

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ  
“Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті” коммерциалық  
емес акционерлік қоғамы

Ө.А.Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

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

Меңдіғали Әсел Қаршығақызы

Құрамында никель бар өнімді ерітінділерді концентрациялау және тазарту процесін  
зерттеу

## **МАГИСТЕРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ**

7M07204 – «Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту»

Алматы 2024

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ

"Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті" коммерциялық емес акционерлік қоғамы

Ө.А Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

ӘОЖ 665.622.43.046.6-52 (043)

Қолжазба құқықтарында

Меңдіғали Әсел Қаршығақызы

Магистр академиялық дәрежесін алуға

**МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ**

Диссертацияның атауы

Құрамында никель бар өнімді ерітінділерді концентрациялау және тазарту процесін зерттеу

Дайындық бағыты

7M07204 – Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту

Ғылыми жетекші  
Доктор Ph.D, ассоц.- проф  
Мамырбаева К.К.  
« 17 » 06 2024 г.

Рецензент  
т.ғ.к., «Гидрометаллургияның арнайы  
әдістері» зертханасының меңгерушісі  
Койжанова А.К.  
« 17 » 06 2024 г.

Норм контроль  
канд. техн. наук  
Коньратбекова С.С.  
« 17 » 06 2024 г.

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

**ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ**  
МПТиТСМ кафедрасының меңгерушісі PhD  
докторы, канд. техник.ғылым.ассоц.  
профессор  
Чепуштанова Т.А.  
« 16 » 06 2024 г.

Алматы 2024

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ

"Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті" коммерциялық емес акционерлік қоғамы

Ө. А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

"Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдар технологиясы" кафедрасы

7M07204 – Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту



**БЕКІТЕМІН**

МІТТиТСМ кафедрасының  
менгерушісі PhD докторы,  
канд. техник.ғылым.ассоц.  
профессор.

Непуштанова Т.А.

« 02 » 12 2021 г

### Магистрлік диссертацияны орындауға ТАПСЫРМА

Магистрант *Меңдіғали Әсел Қаршығақызы*

Тақырыбы *Құрамында никель бар өнімді ерітінділерді концентрациялау және тазарту процесін зерттеу*

Ректордың 2021 жылғы "02" қарашадағы № 1779 - М бұйрығымен бекітілген

Аяқталған диссертацияны тапсыру мерзімі «16» маусым 2024 ж.

Магистрлік диссертацияның бастапқы деректері: *экстрагенттердің сипаттамасы; никельді талдау әдістері*

Магистрлік диссертацияда әзірленуге жататын мәселелердің тізбесі:

- а) *құрамында никель бар кендер мен материалдарды өңдеу технологиясының қазіргі жағдайы туралы әдебиеттік шолу;*
- б) *құрамында никель бар өнімді ерітінділерді концентрациялау және тазарту процестері;*
- б) *сұйық экстракция және сорбция арқылы өнімді ерітінділерден никельді селективті алу бойынша эксперименттік жұмыстар жүргізу;*
- в) *никельді алу процестерінің экономикасы;*
- г) *еңбек қауіпсіздігі және еңбекті қорғау;*
- д) *қосымшалар А. зерттеу тақырыбы бойынша мақаланың бедері*

Графикалық материалдардың тізбесі (міндетті сызбаларды дәл көрсете отырып): зерттеу нәтижелері бар демонстрациялық материал 15 слайдтарда ұсынылсын.

Ұсынылатын негізгі әдебиеттер: 53 дереккөз.

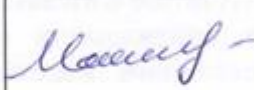
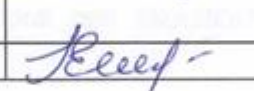
1 Havlík T., Šrobían M., R. Kammel, J. Čurilla, D. Smorejová, //Hydrometallurgy 2005, Pages 79-88/

2 Воропанова Л.А. Экстракция ионов меди, кобальта и никеля из водных растворов экстрагентом марки Суанех 272 / Л.А.Воропанова, В.П.Пухова // Записки Горного института. 2018. Т. 233. С. 498-505. DOI: 10.31897/PMI.2018.5.498.

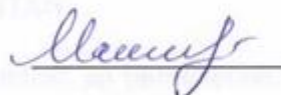
Магистрлік диссертация дайындау  
КЕСТЕ

Бөлімдердің атауы, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекшіге ұсыну мерзімдері	Ескерту
Құрамында никель бар кендер мен материалдарды өңдеу технологиясының қазіргі жағдайы	19.09.2023 г	
Эксперименттік бөлім	25.01.2024 г	
Зерттеу жүргізу шығындарын есептеу	20.04.2024 г	
Еңбек қауіпсіздігі және еңбекті қорғау	27.05.2024 г	
Қорытынды	05.06.2024 г	

Аяқталған магистрлік диссертация үшін, оған қатысты бөлімдердегі диссертациялар кеңесшілері мен норма бақылаушысының қойған қолдары

Бөлімдердің атаулары	Кеңесшілер, тегі, аты, әкесінің аты, (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Никельді алу процестерінің экономикасы	К.К.Мамырбаева	17.06.2024	
Еңбекті қорғау			
Нормоконтролер	С.С.Коныратбекова	17.06.2024	

Ғылым жетекші



Мамырбаева К.К.

Тапсырманы орындаушы қабылдады



Мендіғали Ә.Қ.

Күні " 17 " 06 2024 ж.

## АНДАТПА

Бұл диссертация жұмыс тапсырмадан, кіріспеден, әдебиеттерге аналитикалық шолудан, тәжірибелік бөлімнен, экономикалық бөлімнен, қауіпсіздік ережелерінен, қорытындыдан және әдебиеттер тізімінен тұрады. Диссертациялық жұмыс 75 беттен, 14 суреттен және 13 кестеден тұрады.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты гидрометаллургиялық әдіспен никельқұрамды өнімді ерітіндіден никельді CYANEX 272 экстрагентімен бөліп алу.

Никель және никельқұрамды кендерді гидрометаллургиялық өңдеу технологиялары бойынша әдебиеттерге шолу жасалды. Диссертациялық жұмыста никельқұрамды жүйелерге термодинамикалық талдау нәтижелері, сонымен қатар сұйықтық экстракция әдісімен өнімді ерітінділерден никельді селективті бөліп алу эксперименттері және никельді бөліп алу кезіндегі әртүрлі факторлардың әсер етуін зерттеу нәтижелері келтірілген.

## АННОТАЦИЯ

Данная диссертация состоит из рабочего задания, введения, аналитического обзора литературы, практической части, экономической части, правил безопасности, заключения и списка литературы. Диссертационная работа состоит из 75 страниц, 14 рисунков и 13 таблиц.

Целью диссертационной работы является выделение никельсодержащего продукта из раствора гидрометаллургическим методом с экстрагентом CYANEX 272.

Проведен обзор литературы по технологиям гидрометаллургической переработки никелевых и никелсодержащих руд. В диссертационной работе представлены результаты термодинамического анализа никелсодержащих систем, а также эксперименты по селективному выделению никеля из продуктивных растворов методом жидкостной экстракции и результаты исследования влияния различных факторов при выделении никеля.

## ANNOTIAN

This dissertation consists of a work assignment, an introduction, an analytical review of the literature, a practical part, an economic part, safety rules, a conclusion and a list of references. The dissertation work consists of 75 pages, 14 figures and 13 tables.

The purpose of the dissertation is to isolate a nickel-containing product from a solution by hydrometallurgical method with CYANEX 272 extractant.

A review of the literature on the technologies of hydrometallurgical processing of nickel and nickel-containing ores is carried out. The dissertation work presents the results of thermodynamic analysis of nickel-containing systems, as well as experiments on the selective separation of nickel from productive solutions by liquid extraction and the results of a study of the influence of various factors in the separation of nickel.

## МАЗМҰНЫ

Кіріспе	7
1 Құрамында никель бар кендер мен материалдарды өңдеу технологиясының қазіргі жағдайы	10
1.1 Никель және оның физика-химиялық қасиеттері	10
1.2 Никельдің негізгі минералдары мен кен орындары	10
1.3 Құрамында никель бар кендерді шаймалаудың негізгі әдістері	12
1.3.1 Құрамында никель бар кендерді қышқыл үйінді және чанды шаймалау әдістері	13
1.3.2 Құрамында никель бар кендерді биошаймалау	18
1.3.3 Құрамында никель бар кендерді жерасты шаймалау	22
1.3.4 Автоклавта құрамында никель бар кендерді шаймалау	24
1.4 Құрамында никель бар өнімді ерітінділерді өңдеудің негізгі әдістері	27
1.4.1 Құрамында никель бар ерітінділерді тұндыру арқылы тазарту және концентрациялау	28
1.4.2 Құрамында никель бар ерітінділерді сорбциямен тазарту және концентрациялау	31
1.4.3 Құрамында никель бар ерітінділерді сұйықтық экстракциямен тазарту және концентрациялау	35
1.5 Таза никель ұнтағын және/немесе олардың қосылыстарын өндіру	39
2 Эксперименттік бөлім	44
2.1 Зерттеуде қолданылатын реагенттер мен жабдықтар	44
2.2 Металл иондарын анықтау әдістері	44
2.2.1 Никельді анықтау әдістері	45
2.2.2 Кобальтты анықтау әдістері	45
2.2.3 Темірді анықтау әдістері	45
2.3 Термодинамикалық талдау	46
2.4 Құрамында никель бар ерітінділерді экстракциямен өңдеу	49
2.4.1 Никель мен кобальттың, темірдің CYANEX 272 экстрагентімен бөлінуін зерттеу	49
2.5 CYANEX 272 экстрагенті бар металл кешендерінің түзілуін ИҚ + спектрометриялық зерттеу	55
3 Экономикалық бөлім	61
4 Еңбек қауіпсіздігі және еңбекті қорғау	62
4.1 Зертханада қауіпсіз жұмысты ұйымдастыру	62
4.2 Зертханада жұмыс істеу кезінде қауіпсіздікті қамтамасыз ету	62
Қорытынды	64
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	66
Қосымша А. Жарияланған ғылыми еңбектердің бедерлері	70

## КІРІСПЕ

Никель негізі ауыр түсті металдар тобына жатады. Химиялық элемент ретінде никель 1751 жылы ашылған, ал металл ретінде 19 ғасырдың аяғында ғана кеңінен қолданылды. Таза никель - ашық күміс түсті металл және оның беті өте жоғары шағылысуымен сипатталады. Никель беріктік пен икемділіктің жоғары қасиеттеріне ие.

Қазіргі уақытта құрамында никель бар 3000-нан астам қорытпалары белгілі, олардың ішінде темір, кобальт, мыс, мырыш, хром және молибден бар қорытпалар үлкен қызығушылық тудырады. Никель қорытпаларын өндіруге никельдің 80 %-ға дейін жұмсалады. Қорытпалардағы никель оларға әртүрлі құнды қасиеттер береді: ыстыққа төзімділік, қышқылға төзімділік, тұтқырлық, жақсартылған магниттік қасиеттер, қажетті көрініс және т. б.

Таза түрінде никель темірде және басқа металдарда қорғаныс және сәндік қаптапалар ретінде, химиялық аппараттар мен коррозияға төзімділігі жоғары ыдыстар, құбырлар, қағаздар жасау үшін қолданылады.

Никель құрылымдық, тот баспайтын және ыстыққа төзімді болаттарды өндіруде маңызды рөл атқарады. Өндірілген никельдің 10 % - ы никель ұнтағын өндіруге кетеді (катализатор ретінде қолданылады).

Соңғы кездері экологиялық таза технологиялардың дамуына байланысты никельге сұраныс күрт өсті, яғни электр автомобильдерінің аккумуляторларын, жасыл энергетиканы өндіру сияқтыларға.

Никель - металл гидридті (Ni-MH) аккумуляторлар никель-кадмийден (Ni-Cd) сутекті сіңіретін қорытпа анодымен ерекшеленеді. Құрамында сынап пен кадмий жоқ, олар экологиялық таза болып саналады. Ni-Mh батареялары Ni-Cd кернеуі мен өлшемдеріне ұқсас, сыйымдылығы 30-50 % - ға үлкен, сонымен қатар "жад әсеріне" ұшырайды. Олар сандық камераларда, радио басқарудағы ойыншық автомобильдерде, MP3 ойнатқыштарында қолданылады.

Никель мыс-никель сульфидті кендерді және никель-кобальт силикат кен шикізатын өңдеу кезінде өндіріледі.

Әлемдік никель өндірісінің шамамен 60 % - ы сульфидті кендерден алынады. Алайда, тот баспайтын болаттан жасалған бұйымдарға сұраныстың артуына және басқа салаларда әлемдік никельді тұтынудың тез өсуіне байланысты сульфидті кен қоры біртіндеп азаяды. Осыған байланысты әлемдегі никель қорының шамамен 70 %-ын. құрайтын латеритті кен орындарын қайта өңдеу үшін экономикалық негізделген технологияларды игеруге айтарлықтай қызығушылық бар.

Кендердегі никельдің әлемдік қоры 89 миллион тоннаға бағаланады, құрамында 1 % никель немесе одан да көп кендердегі никельдің жер үсті ресурстары кем дегенде 130 миллион тонна никельді құрайды, оның ішінде латериттерде 60 % және сульфидті кен орындарында 40 %-ын. Никельдің маңызды ресурстары терең теңіз түбінде шоғырланған.

Әлемде тотыққан никель кендерінің (ТНК) қомақты қоры 190 -200 млн т, Қазақстанда 2 млн т.

*Жұмыстың өзектілігі.* Қазіргі уақытта никель кендерінің салыстырмалы құрамы өте нашар және құрамында никель бар кендерді өңдеу кезінде шешілетін негізгі мәселе – темірдің жоғары мөлшері. Әдетте, темір мөлшері 40 - 50 %, никель мөлшері 0,8 – 1,5 %, ал кобальт мөлшері 0,1-0,2 % құрайды. Никель кендерін гидрометаллургиялық өңдеу кезінде жоғары қысымды қышқылмен шаймалау немесе атмосфералық қысыммен қышқылмен шаймалау жүзеге асырылады, көбінесе күкірт қышқылы шаймалау агенті ретінде қолданылады. Шаймалау кезінде никельмен бірге кендегі барлық дерлік металдар ерітіндіге өтеді. Ерітінділерден никельді іріктеп алу және жоғары тазалықтағы металды алу металл қоспаларының, атап айтқанда кобальт, темір және т.б. қасиеттерінің ұқсастығына байланысты өте қиын, сондықтан құрамында никель бар өнімді ерітінділерді концентрациялау және тазарту процесін зерттеу өзекті мәселе болып табылады.

*Диссертациялық жұмыстың мақсаты:* фосфин негізіндегі органикалық реагентті экстрагент ретінде қолдана отырып, құрамында никель бар өнімді ерітінділерді сұйықтық экстракция әдісімен концентрациялау және тазарту процесін зерттеу.

*Мақсатты шешу үшін келесі міндеттер жоспарланған:*

1) құрамында никель бар кендерді өңдеудің гидрометаллургиялық технологиясы, никельқұрамынды өнімді ерітінділерді концентрациялау және тазарту процестеріне аналитикалық шолу;

2) никельқұрамды кендерді шаймалау мен алудың термодинамикалық талдауы;

3) никельқұрамынды өнімді ерітінділерден никельді селективті бөліп алу эксперименттерін жүргізу және тиімді жаңдайларды анықтау. Өндірістік ерітінділерден никель мен кобальтты қоспа металдардан бөлудің селективтілігін қамтамасыз ететін ең оңтайлы жаңдайларды анықтау.

*Зерттеу әдістері* - "Outokumpu Oу" компаниясының (Финляндия)термодинамикалық шамалардың деректер банкін және "HSC Chemistry 5" бағдарламалық кешенін пайдалану:

– рН-метр және қызмет ету мерзімі 1 жылдан аз термометрлер;

– физика-химиялық талдау әдістері, оның ішінде атомдық-абсорбциялық, ИҚ-спектрометриялық, УФ-спектрометриялық талдаулар;

– ерітіндідегі металдардың концентрациясын анықтау үшін көлемді титрлеу әдісі;

– экстракция және реэкстракция эксперименттерінің нәтижелерін өңдеудің стандартты инженерлік есептеулері.

*Алынған нәтижелердің жаңалығы* – сұйықтық экстракция арқылы никель мен металл қоспаларын іріктеп алу шарттары анықталды. CYANEX 272 экстрагентімен кешенді қосылыстардың түзілу механизмі орнатылған.



*Практикалық қолданысы* – зерттеу барысында алынған никель бар ерітінділерді қайта өңдеу нәтижелері, яғни алынған экстракция нәтижелері ұқсас ерітінділерді қайта өңдеу үшін, құрамында никель бар технологиялық ерітінділерді өңдеу үшін, сондай-ақ өнеркәсіптік кәсіпорындардың ауыр түсті металл иондары бар ағынды суларды, үйінді және жерасты сілтілеу ерітінділері және т. б тазарту үшін.

*Жариялымдар.* Зерттеу нәтижелері мақалада жарияланған:

Мендіғали Ә.Қ, Қуандықова А.Н, Мамырбаева К.К. сульфатты ерітінділерден никельдің селективті бөлінуін зерттеу. "Сәтбаев оқулары-2022. Қазіргі ғылыми зерттеулердің трендтері" 3 Том, Алматы қ, 2022, 139-143 б.

*Диссертациялық жұмысты орындаудың практикалық базасы.* Диссертациялық жұмыс "ҚазҰТУ Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институтының «Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдар технологиясы» кафедрасының оқу, ғылыми-зерттеу зертханаларының материалдық – техникалық базасын құрайтын жабдықтар мен реактивтерді, Қ.И. Сәтбаев университеттің ғылыми-техникалық кітапхана қоры, Istanbul University, Түркия. пайдалана отырып орындалды.

# 1 Құрамында никель бар кендер мен материалдарды өндеу технологиясының қазіргі жағдайы

## 1.1 Никель және оның физика-химиялық қасиеттері

Никель – бұл өндіріс пен тұтыну көлемі бойынша елдің даму деңгейін бағаланатын бірден бір металл. Ауыр түсті металдар тобына жататын никель легирленген болат өндіруден бастап жоғары технологиялық медицина мен электротехникаға дейінгі салалардың әртүрлі салаларында жиі қолданылады.

Никель әртүрлі оксидтер, сульфидтер, силикаттар түрінде болатын және стратегиялық пайдалы қазбаларға жататын табиғи элемент болып табылады. Оның маңыздылығы әртүрлі бірегей қасиеттерге байланысты: қорытпаларға никель қоспасы беріктігін, тозуға төзімділігін, коррозияға төзімділігін арттырады, жылу мен электр өткізгіштігін арттырады, магниттік және каталитикалық қасиеттерін жақсартады. Бірқатар салаларда, мысалы, реактивті қозғалтқыштар өндірісінде никель қорытпалары қажет. Мұның бәрі никельдің негізгі металдардың біріне айналуына әкелді, оның қолданылуы оның бірегей қасиеттерінің тұтас кешеніне және іс жүзінде барлық салаларда қолданылуына байланысты [1].

Никель – ферромагниттік, Кюри нүктесі - 358 °С, балқу температурасы - 1455 °С, қайнау температурасы - 2730 – 2915 °С. Тығыздығы - 8,9 г/см<sup>3</sup>, термиялық кеңею коэффициенті -13,5-10-6 К<sup>-1</sup>. Ауада никель тұрақты, ал жоғары дисперсті – пирофорен. Никельдің қасиеттері келеседігей бар [2]:

- икемділік;
- жоғары температуралық режимдердегі беріктік;
- суда және ауада тотығуға төзімділік;
- қаттылық және жеткілікті тұтқырлық;
- жоғары коррозияға төзімділік;
- ферромагниттік;
- жақсы катализатор

## 1.2 Негізгі минералдар мен никель кен орындары

Никельдің 45 астам минералдары белгілі. Сульфидті никель кен орындарының негізгі минералдары [3]:

- 1) пентландит;
- 2) миллерит;
- 3) никелин.

Пентландит (Fe,Ni)S (Ni құрамы 22-42 %). Текше сингонияда кристалданады. Түйіршікті агрегаттар тән; қатты ерітіндінің ыдырауы нәтижесінде пайда болатын пирротиндегі ламинатталған және жалын тәрізді бөлінділер. Түсі қоңыр-сары, жылтыр металл, қаттылығы 3-4 г/см<sup>3</sup>, меншікті

салмағы  $4,5-5 \text{ г/см}^3$ . Әдетте құрамында кобальт (3 %-ға дейін) және палладий қоспасы бар.

Миллерит  $\text{NiS}$  (Ni 65 %-ға дейін). Тригональды сингонияда кристалданады. Агрегаттар түйіршікті, радиалды, күңгірт талшықты, қыртысты. Түсі жез сары, жылтыр металл, қаттылығы  $3-3,5 \text{ г/см}^3$ , меншікті салмағы  $5,6 \text{ г/см}^3$ . Минерал көбіне мыс-никель сульфидті кендерде және күрделі никелькобальт-күміс кендерінің гидротермиялық кен орындарында кездеседі.

Никелин  $\text{NiAs}$  (Ni 44 %-ға дейін), алтыбұрышты сингонияда кристалданады. Минерал бозғылт мыс қызыл түсті, қоңыр-қара сызық береді, металл жылтырлығы бар, түйіршікті, бүйрек тәрізді, бағаналы және радиалды құрылымды, торлы және дендритті, қаттылығы  $5-5,5 \text{ г/см}^3$ , меншікті салмағы  $7,8 \text{ г/см}^3$  агрегаттар құрайды. Құрамында Fe, S, Sb және Co қоспасы бар. Ол күрделі никель-кобальт-күміс кендерінің гидротермиялық кен орындарында кездеседі [4].



1 - сурет – Пентландит

2 - сурет – Миллерит

3 - сурет – Никелин

Басқа минералдардың ішінде никель мен кобальттың күкіртті және мышьяк қосылыстарын атап өту керек: хлоантит  $(\text{NiCo})\text{As}_2$ , герсдорфит  $(\text{NiCo})\text{AsS}$  және раммелсбергит  $\text{NiAs}_2$ .

Жер қыртысында дамыған никель силикаттары (гарниерит, непуит, ревдинскит және т.б.) әсіресе үлкен практикалық маңызға ие.  $\text{NiO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  гарниериті (NiO мазмұны 46 %), ашық жасыл гидросиликат.

Непуит  $12\text{NiO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (NiO 20-46 %) – көкшіл реңктері бар жасыл түсті никель гидросиликаты. Моноклиналды сингонияда кристалданады және кристалдардың әдеті пластиналы, агрегаттар қабыршақты, пластиналы, қаттылығы  $2 - 2,5 \text{ г/см}^3$ , меншікті массасы  $2,5-3,2 \text{ г/см}^3$ .

Ревдинскит  $3(\text{Ni,Mg})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (NiO 46 %-ға дейін) – жасыл-көк никель гидросиликаты, гарниерит пен непуитпен парагенезде кездеседі.

Әлемде 400-ден астам никель кен орындары ашылды, оның ішінде 235 сульфид және 155 силикат.

Барланған қорлар бойынша никель кен орындары бірегей (1 миллион тоннадан астам), өте үлкен (500 мың тоннадан 1 миллион тоннаға дейін), ірі (250-ден 500 мың тоннаға дейін), орташа (100-ден 250 мың тоннаға дейін) және ұсақ (100 мың тоннадан аз) болып бөлінеді.

Никель өнеркәсібінің дамуына елеулі әсер еткен бірегей кен орындарына Ақтөбе облысының Қарғалы ауданында орналасқан "Ново-Бурановское" силикатты никель кен орындарының сульфидті кен орындары жатады. ШҚО-дағы Мақсат, Қазақстандағы Қостанай облысындағы "Шевченковское" никель және кобальт кен орны. Канададағы Садбери мен Томпсон кен орындарының топтары, Австралиядағы Агню, Камбалда және Кейт тауы, Қытайдағы Цзиньчуань, сондай-ақ Грециядағы Эвбея, Жаңа Каледониядағы Непуи, Индонезиядағы Помала және Гебе аралындағы Силикат кен орындары. Олардың әрқайсысының бастапқы қоры 1 миллион тонна никельден асты [5].

Никель кендерінің 39-дан астам силикатты кен орындары Қазақстан аумағында Ақтөбе облысының аймағында Ресей шекарасына жақын орналасқан. Бұл кен орындары бай кендерге жатпайды, кен орындарында байыту фабрикаларын салу үшін кен өндіру кезінде құрамында 1% никель бар кенді тиімді өңдеуге мүмкіндік береді.

Қазақстандағы никельдің негізгі кен орындары Шығыс Қазақстан, Қарағанды және Алматы облыстарында орналасқан. Ең ірі кен орындары – Үшкөл, Құрылтау, Воркутинское және басқалары.

Қазақстанда 1,5 млн тоннаға жуық никель (әлемдік қорлардың 1,4 – 2 %) және 100 мың тонна кобальт (әлемдік қорлардың 1,4 %) шоғырланған Елеулі минералдық ресурстар бар. Никель мен кобальттың шамамен 100 % – ы никельдің орташа мөлшері 0,9-1,01 % және кобальт 0,05 – 0,06 % болатын оксидті – силикатты никель-кобальт (латерит) кендерінде кездеседі. Кен құрамындағы никель мөлшері бойынша Қазақстан никельдің едәуір қоры бар негізгі елдерден едәуір төмен.

Қазақстандық кендердегі никельдің негізгі минералдары никель сульфидті минералдары және кобальт-никель кені болып табылады.

"Қазмеханобр" өнеркәсіптік экология Мемлекеттік ғылыми-өндірістік бірлестігінің деректері бойынша баланстық қорлардағы никельдің жиынтық қорлары 1 839,77 мың тоннаны және 13 баланстан тыс қорлардағы 983,13 мың тоннаны құрайды. Баланстық және баланстан тыс қорларды ескере отырып, Қазақстанда никель мөлшері 2 822,9 мың тоннаны, ал кобальт 146,97 мың тоннаны құрайды. Кен денелерінің пайда болу тереңдігі 0,3 – тен 45 м – ге дейін өзгереді, Қазақстандағы никельдің жалпы қорын 3-3,2 млн тонна, кобальтты 160-170 мың тонна деңгейінде бағалауға болады.

### **1.3 Құрамында никель бар кендерді шаймалаудың негізгі әдістері**

### 1.3.1 Құрамында никель бар кендерді қышқыл үйінді және чанды шаймалау әдістері

Құрамында никель бар шикізатты байыту процестері, олардың мақсаты қайта өңделетін табиғи шикізаттағы құнды компоненттердің құрамын арттыру болып табылады. Қазіргі уақытта тау-кен өңдеу кешенінің дамуында өсіп келе жатқанын аңғаруға болады. Минералды шикізатты өңдеудің негізгі түрлері пирометаллургия болып табылады, бірақ пирометаллургияның жоғары энергия сыйымдылығына байланысты гидрометаллургиялық процестердің тиімділігін арттыруға аса назар аударылады. Сондықтан гидрометаллургиядағы құрамында никель бар шикізат ең алдымен шаймалау процесіне ұшырайды. Қазіргі уақытта никель бар шикізатты шаймалаудың бірнеше түрі зерттелген және өндірісте қолданылады.

Қышқылды шаймалау әдістері, ең алдымен, қышқыл концентрациясы 0,2-ден 3М-ге дейінгі күкірт қышқылды шаймалау болып табылады. Шаймалау тиімділігін арттыру үшін әртүрлі қоспалар қолданылады, яғни тотықтырғыштар, тотықсыздандырғыштар, комплекс түзгіштер [6].

Кунгур кен орнының жағдайы, Орал (Ресей) латерит кенін кендерді немесе пульпаны шаймалау ерітінділерінен никель бөліп алу арқылы шаймалау әдістері зерттелген. Цистернаны шаймалау үшін 0,2 мм фракциясы бар кен алынды. массасы 3 кг кен 90-95 °С температурада 100-120 г/л күкірт қышқылы ерітіндісімен стакандарда шаймалауға ұшырады, Қ:С = 1:5 әрқайсысы 3 сағат бойы қатарынан жұмыс істейтін бес стаканда. Процесс аяқталғаннан кейін қатты және сұйық қарсы ағынмен жылжытылды, нәтижесінде 1 стакан шығуда никельдің максималды концентрациясы бар пульпаның илеу фракциясы алынды, 5 стакан шығысында шайылғаннан кейін шаймалау кекі ретінде сақталған шаймаланған кен алынды.

А.М.Клюшников пен А.Б.Уманскийдің жұмысында фторид қоспаларын қолдана отырып, Оралдың тотыққан кендерін күкірт қышқылымен чанды шаймалау процестері қарастырылды. Барлық тәжірибелерде 1:2-ге тең Қ:С қатынасында, термостатталған араластырылған реакциялық ыдыстарда күкірт қышқылының концентрациясы 200 г/л және фазалардың жанасу уақыты 3-4 сағат никельді алу монотонды түрде 70,9-дан 82,9 % - ға дейін, температура 60-тан 80 °С-қа дейін көтеріледі [7].

