

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты
Металлургиялық процестер және арнайы материалдар технологиясы
кафедрасы

Батырбек Ринат Батырбекұлы

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

«Өнімді ерітінділерден кобальт пен никельді бөліп алу жағдайларын зерттеу»
тақырыбына

5B070900 – Металлургия

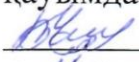
Алматы 2019

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

Металлургиялық процестер және арнайы материалдар технологиясы кафедрасы

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ
МПЖ және АМТ кафедра
меңгерушісі PhD докторы,
техн. ғыл. кандидаты,
қауымдас-ған профессор
 Чепуштанова Т.А.
« 14 » 05 2019 ж.

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

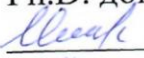
«Өнімді ерітінділерден кобальт пен никельді бөліп алу жағдайларын зерттеу»

5B070900 – Металлургия

Орындаған:

Батырбек Р.Б.

Ғылыми жетекші:

Ph.D. докторы, ассист.-проф.
 Мамырбаева К.К.
« 14 » 05 2019 ж.



Алматы 2019

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

Металлургиялық процестер және арнайы материалдар кафедрасы

5B070900 – Металлургия

БЕКІТЕМІН

МПЖ және АМТ кафедра
менгерушісі PhD докторы,

техн. ғыл. кандидаты,
қауымдасқан профессор
Чепуштанова Т.А.

« 14 » 15 2019 ж.



**Дипломдық жұмысты даярлауға
ТАПСЫРМА**

Студентке Батырбек Ринат Батырбекұлына

Жобаның тақырыбы «Өнімді ерітінділерден кобальт пен никельді бөліп алу жағдайларын зерттеу»

Университет ректорының «08» қазан 2018 ж. № 1113-б бұйрығымен бекітілген

Орындалған жобаның өткізу мерзімі «30» сәуір 2019 ж.

Дипломдық жобаның (жұмыстың) бастапқы мәліметтері:

- а) никель құрамды кендер және оларды өңдеу технологиялары бойынша ғылыми әдебиеттерге шолу жасау;
- б) эксперименттік бөлімде күкіртқышқылды ерітінділермен никель мен кобальтты тиімді параметрлерін анықтау бойынша тәжірибелердің нәтижелерін көрсету;
- в) экономикалық бөлім, дипломдық жұмысты орындауға кеткен шығынды есептеу және оның тиімділігін бағалау;
- г) еңбекті қорғау бөлімінде адам ағзасына әсер етуші зиянды және қауіпті факторларды талдау, еңбекті қорғау бойынша шараларды қарастыру және қажетті есептеулерді орындау.


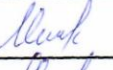

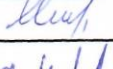
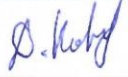
Графикалық материалдардың тізімі (міндетті түрде қажет сызбалар көрсетілген): жұмыстың тақырыбы бойынша қорытындыны қоса слайд.

Ұсынылған негізгі әдебиеттер 39 атаудан тұрады.

**Дипломдық жұмысты (жобаны) даярлау
КЕСТЕСІ**

№ п/п	Бөлім атаулары, дайындалатын сұрақтардың тізімі	Ғылыми жетекшіге, кеңесшілерге өткізу мерзімі	Ескерту
1	Кіріспе	8.02.2019	
2	Аналитикалық бөлім	22.02.2019	
3	Тәжірибелік бөлім	19.03.2019	
4	Экономикалық бөлім	6.05.2019	
5	Еңбекті қорғау	5.05.2019	
6	Қорытынды	6.05.2019	
7	Норма бақылау	14.05.2019	

Жұмыс (жоба) бойынша оларға қатысты бөлімдердің көрсетілуімен кеңес берушілердің
қолтаңбалары

Бөлім атауы	Ғылыми жетекші, кеңесшілер (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қолтаңба қойылған мерзімі	Қолы
Аналитикалық бөлім	Мамырбаева К.К. PhD докторы, ассистент-профессор	22.02.2019	
Тәжірибелік бөлім		19.03.2019	
Еңбекті қорғау		5.05.2019	
Қорытынды		6.05.2019	
Норма бақылау	Көккөзов Д.Қ, техника және технология магистрі	14.05.2019	

Ғылыми жетекші  (Мамырбаева К.К.)

