии // Цветные металлы, ЦНИИцветмет экономики и информации, 1992. – №2. – С. 4.
- 8 Швемилд В.М. Смирнов Е.П. Об использовании цветных металлов в народном хозяйстве // Цветные металлы. – 1990. – №3. – С.11.
- 9 Краткая химическая энциклопедия // Советская энциклопедия, М.: Наука, 1964. – С. 11-12.
- 10 Некрасов Б.В. Учебник общей химии. – М.: Химия, 1981. – 559 с.
- 11 Уткин Н.И. Металлургия цветных металлов. – М.: Металлургия, 2008. – 440 с.
- 12 Реми Г. Курс неорганической химии. – М.: Химия, 1966. - С. 330-343.
- 13 Рипан Р. Четянци Л. Неорганическая химия / Химия металлов. – М.: Химия, 1977. - С. 581-611.
- 14 Химансон Дж. Современная неорганическая химия. – М.: Мир, 1999, - 308 с.
- 15 Производство и потребление цветных металлов в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах // ЦНИИ информации и технико-экономических исследований цветной металлургии, 1996. – С. 237.
- 16 Воскобойников П.В. Кудрин В.А. Якушев А.М. Вторичные материальные ресурсы цветной металлургии // Лом и отходы цветной металлургии. Общая металлургия. – М.: Металлургия, 1989. – 489 с.
- 17 Мельникова Е.Я. Справочник азотчика / В сб. Химия, 2-е изд.– М.: Химия, 1987. – С. 463.
- 18 Зайцева И.Д. Асеев Г.Г. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ // Справочник. – М.:

Химия, 1998. – 416 с.

19 Ефимова А.И. Свойства неорганических соединений // Справочник, 1983. – 392 с..

20 Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе // Теория обратимых химических реакций. – М.: Химия, 1961. – С. 308.

21 Зуева В.В. Сусга В.А, Амелин А.Н. Архангельская Н.В. Выделение никеля из никельсодержащих растворов // Экологические и технические аспекты обезвреживания промышленных отходов: Тезисы докладов семинаров. – Ростов, 1988. - С. 64-65.

22 Шамсиев СМ., Бадягина А.И. О реакциях обмена иона никеля на водородион в статических условиях // Синтез и исследование катализаторов нефтехимии. – Новосибирск, 1973. - С. 298-303.

23 Блохин А.А. Первов Г.А. Семенов А.И. Применение метода ионного обмена при утилизации отходов твердых сплавов молибден-никель // Материалы конференции «Переработка промышленных отходов». – Л., 1988. - С. 85.

24 Хоперея Т.Н. Мгалоблишвили М.Г. Джишкариани Г.И. Глонти З.Ш. Извлечение ионов никеля из отработанных растворов химического никелирования // АН ГССР Сер.хим. 1986. - № 4. - С. 301-304.

25 Кулакова В.В., Вольдман С.Г. Сорбция кобальта, никеля и меди из солянокислых растворов некоторыми катионитами // Производство и применение тугоплавких металлов. – М.: Руда и металлы, 1990. - С. 26-29.

26 Асташко В.И. Извлечение никеля из отработанных кислых растворов химического никелирования / Сб. научных трудов. Волгоградский инженерно-строительный институт. – Волгоград, 1990. - С. 136-138.

27 Волковская Е.И. Ивахно С.Ю. Губин А.Ф. Утилизация никеля из отработанных растворов химического никелирования / В сб. Теория и практика электрохим. процессов и экологические аспекты их использования. – М., 1990. – С. 229.

28 Губанов Л.Н. Айнетдинов Р.М. Прокофьев Ю.Н. Технология утилизации никеля из промывных вод // Прогрессивные технологии электрохимической обработки металлов и экология гальванического производства, 1990. - С. 156-158.

29 Вейзагер М.Л. Кормилицыш С.П. Современные методы переработки окисленных руд за рубежом // Цветные металлы. – 1992. – №6. – С. 11-16.

30 Ерусалинская Э.М. Применение катодов с развитой поверхностью для интенсификации процесса электрохимической очистки промышленных сточных вод от никеля / В сб. Физико-химическая очистка и методы анализа промышленных сточных вод. – Л., 1988. - С. 40-42.

31 Саранов Е.И., Соловьева Т.В. Кинетика параллельного разряда комплексов в аммиачных растворах химического никелирования // Химия и химическая технология. – 1989. – №7. – С. 76-79.