Фторидтер никель силикат минералдарының еру процесіне қарқынды әсер етеді. Фторидтердің қатысуымен темірді минералдардың еру процесінің қарқындылығы  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  түрінің фторидті күрделі иондарының пайда болуымен комплекс түзілу процестеріне байланысты. Фторид қоспаларын енгізу никельдің шығарылуын 8-12 % - ға арттырады, сонымен қатар темір ерітіндісіне шығудың күрт жоғарылауына әкеледі, бұл никельдің шығарылу дәрежесінің жоғарылауына пропорционалды. Алайда, кальций фторидін енгізу қышқыл шығынын 345-тен 373-385 кг/т-ға дейін арттырады. Сонымен қатар, қоспаның оңтайлы шығыны шамамен 5-7 кг/т құрайды, тұтынуды одан

әрі арттыру практикалық емес, өйткені бұл реагенттің мақсатсыз артық шығынына әкеледі. Процестің оңтайлы шарттары ерітіндіге 94 %-ға дейін никель алуды қамтамасыз етеді.

Манистегі Калдаг аймағынан түрік латерит кенін қоспалардың қатысуымен шаймалау механизмі жұмыста қарастырылған. Кен сынамасында 1,2 % Ni, 24,8 % Fe, 0,062 % Co болды. Сынақтар тефлонмен қапталған қыздырылған реакциялық ыдыста және 500 айн/мин жылдамдықта, 80 °C температурада, бөлшектердің мөлшері – 74 мкм, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> концентрациясы – 200 г/дм<sup>3</sup> айналмалы араластырғышпен жүргізілді. Никельді алу 98,2 %, кобальт - 98,9 %, темір – 98,6 % құрады. Сонымен қатар, шаймалау ұзақтығын азайту үшін NaCl, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> және KCl сияқты қосымша заттардың әсері зерттелді. Нәтижелер қоспалар шаймалау кинетикасын жылдамдығын және қоспасыз 8 сағаттан кейін алынған нәтижелермен салыстырғанда 4 сағаттан кейін никель мен кобальттың бірдей дерлік алынуын қамтамасыз ететінін көрсетті.

Қазіргі уақытта латеритті никель кендерінен никель мен кобальтты гидрометаллургиялық алу үшін үш шаймалау әдісі қолданылады, атап айтқанда жоғары қысымды қышқыл шаймалау, атмосфералық қышқыл шаймалау және үйінді шаймалау. Әр процестің өзіндік артықшылықтары мен кемшіліктері бар. Негізгі артықшылықтары жоғары қысымды қышқылды шаймалау бұл процесс басқа екі әдіске қарағанда қышқылдың әлдеқайда аз шығынын, никель мен кобальттың жоғары экстракциясын және еру кинетикасын тезірек қажет етеді. Негізгі артықшылықтары атмосфералық қышқылды шаймалау бұл жоғары қысымды қышқылды шаймалауға қарағанда күрделі және энергетикалық шығындарды аз талап етеді, бірақ никель мен кобальттың салыстырмалы экстракциясын қамтамасыз ете алады. Сонымен қатар, үйінді шаймалау үш процестің ішінде ең аз күрделі және энергетикалық шығындарды талап етеді және қатты және сұйық фазаларды бөлуді орнату қажеттілігін айналып өтіп, кейіннен қайта өңдеу үшін таза сүзгі ерітіндісін шығарады. Алайда, бұл процесс металдардың үшеуінің ішінде ең аз өндірілуін қамтамасыз етеді, сілтіленудің ұзақ ұзақтығын, тауарлы-материалдық құндылықтарды басқаруды және циклды қажет етеді.

Оңтүстік Орал кен орындарының тотыққан никель кендерін күкірт қышқылының үйіндісімен шаймалау бойынша зерттеулер никельді шаймалау үшін тау жыныстарының негізгі массасының қышқылдық ыдырауы қажет екенін көрсетті [8]. Күкірт қышқылының шығыны бір тонна кенге 300-500 кг жетеді. Темір, алюминий, магний және кремнийдің жоғары концентрациясы бар өнімді ерітінділерден никельді тұндыру өзекті мәселе болып табылады.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> концентрациясы 0,2-ден 0,4 моль/л-ге дейін және Қ:С = 1:10 қатынасында Сербияның латерит кенінен никельді күкірт қышқылымен шаймалау жағдайлары кезінде температураның, уақыттың, күкірт қышқылының концентрациясының және араластыру жылдамдығының металдарды алу кинетикасына әсері анықталды. Тәжірибелер 318, 333, 348 және 363 К температурада екі сағатқа дейін жүргізілді. Араластыру

жылдамдығы 700-ден 900 айн/мин аралығында болды. никельді алу температураның, шаймалау уақытының және араластыру жылдамдығының жоғарылауымен артады. Алынған мәліметтер бойынша никельді алудың максималды мәні 363 К температурада 78 % және күкірт қышқылының концентрациясы 0,2 моль/л болатын 120 мин сілтілеу уақыты.

Құрамында никель бар латерит кенін Ржановодан (Македония Республикасы) шаймалау үшін күкірт қышқылын 0,5-тен 3,0 М-ге дейінгі концентрацияда қолдану қышқыл концентрациясының жоғарылауымен шаймаланған фракцияның максималды шығымы, % мас артқанын көрсетті [9]: 16,37 (% мас.) 0,5 М-де; 1,0 М-де 22 % - ға дейін; 3 М-де 28 % - ға дейін. Шаймалау процесі 120 мин уақыт аралығында әр түрлі температурада (298, 323, 348 және 363 К) 600 айн/мин жылдамдықпен магниттік араластырумен қарқындалды. қатты және сұйық фазалардың қатынасы Қ:С = 1:50 қатынасында. Температура шаймалау процесін едәуір күшейтетіні анықталды.  $H_2SO_4$  3М концентрацияда 120 минут шаймалаудан кейін шаймаланған фракцияның шығымы 298 К – де 28 % - дан 363 К-де 84 % - ға дейін өсті. Жалпы 3М  $H_2SO_4$  шаймалау процесі зерттелетін температура диапазоны бойынша Яндер және Гинстлинг-Браунштейн моделімен жақсы сипатталады, бұл шаймалау процесі диффузиямен басқарылатынын көрсетеді.

Шаймалау параметрлерінің әсері: күкірт қышқылының шығыны, пульпа тығыздығы (Қ:С қатынасы), температура, процесс уақыты және ұнтақтаудың мөлшері, Карелия Республикасының Аганозер кен орнының (Ресей) никель-магний кендерінен металдарды алуға никель мен магнийді алудың аралас технологиясын жасау мақсатында зерттелген

Құрамында никель бар кендерді күкірт және тұз қышқылдарының ерітінділерімен шаймалау тиімділігін салыстыру кезінде күкірт қышқылының поляк латериттері мен Грецияның сапролит латериттерін, ал тұз қышқылының Грецияның лимонит латериттерін шаймалау артықшылығын көрсетті [10].

Тәжірибелер рН (0,0 – 2,1) айнымалы параметрлері бар 1-3 л реакторда, температурада (20-80 °С), процестің ұзақтығында (15 - 240 мин), Қ:С қатынасында (10-40 %), сілтілеу реагенттері –  $H_2SO_4$  және  $HCl$  қышқылдарымен жүргізілді. Поляк латеритін шаймалау үшін оңтайлы реагент  $H_2SO_4$  екендігі анықталды. Нәтижесінде никельдің мақсатты шығымы 90 %-ға жетті, сонымен қатар қажетсіз металдармен салыстырғанда никельді шаймалау селективтілігі жақсарды.

Грецияның сапролит және лимонит латериттерінде Ni және Co, сондай-ақ Fe, Ca, Al және Mg бар. 500 мл және 1000 мл механикалық араластырылған шыны реакторларда  $H_2SO_4$  немесе  $HCl$  көмегімен реакторларды шаймалау сынақтары жүргізілді және үш параметрді қарастырды: температура, қышқыл концентрациясы және Қ:С қатынасы. Сапролит кені үшін атмосфералық қышқылды шаймалау және күкірт және тұз қышқылдарының нәтижелері никель мен кобальттың 90 % - дан астамын

алуға әкеледі. Қышқыл концентрациясы мен температураның жоғарылауы, Қ:С қатынасының төмендеуі никельдің алынуын жақсартты. Лимонит кені үшін Ni және Co HCl экстракциясы сәйкесінше 90 және 80 % - дан асты, ал H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> қолдану тиімділігі төмен болды. Температураның жоғарылауы металдардың жалпы шығарылуын жақсартады, ал жоғарылауы Қ:С-темірдің екі қышқылмен де еруін азайтады [11].

Индонезиядан сапролит кенін атмосфералық қысымда лимон қышқылының ерітіндісімен шаймалау кинетикасы зерттелді. Шаймалау температурасының, лимон қышқылының концентрациясының, пульпа тығыздығының және кен бөлшектерінің мөлшерінің никельдің еру жылдамдығына әсерін зерттеу олардың барлығы жылдамдыққа айтарлықтай әсер ететінін көрсетті. Никельдің ең жоғары өндірілуіне (95,6 %) кен бөлшектерінің мөлшері 212-355 мкм, лимон қышқылының концентрациясы 1 Мкм, сілтілеу уақыты 15 күн, пульпа тығыздығы 20 г/см<sup>3</sup>, сілтілеу температурасы 40 °С және шайқау жылдамдығы 200 айн/мин болған кезде қол жеткізілді [12]. Сығылатын өзек моделі атмосфералық қысымда лимон қышқылының ерітінділерінде осы кенді шаймалау кинетикасын сипаттауға жарамды болып шықты. Эксперименттік деректер осы модель арқылы жақсы түсіндірілді, реакция жылдамдығы қатты өнім қабаты арқылы диффузиямен басқарылды. Аррениус өрнегін қолдана отырып, никельді еріту үшін активтендірудің айқын энергиясы 12,38 кДж/моль ретінде бағаланды. Ақырында, сығылатын өзек моделіне сүйене отырып, осы Индонезиялық сапролит кенінен никельді шаймалаудың ұсынылған эмпирикалық кинетикалық моделі алынған эксперименттік нәтижелерге сәйкес сыналған математикалық модель ретінде көрсетілді.

Тотыққан никель кендерін тұз қышқылымен өндеудің аралас технологиясы Серов кен орнының мысалында жүргізілді [13]. Кенді шаймалау көлемі 0,9 дм<sup>3</sup> шыны реакторда, 90 °С дейінгі температурада механикалық араластыру кезінде жүргізілді. Авторлар алынған фильтрат пен жуу суларының көлемін өлшеп, Ni, Co, Fe, кекте –Ni, Co, Fe және SiO<sub>2</sub> ерітінділеріндегі құрамды бақылаған. Жуылған кек 100-105 °С температурада 24 сағат бойы кептірілді. Нәтижесінде никельді ерітіндіге максималды түрде алу үшін тұз қышқылының шығыны 1,5 г/г, температура 90 °С, шаймалау ұзақтығы 4 сағат қажет деген қорытындыға келді. Бұл никельді ерітіндіге 83 %, 74 % кобальт деңгейінде алуға мүмкіндік берді, темірді алу 49 % - дан аспады.

Қытайдың латерит кенін сілтілеу [14] тұз қышқылымен 8 моль/л концентрациясында, араластыру жылдамдығында (300 айн/мин), температурада (353 К), Қ:С = 1:4 қатынасында және бөлшектердің мөлшері 0,15 мм. 2 сағат ішінде компоненттерді алу, мас. % : никель – 92,3, кобальт – 61,5, марганец – 93,5, магний – 95,5 және темір-шамамен 56,3.

Иранның оңтүстік-батысында орналасқан, құрамында 0,88 % никель бар кен орындарының бірінің төмен сортты никель латерит кенінен никельді шаймалау күкірт және лимон қышқылдарымен жүзеге асырылады. Бұл



жағдайда никельді 83% алуға қол жеткізіледі. Бұл жағдайда лимон қышқылы іс жүзінде тиімсіз. Жүргізілген зерттеулерден кейін кенді 5н күкірт қышқылымен атмосфералық қысымда, араластырғыштың жылдамдығы 1000 айн/мин, температурасы 95 °С, 4 сағат ішінде шаймалаған жөн деген қорытындыға келді.

Қышқыл орта мен темір (III) иондарын пайдалана отырып, Оңтүстік Африка кен орнынан никель латерит кенін шаймалау жұмыста қарастырылған [15]. Сілтілендіргіш ретінде авторлар күкірт қышқылын, лимон қышқылын және темір (III) сульфатын қолданды. Шаймалау процесі үшін келесі параметрлер таңдалды: температура - 30 °С; ерітінділердің рН = 1,0 және 1,5; араластыру жылдамдығы  $\approx$  200 айн / мин. Берілген параметрлермен эксперименттер жүргізгеннен кейін келесі тұжырымдар жасалды: 1 М күкірт қышқылы бірдей концентрациядағы лимон қышқылы мен темір (III) сульфатына қарағанда никельді алу дәрежесіне ие және 74,4 % құрайды. Күкірт және лимон қышқылдарының қоспасын 0,5 М концентрациясында қолданған кезде никельдің максималды алынуы – 79,6 % байқалады.

Тотықсыздандырғыштың қатысуымен Бурукталь кен орнының тотыққан никель-кобальт латерит кенінен күкірт қышқылымен кобальтты селективті алу жүреді. Жүргізілген зертханалық және үлкейтілген зертханалық тәжірибелер никельге қатысты кобальт экстракциясының селективтілік коэффициенті 4,9 екенін көрсетті. Шаймалау 16 г/л күкірт қышқылы және 40 г/л темір (II) сульфаты бар ерітіндімен бөлме температурасында (20-дан 24 °С-қа дейін) 1; 3; 5; 24 және 72 сағат ішінде жүргізілді. Дәл осындай жағдайларда 500 литрлік реакторда кеңейтілген зертханалық тәжірибе жүргізілді, бірақ 0,8 мм-ден аз фракциямен кенді қолданды. Шаймалау қоршаған орта температурасында және 5 °С температурада жүргізілді. жүргізілген тәжірибелердегі селективтілік коэффициенті 6,8 құрады.

Соңғы кездері Австралия мен Түркияның бірқатар кен орындарында серпентиниттердің атмосфералық қабығының тотыққан кендерінен никельді үймелі шаймалау әдісі сәтті жүзеге асырылуда. Осы бағытта және Ресейде ғылыми-зерттеу және тәжірибелік жұмыстар жанданды.

Бұл зерттеулердің негізгі мақсаты күкірт қышқылды ерітінділермен магнезия және темірді кендерден никель мен ілеспе компоненттерді шаймалаудың негізгі мүмкіндігін анықтау, өнімді ерітінділердегі металдардың орташа концентрациясын анықтау және оларды алу дәрежесін бағалау болды.

Табиғи ірі темірді кендерден және күкірт қышқылымен агломерацияланған кендерден сілтілеу кинетикасын салыстыру да жүргізілді.

Кендердің екі түрлі түрінің шаймалаудың шығыс параметрлерін зерттеу: магнезиялық, құрамында никель  $\sim$  0,6 % және темірді, құрамында никель  $\sim$  1,02 %, 75 және 100 г/л шаймалау ерітінділерінің қышқылдығымен жүргізілді [16].

Бағандардағы сілтілеу ерітінділерінің қышқылдығының екі режимін темірді рудамен салыстыру көрсетеді:

- шаймалау ерітінділерінің қышқылдығы жоғары болған кезде өнімді ерітінділердегі металдардың жоғары концентрациясы;

- сілтілеу ерітінділерінің қышқылдығы жоғары болған кезде темір никельге қарағанда ерітіндіге қарқынды өтеді;

- шаймалау ерітінділерінің қышқылдығы жоғары болған кезде экстракция қарқындылығы біршама жоғары, бірақ қышқыл шығыны айтарлықтай жоғары. 90 % экстракцияға қол жеткізіледі Қ:С=14,5 қышқылдығы 75:50 г / л, қышқыл шығыны 460 кг / т. шаймалау режимінде 100:75:50 г/л 90 % экстракцияға қол жеткізіледі Қ:С = 11,5, қышқыл шығыны 520 кг/т.

Магnezия рудасы тиелген динамиктерді шаймалау параметрлерін салыстыру мыналарды көрсетеді:

- шаймалау ерітінділерінің қышқылдығы никельді шаймалау динамикасына және қышқылды тұтынуға әлсіз әсер етеді;

- 70 % экстракцияға екі баған бойынша қол жеткізіледі Қ:С = 8,5-9 қышқылды тұтыну кезінде 450 кг/т;

- қатты шаймалау режимін қолдану (100 - 75 г/л) кеннің сүзу қасиеттерінің төмендеуіне әкеледі (ерітінділер бойынша бағанның қабылдау қабілеті айтарлықтай төмендейді).

### **1.3.2 Никельқұрамды кендерді биошаймалау**

Құрамында никель бар сульфидті кендерді шаймалау үшін биосілтілеу сәтті қолданылады.

Латеритті биоөңдеу араластырғыш реакторлардағы био сілтілеу процесіне бағытталған. Латеритті биошаймалаудың негізгі мақсаты кейбір бактериялардың темірді қалпына келтіру арқылы темір гидроксидтерін еріту қабілетін анықтау болды. Бұл жаңалық бактерия деген идеяға әкелді және гидрофильді күкірт тотықтырғыштары үш валентті темірді қалпына келтіріп, гетит сияқты лимонит латериттеріндегі никель бар минералдарды қалпына келтіре алады.

Бактериялық – химиялық тотығу процесін қолдану құрамында никель бар минералды шикізаттың кең спектрін өңдеу технологияларымен бірге тиімді. Күкіртті тотықтыратын *Acidithiobacillus*, *Leptospirillum* және *Sulfobacillus* бактериялары өнеркәсіпте минералды шикізаттан никель бар шикізатты шаймалау үшін қолданылады. Бұл бактериялардың негізгі рөлі сілтілеу кезінде күкірт қышқылының Сулы ерітіндісіндегі екі валентті темірді сульфидті минералдардың тотықтырғышы ретінде қызмет ететін үш валентті темірге дейін тотықтыру болып табылады. Бактериялардың ферменттік жүйелерінің минералдарды тікелей шаймалаудағы рөлі шамалы. Осыған байланысты микроорганизмдер рН < 2,0 кезінде еритін сульфаттар

(мыс, никель, мырыш) түзетін металдар мен олардың сульфидтерінің кең спектрін алу үшін, сондай-ақ арсенопирит, пирит, антимонит және т. б. сияқты сульфидтерде жұқа байытылған алтын немесе күмісті ашу үшін қолданылады. одан әрі өңдеу және жою минералды шикізаттан сульфидтерде (мысалы, мышьяк) кездесетін зиянды қоспалар [17].

Құрамында никель бар сульфидті шикізаттан металдарды бактериялық-химиялық алу алғаш рет Австралияда (2001) radio Hill (Fox Resources Ltd) мыс–никель кендерін өндіру үшін және Финляндияда (2008) Talvivaara кәсіпорнында полиметалл кендерін өндіру үшін пайдаланылды. Қайта өңделетін кендердегі никель мөлшері төмен ( $\leq 0,3$  %), сондықтан үйінді сілтілеу қолданылады. Кендердегі никельдің негізгі тасымалдаушысы құрамында никель бар пирротин болып табылады және никельмен байланысты металдар бар. Бұл Альвиваардағы мыс (0,10–0,20 %) және кобальт (0,01–0,08 %), сондай-ақ мырыш (0,1–0,5 %). Сульфидтердің жалпы мөлшері 15–21 % аралығында. Австралиялық кәсіпорында бір жылдық бактериялық шаймалаудан кейін түсті металдардың 70–90 % - ы ериді [18]. Жалпы ұзақтығы 2,5–3,0 жыл болатын кенді екі кезеңде шаймалайтын фин кәсіпорнында 90–95 % диапазонында Түсті металдарды алуға қол жеткізу жоспарлануда [18].

Құрамында 5,6–6,2 %-ы бар Шануч кен орнының мыс-никель кенін байыту және бактериялық шаймалау және оның флотациялық концентрациясының аралық мәндері бойынша зерттеулер жүргізілді. Олар концентрат ( $>16$  % Ni), тұнба (2,1 % Ni дейін) және үйінді құйрықтары ( $< 0,5$  % Ni), содан кейін шөгінділерді бактериялық шаймалау және концентратты пирометаллургиялық өңдеу арқылы кеннің флотациялық концентрациясы ең оңтайлы екенін көрсетті. Флотациялық концентрация қалдықтарын құмыра әдісімен бактериялық шаймалау қатты бөлшектері бар тығыз пульваны 50 % - ға дейін алуға болады және никельдің түпкілікті алынуын 15 % - дан астамға арттыруға мүмкіндік береді. Шихтаның құрамына кіретін пентландит тотығу үшін отқа төзімді минерал болып табылады және 30–35 °C температурада ерітіндіге баяу ауысады.

Құрамында 1,1– 1,5 % никель, 0,05–0,08 % мыс және 3,5 г/т дейін платина тобындағы металдар (мпг) бар Талнах байыту комбинатының (ТБК) құрамында никель бар Пирротинді концентраттан тауарлық өнімге құнды компоненттерді іріктеп алу мүмкін емес, өйткені минералдар пирротинмен және тау жыныстарымен тығыз байланысты; полиморфизмнің изоморфизмі мен полиморфизмі қатты дамыған.

$T = 25-30$  °C температурада *A. ferrooxidans* және *A. thiooxidans* автотрофты бактерияларын пайдалана отырып, құмырада бактериялық шаймалауды қолдану бойынша зерттеулер 90–95 % Ni дейін және шаймалау кекті одан әрі өңдеу кезінде 80–90 % бөліп алу мүмкіндігін көрсетті.

Концентрациядан және ерітіндіге никель иондарын енгізгеннен кейін бетінде және сұйық фазада қалған флотациялық реагенттер құрамында никель бар концентраттардың бактериялық шаймалануына кедергі келтіруі

мүмкін. Атап айтқанда, металдар бактериялардың ферменттерінің бос SH топтарын біріктіре алады, осылайша олардың белсенділігін тежейді [19].

Құрамында никель бар кендерден никель бар сульфидті минералды шикізатты өңдеу үшін пайдаланылатын флотациялық реагенттердің және шаймалау кезінде 10-15 г/л жететін никель иондарының концентрациясының автотрофты темір қышқылды бактериялар жиынтығы қауымдастығының тотығу белсенділігіне әсері анықталды.

Биомассаның тотығу белсенділігі ерітіндіге енгізілген темірдің екі валентті тотығу жылдамдығымен анықталды және тотығу жылдамдығы екі валентті темірдің тотығу дәрежесінің процестің ұзақтығына тәуелділігін жуықтайтын түзу бұрыштың тангенсі ретінде анықталды.

Электрофорез әдісімен флотациялық реагенттер бактериялардың жасуша бетіне адсорбцияланып, оның зарядын өзгертетіні анықталды. Катион белсенді заттар теріс зарядты азайтады және тіпті оны оң зарядқа өзгерте алады, ал аниондық қосылыстар теріс зарядты арттырады.

Беттік белсенді заттардың қасиеттері бар флотациялық реагенттердің микробтық жасуша бетінің компоненттерімен өзара әрекеттесуі нәтижесінде оның қасиеттері өзгереді, кейде бактериялық жасушалар ұзарады, қалыңдайды және деформацияланады.

Екінші кезеңде флотациялық реагенттер цитоплазмалық мембрананың құрамдас бөлігімен байланысады және оның қалыпты жұмысын, соның ішінде осы өткізгіштік қасиетін бұзады. Шағын молекулалы метаболиттер осы заттардың әсерінен жасушалардан қоршаған ортаға шығарылады және плазмидаларды бактерия жасушалары жоғалтуы мүмкін.

Беттік белсенді заттың микробтық жасушаға әсер етуінің соңғы нәтижесі жасуша мембранасының деструктуризациясы болып табылады.

Бұл әсердің механизмі баз жасушаға еніп, протеазалардың белсенділігін бұзады, бұл жасушаның аутолизіне әкеледі.

Микроорганизмдер катиондарға да, анионды беттік белсенді заттарға да төзімді (кез келген әсерге төзімді) бола алады. Беттік белсенді заттарға төзімді кейбір микроорганизмдер бейімделу процесінде осы қосылыстарды түрлендіру қабілетіне ие болады, содан кейін көміртекті энергия көзі ретінде пайдаланады деп болжауға болады.

Натрий сульфиді ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) темірдің екі валентті тотығу жылдамдығына әлсіз әсер етеді, бұл улы әсердің болмауына немесе қышқыл ортада осы заттың тез ыдырау жылдамдығына байланысты.

Темірдің бактериялық тотығуы кезінде жасушалардың тыныс алу белсенділігі (оттегін қабылдау) төмендейді, өйткені ерітіндідегі никель иондарының концентрациясы темірге қатысты белсенділікке ұқсас ~ 30 % - ға артады.

Никель – пирротин концентраттарын автоклавты шаймалау үшін сульфидтің бетін молярлық күкіртпен сулануға жол бермейтін және түзілетін элементар күкірттің жеке фазаға коалесценциясын тудыратын беттік белсенді затты қосу қажет. Беттік белсенді зат болмаған жағдайда жоғары

температурада шаймалау мүмкін емес. Беттік белсенді заттың жетіспеушілігі күкірт сульфиді түйіршіктерінің немесе балқытылған торттардың пайда болуына әкеледі, бұл автоклавты шаймалауды толығымен тоқтатады. Норильск тау-кен металлургия комбинатының қымбат беттік белсенді заттарға жылдық қажеттілігі шамамен 15000 тоннаны құрайды. Осыған байланысты пирротиннің ішінара тотығуымен және биосурфактанттар немесе микроорганизмдермен алдын-ала бактериялық шаймалау кезінде пайда болатын заттарды алумен пирротиндік концентратты өңдеу технологиясын шұғыл қолдану қажет.

Зерттеулер көрсеткендей, автоклавты шаймалау кезінде ерітіндіге түсті металдарды алудың ең жақсы сипаттамаларына пирротин концентратында иммобилизацияланған биомасса беру арқылы қол жеткізіледі [20].

Зерттеу барысында темір(II) ерітінділері қолданылды биосілтілеу Норильск тау-кен металлургия комбинатының полярлық (Арктикалық) филиалының автогенді балқыту агрегаттарының газдарынан күкірт диоксиді мен күкіртсутегін кәдеге жарату (аспалы режимдегі балқыту пештері және Ванюков пештері).

Шануч кен орнының сульфидті никель кенін флотациялау аралық өнімінің бактериялық сілтіленуі никельдің өтпелі экстракциясын 15 %–дан астамға арттырады; пирротинді мыс-никель концентратына келетін болсақ, оның бактериялық сілтіленуінен кейін сұйықтық экстракциясы автоклавты шаймалаумен салыстырғанда 20-40 % - ға артады, бұл силикаттардан силоксан байланыстарын бұзуға және ондағы тұтқындарды ашуға мүмкіндік береді металдар. Темірді тотықтыратын бактериялар пульпадағы флотациялық реагенттердің қалдық құрамына 3-5 күн ішінде бейімделеді және 15 г/л ерітіндідегі никель концентрациясында темір мен оттегіге қатысты тотығу белсенділігін 30 % - дан аспайды. сол концентратты автоклавты шаймалау үшін беттік белсенді зат ретінде және ерітінділерді пирометаллургиялық процестерде қалдық газдардан күкіртсутек пен күкірт диоксидін алу үшін пайдалануға болады [21].

Қорытындылай келе, бактериялық–химиялық тотығу процесін қолдану құрамында никель бар минералды шикізаттың кең спектрін өңдеудің аралас технологияларында тиімді. Шануг кен орнының сульфидті никель кені флотациясының аралық өнімін бактериялық шаймалау никельдің өтпелі экстракциясын 15 %–дан астамға арттырады; пирротинді мыс-никель ЖЭС концентратына келетін болсақ, бактериялық шаймалаудан кейін сұйықтық экстракциясы автоклавты шаймалаумен салыстырғанда 20-40 % - ға артады, бұл силикаттардан силоксан байланыстарын бұзуға және тұтқындарды ашуға мүмкіндік береді. Темірді тотықтыратын бактериялар пульпадағы флотациялық реагенттердің қалдық құрамына 3-5 күн ішінде бейімделеді және 15 г/л ерітіндідегі никель концентрациясында 30 % - дан аспайтын темір мен оттегіге қатысты тотығу белсенділігін көрсетеді. сол концентрат автоклавты шаймалау үшін беттік белсенді зат болып табылады және

ерітінділерді пирометаллургиялық процестерде пайдаланылған газдардан күкіртті сутегі мен күкірт диоксидін ұстау үшін пайдалануға болады.

### **1.3.3 Құрамында никель бар кендерді жерасты шаймалау**

Құрамында никель бар кендерді өңдеу кезінде геотехникалық әдіс ең перспективалы болып табылады. Бұл қоршаған ортаға айтарлықтай зиян келтірместен кен орындарын және техногендік түзілімдерді жерасты өңдеуге мүмкіндік береді, мұнда құнды компоненттердің аздығына және түсті металдар құнының қымбаттауына байланысты пайдалы компоненттерді жер асты шаймалау әдісімен өндіруге қызығушылық пайда болды. Бұл дәстүрлі өндіру әдістерімен салыстырғанда жер асты шаймалаудың айқын артықшылықтарына байланысты.