Студент тапсырманы орындауға алды  (Батырбек Р.Б.)

Күні " 05 " 02 2019 ж.

АНДАТПА

Дипломдық жоба 43 беттен, 4 бөлімнен, 9 суреттен, 8 кестеден тұрады. Оның ішінде тапсырма, кіріспе, әдеби шолу, тәжірибелік зерттеу бөлімі, экономика, қауіпсіздік, еңбек қорғау, қорытынды және пайдаланылған әдебиеттер тізімі көрсетілген.

Жұмыстың мақсаты - өнімді ерітінділелден никель мен кобальтты СYANEX 301 экстрагентімен бөліп алу жағдайларын ерттеу.

Зерттелетін нысан: никель, кобальт құрамды сульфатты ерітінді, СYANEX 301 экстрагенті.

Кендік шикізаттарды шаймалаумен алынған қатар өнімді ерітінділелден металдарды экстракциямен бөліп алу, экстракциялық көрсеткіштерге әсер ететін параметрлер бойынша әдеби шолу, никель, кобальтқұрамды сульфатты ерітінділерден металдарды экстракциямен селективті бөліп алу бойынша жүргізілген зерттеулердің нәтижелері, зерттеулердің экономикалық есептеулері, еңбек қорғау және техникалық қауіпсіздік шаралары келтірілген.

АННОТАЦИЯ

Дипломный проект состоит из 43 страницы, 4 части, 9 рисунка и 8 таблицы. В том числе задания, введение, литературный обзор, практическая исследовательская часть, экономика, безопасность, охрана труда, заключение и список использованной литературы.

Цель работы - отработка условий извлечения из продуктивного раствора никеля и кобальта экстрагентом CYANEX 301.

Исследуемый объект: сульфатный раствор, содержащий никель, кобальт, экстрагент CYANEX 301.

Наряду с выщелачиванием рудного сырья представлены результаты исследований по экстракции металлов из продуктивных растворов, литературный обзор по параметрам, влияющим на экстракционные показатели, результаты исследований по селективному выделению металлов из сульфатных растворов никеля, кобальтурбусодержащих сульфатных растворов, экономические расчеты исследований, меры охраны труда и техники безопасности.

ABSTRACT

The diploma project consists of 43 pages, 4 parts, 9 figures and 8 tables. Including tasks, introduction, literature review, practical research part, economics, safety, labor protection, conclusion and references.

The purpose of the work - working out the conditions of extraction from the productive solution of Nickel and cobalt extractant CYANEX 301.

The object under study: sulfate solution containing Nickel, cobalt, cyanex 301 extractant.

Along with the leaching of ore raw materials, the results of studies on the extraction of metals from productive solutions, a literature review on the parameters affecting the extraction parameters, the results of studies on the selective separation of metals from Nickel sulfate solutions, cobalt-containing sulfate solutions, economic calculations of studies, occupational health and safety measures are presented.

МАЗМҰНЫ

	Кіріспе	9
1	Негізгі бөлім	11
1.1	Никельдің физикалық және химиялық қасиеттері	11
1.1.2	Никельді заманауи технологияларда қолдану	12
1.1.3	Таза никельдің өзін қолдану	12
1.2.1	Табиғатта таралуы	14
1.2.2	Никель кен орындары	15
1.2.3	Жалпы никель өндірісі	18
1.2.4	Никельді өндіру әдістері	20
1.3	Никельді шаймалау әдістері	21
1.3.1	Никель иондарын стеарин қышқылының балқымасымен экстракциялау	23
1.3.2	Еріткіштерді қолдану арқылы никель мен кобальтты бөліп алу тәсілдері	25
1.4	Никель мен кобальтты сулы ерітінділерден CYANEX 301 экстрагенті арқылы бөліп алу	26
2	Эксперименталды бөлім	28
2.1	Зерттеуде қолданылған реагенттер мен жабдықтар	28
2.1.2	CYANEX 301 экстрагенті	28
2.2	Металдарды анықтау әдістемелері	28
2.2.1	Никельді анықтайтын әдістер	28
2.2.2	Кобальтты анықтау	28
2.3	Термодинамикалық талдау	29
2.4	CYANEX 301 экстрагентімен никель мен кобальтты бөліп алу зерттеулері	31
3	Экономикалық бөлім	37
4	Қауіпсіздік және еңбек қорғау бөлімі	39
	Қорытынды	41
	Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	43