32 Тевтул Я.И. Марковский Б.И. Ясюченя О.А. Пахомов Э.А. Ионнообменное выщелачивание никеля из отработанных растворов

химического никелирования // Прогрессивные виды защиты покрытий, механизм и автоматизация нанесения покрытий, методы консервации изделий при длительном хранении: Материалы краткосрочного семинара. – М., 1990. – С. 46-49.

33 Терская И.Н. Буданов В.В, Ермолина С.В. Физико-химические аспекты применения редокс-реакций солей металлов с производными сульфосалициловой кислоты // Тезисы докладов на II Международной научно-технической конференции "Актуальные проблемы химии и химической технологии. – Л., 1999. – С. 270.

34 Полеров Ю.В. Егоров Е.В Хализов Р.Л. Лабутин А.Н. Кинетическая модель реакции восстановления ионов никеля гидроксиметансульфанатом натрия // Тезисы докладов на II Международной научно-технической конференции "Актуальные проблемы химии и химической технологии. Химия 99". – М., 1999. – С. 270.

35 Merigoland R. C., Jensen W.H., The separation and recovery of nickel and copper from a laterite- ammonia leach solution by liquid ion exchange" Proc. Int. Solv. Extr. Conf., Lyon, 1979, Vol.2" London, 1974,1231-1262,-англ.

36 Processing of nickel and cobalt-containing leach liquors, obtained from different raw materials. Bhaskara Sarma P.V.R., Srinivasa Rao K., Nathsarma K.C. " Hudrometallurgy " , 1987. – 19. – № 1. – С. 83-93(англ.).

37 Пат. 146061 ПНР, МКИ4 В01 Д 11/04 Sposob wydzelenia jonow miedzi (II), niklu (II) i kobaltu (II) z wodnych roztworow siaczanowych / Kalembkiewicz Jan; Politechnica Rzeszowska im.I tukasiewicza, №263141; заявлено 18.12.86, опубл.29.04.89

38 Смирнов, Д. В. Исследование кинетики нанесённых никелевых катализаторов, полученных из солевых прекурсоров путём механосинтеза / Д. В. Смирнов, Д. А. Прозоров, А. В. Афинеевский, М. А. Королева // XXVII Международная конференция студентов, аспирантов Международного молодежного научного форума ЛОМОНОСОВ-2020», Москва, 10-27 ноября 2020 года, 2020. – С. 87.

39 Смирнов, Д. В. структура нанесенных на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов на основе переходных металлов для процессов с участием водорода / Д. В. Смирнов, Д. А. Прозоров, А. В. Афинеевский, К. А. Никитин, А. Ю. Меледин // Сборник статей II Расширенного научного семинара НИЛ Синтеза, каталитических и адсорбционных Систем углеводородного сырья ФГБОУ ВО "ИГХТУ", Иваново, 19 ноября 2021 года, Иваново: ФГБОУ ВО ИГХТУ, 2022 . – С. 53-57.

40 ТУ 113-03-313-85 Катализатор ГИАП 3-6Н никелевый для конверсии газообразных углеводородов. – М.: Изд-во стандартов, – 1985. – 35 с.

41 Мищенко К.П., Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин. – Л.: Химия, 1974 – 200 с.

42 Гараевская И.А., Григорьев Д.А., Стрижакова Ю.А., Лapidус А.Л. Развитие представлений о механизме синтеза углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> на кобальтовых катализаторах // XI Международная научная конференция

«Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела». – Уфа: изд-во «Реактив», 2010. – С. 292-296.

43 Пат. 918094 ЕР. Гидрометаллургический способ извлечения никеля и кобальта аммиачным выщелачиванием; опубл. 2000. 8 Пат. 6569224 США.

44 Гидрометаллургический способ извлечения никеля и кобальта из сульфидного флотоконцентрата; опубл. 2003

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

46 Свойства элементов в двух книгах. Кн. 1. / Под общей редакцией М.Е.Дрица, книга 2. – М.: изд. дом «Руда и металлы», 2003. – 560 с.

47 Свойства элементов в двух книгах. Кн. 2. / Под общей редакцией М.Е.Дрица, книга 2. – М.: изд. дом «Руда и металлы», 2003. – 448 с.