Қышқылданған никель-кобальт кендерін жерасты шаймалау әдісі, оның ішінде кенді айдау және айдау қазбалары жүйесімен ашу, айдау қазбаларына шаймалау ерітіндісін беру, сорғы қазбалары арқылы өнімді ерітіндіні көтеру және оны өңдеу, кен орнының кен блоктарына бөлінуімен және олармен дәйекті өңделуімен ерекшеленетін, бұл ретте айдау және айдау қазбалары кендерге қарсы орналастырылады. Жерасты қазбаларының қозғалысы рН мәндерінің интервалында негізінен темір және алюминий иондарымен ұсынылған балласт қоспаларын шаймалау кезінде ерітіндіге ауыстырылған жер қойнауында тұндыруды қамтамасыз ететін құрамында никель-кобальт бар ерітіндіні айдау жүргізіледі.

Құрамында никель бар кендерден никель алынған жағдайда жерасты кен денесін ашу айдау ұңғымасы-айдау ұңғымалары жүйесімен, содан кейін айдау ұңғымалары арқылы шаймалау ерітіндісін айдау, ал ерітіндіні өнімді айдау арқылы жүзеге асырылады. Әдістің кемшілігі – жер асты шаймалау процесін басқару туралы ақпараттың болмауы, сондықтан өнімді ерітіндіні одан әрі өңдеу үшін берілген рН мәнін алу мүмкіндігі [22].

Құрамында никель бар кендерді жер асты шаймалау кезінде тиісті өнімді горизонт айдау және айдау ұңғымалары жүйесімен ашылады, айдау ұңғымаларына қатарлы су мен оттегі, содан кейін күкірт қышқылының, екі валентті темір мен оттегінің ерітіндісі дәйекті түрде беріледі, өнімді қышқыл ерітіндісі бейтараптандырылғанға дейін горизонтпен байланыста ұстайды және темірдің тотығуы күкірт қышқылымен қамтамасыз етіледі және сорғы ұңғымалары арқылы өнеркәсіптік ерітінді шығарылады. Әдістің кемшілігі-оның көп сатылы және өнімді ерітіндінің рН мәнін реттеудегі қиындық.

Тотыққан никель - кобальт кендерін жерасты сілтісіздендіру әдісіне ең жақын болып түсті металл кендерін жер асты сілтісіздендіру әдісі табылады, оған сәйкес тотыққан никель - кобальт кенін өндіру орнында айдау және айдау тау-кен қазбалары салынады. Қышқылдың шаймалау ерітінділері қышқылданумен және кен денесін кейіннен өңдеумен дистилляциялық қазбаларға беріледі, өнімді ерітінді сорғы қазбаларымен шығарылады, ал

күкірт қышқылы ерітінділерімен қышқылдану  $pH = 1,5$ -тен аспайды, ал өнеркәсіптік ерітінділердің шығарылуы  $p = 1,0$ -ден аспайды.  $pH = 1,5$ -тен аспайтын рудалық денеде күкірт қышқылды ерітінділермен қышқылданған кезде никель шаймаланады. Бір мезгілде үш валентті темірдің және  $1-3 \text{ г/дм}^3$  алюминийдің едәуір мөлшері (10-нан  $30 \text{ г/дм}^3$ -ке дейін) ерітіндіге өтеді, оларды  $pH = 3,5-4,5$  аралығындағы мәндерінде әктас, кальций оксиді, магний, брусит, доломит көмегімен темір тазарту операцияларына шығару қажет. Бұл, өз кезегінде, пайда болған қатты фазаны никель бар өнімді ерітіндіден бөлу және оны сақтау үшін қосымша технологиялық операцияларды қажет етеді, бұл айтарлықтай қиындықтар туғызады, ал  $pH = 1,0$ -ден аспайтын өнімді ерітінділерді жою бұл жағдайды одан әрі нашарлатады.

Негізгі бағытталған міндет – тотыққан никель-кобальт кендерін жерасты шаймалау әдісін жасау.

Осы мақсатты шешу кезінде техникалық нәтижесі – пайда болған жерде никель-кобальт кендерін шаймалау шығындарын азайту және жұмыс орнында экологиялық жағдайды жақсарту.

Осы нәтижеге өңдеуге жататын кен денесін кенді блоктарға бөліп, оларды дәйекті түрде пысықтау, айдау және айдау қазбаларын жер асты суларының қозғалысына қарсы орналастыру арқылы қол жеткізіледі, бұл ретте өндірістік никель - кобальт өндірістік ерітінділерін айдау  $pH$  мәндерінің интервалында жүргізіледі, бұл жер қойнауында тұнбаға ауыстырылған балласт қоспаларының жер қойнауында тұнбаға түсуін қамтамасыз етеді. негізінен темір және алюминий иондары. Өндірістік ерітіндінің  $pH$  шамасы балласт қоспаларының гидратация түзілу шамасынан төмен төмендеген жағдайда, оны айдау жер асты суларының қозғалыс ағынына қарсы және қарсы орналасқан жаңа көршілес айдау қазбаларына ауыстырылады, бұл ретте бұрын пайдаланылған айдау қазбалары байқау ретінде пайдаланылады, ал соңғы кондициялық емес құрамда никель мен кобальт пайда болған кезде айдау оларға ауыстырылады.

Кенсіз аймаққа іргелес кен блогын пысықтау кезінде сорғы қазбалары соңғысына орналастырылады.

Әдістің нұсқасы – кеуекті емес аймақта айдау және айдау қазбалары жүйесін немесе жер бетіндегі тау жыныстарының кеуекті емес қатарын салу және, тиісінше, олардан никель-кобальт ерітіндісін кейіннен қайта бөлуге беру және айдау [23].

Соңғы кезеңде пайдаланылған блоктарды сумен жуу жүзеге асырылады.

Тотыққан никель-кобальт кендерінің өңделетін кен орны кен блоктарына бөлініп, жер асты суларының қозғалысына қарсы орналасқан айдау және айдау қазбалары жүйесімен бұрғыланады, айдау қазбаларына күкірт қышқылының ерітіндісі беріледі,  $pH$  шамасы негізгі балласт қоспаларының гидро түзілу шамасынан үлкен болатын өндірістік ерітінді олардың гидратталу  $pH$  шамасы аз ерітінділер пайда болғанға дейін бетіне айдалады. Бұл тиісті  $pH$  шамаларында балласт қоспалары тұнбаға түсіп,

металл гидроксидтерін түзеді, ал никель мен кобальт  $pH = 7,0-8,0$  болса да ерітіндіде қалады.

Бұл бетіне айдалатын өндірістік ерітіндінің  $pH$  оңтайлы мөлшерін бақылау және қолдау арқылы оны одан әрі өндеуді едәуір қиындататын балласт қоспаларынан тазартуға, технологиялық схеманы жеңілдетуге және балласт қоспаларын жинау және сақтау үшін шлам қоймасын салудан аулақ болуға мүмкіндік береді.

Шаймалау кезінде өндірістік ерітіндінің  $pH$  мәні төмендейді және оның тиісті мәндеріне жеткенде балласт қоспаларының мөлшері артады, осылайша өндірістік ерітіндінің сапалық көрсеткіштері нашарлайды. Бұл сорғыны жаңа іргелес айдау қазбаларына ауыстыру қажеттілігіне әкеледі, ал бұрын пайдаланылған айдау қазбаларын кенді блоктың сілтіленген бөлігінің жұмысының толықтығын бақылау үшін бақылау ретінде пайдалану қажет.

Осы бақылау қазбаларында кондиционерленбеген никель мен кобальт мөлшері пайда болған кезде кен блогының бұл бөлігі пайдаланылған деп есептеледі және оларға сілтіленген ерітіндінің берілуін ауыстырады.

Кен орнының контурына іргелес кен блогын пысықтау кезінде айдау ұңғымалары оның кенсіз аймағында салынады. Балласт қоспаларының гидрат түзілуінің  $pH$  шамасынан аз өндірістік ерітіндінің  $pH$  шамасы төмендеген кезде айдау қазбаларын жаңа орынға ауыстыру жер асты сулары ағынының қозғалысы бағытында да, қарама-қарсы бағытта да жүзеге асырылады. Бұл ретте кен орнын игеруді жеделдету үшін екі бағыт та бір мезгілде пайдаланылады.

Өндірістік ерітінділердің артық қышқылдығын өтеу үшін жоғары реагент сыйымдылығына ие (кенсіз) жыныстарды пайдалануға болады. Осы мақсатта кен орнының кенсіз аймағын айдау және айдау қазбалары жүйелерімен бұрғылайды және айдау қазбаларына  $pH$  шамасы кен орнының өңделетін блогын шаймалаудың кез келген сатысынан балласт қоспаларының гидрат түзілуінің  $pH$  шамасынан аз өндірістік ерітінділер беріледі. Сорғы қазбаларынан тазартылған ерітінділер өндеуге беріледі.

Өндірістік ерітіндінің қышқылдығын өтеудің ұқсас нұсқасы бетіне салынған кенсіз жыныстардың қатарларын пайдалану болып табылады. Кенді блоктан айдалатын өнім ерітінділері белгілі тәсілдермен кенсіз қатарға беріледі, тазартылған өнім ерітінділері оның төменгі бөлігінен қайта өндеуге жиналады және жіберіледі.

Кен блогын өндеу аяқталғаннан кейін  $pH = 2,0-3,0$  аралықта қышқылданған жерасты суларын пайдалана отырып, тау жыныстарымен сорылған никель мен кобальтты жуу жүргізіледі

#### **1.3.4 Автоклавта құрамында никель бар кендерді шаймалау**

Тотыққан никель кендерін күкірт қышқылымен тікелей өндеу оң нәтиже бермейді. Бұл жағдайда күкірт қышқылы көп мөлшерде жұмсалады,



никель мен кобальт ерітіндісіне аз экстракция байқалады. Сонымен қатар, темірдің көп мөлшері никель мен кобальтпен бірге өтеді, бұл кейіннен никель мен кобальтты алуды қиындатады. Сондықтан іс жүзінде тотыққан никель кендерін автоклавты күкірт қышқылымен шаймалау қолданылады. Өнеркәсіптік ауқымда бұл әдіс Кубадағы "Команданте Педро Сото Альба" зауыттарында жүзеге асырылды [24].

"Команданте Педро Сото Альба" зауытында өңдеуге келесі құрамдағы тотыққан никель кені келеді: 1,35 % Ni; 0,14 % Co; 46,0 % Fe; 0,04 % Zn; 0,024 % Cu; 3,0 % SiO<sub>2</sub>; 1,0 % Mg; 2,5 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 8,0 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Технологиялық қайта өңдеу схемасы келесі негізгі кезеңдерді қамтиды:

- кен дайындау;
- никель мен кобальтты автоклавты шаймалау;
- ерітіндіні бейтараптандыру;
- кекті жуу және құрамында никель бар ерітіндіні қоспалардан тазарту;
- коллективті концентраттың автоклавты тұндыруы;

Ұнтақтаусыз кен су пульпасына айналады, үлкен фракция пульпадан бөлінеді, ал құбыр арқылы 25 % қатты құрамы бар қалған пульпа зауытқа жіберіледі.

Зауытта пульпаны қатты фазаның 45-48 %-ға дейін кептіріледі және шаймалау цехына жіберіледі, онда пульпа 70-90 °С температураға дейін қызады. Жоғары қысымды сорғылардың көмегімен қыздырылған пульпа жылытқыш мұнараға беріледі, онда ол өткір бумен 230-250 °С температураға дейін қызады.

Жылытқыштан пульпа шаймалауға төрт параллельді аккумуляторға түседі, олардың әрқайсысында дәйекті түрде төрт автоклав орнатылған. Автоклавтың диаметрі 3,5 м, биіктігі 15,85 м. бір автоклавтың сыйымдылығы 62 м<sup>3</sup> құрайды. Әр батареяның бірінші автоклавына үш сатылы сорғы 98 % күкірт қышқылын береді. Автоклавтарда шаймалау 240-245 °С температурада және шамамен 3,8–4,6 МН/м<sup>2</sup> (38-46 ат) қысымда жүргізіледі. Шаймалау ұзақтығы шамамен бір жарым сағатты құрайды. Автоклав қаңылтыр болаттан жасалған, ішінен қорғасын қабығымен қапталған, содан кейін қышқылға төзімді кірпішпен және одан әрі графит блоктарымен қапталған [25].

Шаймалаудан кейін төртінші автоклав пульпасы жылу алмастырғышқа түседі, онда ол 120–125 °С дейін салқындатылады, содан кейін буландырғыш цистерналарға түседі, онда қысым атмосфераға дейін төмендейді. Буландырғыш цистерналардан құрамында 35 % қатты және никель мен кобальттан басқа шамамен 25 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> және аз мөлшерде темір, магний және хром бар ерітінді бар пульпа жууға түседі.

Қатты және алты стадиялы қарсы тоқты жууды қарсы тоқты декантациялау принципі бойынша жұмыс істейтін қоюландырғыштарда бөлгеннен кейін қатты қалдық үйіндіге жіберіледі, ерітінді бейтараптандыруға түседі. Қатты қалдықтың шығымы кен массасының шамамен 93 % құрайды. Қатты қалдықтың келесі химиялық құрамы бар;

0,06 % Ni, 0,0008 % Co, 51,0 % Fe, 4,3 % Al, 0,43 % Mn, 2,1 % Cr, 3,5 % SiO<sub>2</sub>, 3 % S дейін.

Шаймалау процесінде ерітіндіге 95-96 % никель мен кобальт, 0,36 % Fe, 11% Al, 57-60 % Mg және Mn, 3,2 % Cr және толығымен алынады. мырыш пен мыс. Алынған ерітіндінің келесі құрамы бар, г/дм<sup>3</sup>: 6,0 Ni, 0,64 Co, 0,11 Si, 0,8 Fe, 2,3 Al, 0,18 Zn, 1,98 Mn, 2,76 Mg және 28 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Осылайша, бұл әдіс түсті металдардың тотыққан никель кенінен жоғары экстракцияны, сондай-ақ жоғары селективтілікті қамтамасыз етеді [26].

Бейтараптандыру алдында ерітінді күкіртті сутегімен өңделіп, темірді екі валентті және алты валентті хромды үш валентті хромға дейін төмендетеді. Бұл операция бейтараптандыру кезінде осы металдардың гидроксидтерінің тұнбаға түсуіне жол бермейді.

Бейтараптандыру теңіз шығанағының түбінен алынған Маржан рифтерінен жасалған пульпа арқылы жүзеге асырылады. Маржан рифтерінде шамамен 95 % CaCO<sub>3</sub> бар. Маржан пульпасы мұқият жуылады және механикалық араластырылған реакторларға беріледі. Бейтараптандыру процесінде қышқылдық 2,5–2,8 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH = 2,6) дейін төмендейді.

Бейтараптандырылған пульпа қоюлану процесіне ұшырайды. Гипс тұнбасы шаймалаудан құйрықты жуу циклына жіберіледі.

Өңделген ерітінді 120-130 °C дейін өткір бумен қыздырылады және көлденең цилиндрлік автоклавтарға айдалады. Автоклавтар ішкі жағынан қышқылға төзімді кірпішпен қапталған және бөлімдермен үш бөлікке бөлінген. Әрбір бөлімде турбина түріндегі араластырғышпен жабдықталған. Автоклавтарда ерітінді 1 МН/м<sup>2</sup> қысыммен күкіртті сутегімен өңделеді. Ерітіндінің автоклавта болу ұзақтығы 20-25 минут. Бұл жағдайда 99 % Ni, 98 % Co, 4 % Fe, 13 % Cr, мырыш пен мыстың толық тұндырылуы жүреді. Алюминий, магний және марганец толығымен дерлік ерітіндіде қалады.

Автоклав пульпасы сепараторға түседі, ол жерден пайдаланылмаған күкіртсутек процеске оралады, ал пульпа қоюлануға түседі. Сульфид концентраты келесі құрамға ие: 55-60 % Ni, 5-6 % Co, 0,4–0,5 % Fe, 0,3-0,4 % Cr, 0,2–0,3 % Cu, 1,0-1,1 % Zn, 35-36 % S.

АҚШ-тағы "Порт-Никель" зауытында мыс-никель сульфидті концентраты қайта өңделді. Қайта өңдеудің технологиялық схемасы келесі негізгі операцияларды қамтыды [27]:

- коллективті концентратты еріту;
- ерітіндіні қоспалардан тазарту;
- металл никель ұнтағын автоклавпен тұндыру;
- өрескел кобальт шөгінділерінің тұнбасы;
- кобальт шөгіндісін еріту, металл кобальт ұнтағын автоклавпен тұндыру;
- аммоний сульфатын өндіру.

Гидрометаллургиялық өңдеу кезінде автоклавты шаймалау процесінің химиялық құрамын Уиттингтон мен Муир қарастырды [34]. Аралас кенді бу

мен күкірт қышқылын беру арқылы титанмен қапталған автоклавта 250-225 °С температурада қысқаша араластырады және қыздырады, ал никель мен кобальт темір мен алюминиймен бірге қышқыл ерітіндіге алынады. Осындай жоғары температурада темір мен алюминий гидролизденеді және шаймалау жағдайларына байланысты гематит және бірқатар аралас фазалар алуанит/язозит түрінде тұнбаға түседі. Бұл гидролиз қышқылдың пайда болуына әкеледі және гидрометаллургиялық өңдеу кезінде автоклавты шаймалау процесінде қышқылдың жалпы шығынын азайтады, шаймалау ерітіндісінде шамамен 50-60 г/л бос қышқыл қалдырады.



Шаймалау суспензиясы автоклавтан буланады, қатты заттар сілтіден қарсы ағынмен декантация арқылы бөлінеді, сілтілер темірді(III), алюминийді және хромды(III) кетіру үшін бейтараптандырылады, содан кейін ерітін никель мен кобальтпен өңделеді.

Қысыммен шаймалау Пачука резервуарларында (Мао шығанағы) немесе титанмен қапталған автоклавтарда жүзеге асырылады [28]. Шаймалау температурасы 245-тен 270 °С-қа дейін өзгереді. Қатты және сұйықтықты бөлу қарсы ағымды декантация әдісімен жүзеге асырылады. Құрамында никель бар ерітіндіні тазартудың және никель мен кобальтты бөлудің әртүрлі әдістері бар. Қазіргі заманғы қондырғыларда мұндай бөлу еріткішті алу арқылы жүзеге асырылады. Соңғы өнімдер – электро никель, никель оксиді немесе никель брикеттері. Кейбір зауыттар басқа жерлерде өңделетін аралық материалдарды (аралас сульфидтер немесе аралас гидроксидтер) шығарады.

Бұл процесс қоршаған орта үшін қауіпсіз, өйткені іс жүзінде барлық реагент ұсталады және қайта өңделеді. Қалдықтардың массасы жоғары қысымды қышқылды шаймалау қалдықтарының жартысынан азын құрайды - реагенттер мен бейтараптандырғыштарды минималды пайдаланумен байланысты процестер – және тауарлық жанама өнімдер өндірісі. Бұл магний оксиді сияқты құнды жанама өнімдерді шығарады. Техникалық қызмет көрсету шығындары автоклавтағы титанмен салыстырғанда процестің төмен қарқындылығы мен өндірістің қарапайымдылығына байланысты төмендейді.

#### **1.4 Құрамында никель бар өнімді ерітінділерді өңдеудің негізгі әдістері**

Құрамында никель бар өнімді ерітінділерді өңдеу үшін көптеген процестер орындалады және олар көп сатылы болуы мүмкін. Мысалы, өнімді ерітіндіден никельді алу үшін экстракция, реэкстракция, сорбция, тұндыру процестері жүзеге асырылады.

Зерттеушілер никель концентратын алу үшін никель бар ерітіндіні өңдеу әдісі ең жақын екенін анықтады [29], оның ішінде рН = 1-2, 5-ке жеткенге дейін гальваникалық өндіріс шламдарымен никель бар ерітіндіні бейтараптандыру, содан кейін алынған ерітіндіні кальций бар материалмен екі сатылы бейтараптандыру: бірінші кезеңде рН = 5,0-6,0 дейін, ал екінші кезеңде кальций бар материал ретінде әк сүтін қолдану рН = 8,5-9,5 және никель концентратын алу. Өнімді ерітіндіні құрамында кальций бар  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  материалымен өңдеу кезінде әдісті жүзеге асыру нәтижесінде бірінші кезеңде рН = 5-6 кезінде гипс тұнбасы алынады, (%): 3 Ni, 1,87 Cu, 2 Zn, 8,99 Fe, 0,51 Cr және 75% гипс, содан кейін рН = 8,5-9,5 кезінде құрамында 23,7% Ni бар никель концентраты алынады.

Бұл әдістің нәтижесі ерітіндіні алюминийден бейтараптандыру арқылы тазартудың бірінші сатысында никель шығынын азайту, никельге бай концентраттарды алу және болат пен ферроқорытпаларды балқытуға жарамды басқа құнды компоненттерді (Mn, Mg) ерітіндіден дәйекті селективті алу болып табылады.

Алынған нәтижеге сәйкес өнімділік ерітіндісін оның сутегі көрсеткішін реттеу жолымен бейтараптандырғыш реагентпен дәйекті кезең-кезеңмен өңдеуді қамтитын құрамында никель бар ерітінділерді өңдеу тәсілінде қол жеткізіледі, бұл ретте бірінші кезеңде өнімді ерітіндіні өңдеу рН = 5,0 - 5,5 сутегі көрсеткішіне жеткенге дейін, ал екінші кезеңде рН = 8,5 - 9,5-ке жеткенге дейін, сәйкес ерітіндіні дәйекті өңдеу жүргізіледі құрамында натрий гидроксиді, аммиактың сулы ерітіндісі немесе натрий карбонаты бар топтан таңдалған сілтілі реагент бар, содан кейін алынған өнімді ерітінді рН = 10,0 - 12,5 жеткенше сілтілі реагентпен қосымша өңделеді.

Ерітінділерден металдарды сілтілі реагенттермен сутегі көрсеткішінің (рН) әр түрлі шамасында және шамамен 25 °С температурада дәйекті үш сатылы тұндыру ерітіндіден алюминий, никель, кобальт, марганец және магнийді іріктеп алуға мүмкіндік береді.

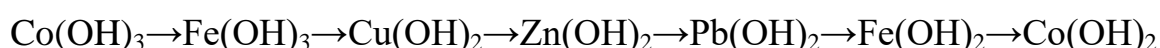
Бейтараптандырудың әрбір сатысындағы сутегі көрсеткішінің (рН) шамасы металл гидроксидтерінің тұндыруының бастапқы рН-мен анықталады. рН = 5,5-те алюминий мен никельдің қосылуы жүреді; рН = 9,5-те Mg тұндыру басталады. рН = 10,0-12,5 интервалында сутегі көрсеткішін сақтау ерітіндіден толық Mg және Mn тұндыруына қол жеткізуге мүмкіндік береді [30].

Өнімді ерітіндіні бейтараптандыру NaOH,  $\text{NH}_4\text{OH}$  және  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  сілтілі реагенттерімен жүргізілді, өйткені бұл реагенттер бейтараптандыру кезінде ерімейтін жанама қосылыстар түзбейді.

#### **1.4.1 Құрамында никель бар ерітінділерді тұндыру арқылы тазарту және концентрациялау**

Құрамында никель бар ерітінділерді тұндыру кезінде арнайы рН ортасы қатаң бақылау арқылы жүзеге асырылады және оның концентрациясы да өте маңызды көрсеткіштердің бірі болып табылады.

Зерттеушілер [31] кромпачидегі (Словакия Республикасы) мыс балқыту зауыты үшін тазартылмаған никель сульфатын тазартудың жаңа әдісін ұсынды. Резервуар цехындағы мыс электролитінен тазартылмаған никель сульфатының құрамында темір, мыс, мырыш және кобальт қоспалар ретінде, негізінен сульфаттар түрінде болады. Қоспаларды кетіру үшін қолданылатын жаңа әдіс біртіндеп тотығуды, содан кейін қоспалардың селективті гидролитикалық тұнбасын қамтиды. Зерттеу нәтижелері жеке гидроксидтердің келесі ретпен рН жоғарылауымен ерітіндіден тұнбаға түсетінін көрсетеді:



Ерітіндідегі жоғары концентрацияға байланысты никель рН төмен мәндерінде тұнбаға түседі. Осылайша, рН-ны қатаң бақылау тазартылмаған никель сульфатының ерітіндісіндегі басқа қоспалардың никельден бұрын тұнбаға түсуін қамтамасыз етеді.

Натрий сульфидінің ерітіндісімен сульфидтер түріндегі сульфат ерітінділерінен мырыш пен никельді селективті тұндыру әдісі зерттелді [32].

Әдіс құрамында 3-6 г/дм<sup>3</sup> мырыш және 0,5-1 г/дм<sup>3</sup> никель бар ерітінділерде сыналған. Мырыш пен никельдің тұндыру дәрежесі сәйкесінше 60-70 және 2-4 % құрады. Бұл әдіс бойынша процесті жүргізудің оңтайлы жағдайында сульфид концентратында 47-57 % мырыш және 0,2-0,5 % никель болды. Процестің оңтайлы шарттары:

- температура - 40-60 °С;
- натрий сульфидінің мырыш тұндыруға арналған стехиометриядан шамамен 200 % шығыны;
- рН = 5,2-5,5;
- процестің ұзақтығы - 60 минут.

Процестің маңызды кемшілігі – оны қолданудың шектеулілігі: әдіс мырыш концентрациясы никель концентрациясынан едәуір жоғары болатын ерітінділерге ғана жарамды. Бұл әдісті никель-кобальт өндірісінде қолдану, оның ерітінділеріндегі никель концентрациясы мырыш концентрациясынан әлдеқайда жоғары, мырышқа бай концентраттарға әкеледі және сәйкесінше мырышты тазарту шығындарының артуына әкеледі.

Өндірісте никель алудың гидрометаллургиялық процесіне, атап айтқанда сутекті пайдаланған кезде металл ұнтағы түріндегі құрамында никель бар қосылыстың сулы ерітіндісінен никельді тұндыру әдісіне жатады. Құрамында никель қосылысы бар сулы ерітінді алдымен сілтілі немесе сілтілі жер металл қосылысымен бейтараптандырылып, никельді ерітіндіден никель гидроксиді немесе сілтілі реакцияда алынған тұз түрінде бөліп алады,

содан кейін атмосфералық жағдайда катализатордың қатысуымен немесе оларға жақын иондар түрінде үздіксіз тотықсыздандырылады.

Процестің мәні тұндырғыш ретінде натрий гидросульфидінің ерітінділерін қолдана отырып, тотыққан никель кендерін (ТНК) үймелі шаймалау ерітінділерін өңдеу және таза никель мен кобальт алу үшін электролизге жарамды ферроқорытпаларды немесе ерітінділерді балқытуға жарамды концентраттарды алу болып табылады.

Құрамында сульфид бар компоненті бар никель мен кобальттың сульфатты ерітінділерінен селективті тұндыру әдісі зерттелді. Процесс салыстырмалы түрде төмен температура мен қысымда никель мен кобальттың тұндыру процесінде буферлік ерітінді жасау мақсатында инертті сульфат тұзы бар сульфат ерітінділерінен  $pH = 1,5 - 4$  кезінде жүргізілді. Жоғары тиімділікке қарамастан, бұл әдіс экологиялық тиімді емес, өйткені тұндыру күкіртсутек газымен жүзеге асырылады және жоғары температураны қажет етеді, бұл оның кемшілігі.

Қасиеті бойынша бір – біріне жақын никель мен кобальт сульфидті концентратын өнімді күкіртті шаймалау ерітіндісінен тұндыру әдісі, ол ерітіндіні  $pH = 0,8$ -ден аспайтын алдын ала бейтараптандыруды көздейді, содан кейін  $Fe^{3+}$ -тен  $Fe^{2+}$ -ге дейін тотықсызданады және қоспаларды  $pH = 0,8-1,2$  натрий гидросульфидімен тұндырады, содан кейін ерітіндіні  $pH = 3-4$ -ке дейін қосымша бейтараптандырады қоспаларды кетіру үшін алынған гипс тұнбасы сүзіліп,  $pH = 3-4$  кезінде никель мен кобальт сульфидтері натрий гидросульфидімен тұндырылады. Ni-Co концентрат, ал никель мен кобальт сульфидтері тұндырылғаннан кейін алынған ерітінді  $pH = 1,8-2$ -ге дейін қышқылданып, шаймалауға жіберіледі. Алынған концентрат темір мен басқа металдардың қоспаларын кетіру мақсатында  $pH = 3$ -ке дейін қышқылданған сулы ерітіндімен жуылады.

Әдістің кемшіліктері:

– алынған Ni-Co сульфидті концентраттағы темірдің жоғары мөлшері, никель мен кобальтпен бірге темірдің қосылуы нәтижесінде;

– концентратты тұндыру процесіне дейін ерітіндіні бейтараптандыру процесінде пайда болатын гипс шөгінділерін жою және олардан никель мен кобальтты кетіру мақсатында оларды жуу қажеттілігімен байланысты технологиялық қиындықтар, бұл технологиялық ерітінділер көлемінің ұлғаюына әкеледі;

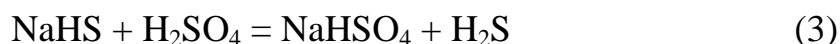
– натрий гидросульфидімен тұндыру алдында ерітіндіні бейтараптандыру процесінде никель мен кобальттың жоғалуы, оларды темірмен бірге тұндыру арқылы.