КІРІСПЕ

Гидрометаллургиялық процестер металдарды әр түрлі химиялық реагенттер арқылы еріткіштермен концентраттардан, кеннен бөліп алу үшін кеңінен қолданылады. Гидрометаллургиялық процестер кендерде, концентраттарда, өнеркәсіптік жартылай өнімдер мен қалдықтарда болатын химиялық қосылыстардан металдарды, оларды химиялық реагенттердің су ерітінділерімен өңдеу жолымен бөліп алу арқылы, кейіннен таза металл ерітінділерінен немесе олардың химиялық қосылыстарынан бөліп алу болып табылады. Бұл процестер қатты және сұйық фазалардың жанасу бетінде су ортасында салыстырмалы төмен температураларда (10-300 °С) өтеді. Гидрометаллургиялық әдістер көптеген металдарды: мырыш, мыс, никель, сирек, асыл алуда кеңінен қолданылады. Таза гидрометаллургиялық глинозем өндірісінің негізгі шектері болып табылады.

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

Никель металлургиясында қоспа металдарды, әсіресе кобальтты никельден бөліп аса қиынға соғады. Себебі мұндай металдардың физикалық және химиялық қасиеттері ұқсас келеді, көбінесе табиғатта бірге кездеседі. Қиын бөлініп алынатын металдарды жеке өндіру үшін олардың қасиеттеріне байланысты әр түрлі әдістер керек. Сондай-ақ атмосфералық тазалықты, ауаның ластанбауын ескерген жөн. Гидрометаллургиялық үрдістердің ең тиімді әдістерінің бірі сұйықтық экстракциялау процесі болып табылады. Экстракция процесі атап айтқанда, өнімнің жоғары сапалығы, жұмыс жағдайы ұтымды, зерттеудің аз уақыт ішінде жүруі, белгілі температура мен қысымның өзара байланысында жұмыстың жүруі және біршама аз шығын келуі, қолданылатын реагенттердің үнемділігі сияқты ерекшеліктерге ие үздіксіз процесс.

Аралас кендерден және шикізаттардан таза металдарды ығыстырып шығару, экстракциялық процесті қолданудағы негізгі мақсат осы. Экстракциялау көптеген кобальт, никель, мыс, мырыш, палладий сияқты химиялық қасиеттері бірдей металдарды бөліп алуда экономикалық қолайлы процесс болып табылады.

Зерттеу жұмысы - өнімді ерітінділеден никель мен кобальтты CYANEX 301 экстрагентімен бөліп алу.

Жұмыстың негізгі мақсаты - кендік шикізаттарды шаймалаумен алынған қатар өнімді ерітінділеден металдарды экстракциямен бөліп алу, экстракциялық көрсеткіштерге әсер ететін параметрлерді анықтау, экстракция

бойынша жүргізілген зерттеулердің экономикасын есептеу, еңбек қорғау және техникалық қауіпсіздік шараларын қарастыру болып табылады.

Пайдаланылатын экстрагенттердің аса жоғары сапалы және бағасы төмен болуы осы жұмыста зерттелетін үлкен мәселе болып отыр.

Зерттеулер «Металлургиялық процестер жылутехникасы және арнайы металдар технологиясы» кафедрасының зертханаларында орындалды.

1 Негізгі бөлім

1.1 Никельдің физикалық және химиялық қасиеттері

Никельдің балқу температурасы $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ және оның қайнау температурасы $2950\text{ }^{\circ}\text{C}$. Түсі ақшыл, иілгіш қасиетке ие. Тұрақты меншікті кернеуі $\sim 7\text{ Ом/см}$, токөткізгіштігі 13.1 Ом , тығыздығы $8,901\text{ г/см}^3$. Магниттік қасиеті жоғалу температурасы $357\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кейбір электролиздік жүйелер әсерінен пайда болатын меншікті ауырлық $8,914\text{ т/м}^3$. Қалыпты жағдайдағы жылу өткізгіштік 0.144 -ке тең. Атомдық радиусы $1,24$, иондық радиус $0,72 - 0,79$ аралығында. Сызықтық үлкею коэффициенті $13,321$. Негізгі кедергі мөлшері $68,4\text{ нОм/м}$, кедергі коэффициенті $68,41\text{ к}$. Никельдің созылу шегі 449 мН/м^2 , серпімділік 207 гн/м^2 , қаттылық шегі 698 гн/м^2 . 630 К дейінгі температуралық аралығында ферромагниттеледі. Ферромагнитизмнің негізгі ерекшеліктерінің бірі оның атомдық қыртысының қасиеті болып табылады. Сондай ақ никельге қатысты электрондық қыртыс магниттік аралықтардан тұрады және ол компенсацияланбайды. Күшті сілтілер никель құрамды электрон қыртысына әсерлеспейді.