48 Monthemius J. Hydrometallurgical processing of complex materials // Chemistry and Industry. – 1981. – P. 410–420.

49 Loredo M. G. S.; Roman-Moguel G. J.; Romo F. de J. C. Recovering metals from hydrometallurgical residues // JOM: J. Miner., Metals and Mater. Soc. – 1995. – V. 47. – С. 46-47.

50 Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ: Учебное пособие для вузов. - 3 - е изд. / Р.А. Лидин. - М.: Химия, 2000. - 480 с.

51 Апарнев А.И. Химия. – Новосибирск: НГТУ, 2017. – 231 с.

52 Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. – Л.: Химия, 1971. – 632 с

53 Абылханов Ә.Д., Гусейнова Г.Д. Разработка и исследование процесса извлечения никеля переработкой отработанных никельсодержащих катализаторов / Труды Международной научно-практической конференции «САТПАЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ – 2022. ТРЕНДЫ СОВРЕМЕННЫХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ», 2022. – Т.3. – С. 129-133.  
<https://doi.org/10.51301/satb.conf.2022.03>

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

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

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

57 Закон РК «О безопасности и охране труда» от 28 февраля 2004 г. // Электронная версия на сайте [www.government.kz](http://www.government.kz)

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

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

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

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

**Приложение А. Оттиски опубликованных научных трудов**



**"СӘТБАЕВ ОҚУЛАРЫ-2022. ҚАЗІРГІ ҒЫЛЫМИ ЗЕРТТЕУЛЕРДІҢ  
ТРЕНДТЕРІ" ХАЛЫҚАРАЛЫҚ ҒЫЛЫМИ-ПРАКТИКАЛЫҚ  
КОНФЕРЕНЦИЯ ЕҢБЕКТЕРІ**

**12 сәуір 2022 ж.**

**III Том**

**ТРУДЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ  
КОНФЕРЕНЦИИ «САТБАЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ – 2022. ТРЕНДЫ  
СОВРЕМЕННЫХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ»**

**12 апреля 2022 г.**

**Том III**

**PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND PRACTICAL  
CONFERENCE "SATBAYEV CONFERENCE - 2022. TRENDS IN MODERN  
SCIENTIFIC RESEARCH"**

**12 April 2022**

**Volume III**

**Алматы 2022**

Труды Международной научно-практической конференции «САТПАЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ – 2022. ТRENДЫ СОВРЕМЕННЫХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ».

- Шокпаров А.Ж.** – Член Правления - Проректор по науке и международному сотрудничеству, **председатель**
- Бактыгали Ж.К.** – Директор Департамента науки, **ответственный исполнитель**
- Сыздыков А.Х.** – Директор Института геологии и нефтегазового дела
- Рысбеков К.Б.** – Директор Горно-металлургического института
- Ускенбаева Р.К.** – Директор Института автоматизации и информационных технологий
- Елемесов К.К.** – Директор Института энергетики и машиностроения
- Куспангалиев Б.У.** – Директор Института архитектуры и строительства
- Амралинова Б.Б.** – Директор Института управления проектами
- Удербасев А.Ж.** – И.о. директора Института базового образования
- Узбаева Б.Ж.** – Директор Научной библиотеки

**«Сатбаев окулары-2022. Қазіргі ғылыми зерттеулердің трендтері» = «Сатпаевские чтения – 2022. Тренды современных научных исследований» = "Satbayev conference - 2022. Trends in modern scientific research":** Материалы Международной научно-практической конференции – Алматы: КазННТУ, 2022.-Том 3.239- с. – Англ., каз., рус.

ISBN 978-601-323-291-1

*В сборнике рассматриваются тренды современных научных исследований следующих направлений: Науки о Земле; Актуальные вопросы биотехнологии, химической технологии и защиты окружающей среды; Энергетика и машиностроение; Инновационные технологии в геопространственной инженерии и горном деле; Прогрессивные технологии в ИКТ; Проблемы и перспективы развития архитектуры и строительной инженерии в современных условиях; Управление развитием бизнеса, проектный менеджмент и логистика; Современные тенденции преподавания базовых дисциплин в эпоху цифровой трансформации.*

ISBN 978-601-323-291-1  
ISBN 978-601-323-292-8

© КазННТУ им. К.И. Сатпаева, 2022 г.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО СПОСОБА ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИКЕЛЯ ПЕРЕРАБОТКОЙ ОТРАБОТАННЫХ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Ә.Д. Абылханов<sup>✉</sup>, Г.Д. Гусейнова<sup>✉</sup>