Қайта өңделетін ерітіндідегі темір, магний, марганец және алюминий қоспаларынан ерітінділерді алдын ала тазартпай сапалы Ni-Co концентраттарын алу және ерітінділерді тазарту кезінде никель мен кобальттың жоғалуын болдырмайды.

Бұл процестің нәтижесі никель мен кобальтты натрий гидросульфидімен тұндыруды қамтитын құрамында никель бар сульфатты

ерітінділерді өңдеу тәсіліне сәйкес никель мен кобальтты коллективті концентратқа тұндыру рН=2-4,5 кезінде, бөлме температурасында және натрий гидросульфидінің шығыны оның 10-50 % артық болғанда, натрий үшін қажетті стехиометриялық мөлшермен салыстырғанда жүзеге асырылады және никель мен кобальт тұндырылады [33].

рН<2 кезінде өнімді ерітінділерден никель мен кобальтты тұндыруды жүргізу  $Fe^{3+}$  тұндыруға арналған натрий гидросульфидінің шығынының жоғарылауымен және оның ыдырауымен реакция бойынша күкірт қышқылының қалдық мөлшерімен байланысты (1):



бұл коллективті концентраттың темір қоспаларымен ластануына әкеледі.

рН = 4,5-тен жоғары болған кезде никель мен кобальттың тұндырылуы концентраттың рН=4,5-5 кезінде оның гидролизі нәтижесінде Al қоспаларымен ластануына әкеледі.

Осы нәтижеге қол жеткізудің маңызды сәттерінің бірі – никель мен кобальтты тұндыру реагентінің шығыны. Тұндыруға берілетін натрий гидросульфидінің мөлшерінің өзгеруі рН=2-4,5 кезінде экстракцияны арттыруға мүмкіндік береді, бұл өз кезегінде алдын ала бейтараптандырусыз ерітінділерден никель мен кобальтты алуға ықпал етеді.

Никель мен кобальттың тұндыру процесінде натрий гидросульфиді рН=2-4,5 ерітінділерінен никель мен кобальттың толық алынуына қол жеткізу үшін 10-50 % артық мөлшерде беріледі. Натрий гидросульфидінің стехиометриялық мөлшерін беру коллективті концентратқа никель мен кобальттың толық алынуын қамтамасыз етпейді.

Гидросульфид ағынының >150 % артуы практикалық емес, өйткені ол никель мен кобальт өндірісінің одан әрі артуына ықпал етпейді, керісінше магний, марганец және алюминийдің тұнбаға түсуіне әкеледі.

Бұл әдісте ерітіндіден никель мен кобальтты концентратқа іріктеп алуға мүмкіндік береді және олар тұндырылған кезде алдын ала операцияларды қажет етпейді [34].

Ерітінділерді қайта өңдеудің негізгі схемасы никель мен қоспаларды бөлек бөлу схемасы болып табылады және келесі қайта бөлуді қамтиды:

- темір мен алюминийді кальций карбонатымен тұндыру;
- никель мен кобальтты содамен тұндыру;
- магний мен марганецті әкпен тұндыру;
- жеке концентраттарды бөле отырып, коллективті никель, кобальт және марганец концентратын тазарту.

#### **1.4.2 Құрамында никель бар ерітінділерді сорбциямен тазарту және концентрациялау**

Металдардың сорбциялық әдіспен бөліп алу жоғары тиімділікке және қайталама ластанудың болмауына байланысты өте кең таралды. Сорбциялық материалдар металдарды кез келген қалдық концентрацияға дейін сіңіреді.

Сорбция көмегімен қоспаларды алып тастауға, осылайша ерітіндіні тазартуға немесе ерітіндіден негізгі компонентті іріктеп алуға болады. Сорбциялық процесті қолдану әдісі ерітіндінің құрамына және металл иондарының сорбциялық мінез-құлқына байланысты.

Шаймалау ерітінділерін коллективті және селективті тазарту үшін қолданылатын әр түрлі сорбенттердің алуан түрлілігі бар.

Никельді алудың ең перспективалы процесі – ион алмасу шайырларындағы сорбция. Шаймалау ерітінділеріндегі қоспалардың көп болуына байланысты никельді алу үшін селективті хелатталған иониттерді қарастырған жөн.

Ион алмасу шайырлары арқылы Сулы ерітінділерден никель алу әдісі зерттелді [35]. Ерітінділерден никельді алу және қоспалардан тазарту әдісі:  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ерітінділердің рН = 4,0 – 6,5 мәніне дейін жеткізуді, рН = 4,0 – 6,5 ерітінділерден никель сорбциясын немесе аздап қышқыл катиониттерге арналған пульпа, никель десорбатының ерітіндісін алу үшін күкірт немесе тұз қышқылының ерітіндісімен қаныққан катиониттен никельдің десорбциясы. Десорбция алдын - ала қаныққан катионит қоспалардан тазартылған никель ерітіндісімен өңделеді, оның ішінде никель концентрациясы бар десорбат ерітіндісінің бір бөлігі сорбцияға түсетін бастапқы ерітіндідегі немесе пульпадағы концентрациясынан үлкен, рН мәні сорбция процесінде ерітіндінің немесе пульпаның рН мәнінен аз. Процестің нәтижесі – никель десорбатының ерітіндісін  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  қоспаларынан тереңірек тазарту.  $C_{\text{Ni}} : C_{\text{қоспалар}} = 7:1$ -ден  $500:1$ -ге дейін өзгереді.

Тотыққан кендерді қайта өңдеудің хлораммоний технологиясындағы никельді сорбциялық алу үшін көміртекті сорбенттермен никельді сорбциялық алу әдісі ұсынылған. Никельдің сорбциясы сәл сілтілі ортада жүзеге асырылады. Температура көтерілген сайын процестің жылдамдық константалары артады. Шекті сорбциялық сыйымдылық 7,5 мг/г мәніне жетеді. сорбциялық қайта бөлудің тотыққан кенді өңдеудің хлораммоний технологиясымен үйлесуі десорбциядан кейін никельдің тікелей электролиттік бөлінуіне жарамды концентрацияланған ерітінділерді алу арқылы процестің тиімділігін арттырады.

Кептірілген люфа губкасынан жасалған белсендірілген көмір (БК) БК/Ni электродтарын жасау үшін никель көбігіне жағылды. БК/Ni электродтарындағы аммонийдің электросорбциясының сипаттамалары зерттелді. Нәтижелер бір сатылы активтендіру әдісімен алынған ау (алдын ала пиролизсіз), яғни ББК екі сатылы карбонизация арқылы алынған, содан кейін белсендірумен салыстырғанда салыстырмалы түрде төмен



кристалдылыққа, жоғары мезопористтілікке және жоғары меншікті сыйымдылыққа ие екенін көрсетті. Адсорбция және десорбция тығыздығы  $\text{NH}_4^+$  сәйкесінше  $-1,0$  В (Hg/HgO-ға қатысты) және  $+0,1$  В (Hg/HgO-ға қатысты) тұрақты потенциалда өлшенді. Параллель емес зарядтау айнымалы ток бетінде аммоний иондарының электрохимиялық сақталуына және адсорбциясына ықпал етті, максималды заряд тиімділігі  $-1,0$  В потенциалында  $80\%$  (Hg/HgO-мен салыстырғанда). Көп қабатты адсорбция изотермасы ББК/Ni электродтарындағы аммоний ионының электросорбциясын жақсы сипаттайды, бұл басқа ұқсас жүйелермен салыстыруға болатын максималды адсорбциялық сыйымдылықты қамтамасыз етеді. Тұтастай алғанда, нәтижелер синтез стратегиясының БК/Ni электродтарының сыйымдылық зарядының әрекетіне және оның  $\text{NH}_4^+$  электросорбциясымен байланысына әсерін анық көрсетті.

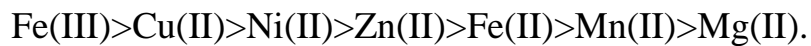
Латерит кендерінен никель мен кобальтты бөліп алу бойынша күкірт қышқылында  $250-270$  °С шаймаланады, содан кейін келесі маркалардың күрделі түзетін шайырларында сорбция жүргізді:

- 1) Amberlite IRC 748 (Rohm and Haas);
- 2) Lewatit TP 207 (Lanxess);
- 3) Lewatit TP208 (Lanxess);
- 4) Purolite S 930 (Purolite);
- 5) Lewatit TP 207 Monoplus (Lanxess).

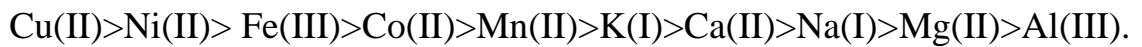
Жоғарыда аталған иониттердің барлығы макропоралық құрылымға және иминодиацетат топтарына ие болып келеді. Иониттерде бірдей функционалдық топтар болса да, зерттелген иондардың берілген иониттердегі сорбциялық мінез-құлқында кейбір айырмашылықтарымен ерекшеленеді. Сорбция үшін иониттер  $\text{H}^+$  түрінде қолданылады. Сорбция операциясының негізгі мақсаты никель мен кобальтты селективті бөліп алу болып табылады, ал басқа қоспалар ерітіндіде қалуы керек. Алюминий, хром және темір иондары иониттердің осы түріне қатты сіңетіндіктен, бұл қоспаларды сорбция алдында алып тастау маңызды, өйткені олар никельді алу селективтілігін айтарлықтай төмендетеді. Сонымен қатар, бұл металдардың сіңуі шайырдың ластануына және оның сыйымдылығының төмендеуіне әкелуі мүмкін. Процесс барысында магний, марганец және кальцийді кетіруге ешқандай әрекет жасалмады, өйткені бұл металдар шайырлармен аз сінеді.

Никель латерит кендерін өңдеудің гидрометаллургиялық әдісі [36] белгілі, ол күрделі түзетін шайырлардың екі түрін қолданатын 20 металды оқшаулау процесін қамтиды: құрамында бис-пиколиламин топтары бар Lewatit TP 220 және иминодиацетат топтары бар Lewatit TP 207. Никель, мыс және кобальт сияқты металдарды осы кендерден оқшаулаудың негізгі проблемасы – темірдің жоғары концентрациясы. Темірді никельден бөлу үшін Fe(III) және Fe(II) гидроксидтер түрінде тұндыруға болады.

Lewatit TP 207 үшін селективтіліктің теориялық сериясы келесідей:



Lewatit TP 220 үшін селективтіліктің теориялық сериясы біршама ерекшеленеді:



Мақалада [37] рН-тың металл иондарының сорбциясына әсері зерттелген. рН=2 кезінде функционалдық топтардағы  $\text{H}^+$  иондарының концентрациясы жоғары және функционалдық топтардың протондануының жоғары дәрежесіне байланысты металл катиондарын ерітіндіге өтеді, яғни  $\text{H}^+$  иондары мен металл катиондары арасында бәсекелестік бар. рН = 2-4 кезінде  $\text{H}^+$  иондары мен металл катиондары әлі де функционалды топтарды толығымен толтырады, бірақ соңғысы протонациялана бастайды. рН = 7 функционалды топтың карбон қышқылының қалдығы депротондалады, ал рН = 12 кезінде иминодиацетат тобы толығымен депротонданады.

Никель мен темірдің қасиеттерінің жақындығы бұл металдардың тек шаймалау сатысында ғана емес, сонымен қатар ерітінділерден бөлінген кездегі қасиетіне сәйкестігін анықтайды. Рационалды нұсқаны таңдағанда, никельді темірге қарағанда көбірек сіңіретін ионитті таңдау керек.

Lewatit TP 207 функционалдық тобының арқасында басқа металдарға қарағанда мысқа селективті, ал Lewatit TP 220 кобальт пен никельге селективті екенін көрсетті.

Никель сорбциясы беттік жүктеме мен рН негізіндегі тәжірибелер жұмыстар жүргізілді. Беттік электростатиканы сипаттау үшін Стерннің негізгі моделін қамтитын беттік кешеннің көп сайтты моделі қолданылады. Алайда, 0,75 мас.% Ni және одан жоғары сорбция деректерін қарапайым беттік кешен тұрғысынан модельдеу мүмкін емес, бірақ сорбция жиектеріне сәйкес келетін көп ядролы кешендер (немесе беттік преципитаттар) қолданылуы керек. Беттік кешендер мен беттік секрециялардың пайда болуынан басқа, Ni құрылымдық қосу арқылы гетитпен байланысты. 21 күндік сорбциядан кейін Ni ең жоғары концентрациясы бар үлгінің шамамен 90 % қайтымды, ал ең аз концентрациясы бар үлгінің 60 % (0,03 мас.% Ni) қайтымсыз. Керісінше, 365 күндік сорбциядан кейін шамамен 50 - 60 % сорбцияланған Ni барлық маркаларда қайтымсыз (0,003-2,56 мас.% Ni), бұл гетит торына біркелкі құрылымдық қосылуды қамтамасыз етеді.

Тотыққан никель кендерін шаймалаудың күкірт қышқылды ерітінділерінен никельдің сорбциясы бойынша зерттеулер жүргізілді [38]. Бис-пиколиламин және иминодиацетат топтары бар иониттер темір (III) иондарының басым концентрациясы аясында да никель (II) иондарының сорбция қабілетін көрсететіні көрсетілген. Ең тиімдісі Lewatit TP220 иониті болды. Қанағаттанарлық көрсеткіштері бар никельдің сорбциясы сорбциялық шаймалау нұсқасында да, жеңілдетілген ерітінділерден алу кезінде де жүреді.

Пульпадан сорбция кезінде никель сыйымдылығы 5,44 мг/г, темір бойынша 25,17 мг/г құрады

### **1.4.3 Құрамында никель бар ерітінділерді сұйық экстракциямен тазарту және концентрациялау**

Кобальтты никельден сулы ерітіндіде бөлу гидрометаллургия үшін әрқашан үлкен мәселе болды. Олардың периодтық жүйеде орналасуы және оларды бір-бірінен оңай ажырататын ұқсас химиялық физикалық қасиеттері қазіргі заманның басты мәселесі болып табылады. Кобальт та, никель де сұйылтылған сулы ерітіндіде екі валентті гексагидратталған иондар түрінде кездесе де, кобальт ионы үшін су молекулаларының алмасу жылдамдығы никельге қарағанда әлдеқайда жоғары. Кобальт сулы ерітіндіде тетраэдрлік және октаэдрлік пішінді құрайды. А никель тек алты координаталық кешенді құрайды, ерекше жағдайларда Жазық тікбұрышты пішіндер түрінде. Бұл жалпы айырмашылықтар қазіргі уақытта кобальт пен никельді бөлу үшін қолданылатын әртүрлі бөлу процестерінің негізінде жатыр. Бұл айырмашылықтар экстракция әдісі осы екі ионды бөлуде ең тиімді болып табылады [39].

Қазіргі уақытта экстракция көптеген радиоактивті, сирек кездесетін, шашыраңқы металдарды бөліп алу үшін қолданылады. Түсті металлургияда ол никель, кобальт, мыс және басқа металдарды бөліп алу үшін қолданылады. Никель мен кобальтты экстракция арқылы бөліп іс жүзінде көптеген күрделі процестерді қамтиды. Сонымен қатар, құрамында 99 % тазартылған металдар бар ерітінді алу үшін 20-дан астам экстракциялық кезеңнен өту керек.

Экстракция дегеніміз – таңдалған еріткіштерді қолдана отырып, бізге қажет металды бір немесе бірнеше қоспадан оқшаулау процесі. Экстракция процесінде қолданылатын еріткіштер араласпайтын еріткіштер болуы керек. Сонда ғана металл қоспадан оңай бөлінеді. Бұл процесс өзара әрекеттесетін массалар Заңымен сипатталады. Ол екі араласпайтын сұйықтық арасында, яғни екі фаза арасында тепе-теңдікте болғандықтан, ол гетерогенді тепе-теңдікті білдіреді. Әдетте бір араласпайтын сұйықтық-су, ал екіншісі – органикалық еріткіш. Көптеген органикалық сұйықтықтар сумен араласпайды. Мұндай сұйықтықты суға қосқанда екі қабат пайда болады. Егер органикалық сұйықтықтың тығыздығы судың тығыздығынан үлкен болса, ол төменгі қабатта орналасады, ал керісінше, егер органикалық сұйықтықтың тығыздығы судың тығыздығынан аз болса, ол сұйық судың үстінен шығып, жоғарғы қабатты құрайды. Таңдалған органикалық еріткішті сулы ерітіндімен шайқағаннан кейін оның тамшылары тез қосылып, бөлек қабат түзуі керек. Бұл екі қабатқа тез бөліну үшін органикалық Сұйықтық пен судың тығыздығының арақатынасына байланысты.

Экстракциялық технологиялардың артықшылықтарына мыналар жатады: алынған металдарды алудың жоғары дәрежесі және тазалығы, қолданылатын жабдықтың біркелкілігі (негізінен араластырғыш реакторлар, экстракторлар, тұндырғыштар), күкірт қышқылы сияқты жалғыз сілтілендіргіш агентті қолдану. Кемшіліктері-алу үшін қолданылатын реагенттердің алуан түрлілігі металдар ерітінділерден және физика-химиялық әдістерден, бұл процестерді қиындатады және қымбаттатады.

Никель мен кобальтты алудың гидрометаллургиялық процесі қоспаларды жоюдың күрделі және қымбат процесін қажет етеді. Сұйықтық экстракциясы өнеркәсіпте металдарды бөлу, тазарту және концентрациялау үшін кеңінен қолданылады. Алайда, қазіргі заманғы коммерциялық экстрагенттер марганец пен кальций сияқты көптеген қоспалары бар ерітінділерден кобальт пен никельді алу кезінде кейбір қиындықтарға тап болады. Ni және Co селективті алу үшін жаңа реагенттерді әзірлеудің шұғыл қажеттілігі бар. Бұл зерттеуде N-(2-этилгексил)-пиридин-4-карбоксамид (N2ЭП4К) синтезделді және оның динонилнафталин сульфон қышқылы (ДНСК) және трибутилфосфат (ТБФ) модификаторы бар еріткішпен синергиялық экстракция жүйесінің металдарды алу қабілеті зерттелді [40]. Эксперименттік нәтижелер селективтілігі  $Cu > Ni > Co > Zn > Mn > Ca > Al \approx Cr(III) \approx Mg \approx Fe(III)$  ретімен, никель мен кобальт бойынша тамаша селективтілікпен реттелетінін көрсетеді. 0,7 М N2ЭП4К, 0,35 М ДНСК және 0,2 М ТБФ 1:1 О/А қатынасында тұратын органикалық фазаны пайдалана отырып, никель латерит кенін сілтілеу үшін синтетикалық ерітіндіден үш сатылы теориялық экстракциядан кейін никель мен кобальттың 99 % - дан астамын алуға болады. Механикалық зерттеулер N2ЭП4К және су молекулаларының металдардың ішкі координациясына қатысатынын көрсетті, ал ДНСК заряд тепе-теңдігіне қол жеткізу үшін аниондарды үйлестіруді қамтамасыз етті, бұл жүйеде Ni кешенін құрады.

*Никельді хлороформмен алу.* Экстракция лимон қышқылында немесе аммиак ерітіндісінде жүзеге асырылады. Бұл әдіспен никель темірден, алюминийден, кобальттан бөлінеді. Никельмен бірге кобальт пен мыс іздері алынып, аммиак ерітіндісінде араластыру арқылы бөлінеді. Марганецтің көп мөлшері араласады, өйткені марганецтің қатысуымен никельдің каталитикалық тотығуы диметилглиоксиматпен жүреді. Бұл жағдайда тұз қышқылының гидразині немесе тұз қышқылының гидроксилламині қосылады [41].

Никельдің төмен концентрациясында никель диметилглиоксиматы қоңыр түске айналады, бұл әсіресе со газының жоғары концентрациясында байқалады.

Экстракция-никельді алудың тиімді әдісі. Ол аммиак мөлшері төмен ортада цитраттар немесе тарtratтар болған кезде жүзеге асырылады. Себебі олар гидролизденген металдардың бөлінуіне қарсы тұрады.

Жоғары тазалықтағы никель алуға мүмкіндік беретін көптеген металдармен (16,3 г/л Ni, 0,7 г/л Co, 0,6 г/л Ca және 1,6 г/л Mg) жанама

өндірістік ағынды тазарту процесі зерттелді. Кальцийді кетіру үшін буланудың бастапқы кезеңін, содан кейін қоспаларды (Ca, Mg) және құнды элементтерді (Co, Ni) фосфорорганикалық экстрагенттерді қолдана отырып, екі сатылы еріткіш экстракциясы арқылы бөлуді қамтиды. Нәтижелер  $> 80\%$  Ca концентрация дәрежесі  $> 6$  булану арқылы  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ретінде таңдамалы түрде жойылатынын көрсетеді. Кейінгі өңдеу кезінде  $\sim 90\%$  қалдық Ca (0,6 г/л) Na таңдамалы түрде алынуы мүмкін. - Д2ЭГПА. Na-CYANEX 272 көмегімен сұйықтық экстракциясының келесі кезеңі Co ( $> 99\%$ ) және Mg ( $> 95\%$ ) бөледі. Алынған никель сульфатының ерітіндісі (61,7 г/л Ni, 0,3 г/л Mg және Co 0,007 г/л) тазалығы  $> 99,5\%$  қазіргі никельді қалпына келтіру процестеріне тікелей біріктірілуі мүмкін [42].

Тотыққан никель кендерінен никельді алу кезінде құрамында магний мен кальцийдің жоғары никель сульфаты (1-фенил-1,3-декандион) (LIX 54) бар ерітінділер еріткіштегі жоғары изокарбон қышқылының (ВИК) экстракциясымен өңделеді, содан кейін сығынды кальций мен магний қоспалары аз күкірт қышқылының жуу ерітіндісімен жуылады.

Бұл әдістің кемшілігі-экстракциямен одан әрі өңдеу үшін ерітіндіні  $\text{pH}=6$ -ға дейін алдын-ала бейтараптандыру қажеттілігі, реагенттердің қымбаттығы (ВИК және LIX 54), сондай-ақ сығындыны магний мен кальций қоспаларынан алдын-ала тазарту қажеттілігі.

*Ванадий мен никельді іріктеп алу және бөлу.* Осыны гидротазартуды пайдаланылған катализаторларынан ванадий мен никельді тікелей қышқылмен шаймалау – сұйықтық экстракциялау әдісімен іріктеп алу және бөлу процесі зерттелді [43]. Ванадийді(IV) және никельді(II) алу және бөлу екі кезеңге бөлінеді: ванадий мен никельді қышқылмен шаймалау және еріткішпен алу. Қышқылмен жуу сатысында ванадий мен никельдің сілтілену коэффициенттері сәйкесінше  $88,07\%$  және  $75,58\%$  жетеді, бұл жоғары тиімді жууға мүмкіндік береді. Сұйықтық экстракциялау сатысындағы қарсы ток эксперименттері никель мен темір алынбай, қышқыл ортада жоғары тиімді ванадий экстракциясы ретінде  $\text{P}_2\text{O}_4$  үш сатылы экстракциясынан кейін ванадийдің экстракция дәрежесі  $99,21\%$ -ге жетуі мүмкін екенін көрсетеді. Алюминийді тұндыру арқылы экстракцияға қарсы ерітіндіні алдын - ала өңдеуден кейін никельді алу дәрежесі аммиак ортасында жоғары тиімді никель экстрагенті ретінде LIX84-I үш сатылы экстракциясынан кейін  $99,79\%$ -ке жетеді. Ванадий мен никельді қалпына келтірудің технологиялық схемасы ұсынылған, ол ванадий мен никельді бөлу мен алуды жүзеге асыруға ғана емес, сонымен қатар реагенттерді қайта өңдеуді жүзеге асыруға мүмкіндік береді

Лимонит түріндегі төмен сортты латерит кенінен никельді алу негізінен гидрометаллургиялық әдіспен жүзеге асырылады. Никельден басқа, лимонит кені әдетте  $0,1-0,2\%$  кобальт,  $0,5-5\%$  магний оксиді және  $40-50\%$  темірден тұрады.

Гидрометаллургиялық әдіспен латерит кенінен никель мен кобальт алудың заманауи технологиясы-тұз және азот қышқылдары сияқты тиімді

қалпына келтіруге болатын сілтілендіргіштерді қолдану. Азот қышқылындағы никель латеритін шаймалаудың сәтті мысалдарына қарамастан, бұл шаймалау ортасында қаныққан шаймалау ерітіндісінен никель мен кобальтты оқшаулау бойынша зерттеулер әлі де аз деп болжануда. Никель мен кобальт негізінен аралас гидроксид тұнбасы және аралас сульфид тұнбасы сияқты аралық өнімдер ретінде алынады. Бұл зерттеу жұмысы кезінде кобальт пен никельді нитрат ерітіндісінде және Индонезиядан никельдің латерит кенін шаймалау үшін дайындалған ерітіндіде бөлу талқыланады. Cyanex 272 және Versatic 10 және Cyanex 272 комбинацияларын пайдалана отырып, әртүрлі тепе-теңдік рН мәндерінде, экстрагент концентрациясында, температурада және органикалық және су фазаларының көлемдік қатынасында (О/С қатынасы) сұйықтық экстракция сынақтарының сериясы жүргізілді. Зерттеу нәтижелері Cyanex 272 Fe және Mg болмаған кезде нитрат концентрациясы төмен ерітіндіде кобальт пен никельді бөлу үшін тиімді пайдаланылуы мүмкін екенін көрсетеді. Тепе-теңдік рН, экстрагент концентрациясының, О/С коэффициентінің және температураның жоғарылауы кобальт экстракциясының жоғарылауына және никельдің бірлескен экстракциясына әкеледі. Со және Ni бөлінуінің ең жақсы рН = 5 тепе-теңдік шарттары, Cyanex 272 20 % концентрациясы (көлемі бойынша), 25 °С температурасы және О/С = 1/1 қатынасы арқылы алынды. Со-Ni және Mg-ді дайындалған шаймалау ерітіндісінен бөлу 2 сатыда сәтті жүзеге асырылуы мүмкін. Versatic 10, Содан кейін Cyanex 272 және 1 М күкірт қышқылын пайдаланып экстракцияның екінші сатысында жүктелген органикалық заттарды іріктеп бөлу.

Бұл жұмыс [44] қайта өңделетін экстрагент ретінде Cyphos IL 101 (C101) көмегімен нөмірленген миллифлюидтік жүйеде (диаметрі 1 мм) еріткішті алу арқылы кобальт пен никельдің үздіксіз бөлінуін сипаттайды. Бөлу процесі 50 айн.% п-цимендегі C101 экстракция тиімділігі мен еріткіштің гидродинамикалық қасиеттері арасындағы оңтайлы жүйеге келу ретінде таңдалды. Арна ұзындығының (20-100 см), ағын жылдамдығының (1-2,5 мл мин<sup>-1</sup>) және температураның (20-70 °С) бір арналы жүйеде экстракция, жуу және бұмен пісіру өнімділігіне әсері зерттелді. Кейіннен дамыған коллекторлық құрылым (бес параллель реактор) бір арналы жүйемен салыстырылды, ол тек 1 % біркелкі емес үлестірімді көрсетті және бір арналы жүйе сияқты жұмыс істеді. Содан кейін дәлелденген коллекторды қолдана отырып, 6 сағат ішінде бір экстракциядан және екі қарсы ағымды айдау кезеңінен тұратын үздіксіз бөлу процесі жүргізілді. Сәйкесінше 99,7 және 97,7 % кобальт пен никельдің тазалығына 5 мл/мин<sup>-1</sup> жылдамдықпен қол жеткізілді. Шламның тұрақты ағыны бүкіл жұмыс кезеңінде бүкіл жүйеде байқалды.

Никельді кобальт сульфатының ерітінділерінен бөлудің сұйық экстракция әдістерінің ұзақ технологиялық схемаларға, ағынды сулардың үлкен көлемінің бөлінуіне және екі металдың толық бөлінбеуіне байланысты кемшіліктері бар. Бұл жұмыс кобальт сульфатының ерітінділерінен никельді

селективті алу үшін динонилафталин сульфон қышқылынан (ДНСҚ) және децил-4-пиколинаттан тұратын еріткішті алудың синергетикалық жүйесін ұсынады. Никель алу бес сатылы экстракциядан кейін 99,7 % - ға жетті, 30 °С температурада С/О = 1 : 6 көлемдік қатынасы бар, бұл бастапқы шикізатта 56-дан тазартылған кезде Со/Ni массалық қатынасының 25 : 700-ге дейін айтарлықтай өсуіне әкелді. Жүктелген органикалық фазаны сұйылтылған Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ерітіндісімен оңай жоюға болады. Бұл процесті өнеркәсіпте қолдану жоғары тазалықтағы кобальт сульфатының ерітінділерін өндіруге айтарлықтай әсер етеді және экономикалық пайда әкеледі деп күтілуде.