Химиялық қасиеттері бойынша никель темір, кобальт, мыс және тағы басқа бағалы металдарға ұқсайды. Никель 2 валентті белсенді металл, қосылыстар түзгенде валенттілігі ауысады. Бұл металда ұнтақ күйінде көбінесе сутегі, көміртегі және басқа да көптеген газ түрлерін жұту қасиеті бар. $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ жоғары температурада оттегімен әрекеттеседі. Суда мүлдем ерімейтін жасыл түсті кристал никель тотығуы аз диспенсірлік кезінде ауада жанғыш келеді. Кейде оны пирофорен деп те атайды. Өңделген никель бөлшектері түрлі металдық төсеніштер, жабынды және басқа да дайындамалар алу үшін қолданылады. Кейінгі кезде автогендік процестерде жүзеге асыру үшін сульфидтердің тотығуынан бөлінетін жылу пайдаланылады. Мұндай сульфидтер оттегімен байытылған болуы керек. Бұл процесстің көміртегіден тазартып күкірт өндіріп күкірт оксидінің екі еселенген концентрациясын алуда үнемділік маңызы зор. Никельмен әрекеттесу барысында қышқылдардың органикалық түрі белгілі бір уақыт мөлшерінде жанасады. Тұз қышқылы мен күкірт қышқылы никельмен әрекеттесу фазасы баяу жүреді. Fe төмен деңгейде әлсіз концентрацияланған тұз қышқылы никельді пассивтеуге әкеп соғады. Никель тұзының түзілу жолы оның қышқылдармен әрекеті болып табылады. Алынған тұз никельге қатысты 2 валентті болуы керек. Тұздар, қышқылдардың өзара суда еру қабілетке ие. Гидролиз процесі нәтижесінде ерітіндінің өзінде қышқылдық әрекеттесу жүреді. Еруі қиын тұздардың пішіні әлсіз еритін қышқылдарға қарағанда форфор мен көмірге ұқсас келеді. Күшті сілтілердің никельге әсері аз мөлшерде болады. Тіпті кейде мүлдем әсер етпейді. Алайда аммиакты құраммен $\text{NH}_4\text{ 2CO}_3$ қолдаумен ериді. Аммиактың бұл түрі ерітіндіде көкшіл түске боялатын қасиеті бар. Олар $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ және $[\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_4]$ сияқты комплекстерге ие. Гидрометаллургиялық процестер ұсынылмас бұрын никельді NaOCl минералынан аммиакты құрамға ығыстыру жүреді. NaOBrNi тұздардың әсерімен

ериді және NiOH_3 кара қоңыр түске боялады. Комплексті құрамда никель 2 валентті болады. Никельдің $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N})_2\text{Ni}$ комплекс түзілуі таза никельді анықтау үшін қолданылады. NH_3 , CO_2 , HNO_3 никельмен өзара көп мөлшерлі температурада әрекеттеседі. CO газы араласқан кезде ұнтақты қабат түзген никельден карбонил $(\text{Ni}(\text{CO})_4)$ құралады. Таза никель алу үшін карбонилдің диссоциациясы қолданылады. Никельдің тағы бір ерекше қасиеті тұздар қабыршығын тесіп $600 - 800^\circ\text{C}$ де жаю болып ерекшеленеді. Анағұрлым көп мөлшерде қолданылатын тұз никель сульфаты (NiSO_4) болып табылады [1].

Никельді алудың қарқынды жолдары $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ыдыратып NiO мен тотықсыздандыру, қысым болған жағдайда аммиакты құрамды сутегімен тотықсыздандыру, NiCl_2 және NiSO_4 сияқты минералдарды электролиз процесінен өткізу нәтижесінде іске асады. Тотықсыздандырудың бұл түрлері электр пештерінде жүргізіледі. Никельдің құрамдас бөліктері түрлі құймалар оның ішіндегі ыстыққа төзімді, коррозияға берік және магниттік қасиеті жоғары металдар алуға, лабораториялық аппараттар жасауда, кейбір жүйелерде катализатор ретінде, сыртқы күштерден қорғау қабаты ретінде пайдаланылады [2].