Satbayev University, Казахстан, Алматы

[ali.abyl@mail.ru](mailto:ali.abyl@mail.ru)

**Аннотация.** Развитие нефтяной промышленности в Казахстане сопряжено с образованием отработанных катализаторов. В отвалы направляются десятки тысяч тонн отработанных катализаторов, содержащих до 10-15 % ценных компонентов. Накопление подобного вторичного сырья обуславливает необходимость создания комплексной переработки техногенных источников никеля, кобальта, молибдена.

В статье приведены результаты проведенных экспериментов по извлечению никеля переработкой отработанных никельсодержащих катализаторов выщелачиванием растворами соляной, серной и азотной кислот.

Выбор в качестве объекта исследования никельсодержащих катализаторов объясняется тем, что с точки зрения извлечения никеля этот вид твердых отходов представляет наибольший интерес в связи со свойствами носителя. Технические решения, которые могут быть разработаны для извлечения никеля из отработанных катализаторов, пригодны для его утилизации из других видов твердых техногенных отходов, содержащих никель.

**Ключевые слова.** никель, никельсодержащий катализатор, степень извлечения.

Несмотря на возрастающую мировую тенденцию в потреблении цветных металлов, в Казахстане до настоящего времени не организовано извлечение их из отработанных катализаторов. В связи с этим возникает необходимость проведения исследований, на основании которых возможно создание технологии переработки отработанных катализаторов нефтеперерабатывающего производства, содержащих никель.

Развитие нефтяной промышленности в Казахстане сопряжено с образованием отработанных катализаторов. В промышленности не организовано извлечение из катализаторов цветных металлов. В отвалы направляются десятки тысяч тонн отработанных катализаторов, содержащих до 10-15 % ценных компонентов. Накопление подобного вторичного сырья обуславливает необходимость создания комплексной переработки техногенных источников никеля, кобальта, молибдена.

Катализаторы широко используются в промышленности. Различные катализаторы, выпускаемые промышленностью, классифицируются: по типу катализируемых реакций (кислотно-основные, окислительно-восстановительные); по группам каталитических процессов или особенностям их аппаратурно-технологического оформления (например, катализаторы синтеза аммиака, крекинга нефтепродуктов, катализаторы для использования в псевдооживленном слое); по природе активного вещества (металлические, окисные, сульфидные, металлоорганические, комплексные и т.д.); по методам приготовления [1].

Никелевые катализаторы - являются активными катализаторами низкотемпературного восстановления и гидрирования водородом в жидкой фазе. Препятствием к широкому промышленному применению этих катализаторов в непрерывных процессах восстановления является их быстрая дезактивация вследствие обезводороживания. В производственных условиях свойства катализатора и режим процесса должны быть таковы, чтобы нормы расхода катализатора были наименьшими [2].

Никель из исходных материалов извлекают обычно методами гидрометаллургии или пирометаллургии без перевода соединений никеля в раствор. Основными методами гидрометаллургического извлечения соединений никеля являются кислотное извлечение и растворение соединений никеля в аммонийно-аммиачных растворах [3]. При этом основное внимание обращено на гидрометаллургические методы извлечения никеля из промышленных отходов. Хотя аналогичные технологические приемы используют в технологии переработки никельсодержащих руд, непосредственно на извлечение никеля из ряда техногенных отходов



они не могут быть перенесены. Поэтому используют никельсодержащие катализаторы, такие как ГИАП-8 и ГИАП-3 (рисунок 1).



а) ГИАП-8



б) ГИАП-3

Рисунок-1 Катализаторы ГИАП-8 (а), ГИАП-3 (б)

ГИАП-8 катализатор предназначен для конверсии газообразных углеводородов с целью получения контролируемых атмосфер с низким содержанием окислителей, применяемых для цементационной и нитроцементационной термообработки металлических изделий, деталей машин. Катализатор представляет собой оксид никеля, нанесенный на крупнопористый носитель.

Никелевый катализатор ГИАП-3 используется для паровоздушной конверсии метана во вторичных шахтных конверторах получения синтез-газа, используется в производстве аммиака, метанола.