Осыған байланысты жарық шолуын жүргізу кезінде мыналарды қорытындылауға болады:

1) бастапқы ерітіндіден темірдің және басқа қоспалардың тұндыру рН мәнінің үйінді тұнба бар никельдің жоғалу дәрежесіне әсерін зерттеу;

2) ерітіндіні темірден және басқа қоспалардан тазартудың оңтайлы рН мәнін анықтау;

3) темірден құтылған бастапқы ерітіндіден кобальт экстракциясының рН мәнінің әсерін зерттеу;

4) темір концентрациясының никельмен бірдей арақатынастағы және оңтайлы рН мәніндегі үйінді тұнбасы бар никельдің жоғалу дәрежесіне әсерін зерттеу;

5) кобальт никелінің қоспалары мен ерітінділерін бөле отырып, сұйықтық экстракциямен никельдің өнімді ерітінділерін өндеудің оңтайлы параметрлері мен көрсеткіштерін анықтау;

6) қоспалардың жекелеген компоненттерін бөліп алып, реэкстракция ерітінділерін тазарту параметрлері мен көрсеткіштерін әзірлеу.

## **1.5 Таза никель ұнтағын және/немесе олардың қосылыстарын өндіру**

Никель мен оның жоғары тазалықтағы қосылыстарын алуға, құрамында темірі жоғары кенді өндеуге тартуға, никельді тауарлық өнімге барынша шығаруға мүмкіндік беретін құрамында никель бар кенді өндеудің тиімді технологиясын іздеу бүгінгі таңда өте өзекті мәселе болып табылады. Түсті металдардың тазартылған тауарлық өнімін алуды қамтамасыз ететін кенді қайта өндеудің аралас гидрометаллургиялық технологиясын жасау ең ұтымды болып табылады [45].

Көбінесе өнімнің бұл түрі келесі жолдармен шығарылады:

– карбонил (карбонилдердің диссоциациясы);

– электролиттік (электролиз);

– никель қосылыстарын қалпына келтіру.

КНҰ ұнтағы карбонил әдісімен алынады. Бастапқы шикізат никель карбонилі – Ni(CO)<sub>4</sub>. Процесс екі кезеңде жүреді. Бірінші кезеңде құрамында никель бар бастапқы шикізат көміртегі оксидімен әрекеттесіп, карбонил

түзеді. Бұл кезең карбонил синтезі деп аталады. Екінші кезеңде қыздыру кезінде карбонил никель мен көміртегі оксидіне диссоциацияланады. Бұл кезең карбонилдің термиялық ыдырауы деп аталады.

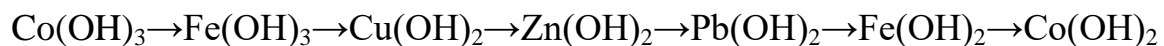
ЭНҰ ұнтағы электролиттік жолмен алынады. Шығарылатын металл (никель) қосылысының сулы ерітіндісі немесе оның балқытылған тұзы арқылы тұрақты токтың өтуі нәтижесінде катодта таза металл бөлінеді.

Айта кету керек, карбонил де, электролит те өндіріс әдістері таза никель ұнтағын береді.

Тотықсыздану кезінде никель ұнтағы тотықсыздандырғышты қосу арқылы химиялық қосылыстың (оксид немесе никель тұзы) металл емес компонентін кетіру арқылы алынады. Тотықсыздандырғыш металл емес компонентпен (оттегі немесе тұз қалдығы) әрекеттеседі, металл таза түрінде шығарылады. Тотықсыздандырғыш ретінде, әдетте, сутегі қолданылады.

*Қолданылуы.* Никель ұнтағы қазіргі заманғы өнеркәсіпте кеңінен қолданылады. Көптеген қорытпалар бар, олардың негізгі компоненттерінің бірі – никель (мысалы, никель, мыс-никель қорытпалары). Бұл металл ыстыққа төзімділіктің, ыстыққа төзімділіктің және коррозияға төзімділіктің жақсы қасиеттеріне ие. Бұл әртүрлі болаттармен қорытпаларға легирлеуші қоспа ретінде никельдің қосылуына әкеледі. Сондай - ақ, никельмен қаптау процесі кеңінен таралды. Оларды қорғайтын және әдемі көрініс беретін жұқа никель пленкасының металл беттеріне жағу. Осы мақсатта никель ұнтағы қолданылады, ол бетіне шашыратылады немесе оған балқытылады.

Кромпачидегі (Словакия Республикасы) мыс балқыту зауыты үшін тазартылмаған никель сульфатын тазартудың жаңа әдісі зерттелді [46]. Резервуар цехындағы мыс электролитінен тазартылмаған никель сульфатының құрамында темір, мыс, мырыш және кобальт қоспалар ретінде, негізінен сульфаттар түрінде болады. Қоспаларды кетіру үшін қолданылатын жаңа әдіс біртіндеп тотығуды, содан кейін қоспалардың селективті гидрolitikалық тұнбасын қамтиды. Зерттеу нәтижелері жеке гидроксидтердің келесі ретпен рН жоғарылауымен ерітіндіден тұнбаға түсетінін көрсетеді:



Ерітіндідегі жоғары концентрацияға байланысты никель рН төмен мәндерінде тұнбаға түседі. Осылайша, рН-ны қатаң бақылау тазартылмаған никель сульфатының ерітіндісіндегі басқа қоспалардың никельден бұрын тұнбаға түсуін қамтамасыз етеді.

Оның негізінде никель және қорытпа ұнтақтары өзінің құнды физика-химиялық қасиеттеріне (коррозияға төзімділік, механикалық және ыстыққа төзімділік, беріктік, икемділік, икемділік және т. б.) байланысты қазіргі заманғы өнеркәсіптің әртүрлі салаларында: металлургия, электроника, электротехника, химия және аэроғарыш өнеркәсібі, кеме жасау және станок жасау және т.б. сұранысқа ие. Олардан турбина қалақтары, химиялық



реакцияларға арналған катализаторлар, электр контактілері мен электр аккумуляторлары, электромагниттер, дәнекерлеуге арналған электродтар, сүзгі элементтері, қорғаныс және қалпына келтіру қаптамалар, композиттік желімдер, ұнтақ бояғыштар және т. б.

Ni–Zn ұнтақ қорытпасын катализатор ретінде пайдалануға болады. Жұмыста композицияның аморфты қорытпасы (ат. % ) Ni<sub>35</sub>Zn<sub>65</sub> метанолдан сутегі алу реакциясының жылдамдығын арттыру үшін сәтті пайдаланылуы мүмкін. Ni–Sn ұнтақ қорытпасының нанобөлшектері литий-ионды аккумуляторларда қолданылады.

Ni–Sn–Zn ұнтақ қорытпасын қолдану туралы нақты ақпарат берілмеген. Никель, қалайы және мырыш негізіндегі үштік қорытпа іргелі тұрғыдан қызығушылық тудырады, өйткені Ni–Sn–Zn жүйесіндегі фазалық тепе–теңдікті зерттеу Zn-Sn дәнекерлеуі мен никель арасындағы фазааралық реакцияларды электроникада қолданылатын диффузиялық тосқауыл ретінде түсінуге мүмкіндік береді. Бұл ұнтақ қорытпасы жоғары температурада дәнекерлеу болып табылады [47].

Металлургияда никель ұнтақтарын алудың негізгі әдістері карбонил және электролит болып табылады. Алайда, бұл әдістер энергия мен материалды қажет етеді, сондықтан никель ұнтағын синтездеудің қарапайым және арзан әдістерін жасау маңызды, мысалы, ерітінділерден тұндыру.

Ерітінділерден никель ұнтағын алу үшін, негізінен, оның тұздарын гипофосфитпен қышқыл немесе сілтілі ортада химиялық тотықсыздандыруды қолдануға болады. Әдетте, бұл реакциялар каталитикалық белсенді палладий бөлшектері бар субстраттарда никель қаптамаларын алу кезінде қолданылады. Никельді ұнтақ түрінде бөліп алу үшін ерітіндінің көлеміне палладий катализаторының нанобөлшектерін енгізу керек, бұл бұл әдісті өнеркәсіпте қолдануға жарамсыз етеді. Бұл жағдайда никельдің тотықсыздануы тотықсызданатын никельмен катализденетін гипофосфит иондарының диспропорциясы нәтижесінде фосфордың бөлінуінің жағымсыз реакциясымен бірге жүреді. Фосфор ұнтаққа қосылады, бұл қажет емес, өйткені қазіргі металлургия ұнтақ материалдарының тазалығына қатаң талаптар қояды.

Металдарды ұнтақ күйіндегі ерітінділерден химиялық қалпына келтіру үшін гидразин, борогидрид немесе олардың туындылары сияқты өте күшті тотықсыздандырғыштарды қолдану қажет. Сонымен, гидразинмен тотықсыздану реакциясын қолдану оның құрамында оксидтер жоқ өте таза өнімді алуға мүмкіндік береді, өйткені реакция кезінде бөлінетін азот түзілген никель бөлшектерінің тотығуына жол бермейтін қорғаныс атмосферасын жасайды [48]. Никель ұнтағын оның тұздарының ерітінділерінен контактілі шығару (КШ) әдісімен де алуға болады. КШ процестері (тағы бір атауы – цементтация) гидрометаллургияда асыл және түсті металдарды алу үшін, сондай-ақ өнеркәсіптік ерітінділерді ауыр металдардың қоспаларынан тазарту үшін кеңінен қолданылды. Бұл КШ реакцияларының бірқатар артықшылықтарына байланысты, олардың

арасында процестің жоғары жылдамдығын, аппараттық дизайнның қарапайымдылығын және энергияны үнемдеуді атауға болады. Дегенмен, цементация процесі металл ұнтақтарын алу әдісі ретінде үлкен практикалық мәнге ие болмады және аз зерттелді.

Оның тұздарының қышқыл ерітінділерінен мырыш субстратына никельді контакттілі тұндыру әдістері зерттелді. Бұл әдіс цементатор ретінде мырыш ұнтағын қолдансаңыз, никельді алуға да жарамды болуы мүмкін. Айта кету керек, мырышпен никель алу алюминийге қарағанда жиі қолданылады.

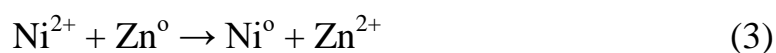
Никельдің мырышпен және/немесе қалайымен ұнтақ қорытпалары негізінен металлургиялық әдіспен алынады, ол жоғары тазалықтағы металдардың бастапқы ұнтақтарын белгілі бір қатынаста араластырудан тұрады, бұл күй диаграммасына сәйкес алынған қорытпада тиісті металлидтердің түзілу қажеттілігіне байланысты. Содан кейін аралас ұнтақтар ұзақ уақыт бойы жоғары температурада балқытылады.

Әдебиетте [49] алу туралы деректер жоқ. Ni–Sn нанобөлшектерін ерітінділерден борогидридті химиялық тотықсыздандыру арқылы алу әдісі ғана белгілі. Ni-Sn магнитті ұнтақ қорытпасы дәл осы әдіспен алынған, бірақ борогидридті тотықсыздандырғыш ретінде қолдану бор өнімінің құрамына енуіне әкелуі мүмкін. Әдебиетте КШ әдісімен никельдің қалайы және / немесе мырышпен ұнтақ қорытпаларын алу әдістері сипатталмаған.

Экологиялық мәселелерді шешу үшін цементация процестерін пайдалану мүмкіндігі қолдану керек. Өнеркәсіптік гальваникалық өндірісте 100-200 г/дм<sup>3</sup> дейін никель екі валентті тұзы бар никель ерітінділері кеңінен қолданылатыны белгілі. Уақыт өте келе ерітінділер одан әрі пайдалануға жарамсыз болып қалады және оларды жою туралы мәселе туындайды. Негізінен ерітінділерді кәдеге жарату металл иондарын аз еритін гидроксидтерге немесе негізгі карбонаттарға ауыстырудан және кейіннен оларды ерітіндіден бөлуден тұратын экстракция әдіспен жүзеге асырылады. Алайда, бұл әдіс экстракцияның төмен деңгейімен және реагенттердің көп тұтынылуымен сипатталады. Гальваникалық ағынды суларды тазартудың реагентті әдісіне балама әлі ұсынылған жоқ, бірақ соңғы уақытта электрофлотация әдісі танымал бола бастады. Электр энергиясының өте жоғары емес шығындарымен ағынды суларды тазартудың жоғары деңгейіне қарамастан, бұл әдіс электр жабдықтарын пайдалануды талап етеді, бұл кәсіпорынның қосымша экономикалық шығындарына әкеледі. Цементация процесі гальваникалық өндіріс қалдықтарын жоюдың қарапайым және арзан әдісі болуы мүмкін.

Бұл зерттеудің мақсаты–ерітінділерден цементация әдісіндегі реакцияларын пайдалана отырып, Ni–Zn және Ni–Zn-Sn ұнтақ қорытпаларын алу әдісін әзірлеу, ұнтақтардағы металдардың арақатынасын, олардың микроқұрылымын, фазалық құрамын және термиялық өңдеу кезінде оның өзгеруін анықтау, сондай-ақ пайдалы өнім ретінде ұнтақты синтездеу кезінде ерітінділерден никель иондарын алудың мүмкін дәрежесін бағалау.

Ni–Zn ұнтағын алу үшін реакция бойынша NiCl<sub>2</sub> сулы ерітіндісінен цементация әдісімен алу Ni (II) мырыш ұнтағы пайдаланылды:



Ерітіндіге енгізілген NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O мөлшері 100 г/дм<sup>3</sup> (0,42 моль/дм<sup>3</sup>), ерітіндінің рН = 1,2 - 0,1, Ni<sup>2+</sup> : Zn = 1 : 1 моль қатынасы болды. Процесс 50 - 52 °С температурада және араластыру кезінде жүргізілді, ал тұндыру уақыты әр түрлі болды. Цементация әдісімен алу никель(II) мырыш (ұнтақ немесе жаппай субстрат) үшін қышқыл ерітінділер қолданылған жұмыс деректері негізінде жасалды. Алынған Ni–Zn ұнтақтары тазартылған сумен мұқият жуылып, сүзіліп, тұрақты массаға дейін кептірілді. Ni–Zn–Sn ұнтағын Цементация әдісімен алу үшін ішкі электролиз деп аталатын белгілі әдіс қолданылды. Бұл бір металды екіншісінің бетінде бөліп алу процесі үшінші металдың тотығуынан алынған электрондар есебінен жүреді, бұл жағдайда тепе-теңдік потенциалы алғашқы екі металдың тепе-теңдік потенциалдарына қарағанда теріс болады. Біздің жағдайда мырыш үшінші металдың рөлін атқарды. Алдын ала экспериментте ерітіндінің рН өзгеруіне және енгізілген лигандтардың концентрациясына қарамастан, Цементация әдісі екі валентті қалайы никельді қолдану мүмкін екеніндігі анықталды. Ішкі электролизді жүзеге асыру үшін жоғарыда сипатталған жағдайларда Ni (II) KB мырыш ұнтағы бірінші кезеңде жүргізілді. Алынған ұнтақ дистилденген сумен мұқият жуғаннан кейін сүзіліп, құрамында 11,3 г/дм<sup>3</sup> SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O бар Sn (II) хлоридінің ерітіндісіне, рН = 1,2 ± 0,1, 50 ± 2 °С температурада және араластырылған кезде орналастырылды. Берілген қалайы тұндыру уақытында (t<sub>Sn</sub> = 10 мин) никель тұндыру уақыты немесе берілген t<sub>Ni</sub> = 3 мин қалайы тұндыру уақыты өзгерді. Алынған Ni–Zn–Sn ұнтақтары тазартылған сумен мұқият жуылып, сүзіліп, тұрақты массаға дейін кептірілді [50].

## 2 Тәжірибелік бөлім

### 2.1 Зерттеуде қолданылатын реагенттер мен жабдықтар

Эксперименттік зерттеу жұмыстары түсті металдардың өнімді ерітінділерін, оның ішінде никель мен кобальттың сульфаттары мен хлоридтері ерітінділерін, күкірт қышқылын, сілтілі металл гидроксидтерін, органофосфор қышқылын өндеудің гидрометаллургиялық технологиясы бойынша жүргізілді. Зерттеу, сонымен қатар, арнайы реагенттер мен темір, кобальт пен никельді титрлеу индикаторлары қолданылды.

#### 2.1.2 CYANEX 272 экстрагенті

CYANEX 272 маркалы экстрагент фосфон қышқылы ( $C_8H_{17}$ )<sub>2</sub>POOH ди(2,4,4 триметилпентил) негізіндегі экстрагент болып табылады және мыс(II), кобальт(II) және никель(II) иондарын алу үшін тиімді.

CYANEX 272 маркалы экстрагент рН-тың белгілі интервалында органофосфат кешенін қалыптастыру арқылы металл иондарын алуға мүмкіндік береді [51]. Экстрагенттің толық физикалық және технологиялық қасиеттері төменде 2.1 кестеде көрсетілген.

Кесте 2.1 – CYANEX 272 экстрагентінің толық физикалық және технологиялық қасиеттері

Параметрдің атауы	Көрсеткіштер
CYANEX 272 экстрагенті	Бис (2,4,4 триметилпентил) фосфин қышқылы
Экстрагенттің физикалық қасиеті	түссіз және ашық сары сұйықтық
Экстрагенттің меншікті салмағы, 24 °С	
Тазартылған суда еріту рН = 2,6 рН = 3,7	16 мкг/мл 38 мкг/мл
Қайнау температурасы, °С	300 °С
Қату температурасы, °С	-32 °С
52 °С температурадағы экстрагенттің жылу сыйымдылығы	-0,48 кал/°С
Экстрагенттің жылу өткізгіштігі	$2,7 \cdot 10^{-4}$ кал/с
Кобальт пен никельдің экстрагенттерге бөліну дәрежесі рН = 3,8 рН = 4,2 рН = 5,3 рН = 5,7	700 1000 2000 2700

## **2.2 Метал иондарын анықтау әдістері**

### **2.2.1 Никель ионын анықтау әдісі**

Никель тұзының ерітіндісін дайындауда және оның нақты нормаларын анықтауда қолданылатын трилонометриялық әдіспен никельді анықтау келесідей:

1) никель тұзының ерітіндісі 250 мл колбаға құйылады және 50 мл тазартылған су, 10 мл аммиак буферлік ерітіндісі және аздап 0.1 гр мурексид қосылады. Содан кейін біздің шешім сарыға айналады.

2) сары ашық күлгін түске ауысқанға дейін трилон Б 0.1 н ерітіндісімен титрленеді.

3) бұл ретте осы ерітіндідегі никель және никель тұзы ерітіндісінің құрамы айқындалады.

### **2.2.2 Кобальт ионын анықтау әдісі**

Сыйымдылығы 250 мл тығыны бар конустық колбаға  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л эквивалентінің молярлық концентрациясы бар 10 мл индигокармин ерітіндісі, салмағы 8-15 мг үлгінің ілмегі енгізіліп, 50 мл 6 М хлорсутек қышқылы қосылады. Колба тығынмен жабылады, қоспасы электр плиткасында 15-30 минут бойы Ілмек толығымен ерігенше аздап қызады, бөлме температурасына дейін тез салқындатылады және ерітіндінің көк түсі сарыға ауысқанға дейін  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л эквивалентті молярлық концентрациясы бар калий броматының ерітіндісімен титрленеді. Сонымен қатар, бақылау тәжірибесі жүргізіледі: индигокарминнің 10 мл ерітіндісіне 50 мл 6 М хлорсутек қышқылы қосылады және  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л калий броматының ерітіндісімен титрленеді. Бақылау және сынақ тәжірибелерінде титрлеуге кеткен калий броматы ерітіндісінің көлемдік айырмашылығы Со (III, IV) әрекеттескен индигокармин ерітіндісіне сәйкес келеді.

### **2.2.3 Темір ионын анықтау әдісі**

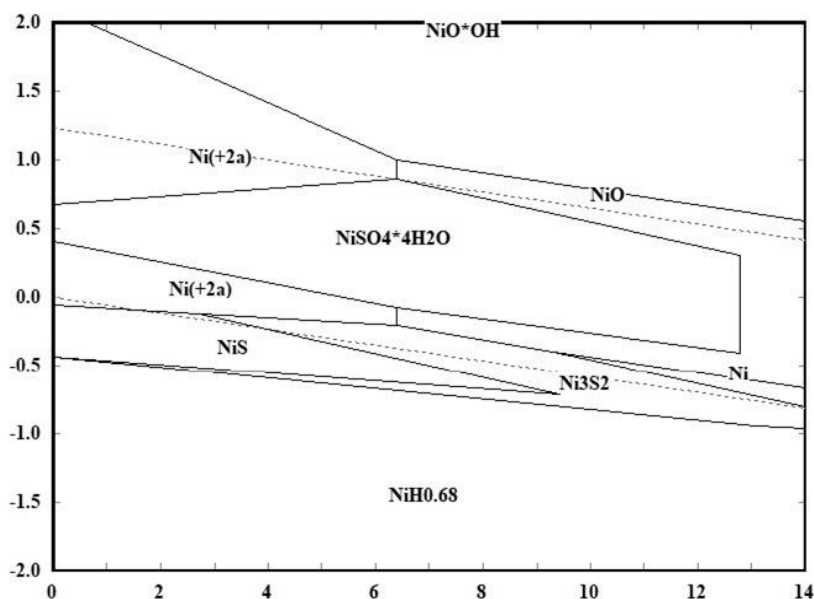
Пипетканың көмегімен 3,0 мл стандартты темір жұмыс ерітіндісі (0,025 мг/мл) алынып, сыйымдылығы 50 мл үш өлшеуіш колбаға орналастырылады. Екінші колбаға 2,5 мл стандартты жұмыс ерітіндісі, ал үшіншісіне – 5,0 мл стандартты ерітінді құйылады. Содан кейін үш колбаның әрқайсысына 5,0 мл сульфосалицил қышқылы ерітіндісі, 5,0 мл ерітінді құйылады. Ерітіндінің көлемі сумен белгіге дейін жеткізіліп, араластырылады. Төртінші колбаға сульфосалицил қышқылы мен аммиак ерітінділерінің бірдей мөлшері енгізіліп, сумен сұйылтылады. Төртінші ерітіндіге қатысты алғашқы үш ерітіндінің жарық сіңіруін өлшенеді.

## 2.3 Термодинамикалық талдау

Сулы ерітінділердегі Ni-S-H<sub>2</sub>O, Co-S-H<sub>2</sub>O және Fe-S-H<sub>2</sub>O жүйелерінің күйін термодинамикалық талдау Outokumpu Technology Engineering Research Stainless 30 Steel Copper Zinc Metals компаниясының HSC Chemistry 5.11 термодинамикалық есептеу бағдарламасын пайдалана отырып жүргізілді.

Ni -S-H<sub>2</sub>O жүйесі 25 °C температурада, 1,00 бар қысымда орнатылды. Ni -S-H<sub>2</sub>O жүйесінің Пурбе диаграммасын талдау келесі конденсацияланған фазалардың болуын көрсетті: NiH<sub>0,628</sub>, NiS, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, Ni, NiO, NiSO<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O, NiO·OH.

Ni - S - H<sub>2</sub>O диаграммасын қарастырған кезде Ni<sup>2+</sup> ионы жүйеде тұрақты никель сульфаты гидратының NiSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O пайда болуымен айтарлықтай төмендейтінін көруге болады (2.1-сурет). Сондықтан, күкірт қышқылының ерітінділерін сілтілендіргіш ретінде қолданған жағдайда, NiSO<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O түріндегі рН-ы кезінде ерітіндіден никельдің түсу ықтималдығы жоғары, соның арқасында сулы ерітіндіге никельдің алынуы азаяды.



2.1 - сурет – Ni-S-H<sub>2</sub>O жүйесінің Пурбе диаграммасы

### *Co-S-H<sub>2</sub>O жүйесінің Пурбе диаграммасы*

Co-S-H<sub>2</sub>O жүйесінің Пурбе диаграммасында конденсацияланған мен иондық фазалар бар. Олар:

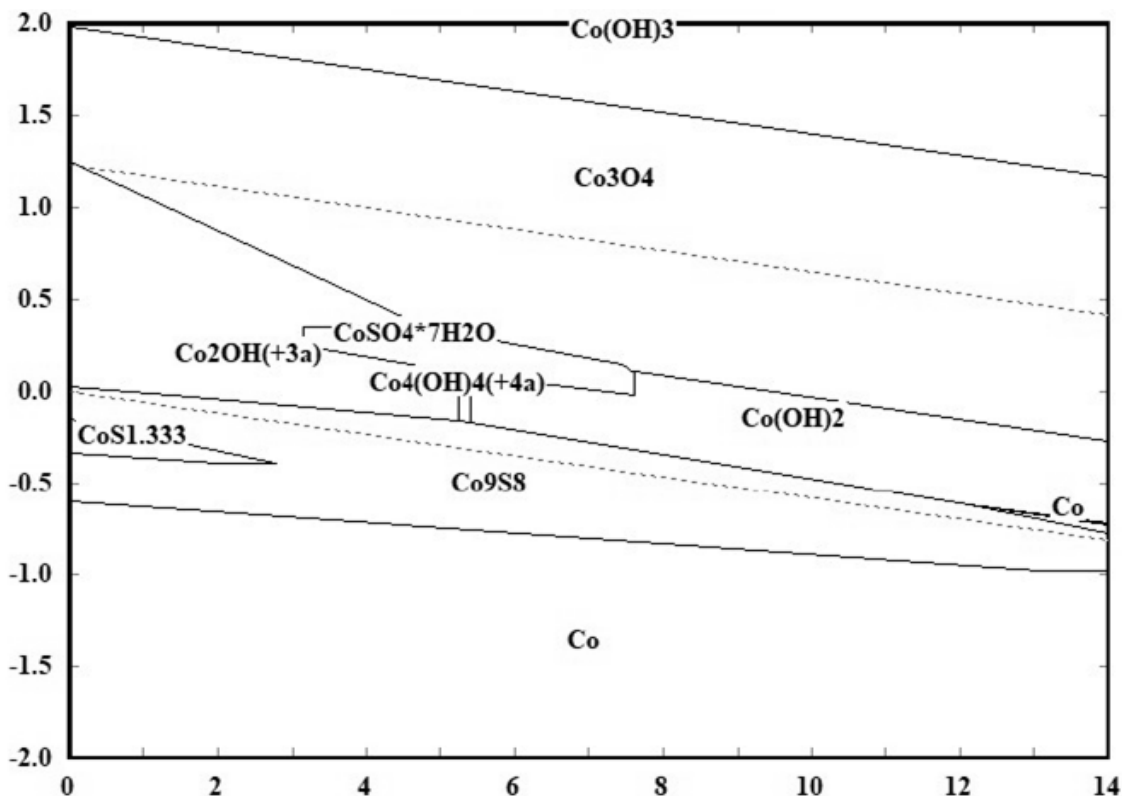
– конденсацияланған фаза: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co(OH)<sub>3</sub>, Co(OH)<sub>2</sub>, Co, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, CoS<sub>1.333</sub>, CoSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

– Иондық фаза: Co<sub>2</sub>OH(+3a), Co<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(+4a).

Металдық кобальттың пайда болу аймағы: рН = 0 – 14-ке дейін және потенциалы E<sub>h</sub> = (-2) – (-0,4) В. Потенциал жоғарылаған кезде кобальт сульфидті формаға өтіп, конденсацияланған қосылыстар түзеді. Олар: Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>,

$\text{CoS}_{1.333}$ ,  $\text{Co}_9\text{S}_8$  потенциалы  $E_h = (-1)$ -ден  $0$  В-қа дейінгі аралықты қамтиды. Потенциал  $0$  В-тан жоғарлаған кезде кобальттың гидрооксо иондары мен кобальт(II) гидроксиді мен купоросы түзіледі. Олар:  $\text{Co}_2\text{OH}(+3a)$ ,  $\text{Co}_4(\text{OH})_4(+4a)$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Потенциал  $1,2$  В-тан кейін кобальт(III) гидроксиді түзіледі.