1.1.2 Никельді заманауи технологияларда қолдану

Никельдің ерекше қасиеттері оның сан алуан және көп қолданысқа ие болғандығы негіз болып табылады. Никель жүйенің кезеңдік тобының 8 элементі. Аналогтық металдар тобына темір, кобальт, платина, палладий және тағы басқа да көптеген металдар жатады. Никель өзара Pt және Pd металдарына ұқсас келеді. Сол себептен никель де аса химиялық беріктігі жоғары металл екені белгілі. Аталған металдардың химиялық беріктік шегі платинадан никельге дейінгі қасиетті сақтап қалады. Никельді беріктік шегінің жоғарғы дәрежесінде лабораториялық жұмыстар жасау үшін сақтап қояды. Никель қалыпты жағдайда қышқылдық қасиетке ие бола алмайды ал сілтілерде тұрақты ферромагниттік металл. Ерекше қасиеттерге бай металл көбінесе қорытпа ретінде қолданысқа ие. Никельдің мінездемесінің әдеби шолуға енгізудің аса маңызы жоқ, алайда осы металл туралы ғалымдар өз шығармаларында тоқталып кеткен. Зерттеушілердің 1953 - 1956 жылдардағы жұмыс жинақтары никельді қолдану аясын көрсетуі адамды қызықтырмай қоймайды. Одан кейінгі мақалаларда никель қорытпалары туралы ғылыми жазбалар қысқаша айтылып кеткен.

Көптеген ғылыми жазбаларда никелдің ерекше қасиеттері, өзара қолдану аясы, металдың сыртқы күштерге төзімділік шегі, құймалар мен қорытпаларда легірілетін зат ретінде қолданылуы жайында зерттеліп көрсетілген. Никель қорытпаларын пайдалану жолдарына тоқтала кетсек. Таза никельді қолдануда, қорытпалар алуға никелдің айрықша қасиеттерінің бар болуы негіз болып табылады.

1.1.3 Таза никельдің өзін қолдану

Түрлі металдардың коррозиялық қорғау қабатын жасау үшін никельді таза күйінде қолданады. Коррозиялық қорғау қабатын екі түрлі әдіспен жасайды: плакировка және гальванопластика. Бірінші әдіс ысық темір қабатпен никель пластинкасын жұқарту жолымен жасалады. Жабынды металл мен никельдің жуандығы 1:10 қатынасындай болады. Жұқарту барысында қабаттар толығымен ісінеді және екі үш қабатты металл алынады. Никельдің жоғарғы қабаты металды коррозиядан қорғайды. Осындай әдіс белгілі бір затты коррозиядан қорғау мақсатында жүзеге асырылады. Мұндай кезде таза никельді қолдану әрине тиімді, алайда бұл аса қымбатқа соғып кетеді. Сондықтан оған жұқа қабатпен жағылған темірмен немесе болат қорытпаларымен әзірленеді. Никельді темір қабаттар жеткізу және сақтау мақсатында резервуалар жасалады. Онымен химиялық түрлі сілтілерді жасайды.

Гальванопластикалық әдіс электрохимиялық процестің негізі болып табылады. Бұл әдіс кейде никельдендіру деп те аталады. Никельмен қорғау қабатын түзу үшін қолданылатын металл таза болуы шарт. Катодпен және анодпен жабынды дайындау барысында никельдік пластина мен жабынды материалдың құрамының маңызы айтарлықтай ереше орын алады. Гальванопластикалық әдістің қолданыстағы ауқымы кең және көп мөлшерде никель қолданылуымен ерекшеленеді.

Сонымен қатар электролитикалық әдіс никельді қорғаныс қабатын құру үшін жиі пайдаланылады. Бұл әдіс әсіресе шойын, магний, мырыш, алюминий өндірістерінде кең ауқым алған. Осы никельдендіру жолы винтті ұшақтардың дюралиминийлік қалақтарын қорғау мақсатында қолданатыны мәлім.