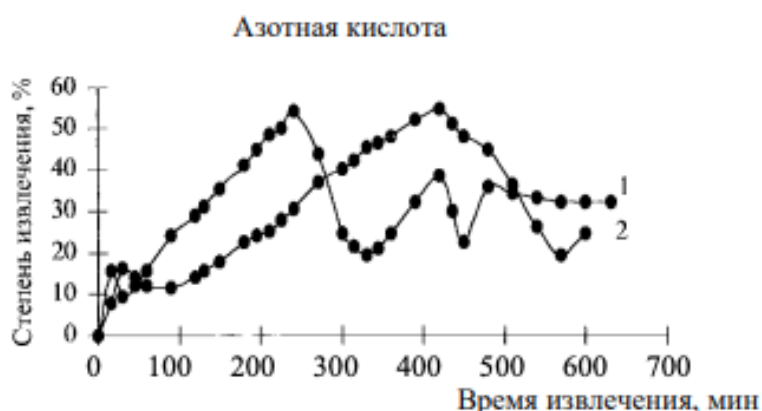
В отработанных катализаторах основная масса никеля находится в виде оксида никеля, образовавшегося при окислении воздухом металлического никеля в выгруженном катализаторе. Небольшая часть никеля может находиться в виде металлического никеля в глубине структуры носителя.

Из рисунка 2 видно, что при извлечении никеля кислотами из катализатора ГИАП-8 не наблюдалось монотонного увеличения степени извлечения, с увеличением времени извлечения. Именно многоэкстремальным характером объясняется выполнение анализов через неравные промежутки времени с целью точнее определить положение очередного экстремума.

Время достижения первого максимума составило: для соляной, серной и азотной кислоты соответственно 135, 60 и 240 минут, точки минимума для вышеперечисленных кислот были приняты соответственно 195, 120, 315 минут. При времени достижения первого максимума и первого минимума было определено содержание никеля в твердой фазе.



Рисунок 2 - Зависимость степени извлечения (%) от времени извлечения (мин.)  
 Кривая 1- концентрация 1 моль/л соляной, серной и азотной кислот;  
 Кривая 2- концентрация 3 моль/л соляной, серной и азотной кислот.



Зависимость концентрации никеля в твердой и жидкой фазе, представленная на рисунке 3, показывают, что содержание никеля в твердой фазе в точке максимума меньше, чем в точке минимума, этот факт дополнительно подтверждает предположение о параллельно протекающих процессах адсорбции и десорбции никеля. [4]

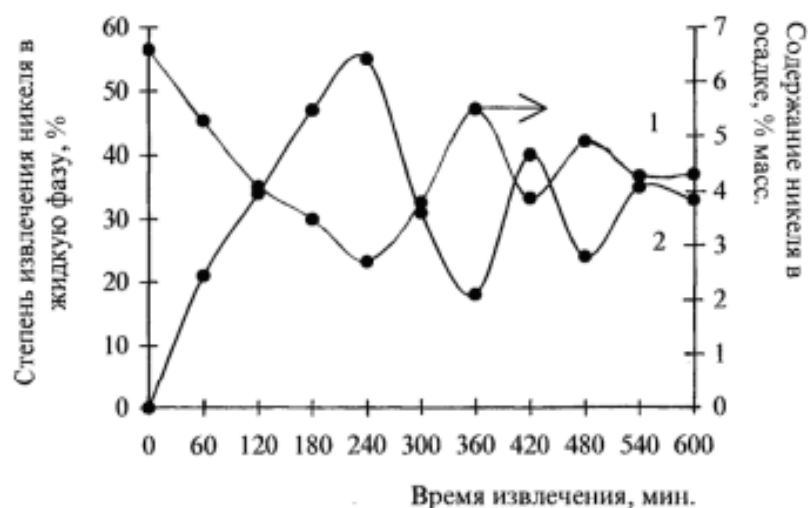


Рисунок 3 - содержание никеля в осадке и степень извлечения никеля в раствор при различном времени извлечения  
1- содержание никеля в твердой фазе; 2- степень извлечения никеля в раствор