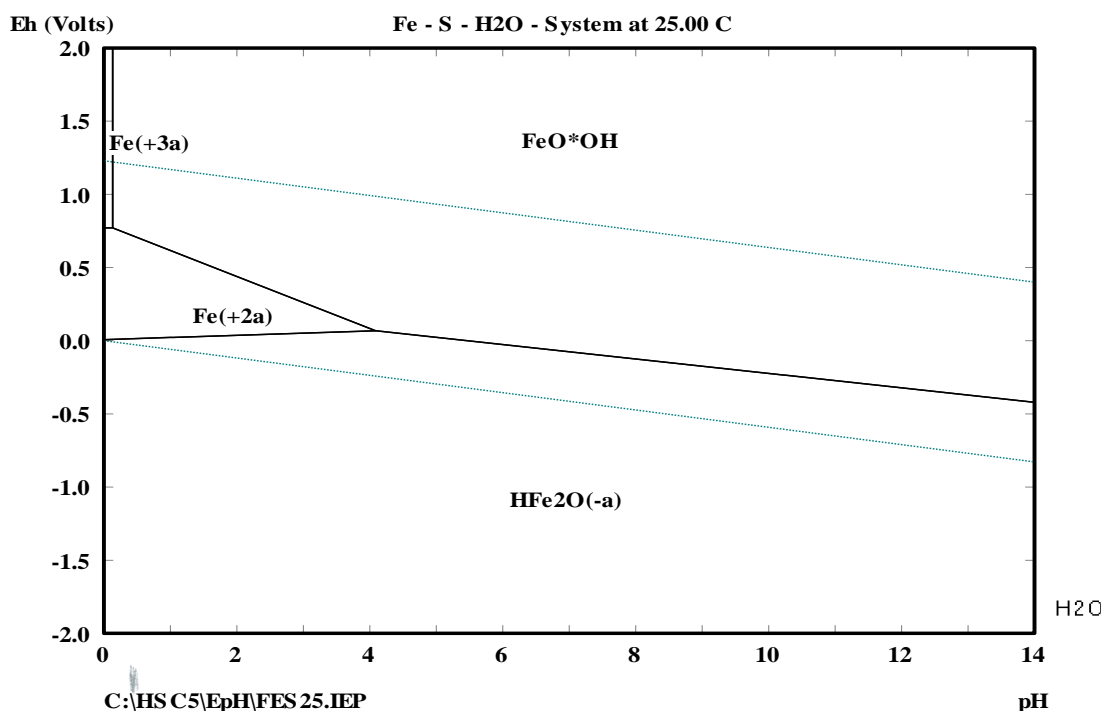


2.2 - сурет –  $\text{Co-S-H}_2\text{O}$  жүйесінің Пурбе диаграммасы

#### *Fe-S-H<sub>2</sub>O жүйесінің Пурбе диаграммасы*

$\text{Fe-S-H}_2\text{O}$  жүйесінің Пурбе диаграммасы  $25^\circ\text{C}$  температурада және  $1,00$  бар қысымда салынған. Бұл диаграмма жүйеде конденсацияланған фаза  $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ , иондық -  $\text{Fe}(+2a)$ ,  $\text{Fe}(+3a)$ ,  $\text{HFe}_2\text{O}(-a)$  екенін көрсетеді.

Темір (II) ионы  $0$ -ден  $4$ -ке дейін рН диапазонында, потенциал яғни қышқыл ортада ион түрінде ерітіндіде болады. Ал темір (III) ионы ортаның рН  $0$ -ден  $0,2$ -ге дейін, яғни өте күшті қышқылдық ортада ион түрінде болады және потенциал  $(-0,4)$  В жоғары облыста  $\text{FeO} \cdot \text{OH}$  түрінде тұнбаға түседі.



2.3 - сурет – Fe-S-H<sub>2</sub>O жүйесінің Пурбе диаграммасы

Никель мен кобальт, темір қосылыстарының күкірт қышқылымен өзара әрекеттесу реакцияларының жүру мүмкіндігін анықтау үшін  $\text{NiO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  реакцияларының Гиббс энергиясы мәндері есептелді. Никель мен кобальт, темір қосылыстарының өзара әрекеттесу реакцияларының есептелген мәндері 2.2, 2.3, 2.4 кестелерінде келтірілген

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

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

Гиббс энергиясының сандық мәндері никель оксиді мен күкірт қышқылының өзара әрекеттесу реакциялары 20-60 °C температура аралығындағы -98,09-дан -97,13 кДж-ге аралығында болады.

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

T, К	293	303	313	323	333
$\Delta H$ , кДж	-122,08	-122,24	-122,39	-122,53	-122,67
$\Delta S$ , Дж/К·моль	-22,30	-22,82	-23,30	-23,76	-24,19



### 2.3 Кестенің жалғасы

T, К	293	303	313	323	333
$\Delta S$ , Дж/К·моль	-22,30	-22,82	-23,30	-23,76	-24,19
$\Delta G$ , кДж	-115,55	-115,32	-115,09	-114,85	-114,61
К	$3,891 \cdot 10^{20}$	$7,447 \cdot 10^{19}$	$1,581 \cdot 10^{19}$	$3,688 \cdot 10^{18}$	$7,447 \cdot 10^{19}$

293 – 333 К интервалында кобальт пен никель оксидтерінің күкірт қышқылымен өзара әрекеттесу реакцияларының есептік термодинамикалық мәндері сульфат өнімдерінің түзілу бағыты бойынша барлық реакциялардың солдан оңға қарай жүру мүмкіндігін көрсетеді. Бұл реакциялардың пайда болу мүмкіндігін білу үшін біз Гиббстің энергиясын анықтаймыз. Кобальт оксиді мен күкірт қышқылының өзара әрекеттесу реакциясының Гиббс энергиясының сандық мәндері 293 – 333 К температура аралығындағы 114.61 кДж-ға жетеді.

Кесте 2.4 –  $\text{FeO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  реакцияның Гиббс энергиясының мәндері

T, К	293	303	313	323	333
$\Delta H$ , кДж	-135,44	-136,56	-139,06	142,23	-143,69
$\Delta S$ , Дж/К·моль	-32,05	-32,45	-33,15	-33,28	-33,68
$\Delta G$ , кДж	-126,05	-126,73	-128,68	-131,48	-132,47
К	$3,16 \cdot 10^{21}$	$7,58 \cdot 10^{20}$	$3,16 \cdot 10^{20}$	$1,99 \cdot 10^{20}$	$6,45 \cdot 10^{19}$

Гиббс энергиясының сандық мәндері темі оксиді мен күкірт қышқылының өзара әрекеттесу реакциялары 20 - 60 °С температура аралығындағы -134,44 - тен -143,69 кДж-ге аралығында болады.

## 2.4 Құрамында никель бар ерітінділерді экстракциямен өңдеу

### 2.4.1 Суанех 272 экстрагентімен никель мен кобальттың бөлінуін зерттеу

Диалкилфосфин қышқылы және оның формулалары  $\text{R}_2\text{PX}_2\text{H}$  (мұндағы R — алкил тобы, X — O немесе S атомы) - тетраэдрлік молекулалық геометриясы бар фосфор (V) қосылыстары. Бұл Суанех маркалы хелаттаушы экстрагенттер сулы ерітінділерден металл иондарын алу және бөлу үшін кеңінен қолданылады. Суанех экстрагенттерінің басқа экстрагенттерге қарағанда артықшылығы әртүрлі су орталарына қатысты жоғары тиеу қабілеті мен селективтілігі болып табылады. Мысалы, бис (2,4,4-триметилпентил)фосфин қышқылы (CYANEX 272) сульфат пен хлоридті ортадан, сондай-ақ алтын мен сирек жер элементтерінен кобальт пен никельді іріктеп алуда тиімді. Суанех 301(негізгі компонент —

бис (2,4,4-триметилпентил)дитиофосфин қышқылы) мырыш пен басқа да ауыр металдарды, соның ішінде платина тобындағы металдарды алуға жарамды [52].

Белсенді компоненті ди(2,4,4 триметилпентил) фосфин қышқылы болып табылатын CYANEX 272 никельді бөліп алу үшін тиімді реагент ретінде қолданылады. Бұл ретте никель алу рН<10 кезінде CYANEX 272 экстрагентін пайдалана отырып, экстракция процесінде рН шамасын реттеу арқылы, ал рН=10 кезінде фосфорорганикалық қосылыс құрамында никель тұндыру арқылы жүзеге асырылады. Бұл әдісте қолданылатын CYANEX 272 экстрагенті ерітіндіден металл тұзын аз мөлшерде пайдалануды қамтамасыз етеді, өйткені металды алу оны жаңа қосылыс жасау үшін байланыстыру арқылы емес, сол металдың тұзының осы тұздың еріткіші ретінде экстрагентке жоғары жақындығы арқылы жүзеге асырылады.

Зерттеу жұмысында 2 г/дм<sup>3</sup> Fe, 2 г/дм<sup>3</sup> Ni, 1.5 г/дм<sup>3</sup> Co металдары бар стандартты сульфат ерітінділері алдын ала дайындалған. Біріншіден, никель мен кобальт экстракция әдісімен оқшауланған кезде ортаның рН әсер етеді және оның нақты мәні анықталды.

Зерттеу жұмыстары келесідей жүргізілді:

рН - 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9 аралықтар арасында өнімді ерітінділердің көлемі 25 мл, CYANEX 272 экстракциясының пайыздық мәні 3 %, 97 % гептан, ал органикалық фаза мен су фазасының қатынасы 1: 1, араластыру уақыты 5 минут, тұндырылу 1 сағат уақыт болды. Сульфат ерітіндісіндегі металдардың концентрациясы арнайы әдістерге сәйкес титриметриялық талдаулардың көмегімен анықталды. Төменде никель мен кобальт, темір алу дәрежесі бар су ортасының рН мәнінің сипаттамалары мен әсер ету нәтижелері келтірілген.

Кесте 2.4 – Әр түрлі рН мәндеріндегі темір мен кобальт экстракциясының көрсеткіштері

рН	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
$C_{Fe.org}$	0,01	0,11	0,156	0,179	0,184	-	-	-
$C_{Fe.cy}$	1,99	1,89	1,844	1,821	1,816	-	-	-
$E_{Fe}, \%$	5	55	78	89	92	0	0	0
D	0,005	0,058	0,085	0,098	0,101	-	-	-
$C_{Co.org}$	0,06	0,21	0,435	0,705	0,96	1,38	1,41	1,44
$C_{Co.cy}$	1,44	1,29	0,565	0,795	0,54	0,12	0,09	0,06
$E_{Co}, \%$	4	14	29	47	64	92	94	96
D	0,042	0,16	0,77	0,89	1,78	11,5	15,67	24

Егер зерттеу нәтижелерін 2.4 - кестеде салыстыратын болсақ, темір иондарының экстракциялану дәрежесі рН=1-3 дейінгі аралықта 5 % - дан 92 % - ға дейін болды.

Ал кобальт иондары рН = 1-4,5 шегінде 4 % - дан 96 % - ға дейін экстракция әдісімен бөлінеді, ал кобальттың органикалық фазаға таралу коэффициенті рН=4,5 кезінде 24-ке жетеді.

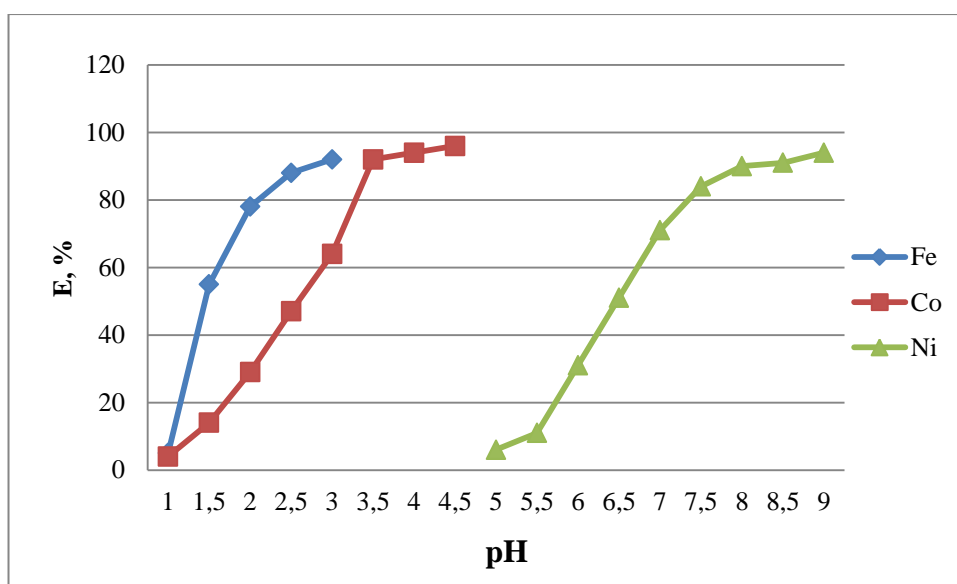
Ерітіндінің әртүрлі рН мәндеріндегі никельді алу көрсеткіштері 2.5-кестеде келтірілген.

Кесте 2.5 – Әр түрлі рН мәндеріндегі никельді алу көрсеткіштері

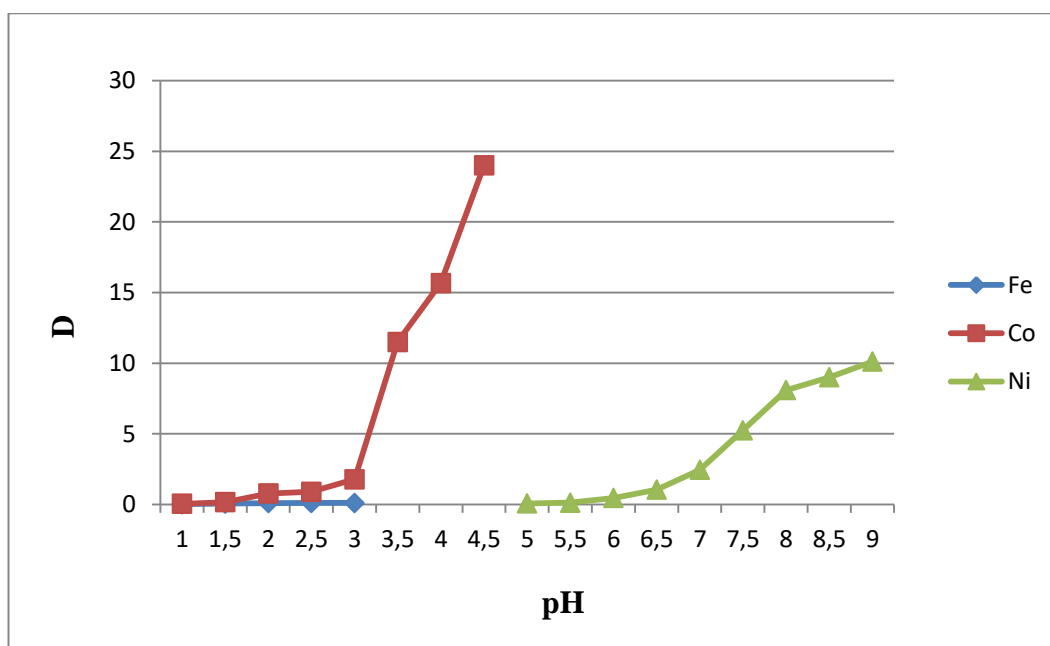
рН	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8	8,5	9
$C_{Ni.org}$	0,12	0,22	0,62	1,02	1,42	1,68	1,78	1,8	1,82
$C_{Ni.cy}$	1,88	1,78	1,38	0,98	0,58	0,32	0,22	0,2	0,18
$E_{Ni}, \%$	6	11	31	51	71	84	89	90	91
D	0,064	0,12	0,45	1,04	2,45	5,25	8,09	9	10,11

2.5 - кестеде рН =5 - 9 – дан 6 - 91 % - ға дейінгі никельдің орташа мәні экстракция әдісімен бөлінеді. рН = 9 кезінде никельді алу деңгейі максималды болды және 91 %-ды құрады, таралу коэффициенті 10,11-ге жетті.

Төменде 2.4 - суретте экстрагенттегі темір, кобальт және никельдің таралу коэффициенттерінің рН мәніне тәуелділігі көрсетілген.



2.4 - сурет – Темір, кобальт, никельдің ортаның рН мәндерінің экстракциялану дәрежесіне тәуелділік графигі



2.5 - сурет – Органикалық фазадағы темір, кобальт және никельдің таралу коэффициенттерінің ортаның рН мәніне тәуелділігі (D-рН графигі)

Зерттеу жұмысы кезінде рН = 3-те темірдің органикалық фазаға таралу коэффициенті 0,101-ге, ал рН = 4-те кобальттың органикалық фазаға таралу коэффициенті 15,67-ге жетті. Ал рН = 9 кезінде никельдің органикалық фазаға таралу коэффициенті 10,11 болды.

Темір, кобальт және никель экстракциясының көрсеткіштеріне әсер ету жағдайында кестелік мәндер бойынша зерттеу жұмысы кезінде араластыру уақытының салыстырмалы тәуелділік графигі төменде 2.6-суретте, 2.6, 2.7 кестелерде келтірілген

Кесте 2.6 – Араластыру уақытының әртүрлі мәндеріндегі темір мен кобальт экстракциясының көрсеткіштері

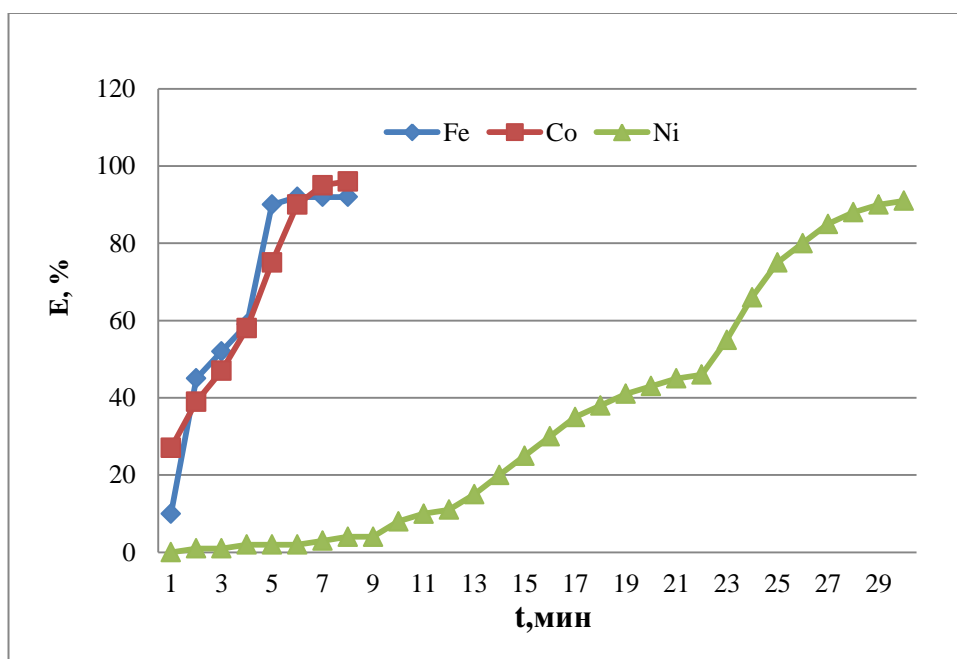
τ, мин	1	2	3	4	5	6	7	8
$C_{Fe.org}$	0.2	0.9	1.04	1.18	1.8	1.84	1.84	1.84
$C_{Fe.cy}$	1.8	1.1	0.96	0.82	0.2	0.16	0.16	0.16
$E_{Fe}, \%$	10	45	52	59	90	92	92	92
D	0.11	0.82	1.083	1.44	9	11.5	11.5	11.5
$C_{Co.org}$	0.405	0.585	0.705	0.37	1.125	1.35	14.925	14.94
$C_{Co.cy}$	1,095	0,915	0,795	0,63	0,375	0,15	0,075	0,06
$E_{Co}, \%$	27	39	47	58	75	90	95	96
D	0,37	0,64	0,89	1,38	3	9	19	24

Зерттеу жұмысы кезінде араластыру уақыты 1-8 мин аралығында жүргізілді, содан кейін темір мен кобальт экстракциялану және таралу жылдамдығы уақыт өткен сайын өсе беретінін байқадық.

Кесте 2.7 – Араластыру уақытының әртүрлі мәндеріндегі никельді алу көрсеткіштері

$\tau$ , сек	1	2	3	4	5	6	7	480
$C_{Ni.org}$	2	0,02	0,03	0,04	0,04	0,04	0,06	1,82
$C_{Ni.cy}$	0	1,98	1,97	1,96	1,96	1,96	1,94	0,18
$E_{Ni}$ , %	0	1	1	2	2	2	3	91
D	0	0,01	0,015	0,02	0,02	0,02	0,03	10,11

2.7 - кестеден бойынша никельді бөліп алу кезінде араластыру уақыты 1-480 с аралықта болды. көріп отырғанымыздай, никельді бөліп алу өте баяу жүретінін байқауға болады. Бұл 1 с кезінде никельді алу көрсеткіші 0 болатындығына байланысты. Ал 480 с кезінде ол 91% жетеді.



2.6 - сурет – Темір, кобальт және никельдің экстракциялану дәрежесінің араластыру уақытына тәуелділік графигі

2.6 - суретте көрсетілгендей, никельдің экстракциялану дәрежесі 480 с ішінде баяу жүретінін байқадық. Кобальт пен темірдің экстракциялану дәрежесі никельге қарағанда әлдеқайда жылдам екенін эксперименталды түрде байқадық.

*Реэкстракция процесінің тиімді күйін анықтау бойынша жүргізілген зерттеулер.* Органикалық фазадан темір, кобальт, никельді қайта алу үшін

күкірт қышқылы қолданылды және күкірт қышқылының концентрациясы 90-160 г/л болды.

Кесте 2.8 – Темір мен кобальттың органикалық фазадан сулы фазаға бөліну дәрежесінің реэкстракциялық көрсеткіштері

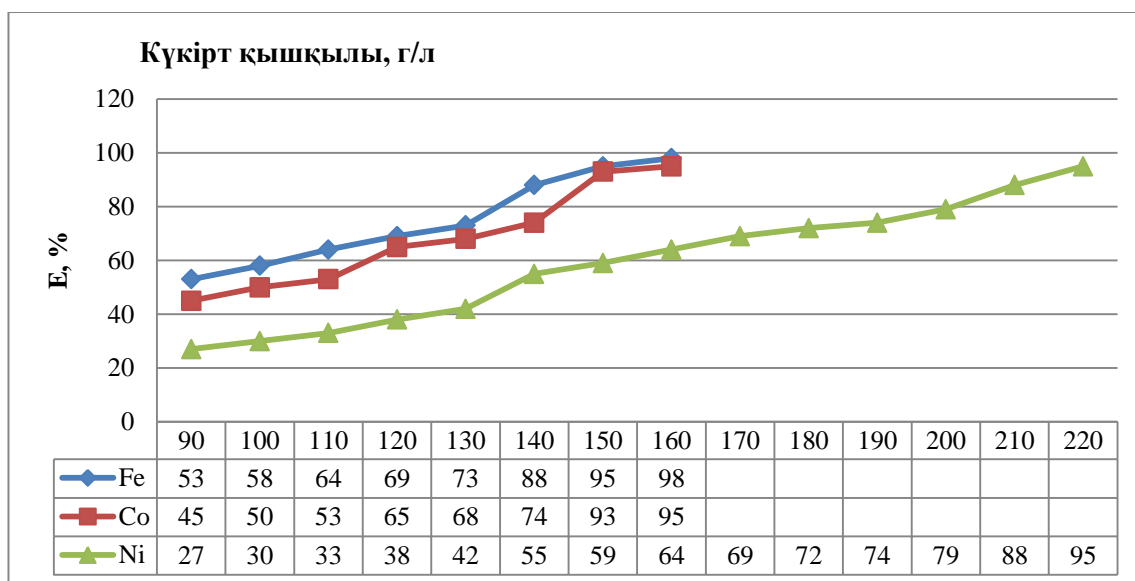
C, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> г/л	90	100	110	120	130	140	150	160
$C_{Fe.org}$	1.06	1.16	1.28	1.38	1.46	1.76	1.9	1.96
$C_{Fe.cy}$	0.94	0.84	0.72	0.62	0.54	0.24	0.1	0.04
$E_{Fe}, \%$	53	58	64	69	73	88	95	98
D	0,82	1	1,13	1,86	2,125	2,85	13,3	15,67
$C_{Co.org}$	0,675	0,75	0,795	0,975	1,02	1,11	1,395	1,41
$C_{Co.cy}$	0,825	0,75	0,705	0,525	0,48	0,39	0,105	0,09
$E_{Co}, \%$	45	50	53	65	68	74	93	94
D	0,82	1	1,13	1,86	2,125	2,85	13,3	15,67

2.8 - кесте бойынша темір мен кобальттың реэкстракциялау процесінде күкірт қышқылының құрамындағы 160 г/л темірді реэкстракциялау көрсеткіші 98 % құрады. Ал кобальт реэкстракциясының көрсеткіші 96 % құрады. Тотықсыздану процесінде органикалық фазадан темір, кобальт және никель алу үшін күкірт қышқылының ерітінділері 90-160 г/дм<sup>3</sup> концентрациясында қолданылды.

Кесте 2.9 – Темір, кобальт, никельдің органикалық фазадан сулы фазаға бөліну дәрежесінің реэкстракциялық көрсеткіштері

C, г/л	Fe	Co	Ni
90	53	45	27
100	58	50	30
110	64	53	33
120	69	65	38
130	73	68	42
140	88	74	55
150	95	93	59
160	98	95	64
170			69
180			72
190			74
200			79
210			88
220			95

2.9 - кестеге сәйкес никельдің рэкстракция дәрежесі темір мен кобальтқа қарағанда әлдеқайда жоғары. 220 г/л ерітіндідегі күкірт қышқылының құрамында никельдің рэкстракция көрсеткіші 95 % құрады.



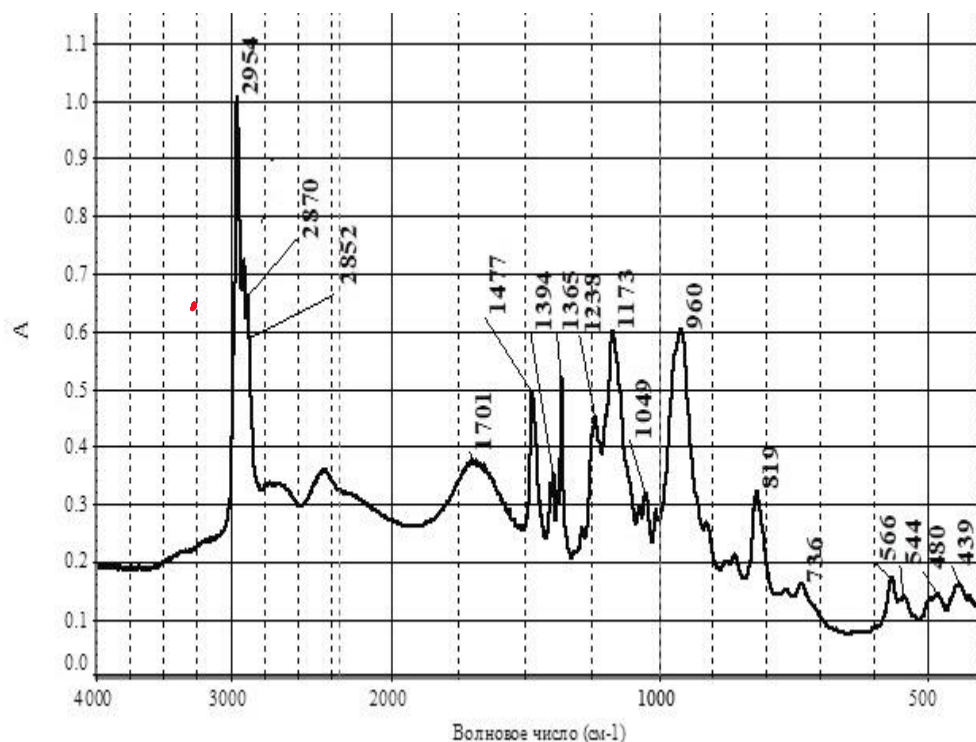
2.8 - сурет – Темір, кобальт және никельдің органикалық фазадан сулы фазаға бөліну дәрежесінің күкірт қышқылының мөлшеріне тәуелділігінің графигі

## 2.5 CYANEX 272 экстрагенті бар металл кешендерінің түзілуін ИҚ + спектрометриялық зерттеу

ИҚ-спектрометриялық талдау әдісі никельді, кобальтты бөліп алу кезіндегі CYANEX 272 экстрагентінің құрылымдық зерттеуін көрсетеді.

ИҚ-спектрлерінде CYANEX 272 экстрагентін зерттеу кезінде келесідей алифатты көмірсутектердің валентті тербелістеріне жататын спектрлік жолақтар тіркелді -  $\nu$  C-H - 2954, 2903, 2870, 2852  $\text{cm}^{-1}$ ; ал  $\delta$   $\text{CH}_2, \text{CH}_3$  - 1477, 1394, 1365  $\text{cm}^{-1}$  деформациялық тербелістер жолақтары болып табылады. Сонымен қатар, осы экстрагенттің спектрлерінде мына жолақтардың бар екендігі анықталды. Олар: -  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  – 1394, 1365, 1238  $\text{cm}^{-1}$ . 1238, 1173  $\text{cm}^{-1}$  толқын сандарындағы тербелістер P=O фосфорорганикалық қосылыстардың бар екендігін көрсетеді.

Ал  $[\text{PO}_4]^{3-}$  тобының бар екендігін білдіретін жолақтар - 1049, 960  $\text{cm}^{-1}$ . Байланыстың валенттік тербелістерінің көріну интервалындағы әлсіз жолақ C=O - 1701  $\text{cm}^{-1}$ . Байланысының валентті тербелістерінің барын дәлелдейтін жолақтар экстрагентте карбонильді тобы бар қосылыстардың бар екенін көрсетеді. Ал 1701  $\text{cm}^{-1}$  толқын санындағы максимум  $\nu_2 - (\nu \text{H}_3\text{O}^+)$  – 1000-1300  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_4 - (\nu \text{H}_3\text{O}^+)$  - 1701  $\text{cm}^{-1}$  [56] гидроксоний иондарына да қатысты болып, олардың бар екендігін білдіреді (2.10-сурет).