При извлечении никеля из отходов или руд кислотами никель переходит в раствор в виде солей, независимо от его исходного состояния (металл, оксид, гидроксид, соль). Для кислотного извлечения никеля применяют растворы серной, азотной [5], соляной кислот. Выбор неорганических кислот объясняется в первую очередь их относительной дешевизной и доступностью, связанной с наличием их многотоннажных производств. Таким образом, при исследовании процесса извлечения никеля в раствор из отработанных никельсодержащих катализаторов ГИАП-3 и ГИАП-8, установлена возможность извлечения соединений никеля растворами неорганических кислот.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Электронный справочный ресурс «Химик» <https://xumuk.ru/bse/1232.html>
- [2] Кейер Н.П. Научные основы подбора и производства катализаторов//Устойчивость и регенерация никелевых катализаторов. 2011.-с. 419-420.
- [3] Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Белявская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов, - М., Металлургия, 2013.- 424 с.
- [4] Зайцева И.Д., Асеев Г.Г., Физико-химические свойства бинарных и много компонентных растворов неорганических веществ. Справочник-М., Химия, 2011, - 416 с.
- [5] Производство и потребление цветных металлов в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах / Минцветмет РФ ЦНИИ информации и технико-экономических исследований цветной металлургии - М., 2014. - 237 с.

#### Пайдаланылған никель катализаторларың өңдеу арқылы никельді алу процесін әзірлеу және зерттеу

Ә.Д. Абылханов<sup>ib</sup> Г.Д. Гусейнова<sup>ib</sup>

**Аңдатпа.** Қазақстанда мұнай өнеркәсібінің дамуы өңделген катализаторлардың пайда болуымен байланысты. Үйінділерге құрамында 10-15 % - ға дейін құнды компоненттері бар ондаған мың тонна пайдаланылған катализаторлар жіберіледі. Мұндай қайталама шикізаттың жинақталуы никель, кобальт, молибденнің техногендік көздерін кешенді өңдеуді қажет етеді.

Мақалада тұз, күкірт және азот қышқылдарының ерітінділерімен сілтілеу арқылы никель бар катализаторларды өңдеу арқылы никельді алу бойынша жүргізілген эксперименттердің нәтижелері келтірілген.

Никель бар катализаторларды зерттеу объектісі ретінде таңдау никельді алу тұрғысынан қатты қалдықтардың бұл түрі тасымалдаушының қасиеттеріне байланысты үлкен қызығушылық тудыратындығымен түсіндіріледі. Пайдаланылған катализаторлардан никель алу үшін жасалуы мүмкін техникалық шешімдер оны құрамында никель бар қатты техногендік қалдықтардың басқа түрлерінен кәдеге жаратуға жарамды.

**Негізгі сөздер.** никель, пайдаланылған никелі бар катализатор, шығару дәрежесі.

### **Development and research of the nickel extraction process by processing spent nickel-containing catalysts**

**A. Abylkhanov<sup>1</sup>, G. Gusseinova<sup>2</sup>**

**Abstract.** The development of the oil industry in Kazakhstan is associated with the formation of spent catalysts. Tens of thousands of tons of spent catalysts containing up to 10-15% of valuable components are sent to the dumps. The accumulation of such secondary raw materials necessitates the creation of a complex processing of technogenic sources of nickel, cobalt, molybdenum.

The article presents the results of experiments on nickel extraction by processing spent nickel-containing catalysts by leaching with solutions of hydrochloric, sulfuric and nitric acids.

The choice of nickel-containing catalysts as an object of research is explained by the fact that from the point of view of nickel extraction, this type of solid waste is of the greatest interest in connection with the properties of the carrier. Technical solutions that can be developed to extract nickel from spent catalysts are suitable for its disposal from other types of solid man-made waste containing nickel.

**Keywords.** nickel, spent nickel-containing catalyst, degree of extraction.

<i>Масько О.Н.</i>	
АЛГОРИТМ РАСЧЕТА МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА КАК СРЕДСТВО ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ В РУДНО-ТЕРМИЧЕСКИХ ПЕЧАХ.....	80
<i>Тойшыбек А. М., Байгенженов О. С., Алтмышбаева А.Ж.</i>	
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОРБИЦИОННЫХ ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИОБИЯ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ.....	84
<i>Зейлгабиденова Д.М., Усольцева Г.А., Султанбаева А.Б., Алтмышбаева А.Ж.</i>	
ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИКЕЛЯ РЕАГЕНТОМ НА ОСНОВЕ АЛКИЛФЕНОЛЬНОЙ СМОЛЫ «ОКТОФОР-10S».....	90
<i>Ескалина К.Т., Конаратбекова С.С., Хабиев А.Т., Юлусов С.Б.</i>	
ПЕРСПЕКТИВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ.....	95
<i>Ерсайынова А.А., Сейдалиева А.А., Танысбекова А.К., Усольцева Г.А.</i>	
ПОИСКОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ЭКСТРАКЦИИ МЕДИ РЕАГЕНТАМИ ФЕНОЛЬНОГО ТИПА.....	99
<i>Гайнуллиев А.Ә., Усольцева Г.А., Байконурова А.О.</i>	
АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ В МОДЕЛЬНЫХ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ .....	105
<i>Гайнуллиев А.Ә., Усольцева Г.А., Байконурова А.О.</i>	
АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ В МОДЕЛЬНЫХ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ .....	112
<i>Бочевская Е.Г., Шарипова А.С., Килибаева С.К.</i>	
ТЕХНОГЕННОЕ СЫРЬЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТЕЙ - СЫРЬЕВОЙ ИСТОЧНИК РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ.....	119
<i>Бакраева А.Н., Койжанова А.К., Токтар Г., Магомедов Д.Р., Абдылдаев Н.Н.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ...	124
<i>Абылханов Ә.Д., Гусейнова Г.Д.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО СПОСОБА ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИКЕЛЯ ПЕРЕРАБОТКОЙ ОТРАБОТАННЫХ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	129
<i>Токаревич М., Грондзка-Далке М.</i>	
ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЛЮМИНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВА ALXCRSOFENI С ВЫСОКОЙ ЭНТРОПИЕЙ.....	134
<i>Куандыкова А.Н., Мамырбаева К.К., Меңдіғали Ә.Қ.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ.....	139
<i>Меркибаев Е.С., Чепуштанова Т. А., Мотовилов И.Ю., Луганов В.А., Темірхан С.Г.</i>	
ТЕРМИЧЕСКОЕ СУЛЬФИДИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ОКИСЛЕННЫХ ЦИНКОВЫХ И СВИНЦОВЫХ МИНЕРАЛОВ ПИРИТОМ В ПРИСУТСТВИИ ВОССТАНОВИТЕЛЯ В ТРУБЧАТОЙ ПЕЧИ.....	144
<i>Есиркегенов М.И., Мұқанғалиева А.Ә., Алтмышбаева А.Ж., Чепуштанова Т.А., Nikoloski A.</i>	
ВЛИЯНИЕ КРАДООБРАЗОВАНИЯ НА ПРОЦЕСС ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ МЕДИ КАЗАХСТАНСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ.....	147
<i>Чепуштанова Т.А., Луганов В.А., Меркибаев Е.С., Султанбаева А. Б., Калышев А.К., Тулегенов А.С.</i>	
ИЗУЧЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И ПОРИСТОСТИ ПИРИТА И АРСЕНОПИРИТА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ В ПЕЧИ КИПЯЩЕГО СЛОЯ.....	152
<i>Абдурахытова Д.А., Қайлыбек Ж., Әбдімомын С. Қ., Атчабарова А.А., Токпаев Р.Р., Наурызбаев М.К.</i>	
ИЗУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ШУНГИТОВОЙ ПОРОДЫ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЯ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В КИСЛОЙ СРЕДЕ.....	158
<i>Холикулов Д.Б., Ахмаджонов У.М., Эрнзаров М., Шарипов Х.Т.</i>	
ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ИЗ ХВОСТОВЫХ ПУЛЬП И РАСТВОРОВ ЗОЛОТОИЗВЛЕКАТЕЛЬНЫХ ФАБРИК .....	164
<i>Гастанова А.Е., Кулдеев Е.И.</i>	
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАРГАНЦА И ПЕРЕРАБОТКА МАРГАНЦЕВЫХ ТЕХНОГЕННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОСПЛАВОВ.....	170

**ТРУДЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ  
«САТПАЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ – 2022. ТRENДЫ СОВРЕМЕННЫХ НАУЧНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ»**

**Том III**

Подписано в печать 11.02.2022 г.  
Тираж – 100 экз. Формат – 60x84x 1/16.  
Бумага типогр. № 1. Уч.-изд.л. 14,9.  
Заказ № 291. Цена договорная.  
Издание Казахского национального исследовательского  
технического университета имени К.И. Сатпаева  
Издательство «*Polytech*»  
г. Алматы, ул. Сатпаева, 22