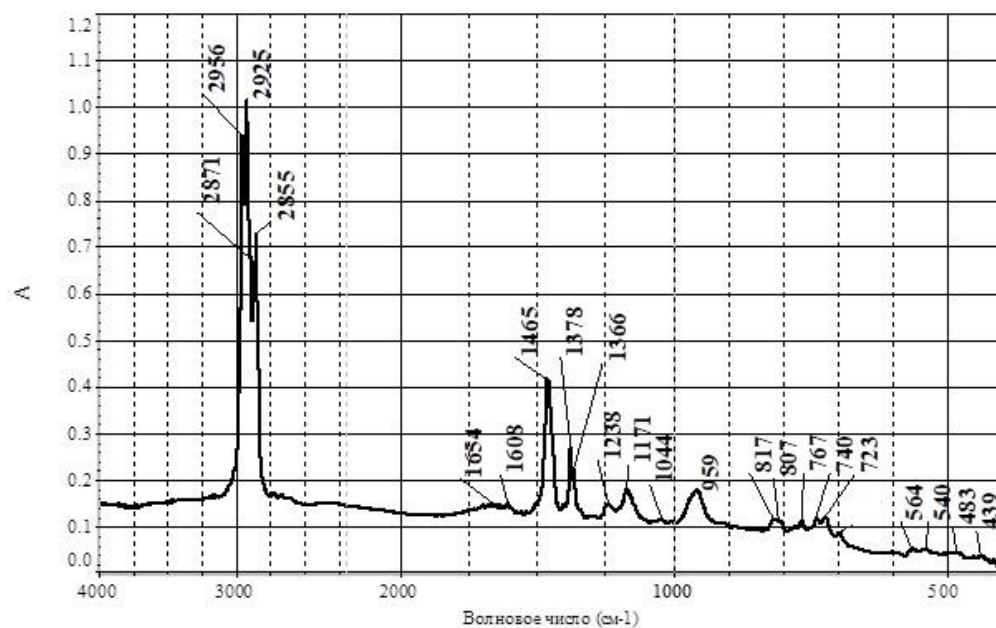
2.9 - сурет – CYANEX 272 экстрагентінің ИҚ-спектрлері

Негізі экстракция кезінде экстрагенттерді міндетті түрде сұйылтқышқа құйып араластырылады. Ең көп таралған сұйылтқыштар керосин болып табылады. Өйткені оның қасиеті экстрагенттің қасиеттерін айтарлықтай өзгертпейтіні анықталды. Төмендегі суретте (2.10-сурет) экстрагенттің керосиндегі ИҚ спектрлері көрсетілген:

CYANEX 272 қатысты жолақтар мыналар: – 2871, 1366, 1238, 1171, 1044, 959, 817, 564, 483, 439  $\text{cm}^{-1}$ .

Ал керосинге қатысты ИҚ –спектрлер мыналар: – 2956, 2925, 2871, 2855, 1608, 1465, 1378, 1366, 807, 767, 740, 723, 698  $\text{cm}^{-1}$ .





2.10 - сурет – CYANEX 272 мен керосиннің ИҚ-спектрлері

Экстракция кезінде экстрагент кобальт иондарымен қанықтырылады. Сондықтан зерттеу барысында CYANEX 272+керосин+Со ИҚ-спектрлері де түсірілді.

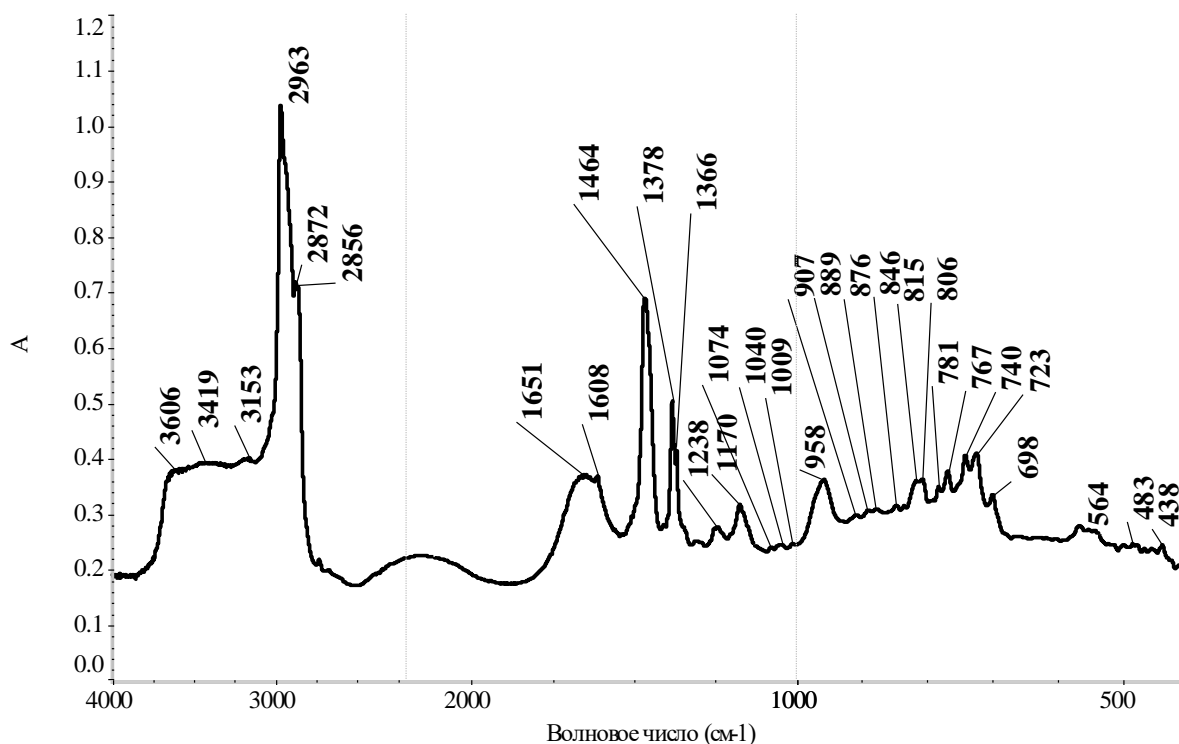
2.12 суретте келесідей ИҚ-спектрлерінің жұтылуы байқалады: CYANEX 272 экстрагенті үшін –1366, 1238, 1170, 958, 815, 564, 483, 438  $\text{см}^{-1}$ .

Керосин үшін – 2872, 2856, 1608, 1464, 1378, 1366, 889, 876, 846, 806, 781, 767, 740, 723, 698  $\text{см}^{-1}$ .

Осы спектрлермен қатар спектрограммада валентті тербелістер облысында  $\nu(\text{OH})$  тобының жалпақ жолақтары байқалады, олардың максимумдары  $3609, 3421 \text{ см}^{-1}$  толқын сандарымен сәйкес келеді және осы жерде судың  $\delta(\text{HOH}) - 1655 \text{ см}^{-1}$  деформациялық тербелістер жолақтары тіркелген.

Осы жүйенің спектрограммасын таза CYANEX 272 экстрагентінің спектрограммасымен салыстыратын болсақ  $\nu(\text{CH})$  тобының валентті тербелістерінің жоғары жиілікті облысқа  $2963 \text{ см}^{-1}$ ,  $9 \text{ см}^{-1}$  ығысқаны көрсетілген. Осымен қатар  $[\text{PO}_4]^{3-}$  тобының валентті тербелістер жолағының ұзын толқынды облысқа ығысқаны байқалды -  $1040, 958 \text{ см}^{-1}$ . (2.11-сурет).

Осылайша, спектрлердің профильдеріндегі өзгерістер кобальт металының органикалық фазамен байланысып, кешенді қосылысты түзгенін білдіреді.



2.11 - сурет – CYANEX 272+керосин+Со жүйесінің ИҚ-спектрлері

Темір жақсы экстракцияланады, бірақ CYANEX 272 экстрагенті темірмен әлсіз байланыста болады. Кешенді қосылыс тез ыдырап кетеді. Кобальт темірді ерітіндіден ығыстырып шығарып және рН = 4,5-те экстракцияланады.

*Нәтижелер және оларды талдау.* Металдар бойынша бастапқы ерітінділердің концентрациясы, мг/дм<sup>3</sup>: 500 Со, 500 Ni және Fe 50 г/л құрады. Қажетті рН мәні 5 - 90 минут бойы сақталды және шамалы өзгерді.

Эксперимент нәтижелері бойынша (2.10 - кестеде) ерітіндінің рН әр түрлі мәндерінде тұздардың жеке ерітінділерінен және СоSO<sub>4</sub> пен NiSO<sub>4</sub> қоспасының ерітінділерінен металдарды экстракциялау бойынша таралу коэффициенттерінің рН-ға тәуелділігі құрылды (2.12 - сурет).

Кесте 2.10 – Жеке синтетикалық ерітінділерден экстракция нәтижелері

рН	Со				Ni			
	C <sub>орг</sub>	C <sub>cy</sub>	E, %	D	C <sub>орг</sub>	C <sub>cy</sub>	E, %	D
1	25	475	5	0,05	-	-	-	-
1,5	50	450	10	0,11	-	-	-	-
2	60	440	12	0,14	-	-	-	-
2,5	80	420	16	0,19	-	-	-	-
3	145	355	29	0,41	-	-	-	-
3,5	270	230	54	1,17	-	-	-	-
4	325	175	65	1,86	-	-	-	-
4,5	420	80	84	5,25	-	-	-	-
5	485	15	97	32,33	50	450	10	0,11

### 2.10 Кестенің жалғасы

pH	Co				Ni			
	C <sub>орг</sub>	C <sub>сy</sub>	E, %	D	C <sub>орг</sub>	C <sub>сy</sub>	E, %	D
5	485	15	97	32,33	50	450	10	0,11
5,5	490	10	98	49,00	65	435	13	0,15
6	490	10	98	49,00	330	170	66	1,94
6,5	-	-	-	-	460	40	92	11,50
7	-	-	-	-	475	25	95	19,00
8	-	-	-	-	485	15	97	32,33
8,5	-	-	-	-	485	15	97	32,33

2.10 - кестеден көрініп тұрғандай, CYANEX 272 экстрагенті pH = 5-6 аралығындағы кобальт иондарын тиімді түрде шығарады, бұл аралықтағы максималды экстракция 98 %, таралу коэффициенті 49. Бұл аралықтағы никель иондары pH төменірек алынады және тек 66 % құрайды, таралу коэффициенті 1,94 құрайды. pH = 6-да кобальт пен никельдің бөліну дәрежесі 25 құрайды. Сілтілік ортаға қарай pH тепе – теңдік мәнінің жоғарылауы никельді алу үшін қолайлы, никельді алудың максималды дәрежесі 97 %, таралу коэффициенті - 32.

Органикалық фазадан металдарды реэкстракциялау 100-200 г\дм<sup>3</sup> концентрациясындағы күкірт қышқылының ерітіндісімен жүргізілді. Алынған нәтижелер 2.11 - кестеде келтірілген.

Кесте 2.11 – Кобальт пен никельдің реэкстракциялану нәтижелері

C <sub>H2SO4</sub> , г\дм <sup>3</sup>	Co				Ni			
	C <sub>орг</sub>	C <sub>сy</sub>	E, %	D	C <sub>орг</sub>	C <sub>сy</sub>	E, %	D
100	240,1	249,9	51	1,0	169,75	315,25	65	1,9
120	151,9	338,1	69	2,2	58,20	426,8	88	7,3
140	53,9	436,1	89	8,1	14,55	470,45	97	32,3
160	4,9	485,1	99	99,0	14,55	470,45	97	32,3
180	4,9	485,1	99	99,0	14,55	470,45	97	32,3
200	4,9	485,1	99	99,0	9,70	475,3	98	49,0

Шаймалау ерітінділерінен металдарды алу бойынша тәжірибелер төменде көрсетілген жағдайларда жүргізілді. Нәтижелер 2.12 - кестеде келтірілген.

Кесте 2.12 – Шаймалау ерітінділерінен экстракция нәтижелері

pH	Co				Ni				β Co\Ni
	C <sub>o</sub>	C <sub>B</sub>	E, %	D	C <sub>o</sub>	C <sub>B</sub>	E, %	D	
1	5	495	1	0,01	-	-	-	-	-
1,5	10	490	2	0,02	-	-	-	-	-

2.12 Кестенің жалғасы

pH	Co				Ni				$\beta$ Co\Ni
	Co	C <sub>B</sub>	E, %	D	C <sub>o</sub>	C <sub>B</sub>	E, %	D	
1	5	495	1	0,01	-	-	-	-	-
1,5	10	490	2	0,02	-	-	-	-	-
2	15	485	3	0,03	-	-	-	-	-
2,5	35	465	7	0,08	-	-	-	-	-
3	55	445	11	0,12	-	-	-	-	-
3,5	200	300	40	0,67	5	495	1	0,01	66
4	310	190	62	1,63	10	490	2	0,02	80
4,5	405	95	81	4,26	15	485	3	0,03	138
5	475	25	95	19,00	20	480	4	0,04	456
5,5	485	15	97	32,33	25	475	5	0,05	614
6	490	10	98	49,00	55	445	11	0,12	396
6,5	495	5	99	99,00	175	325	35	0,54	184
7	450	50	90	9,00	425	75	85	5,67	2
8	405	95	81	4,26	490	10	98	49,00	0
8,5	-	-	-	-	490	10	98	49,00	0

Алынған эксперименттік нәтижелер CYANEX 272 экстрагенті кобальт пен никель иондарын жақсы шығаратынын көрсетеді. Сілтілеу ерітіндісінен кобальт алу дәрежесі pH = 6,5 кезінде 99 % - ға жетеді; pH = 8-8,5 кезінде никель алу дәрежесі 98 % құрайды.

Металдардың бөліну коэффициентінің есептелген мәндері бұл металдарды бөлудің оңтайлы ортасы pH = 5,5 екенін көрсетеді, бұл ретте металдардың бөліну коэффициенті ең жоғары мәнге жетеді және 614-ті құрайды.

Ерітіндінің pH жоғарылауы никель экстракциясының жоғарылауына әкеледі.

Металдарды реэкстракциялау бойынша эксперименттер 160 г\дм<sup>3</sup> концентрациясындағы күкірт қышқылының ерітіндісімен жүргізілді. Реэкстракция дәрежесі кобальт үшін 97 %, никель үшін 95 % құрады. Нәтижесінде композиция ерітіндісі алынды, мг\дм<sup>3</sup>: 470 Co, 23,75 Ni. Рафинаттың құрамы, мг\дм<sup>3</sup>: 15 Co, 475 Ni.

### 3 Экономикалық бөлім

Әрбір зерттеу жұмысында қолданылатын жабдықтар мен реагенттерге арналған қаражаттың құны мен шығыны есептеледі.

Кесте 3.1 – Реагенттердің шығыны мен бағасы

Реагенттер	Шығыны	Бағасы, тг	Жалпы бағасы, тг
Өлшеуіш колба (1000мл), шт	2	800	1600
Конустық колба (100 мл), шт	10	800	8000
Стакан (50мл), шт	5	300	1500
Стакан (400 мл), шт	3	800	2400
Бюретка (25 мл), шт	1	3000	3000
Конустық воронка, шт	3	400	1200
Шыны таяқша, шт	2	50	100
Мензурка (50мл), шт	2	800	1600
Мензурка (500 мл), шт	1	1500	1500
Мензурка (1000 мл), шт	1	2200	2200
Мора пипеткасы (5 мл), шт	1	500	500
Мора пипеткасы (10 мл), шт	1	600	600
СУАНЕХ 272, кг	0,5	5100	2550
Никель сульфаты, кг	1	2200	2200
Дистильденген су, мл	100	70	7000
Күкірт қышқылы, г/л	2	1600	3200
Мурексид	0,1	21000	2100
Крахмал	2	900	1800
Фильтрлік қағаз	2	1500	3000
Индикатор қағазы	2	1000	2000
Аммиак	4	1600	6400
Барлығы			54450

Барлығы 20 эксперименттік зерттеу жұмыстарында пайдаланылған реагенттердің шығыны 14 күнге есептегенде 54450 теңгені құрады.

Осы зерттеу жұмысы кезінде су мен электр энергиясының шығындарын есептейміз. Яғни, 20 тәжірибелік зерттеу жұмысы үшін ол 9,5 кВт/сағ құрады. 1 кВт құны 28 тг құрайды. Содан кейін,

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

Барлығы 20 эксперименттік зерттеу жұмыстарында 18 литр су пайдаланылды. Егер 4 м<sup>3</sup> су 75 тг болса, онда:

$$18 \cdot 4,5 \cdot 75 = 6075 \text{ тг} \quad (3.2)$$

## **4 Еңбек қауіпсіздігі және еңбек қорғау**

### **4.1 Зертханада қауіпсіз жұмысты ұйымдастыру**

Магистрлік диссертациялық зерттеулер О.Байқоңыров атындағы тау-кен металлургия институтының "Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдар технологиясы" кафедрасының арнайы зертханасында орындалды. Зерттеулерді орындау кезінде Қазақстан Республикасы Еңбек кодексінің және еңбек қауіпсіздігі және еңбекті қорғау жөніндегі нормативтік базаның талаптары сақталды.

Зерттеулерді орындамас бұрын магистранттар, студенттер мен қызметкерлер қауіпсіздік техникасы бойынша кіріспе және ағымдағы нұсқаулықтардан өтеді. Содан кейін ғана электр тогымен, химиялық реактивтермен, электр жылыту жабдықтарымен жұмыс істеуге рұқсат етіледі. Осы зерттеулерді орындау кезінде жеке қорғаныс құралдары болды: жұмысшыны киім мен теріге химиялық реактивтердің түсуінен қорғауға арналған мақта халат, қол терісін қорғауға арналған резеңке қолғаптар, су ерітінділерінің сынамаларын алуға арналған резеңке алмұрттар, қыздырылған заттармен жұмыс істеуге арналған қысқыштар [53].

### **4.2 Зертханада жұмыс істеу кезінде қауіпсіздікті қамтамасыз ету**

*Өртке қарсы іс-шаралар.* Зертханада өртті сөндіруге қажетті барлық құралдар бар: өрт сөндіргіштер құм. Қолданыстағы сантехникалық раковиналар мен гидранттарға қол жетімділік қамтамасыз етілген. Қ.И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТЗУ-да мынадай ұйымдастырушылық өртке қарсы іс-шаралар қолданылады: темекі шегуге тыйым салу, ашық отты пайдалануға тыйым салу, адамдар мен мүлікті үй-жайлардан эвакуациялау жоспарларын әзірлеу, персоналды өрт қауіпсіздігі шараларына оқыту.

Өрт туындаған кезде желдету мен электр аспаптарын өшіріп, үй-жайға жанғыш газдар мен оттегінің берілуін тоқтатуды қамтамасыз ету, үй-жайдан жанғыш заттарды, бағалы қағаздар мен жабдықтарды алып тастау; 101 телефоны бойынша өрт күзетіне дереу хабарлау; барлық шараларды қабылдаумен бір мезгілде қолда бар алғашқы өрт сөндіру құралдарымен өртті жоюға кірісу қажет.

*Химиялық реактивтермен жұмыс істеу кезінде қауіпсіздікті қамтамасыз ету.* Улануды тудыруы мүмкін заттар улы болып табылады. Улы заттар ағзаға үш жолмен енеді: тыныс алу жолдары арқылы, ас қорыту жолдары арқылы және тері арқылы. Желдету қосылған кезде сорғышта жұмыс істеу арқылы олардың енуіне жол бермеуге болады. Каустикалық ерітінділер мен қатты қалдықтар арнайы контейнерлерге жиналды, содан кейін олар бейтараптандырылды. Қышқылдармен жұмыс істеу кезінде тиісті ережелер сақталды. Пипеткадағы ерітінділер арнайы алмұрттың көмегімен

алынды.

*Электр аспаптарымен жұмыс істеу кезінде қауіпсіздікті қамтамасыз ету.* Электр жабдықтарымен қауіпсіз жұмыс оны дайындау мен пайдаланудың мынадай қағидалары сақталған кезде қамтамасыз етілуі мүмкін:

– химиялық зертханаларда электр жабдығының құрылысы мен пайдалану шарттары электр қондырғыларын орнатудың қолданыстағы ережелерінің талаптарына сәйкес келуі тиіс;

– химия кабинетінің (зертханалық) электр аспаптарын қоректендіру қорғаныс-ажырату құрылғысы арқылы электр кірісіне қосылған бөлу трансформаторлары бар қалқаннан жүзеге асырылуы тиіс;

– химиялық зертханалар өнеркәсіптік өндіріспен жабдықталуы тиіс. Үйде жасалған құрылғыларды пайдалануға тыйым салынады;

– зертханалық үстелдерге айнымалы ток кернеуін 42 В-тан жоғары және тұрақты – 110 В-тан жоғары беруге тыйым салынады;

– Электр аспаптарының барлық ток өткізгіш элементтері кездейсоқ жанасудан сенімді қорғалуы тиіс;

– плакаттарды ілу үшін ажыратқыштарды, штепсельдік розеткаларды пайдалануға тыйым салынады;

– электр жылыту аспаптарын пайдалану кезінде олардың орнатылуы тез тұтанатын заттардың, материалдардың, заттар мен конструкциялардың тікелей жақындығын болдырмайтындығына көз жеткізу қажет;

– ақаулы электр аспаптары мен қондырғыларында жұмыс істеуге тыйым салынады. Сымдарды оқшаулаудағы барлық ақаулар, штепсельдік штепсельдердің, розеткалардың және т.б. ақаулар, сондай-ақ нөлдеу туралы әкімшілікке дереу хабарлау керек. Барлық ақауларды білікті маман жоюы керек;

– қосылған электр аспаптарын тасымалдауға және оларды бақылаусыз қалдыруға және электр құрылғыларына кіреберістерді бітеуге тыйым салынады;

– құрылғыны желіге қоспас бұрын, құрылғы есептелген кернеудің желі кернеуіне сәйкес келетіндігіне көз жеткізу керек;

– барлық электр құрылғыларын ылғалдылықтан, әсіресе олар сақталатын атмосферада тұз және басқа қышқылдардың буларынан қорғау керек.

## ҚОРЫТЫНДЫ

Магистрлік диссертацияны орындау барысында барлық міндеттер орындалды, жұмыстың мақсатына қол жеткізілді, атап айтқанда:

1) әдеби деректерге аналитикалық талдау мынаны көрсетті:

– құрамында никель бар және басқа шикізатты қайта өндеудің гидрометаллургиялық әдістерінің жалпы кемшілігі сұйық фазаның үлкен көлемін қайта өндеу болып табылады;

– құрамында никель бар кен шикізаты негізінен пирометаллургиялық әдістермен өңдейді, бірақ ол экологиялық тұрғыдан көп ластанулар әкеліп жатады. Сондықтанда гидрометаллургиялық әдіс экологиялық тұрғыдан таза болып келеді;

– құрамында никель бар техногендік шикізатты пиротехникалық және гидрометаллургиялық әдістермен өндеуге болады;

– құрамында никель бар кендерді шаймалау үшін күкірт қышқылы ерітінділерін қолдануға болады, себебі ол біз үшін арзанырақ реагент;

– құрамында никель бар өнімді ерітінділерден никель мен кобальтты бөліп алу үшін цементация, тұндыру, сұйықтық экстракция, сорбция әдістері қазіргі уақытта ең тиімдісі болып келеді.

2) эксперименттік бөлімде алынған нәтижелер мынаны көрсетті:

Диссертациялық жұмыстың мақсаты – никель мен кобальтты шаймалау ерітінділерінен бөлу жағдайларын зерттеу. Осы мақсатты шешу үшін алдымен термодинамикалық талдау жүргізілді. Никель мен кобальттың сульфат ерітіндісінде қандай формада болғанын білу үшін никель қосылысы күкірт қышқылымен әрекеттескенде Гиббс энергиясы анықталды. Нәтижесінде Гиббс энергиясының сандық мәні кобальт оксиді мен күкірт қышқылының өзара әрекеттесу реакциясы 293 – 333 К температураларда - 115,55 кДж – (- 114,61) кДж температура интервалында тең, Гиббс энергиясының сандық мәні никель оксиді мен күкірт қышқылының өзара әрекеттесу реакциясы 293 – 333 К температураларда - 98,09 кДж – (- 97,13) кДж. Осыдан никель мен кобальт оксидтерінің күкірт қышқылымен әрекеттесу реакциялары өздігінен жүретіні анықталды.

CYANEX 272 маркалы экстрагенті никель мен кобальтты және темірді шаймалау ерітіндісінен бөлуге арналған тиімді экстрагент болып табылады. Бұл экстракция процесіне араластыру уақыты, тұндыру уақыты, рН және температура әсер етеді. Зерттеу нәтижесінде рН мен экстракция көрсеткішінің графигі, араластыру уақыты мен экстракция көрсеткіші арасындағы байланыс графигі, сондай-ақ экстракция көрсеткіші мен күкірт қышқылының мөлшері арасындағы байланыс графигі жасалды.

Кобальт иондары экстракция әдісімен рН = 1-4,5 – тен 4 – 96 % - ға дейін бөлінеді, ал кобальттың органикалық фазаға таралу коэффициенті рН = 4,5-24-ке жетеді.

рН = 4,5 кезінде кобальтты сулы ерітіндіден бөлу үшін тиімді,



$E_{\max} = 96\%$  никель иондары үшін рН = 5-9-дан 6-91% - ға дейін экстракция әдісімен алынады. рН=9 кезінде никельді алу деңгейі максималды болды және 91% құрады, экстракция коэффициенті 10,11-ге жетті.

Зерттеу жұмысы кезінде араластыру уақыты 1-8 мин аралығында жүргізілді. кобальт экстракциясының көрсеткіші уақыт ұлғайған сайын өсе берді, тиімді араластыру уақыты 8 минут,  $E_{\max} = 96\%$  болды.

Никельді алу өте баяу жүрді, никельді алу жылдамдығы 30 минут ішінде 91% - ға жетті.

## ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Т. С. Даулетбаков, Б. С. Баимбетов, *Металлургия меди и никеля: учебное пособие*. Алматы: КазНТУ, 2003 - 146 с. ISBN– 9965 – 673 – 03 – 9. Б 82-86
- 2 Уткин Н.И. *Металлургия цветных металлов*. – М.: Metallurgy, 2008. – 440 с.
- 3 Лит.: Боришанская С. С., Виноградова Р. А., Крутов Г. А. *Минералы никеля и кобальта*. М., 1981; *Минеральные ресурсы России /Под ред. В. П. Орлова*. М., 1997. Вып. 3; Старостин В. И., Игнатов П. А. *Геология полезных ископаемых*. М., 2004; *Месторождения металлических полезных ископаемых*. 2-е изд. М., 2005.
- 4 Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. *Химические свойства неорганических веществ*. — М. : Химия, 2007. — 637 с
- 5 *Месторождения металлических полезных ископаемых*. 2-е изд. М., 2005.
- 6 Авфукова Л.С., Белова Т.П. *Методы кислотного выщелачивания никельсодержащих руд // Успехи современного естествознания*. – 2022. – № 4. – С. 80-85;
- 7 Орлов Станислав Львович, Басков Дмитрий Борисович. *Способ выщелачивания никеля из окисленных никелевых руд*. Патент патент RU2381355C2. Оpubл: 10.02.2010.
- 8  
Xiaoyu Meng, Hongbo Zhao, Yu Zhao, Li Shen, Guohua Gu, Guanzhou Qiu, *Science of The Total Environment*. Volume 898, 2023.
- 9 Перкисс, Симон, Антони, Роджер «*Кучное выщелачивание основных металлов из окисленных руд*». Патент KZ(A) №18204, 2010
- 10 Гаврилов А.С. *Извлечение никеля из окисленных никелевых руд кучным выщелачиванием / А.С. Гаврилов, А.Г. Крашенинин, С.А. Петрова, Д.С. Реутов// *Металлург**. - 2022. - №5 - С.84-91.
- 11 Li G., Zhou Q., Zhu Z., Luo J., Rao M., Peng Z., Jiang T. *Selective leaching of nickel and cobalt from limonitic laterite using phosphoric acid: An alternative for value-added processing of laterite // Journal of Cleaner Production*. 2018. Vol. 189. P. 620–626.
- 12 Светлов, А. В. *Исследование возможности кучного выщелачивания цветных металлов из сульфидного сырья природных и техногенных объектов Мурманской области / А. В. Светлов, Е. А. Кравченко, Е. А. Селиванова, С. Г. Селезнев, Д. В. Макаров, В. А. Маслобоев // *Экология промышленного производства**. – 2015. – № 3. – С. 65-70.
- 13 Аленичев, В.М. *Разработка технологии кучного выщелачивания окисленных никелевых руд Уральских месторождений / В.М. Аленичев, А.Б. Уманский, А.М. Ключников // *Известия Томского политехнического университета**. – 2013. – № 3. – С. 124–128.

14 Аленичев, В.М. Физико–химические особенности процесса кучного выщелачивания окисленных никелевых руд Урала с использованием растворов серной кислоты / В.М. Аленичев, А.Б. Уманский, А.М. Ключников // Вестник Воронежского университета. – 2013. – № 2. – С. 9–14.

15 Халезов, Б.Д. Кучное выщелачивание окисленных никелевых руд / Б.Д. Халезов, А.С. Гаврилов, С.А. Петрова, Д.С. Реутов, С.Ю. Мельчаков // *Металлург.* -2019 - №1. - С.59-64.

16 Чувашов, П.Ю. Оптимальные режимы выщелачивания никеля и кобальта из окисленных никелевых руд Серовского месторождения / П.Ю. Чувашов, Н.А. Ватолин, Б.Д. Халезов // *Химическая технология.* - 2012. - Т. 13. - №2. - С. 72-75.

17 Watling H.R. The bioleaching of nickel-copper sulfides // *Hydrometallurgy.* 2008. Vol. 91. P. 70–88

18 Ким Е. А. Разработка процесса биовыщелачивания силикатных никелевых руд железисто-магнезиального типа : автореф. дис. ... канд. техн. наук. — М. : МИСиС, 2010. — 26 с

19 Жинваева А.Б., Башлыкова Т.В. Бактериальное выщелачивание силикатных никелевых руд // *Цветные металлы.* 2007. №3.

20 Moro, K., Haubrich, F., Martin, M., Grimmer, M., Hoth, N., 2023. Reductive leaching behaviour of manganese and cobalt phases in laterite and manganese ores. *Hydrometallurgy* 220, 106101.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304386X2300083X>

21 Du Plessis, C.A., Slabbert, W., Hallberg, K.B., Johnson, D.B., 2011. Ferredox: a biohydrometallurgical processing concept for limonitic nickel laterites. *Hydrometallurgy* 109, 221–229.

22 Орлов Станислав Львович, Басков Дмитрий Борисович. Способ подземного выщелачивания никеля. Патент RU2381355C2. Опубл: 10.02.2010.

23 Гребнев Геннадий Сергеевич, Савеня Николай Васильевич, Савеня Михаил Николаевич, Суклета Сергей Александрович. Способ подземного выщелачивания окисленных никель-кобальтовых руд. Патент RU2516 423C2. Опубл: 20.05.2014

24 Stopić, S., Friedrich, B., Fuchs, R., & Anastasijević, N. 2004. Kinetics of high pressure leaching of nickel lateritic ores "Silcrete". *Acta Metallurgica Slovaca*, 2, pp.257-266

25 Luo, J., Li, G., Rao, M., Peng, Z., Zhang, Y., Jiang, T., 2015. Atmospheric leaching characteristics of nickel and iron limonitic laterite with sulfuric acid in the presence of sodium sulfite. *Min. Eng.* 78, 38–44.

26 Arroyo, J.C., Neudorf, D.A., 2001. Atmospheric leach process for the recovery of nickel and cobalt from limonite and saprolite ores. US Patent 6,261,527 B1

27 Серова Н. В., Лысых М. П., Олюнина Т. В., Китай А. Г., Дьяченко В. Т. Автоклавное выщелачивание буруктальской окисленной никелевой руды с использованием элементной серы // *Цветные металлы.*

2012. № 8. С. 57–61

28 MacDonald, R.G., Whittington, B.I., 2008. Atmospheric acid leaching of nickel laterites review Part I. Sulfuric acid technologies. *Hydrometallurgy* 91, 35–55.

29 Елфимова Л. Г., Король Ю. А., Набойченко С. С. Возможности гидрометаллургической переработки окисленных кобальт-никелевых руд Белинского месторождения // *Цветные металлы*. 2016. № 3. С. 23–30.

30 Barbaroux R., Mercier G., Blais J. F., Morel J. L., Simonnot M. O. A new method for obtaining nickel from the hyperaccumulator plant *Alyssum murale* // *Separation and Purification Technology*. 2011. Vol. 83. P. 57–65.

31 Пат. 2618595. Способ переработки окисленных никелевых руд / Халезов Б. Д., Гаврилов А. С., Крашенинин А. Г., Зеленин Е. А. ; опубл. 04.05.2017, Бюл. № 13

32 Пат. 2430981 Российская Федерация МПК6 С22В 23/00, С22В 3/20, С22В 3/24. Способ извлечение никеля из растворов и очистка от примесей / Гуров В.А. №2010111866/02; заявл. 30.03.2010, опуб. 10.10.2011.

33 R. Harvey, R. Hannah, J. Vaughan, Selective precipitation of mixed nickel–cobalt hydroxide, *Hydrometall.* 105 (3) (2011) 222–228, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.10.003>.

34 Удоева, Л.Ю. Критерии эффективности кислотного извлечения никеля из серпентинитовых руд / Л.Ю. Удоева, Е.Н. Селиванов, В.Н. Чумарев, С.В. Лазарева // *Цветная металлургия*. - №11. - 2009. - С. 21-22.

35 Zainol Z. Comparative study of chelating ion exchange resins for the recovery of nickel and cobalt from laterite leach tailings / Z. Zainol, M. J. Nicol // *Hydrometallurgy*. – 2009. – V. 96. – P. 283–287.

36 Mendes F.D. Recovery of nickel and cobalt from acid leach pulp by ion exchange using chelating resin / F.D. Mendes, A.H. Martins // *Minerals Eng.* – 2005. – Vol. 18. – P. 945–954.

37 Wołowicz A. The use of the chelating resin of a new generation Lewatit MonoPlus TP–220 with the bis–picolyamine functional groups in the removal of selected metal ions from acidic solutions / A. Wołowicz, Z. Hubicki // *Chemical Engineering Journal*. – 2012. – Vol. 197. – P. 493–508

38 Sulaiman, R. N. R., & Othman, N. (2018). Solvent extraction of nickel ions from electroless nickel plating wastewater using synergistic green binary mixture of D2EHPA – octanol system. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 1814 – 1820. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.035>

39 Mubarok M.Z, Hanif L.I. Cobalt and nickel separation in nitric acid solution by solvent extraction using Cyanex 272 and Versatic 10 [J]. *Procedia Chemistry*, 2016, 19: 743–750.

40 Satpathy S, Mishra S. Kinetics and mechanisms of solvent extraction and separation of La(III) and Ni(II) with DEHPA in petrofin [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2019, 29(7): 1538–1548

41 Экстракция никеля и кобальта из растворов выщелачивания окисленных никелевых руд в системах с Cyanex 301 / Г. Л. Пашков, И. Ю.

Флейтлих, Н. А. Григорьева, М. А. Плешков // Цветные металлы. – 2018. – № 8. – С. 57–62.

42 REDDY B R, PRIYA D N. Process development for the separation of copper(II), nickel(II) and zinc(II) from sulphate solutions by solvent extraction using LIX 84 I [J]. Separation and Purification Technology, 2005, 45: 163–167

43 Crundwell, F. K., Moats, M. S., Ramachandran, V., Robinson, T. G., & Davenport, W. G. (2011). Separation of Nickel and Cobalt by Solvent Extraction. Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals, 315 – 326. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121326>

44 Яковлевич Б., Бурже К., Нуччароне Д., бинарные экстрагирующие системы CYANEX® 301 для извлечения кобальта/никеля из кислых хлоридных растворов, 2004. – 25 – 36 с.

45 Бабич Б. Н., Вершинина Е. В., Глебов В. А. [и др.]. Металлические порошки и порошковые материалы: справочник / под ред. Ю. В. Левинского. М. : ЭКОМЕТ, 2005.

46 Dhanapal K., Narayanan V., Stephen A. Influence of Sn on the magnetic ordering of Ni–Sn alloy synthesized using chemical reduction method // J. Magn. Mater. 2016. Vol. 406. P. 103–109. ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ СПЛАВОВ Ni–Zn И Ni–Zn–Sn ИЗ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ КОНТАКТНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ 33

47 Huang G.-Y., Xu Sh.-M., Xu G. [et al.]. Preparation of fine nickel powders via reduction of nickel hydrazine complex precursors // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2009. Vol. 9. P. 389–393.

48 Liu G., Huang Zh., Yi Zh. [et al.]. Sn–Ni nanoparticles prepared by a chemical reduction method // Adv. Mater. Res. 2013. Vol. 625. P. 259–262.

49 Chang J., Seo S.-K., Lee H. M. Phase Equilibria in the Sn–Ni–Zn Ternary System: Isothermal Sections at 200 °C, 500 °C and 800 °C // J. Electron. Mater. 2010. Vol. 39, № 12. P. 2643–2652.

50 Djokić S. S. Electroless Deposition of Metals and Alloys in Modern Aspects of Electrochemistry (ed. B. E. Conway, R. E. White), Kluwer Academic // Plenum Publishers. 2002. Vol. 35. 134 p.

51 Tait B.K. Cobalt-nickel separation: the extraction of cobalt (II) and nickel (II) by Cyanex 301, Cyanex 302 and Cyanex 272 // Hydrometallurgy. 2001. Vol. 32. P.365-372.

52 Ocana N. Cobalt-manganese separation: The extraction of cobalt (II) from manganese sulphate solutions by Cyanex 301 / N.Ocana, F.J.Alguacil // J. of Chemical Technology and Biotechnology. 2001. Vol.73. № 3. P.211-216

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



**"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**

## СУЛЬФАТТЫ ЕРГІНДІЛЕРДЕН НИКЕЛЬДІ СЕЛЕКТИВТІ БӨЛІП

АЛУДЫ ЗЕРТТЕУ

А.Н. Қуандықова, К.К. Мамырбаева, Ә.Қ.Меңдіғали

Satbayev University, Қазақстан, Алматы

[k\\_almiraa@mail.ru](mailto:k_almiraa@mail.ru)

**Аңдатпа.** Мақалада пиритті концентратты шаймалау нәтижесінде алынатын никельқурамды өнімді ерітіндіден фосфинді реагентпен кобальт және никельді селективті бөліп алу бойынша жүргізілген зерттеулердің нәтижелері келтірілген.

Қазіргі кезде әлемдік нарықта металдар бағасының күрт өсуіне байланысты никель өндірісіне деген қызығушылық артуда. Никельдің тотыққан кедей кендерін, концентраттарды гидрометаллургиялық технологиямен өңдеу ең күрделі және маңызды мәселелердің бірі болып табылады.

Темір, кобальт және никель иондары болатын күкіртқышқылды ерітінділерден никельді бөліп алу үшін алдымен темір иондары ортаның қышқылдық ортасы өзгертіле отырып тұндырылады, содан кейін кобальт экстракцияланады. Кобальт пен никельді бөлу үшін ерітіндінің оңтайлы қышқылдық ортасы  $\text{pH}=5,5$ , металдардың бөліну коэффициенті  $\beta_{\text{Co/Ni}} = 614$  құрады. Белсенді компоненті ди(2,4,4-триметилпентил)фосфин қышқылы  $(\text{C}_6\text{H}_{17})_2\text{POOH}$  болып табылатын CYANEX 272 маркалы Экстрагент кобальт (II) және никель (II) иондарын экстракциялау үшін тиімді.

**Негізгі сөздер.** су ерітіндісі, экстракция, экстрагент, мыс, кобальт, никель.

**Кіріспе.** Әлемдік никель қорының шамамен 70% бөлігі қазіргі уақытта тотыққан никель кендері түрінде кездеседі. Никель шикізатының негізгі көзі латеритті және сульфидті кендер болып табылады. Сульфидті кен орындарының біртіндеп сарқылуынан латеритті никель кендерін өңдеудің жаңа тиімді әдістерін әзірлеудің өзектілігі туындайды. Латеритті кендерді өңдеудің қолданыстағы әдістерінде бірқатар елеулі кемшіліктер бар – техногендік қалдықтардың көп мөлшері, энергияның көп мөлшерде тұтынылуы (аммиак-карбонатты шаймалау), жоғары құрылымдық шығындар және кен құрамының тар диапазонында жұмыс істеу қажеттілігі (автоклавты шаймалау) [7].

Өнеркәсіпте тотыққан никель кендері пирометаллургиялық және гидрометаллургиялық әдістермен өңделеді [1]. Тотыққан никель кендерінен никельдің ірі өндірушілері болып - Қытай, Индонезия, Филиппин, Канада, Австралия, Жаңа Каледония, Бразилия саналады. Дәстүрлі тәсіл бойынша құрамында темірдің мөлшері жоғары кендерді қайта өңдеу үшін күкірт қышқылды автоклавты сілтісіздендіруді қолдану тиімді болып табылады [2, 3].

Никельді бөліп алудың негізгі әдістері ретінде кем дегенде төмендегідей екі әдісті бөліп көрсетуге болады:

– никель мен кобальттың тотыққан қосылыстарын сульфидтерге, галогенидтерге, металдарға және т. б. байытылған өнімдерге айналдыру, содан кейін алынған жартылай өнімдерді қолданыстағы пирометаллургиялық немесе гидрометаллургиялық сұлба бойынша өңдеу [1];

- әртүрлі еріткіштерді қолдана отырып, никельқурамды кендерді шаймалау және шаймалау ерітіндісінен металды белгілі әдістермен бөліп алу [3, 4].

Гидрометаллургиялық өңдеудің технологиялық көрсеткіштері негізінен кеннің минералогиялық құрамымен және темір, магний, кальций, кремний, алюминий оксидтерінің қатынасымен анықталады. Кейбір ғалымдар жүргізген зерттеулер негізінде латеритті никель кендерін күкірт қышқылы ерітіндісімен автоклавты шаймалау процесін  $225^\circ\text{C}$  температурада, бөлшектердің мөлшері 100% -850 мкм және қышқыл шығыны 300 кг/т кен кезінде жүргізуді ұсынды. Осы жағдайларда бір сағат ішінде ерітіндіге кемінде 87,3% никель және 88,8% кобальт бөлініп өтеді [4]. Соңғы жылдары тотыққан никель кендерін үймелеу және жерасты шаймалау процестерін зерттеудің сандары артып келеді. Тотыққан никель кендерін өңдеу үшін гидрометаллургиялық технологияларды қолданудың әлемдік тәжірибесі шығындарының негізгі күкірт қышқылының шығыны болып табылатынын көрсетті [7]. Сонымен қатар,

айналмалы ерітінділердің үлкен көлемі оларды тазартуға, бейтараптандыруға және шаймалау қалдықтарын орналастыруға қосымша шығындарды талап ететіндігі көрсетілген [7].

Қазіргі уақытта Қазақстан Республикасында никель кендерінің салыстырмалы түрде қоры аз, гидрометаллургиялық әдістермен, атап айтқанда, қышқылмен және аммиакты ерітіндімен шаймаланып, өңделу мүмкіндіктері бар. Никельдің өнімді ерітінділерін өңдеу әдістерінің бірі оны әртүрлі типтегі экстрагенттермен экстракциялау болуы мүмкін. Никель технологиясында экстракцияны қолдану таза түпкілікті өнімді алуға ықпал етеді, сондықтан экстракция әдістерін әзірлеу және тиімді экстрагенттерді іздеу өзекті және іс жүзінде маңызды мәселе болып табылады.

Қазіргі кезде никельді қышқылды (сульфат, хлорид) ерітінділерден бөліп алу үшін сұйықтық экстракцияға негізделген әдістерді, яғни әртүрлі катион алмасу реагенттерін, негізінен құрамында фосфор бар экстрагенттерді (CYANEX тобының экстрагенттері), қолдана отырып, бөліп алу кенінен таралған [5].

**Бастапқы материалдар және зерттеу әдістемесі.** Пирит концентраттарын шаймалау нәтижесінде құрамында ( $г/дм^3$ ): темір 190; никель 0,5 және 0,5 кобальт бар ерітінді алынды.

Темірді никель мен кобальттан бөліп алу үшін (рН 2,5-3,0) аммоний гидроксиді ерітіндісін қосып, темір иондары тұндырылады. Филтрлеудан кейін құрамында  $500 мг/дм^3$  никель мен кобальт бар ерітінді алынды.

Зерттеудің негізгі міндеттері CYANEX 272 маркалы экстрагентімен кобальт пен никельді жекелей және бірлесіп бөліп алудың оңтайлы жағдайларын және металдарды қайта экстракциялау шарттарын белгілеу болып табылады.

Синтетикалық ерітінділерді дайындау үшін -  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  және  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  тұздары қолданылды. Экстрагент ретінде CYANEX 272, еріткіш ретінде авиациялық керосин қолданылды. Никель мен кобальт иондарын сульфатты мен хлоридті сулы ерітінділерден бөліп алу үшін CYANEX 272 маркалы экстрагентпен экстракциялау тиімді, оның белсенді компоненті ди(2,4,4-триметилпентил)фосфин қышқылы ( $C_8H_{17}$ ) $_2$ POOH болып табылады [6]. Экстракция процесі катиондардың алмасу механизмі бойынша жүзеге асады. CYANEX 272 экстрагенті ароматты, алифатты еріткіштермен толығымен араласады және ол қыздыру мен гидролизге өте төзімді болып табылады.

Экстракция ерітінділердің рН ортасын реттеу арқылы ЭЛ-1 маркалы зертханалық экстракторда жүзеге асырылды. Ортаның рН мәнін реттеу мақсатында  $NH_4OH$  және  $H_2SO_4$  ерітінділері қолданылды. Тәжірибелер  $50^\circ C$  температурада жүргізілді, араластыру ұзақтығы 5 минутты, тұндыру уақыты 10 минутты құрады.

Бастапқы ерітінді мен органикалық фазасы бар ыдыс белгіленген температураға дейін қыздыру үшін термостатқа салынып, белгіленген уақыт ішінде араластырығышпен араластырылды. Содан кейін қоспа белгіш ваннаға берілді, бұл жерде қоспа тұндырылып, экстракт мен рафинатқа бөлінді.

Экстракция нәтижелері рафинаттағы металл иондарының қалдық концентрациясымен  $C$  ( $г/дм^3$ ), металдардың органикалық фазаға таралу коэффициентімен  $D = C_{орг}/C_{су}$ , металдардың бөлу коэффициентімен  $\beta = D_{Me1}/D_{Me2}$  бағаланды.

**Нәтижелер және оларды талдау.** Металдар бойынша бастапқы ерітінділердің концентрациясы,  $мг/дм^3$ : 500 Co, 500 Ni құрады. Зерттеу жүргізу барысында рН мәні өзгермейді.

Синтетикалық ерітінділермен жүргізілген тәжірибелердің нәтижесінде рН әртүрлі мәндерінде тұздардың жеке ерітінділерінен,  $CoSO_4$  және  $NiSO_4$  қоспасы ерітінділерінен металдарды экстракциямен бөліп алу дәрежесінің рН мәніне тәуелділігі табылды (1-кесте).



1-кесте. Сульфатты ерітінділерден металдарды экстракциялау нәтижелері

pH	Co				Ni			
	C <sub>0</sub>	C <sub>к</sub>	E, %	D	C <sub>0</sub>	C <sub>к</sub>	E, %	D
1	25	475	5	0,05	-	-	-	-
1,5	50	450	10	0,11	-	-	-	-
2	60	440	12	0,14	-	-	-	-
2,5	80	420	16	0,19	-	-	-	-
3	145	355	29	0,41	-	-	-	-
3,5	270	230	54	1,17	-	-	-	-
4	325	175	65	1,86	-	-	-	-
4,5	420	80	84	5,25	-	-	-	-
5	485	15	97	32,33	50	450	10	0,11
5,5	490	10	98	49,00	65	435	13	0,15
6	490	10	98	49,00	330	170	66	1,94
6,5	-	-	-	-	460	40	92	11,50
7	-	-	-	-	475	25	95	19,00

Кестедегі мәліметтер бойынша pH 1,0-5,5 аралығында кобальт иондарын CYANEX 272 экстрагентімен тиімді бөліп алуға мүмкін екендігі байқалады. pH 1 ден 5,5 дейін артқан сайын қышқылды ортадан кобальтты экстракциялау дәрежесі 5-тен 98% артты және таралу коэффициенті 0,05-49 аралығында өзгерді. pH мәні ары қарай 6 жеткенде бұл кобальттың экстракция дәрежесі өзгермеді, яғни 98% болды. Осындай pH кезінде никель иондарының максималды экстракциясы 66%, таралу коэффициенті 1,94 құрады. pH 6 кезінде кобальт пен никельдің бөліну дәрежесі  $\beta = 25$  құрады. Ерітіндінің тепе-теңдік pH мәнін сілтілік ортаға жоғарылауы никель иондарын бөліп алу үшін қолайлы болып табылды, pH 8-тен болғанда никельді бөліп алу дәрежесі максималды болды (97%), таралу коэффициенті 32 құрады.

Органикалық фазадан металдарды реэкстракциялау 100-200 г/дм<sup>3</sup> концентрациясындағы күкірт қышқылының ерітіндісімен жүргізілді. Алынған нәтижелер 2-кестеде келтірілген.

2-Кесте. - Кобальт пен никельді реэкстракциялау нәтижелері

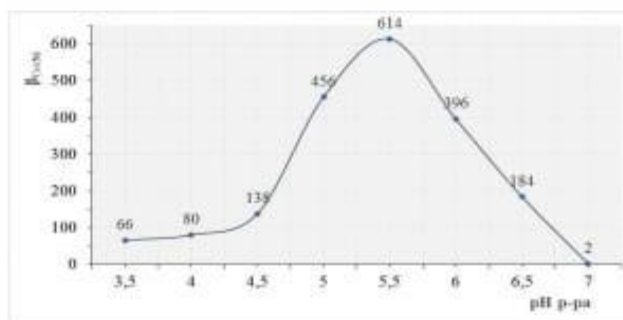
C <sub>кислота</sub> , г/дм <sup>3</sup>	Co				Ni			
	C <sub>0</sub>	C <sub>к</sub>	E, %	D	C <sub>0</sub>	C <sub>к</sub>	E, %	D
100	240,1	249,9	51	1,0	169,75	315,25	65	1,9
120	151,9	338,1	69	2,2	58,20	426,8	88	7,3
140	53,9	436,1	89	8,1	14,55	470,45	97	32,3
160	4,9	485,1	99	99,0	14,55	470,45	97	32,3
180	4,9	485,1	99	99,0	14,55	470,45	97	32,3
200	4,9	485,1	99	99,0	14,55	470,45	97	32,3

Тәжірибелер нәтижесінде CYANEX 272 экстрагентінен металдарды реэкстракциялау үшін күкірт қышқылы тиімді болатындығына көз жетті. Күкірт қышқылының концентрациясы 100 ден 160 г/дм<sup>3</sup> артқан кезде кобальттың реэкстракция дәрежесі 51-ден 99 %-ға артты, ары қарай өзгеріс байқалмады. Никельдің максималды реэкстракциясы (98 %) үшін концентрациясы 140 г/дм<sup>3</sup> күкірт қышқылының ерітіндісі тиімді болды.

Нақты пирит концентратын шаймалау ерітінділерінен металдарды экстракциямен бөліп алу тәжірибелері жоғарыда көрсетілген тиімді жағдайларда жүргізілді. Экстракция нәтижелері 3-кестеде келтірілген.

### 3-кесте. Шаймалау ерітінділерінен экстракциялау нәтижелері

pH	Co				Ni				$\beta$ Co/Ni
	$C_0$	$C_n$	E, %	D	$C_0$	$C_n$	E, %	D	
1	5	495	1	0,01	-	-	-	-	-
1,5	10	490	2	0,02	-	-	-	-	-
2	15	485	3	0,03	-	-	-	-	-
2,5	35	465	7	0,08	-	-	-	-	-
3	55	445	11	0,12	-	-	-	-	-
3,5	200	300	40	0,67	5	495	1	0,01	66
4	310	190	62	1,63	10	490	2	0,02	80
4,5	405	95	81	4,26	15	485	3	0,03	138
5	475	25	95	19,00	20	480	4	0,04	456
5,5	485	15	97	32,33	25	475	5	0,05	614
6	490	10	98	49,00	55	445	11	0,12	396
6,5	495	5	99	99,00	175	325	35	0,54	184
7	450	50	90	9,00	425	75	85	5,67	2



1-сурет. Металдардың бөліну коэффициентінің ( $\beta_{Co/Ni}$ ) ерітіндінің pH мәніне тәуелділігі

Металдардың бөліну коэффициенттерінің есептелген мәндері кобальт пен никельді бөлудің оңтайлы ортасы pH 5,5 екенін көрсетеді (сурет-1), бұл ретте металдарды бөлу коэффициенті ең жоғары мәнге - 614 тең болды.

Ерітіндінің pH жоғарылауы никельдің экстракция көрсеткішінің жоғарылауына әкеледі.

Металдарды реэкстракциялау бойынша эксперименттер  $160 \text{ г/дм}^3$  концентрациясындағы күкірт қышқылының ерітіндісімен жүргізілді. Реэкстракция дәрежесі кобальт үшін 97 %, никель үшін 95 % құрады. Тәжірибелер нәтижесінде алынған ерітінді құрамы,  $\text{мг/дм}^3$ : 470 Co, 23,75 Ni. Рафинаттың құрамы,  $\text{мг/дм}^3$ : 15 Co, 475 Ni болды.

#### Қорытынды

CYANEX 272 маркалы экстрагент кобальт (II) және никель (II) иондарын бөліп алу үшін тиімді реагент.

2. Кобальтты (II) никельден (II) бөліп алудың тиімді ортасы болып pH 5,5 табылады.

3. Зерттелген металл иондарын экстракциялаудан алынған нәтижелер тек технологиялық ерітінділерді өңдеу үшін ғана емес, сонымен қатар өнеркәсіптік кәсіпорындардың ағынды суларын, шахта және кеніш суларынан, үйме және жер асты

шаймалау ерітінділерінен және т. б. Ауыр түсті металл иондарынан тазарту үшін де пайдаланылуы мүмкін.

#### Әдебиеттер

- [1] Вольдман Г.М. Теория гидрометаллургических процессов / Г.М.Вольдман, А.Н.Зеликман. М.: Интермет-Инжиниринг, 2003. 464 с.
- [2] Филиппов А. П., Нестеров Ю. В. Редокс-процессы и интенсификация выщелачивания металлов. — М. : Издательский дом «Руда и Металлы», 2009. — 543 с.
- [3] Шнейерсон Я. М., Набойченко С. С. Тенденции развития автоклавной гидрометаллургии цветных металлов // Цветные металлы.
- [4] Баженова О.В., Медведев А.С., Медков М.А., Чириков А.Ю. Варианты гидрометаллургической переработки техногенных отходов окисленных никелевых руд // Сб.тр. «IV Международный конгресс «Цветные металлы-2012». Красноярск, 2012. с. 139- 143.
- [5] Воропанова Л.А. Экстракция ионов меди, кобальта и никеля из водных растворов экстрагентом марки Cyanex 272 / Л.А.Воропанова, В.П.Пухова // Записки Горного института. 2018. Т. 233. С. 498-505. DOI: 10.31897/PML2018.5.498.
- [6] Pratima Meshram, Abhilash & Banshi Dhar Pandey (2019) Advanced Review on Extraction of Nickel from Primary and Secondary Sources, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 40:3, 157-193, DOI: 10.1080/08827508.2018.1514300.
- [7] P.A. Yudaev, N.A. Kolpinskaya, E.M. Chistyakov (2021) Organophosphorous extractants for metals, // Hydrometallurgy 2021. DOI: 10.1016/j.hydromet.2021.105558.

#### Исследование селективного разделения никеля из сульфатных растворов

А.Н. Куандыкова<sup>✉</sup>, К.К. Мамырбаева<sup>✉</sup>, Ә.К. Меңдіғали<sup>✉</sup>

**Аннотация.** В статье представлены результаты проведенных исследований по селективному разделению железа, кобальта и никеля из никель-содержащего продуктивного раствора, получаемого в результате выщелачивания пиритного концентрата, фосфиновым реагентом.

В настоящее время интерес к производству никеля растет в связи с резким ростом цен на металлы на мировом рынке. Одной из самых сложных и важных проблем является обработка гидрометаллургической технологией окисленных бедных руд никеля, концентратов.

Для отделения никеля от сернокислых растворов, содержащих ионы железа, кобальта и никеля, сначала осаждают ионы железа с изменением кислотной среды среды, а затем экстрагируют медь и кобальт. Оптимальная кислотная среда раствора для разделения кобальта и никеля составила pH=5,5, коэффициент разделения металлов-  $\beta_{Cu/Ni} = 614$ . Экстрагент марки CYANEX 272, активным компонентом которого является Ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота (с8н17)2рроон, эффективен для экстракции ионов кобальта (II) и никеля (II).

**Ключевые слова.** водный раствор, экстракция, экстрагент, медь, кобальт, никель.

#### Investigation of selective separation of nickel from sulfate solutions

A.N. Kuandykova<sup>✉</sup>, K.K. Mamyrbayeva<sup>✉</sup>, A.K. Mendigali<sup>✉</sup>

**Abstract.** The article presents the results of studies conducted on the selective separation of iron, cobalt and nickel from a nickel-containing productive solution obtained by leaching pyrite concentrate with a phosphine reagent.

Currently, interest in nickel production is growing due to a sharp increase in metal prices on the world market. One of the most difficult and important problems is the processing of oxidized nickel copper ores and concentrates by hydrometallurgical technology.

To separate nickel from sulfuric acid solutions containing iron, cobalt and nickel ions, iron ions are first precipitated with a change in the acidic environment of the medium, and then copper and cobalt are extracted. The optimal acidic medium of the solution for the separation of cobalt and nickel was pH = 5.5, the metal separation coefficient was  $\beta_{Cu/Ni} = 614$ . Cyanex 272 grade Extractant, the active component of which is Di(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (C8H17)2ROON, is effective for extracting cobalt (II) and nickel (II) ions.

**Keywords.** aqueous solution; extraction; extractant; copper; cobalt; nickel.