Ағаш, қағаз өндірістерінде никельді шойынды барабаны қолданысқа ыңғайлы. Осыған сәйкес барабандардың коррозиялық беріктігін арттыру, ондағы өнім сапасын жоғарылату негіз болып саналады. Айта кетсек, теориялық және практикалық ғылым бойынша электролитік никельдендірудің алатын орны ерекше. Катодитикалық араласуды ескере отырып ғалымдар никельдендірудің орасан зор әдістерін айқындаған. Зерттеушілер аталған әдіс электролитикалықтан анағұрлым тиімді деген тұжырымға келген. Авторлардың ғылыми баяндамаларында алтынды никельмен әрекетке түсірсе $Ni(CN)_2$ осындай электрмен тұндыруға болатыны туралы жұмыстар оң нәтижесін берген.

Никельден таза, қорытылған күйінде түрлі жабындылар, сымдар, қондырғылар, құралдар, қазандықтар, тигельдер, пруткалар жасалады. Сондай ақ таза никель тағам, химиялық зат сақтауға арналған сыйымдылықтар жасауға қолайлы. Никелді пайдаланушы кәсіпорындар: химиялық зауыттар, тоқыма фабрикалары, азық цехтары және т.б. Тағы таза никель көбінесе ұнтақ түрінде қолданылады. Ұнтақты никельдің қолдану аясы палладий, платина сияқты металдардың химиялық қасиетіне ұқсас болады. Сәйкесінше, никель ұнтағы гидрометаллургиялық процестерде катализатор ретінде тұтынылады. Мұнда никельдің өте таза (99,8-99,9 % Ni) мөлшері алынады [5].

Никельді тұтынушы басты аймақ болып Азия мемлекеттері (ҚХР, Жапония, Оңтүстік Корея, Тайвань) саналады - 1 163 мың тонна, бұларда өздерінің жеке өндірісі арқылы ішкі сұранысты толықтай қамтамасыз ете алмайды. Азиядан бөлек, никельдің басты тұтынушыларының бірі болып Еуропалық одақ мемлекеттері (314,2 мың тонна) саналғанымен, ЕО пен АҚШ үлесі әлемдік никель тұтынуда төмендеп барады. Осылайша, никельдің сауда ағымын Азия аймағына, әсіресе, Қытай пайдасына жаһандық қайта бөлу процесі орын алуда.

1.1 Кесте – 2007 - 2014 жылдардағы аймақтар бөлігіндегі никельді тұтыну, тонна

Мемлекеттер	2007	2008	2009	2010
Америка	32 474	34 310	26 605	16 542
Еуропа	453 846	424 019	243 156	363 838
Қытай	326 876	339 298	563 546	489 316
Жапония	196 038	185 319	147 618	177 020
Азия	179 243	182 283	197 505	217 462
Тынық мұхит елдері	1 666	1 663	1 608	1 629
Африка	45 209	45 287	43 707	42 006
АҚШ	118 488	121 069	90 924	118 808
Қорытынды	1353 840	1333 248	1314 669	1426 621
Мемлекеттер	2011	2012	2013	2014
Америка	34 631	30 436	32 421	42 411
Еуропа	372 083	341 631	303 312	314 177
Қытай	702 597	804 920	909 200	760 901
Жапония	173 588	159 317	158 651	161 885
Азия	207 926	230 991	234 658	239 784
Тынық мұхит елдері	1 640	1 631	1 649	1 643
Африка	34 820	32 995	36 446	32 658
АҚШ	133 900	125 600	122 600	152 400
Қорытынды	1 661 185	1 727 521	1 801 013	1705 859

1.2.1 Табиғатта таралуы

Никель жер қыртысында өте тереңде, жер ядросына тіпті жақындай орналасады. Ғалымдар жер ядросының өзі никель құрамды деп баяндайды. Жер шарында никельдің таралуы 3 пайызды құрайды. Ол сулы және топырақ аумақтарында өте аз. Никель темір мен магнийге серіктес металл және изоморфтық қоспа деп түсіндіріледі. Никельдің 53 минералдары бар, олар сулы ерітіндіден, жоғары қысым мен температурадан құралған. Никельдің кен орындары пайда болған мекенімен, мыс пен никель минералдарынан құралған кендерге байланысты.

Алғаш рет 1751 жылы швед химигі А. Констенд никель минералының қоспалы түрін алған. Одан кейін 1804 жылы неміс химигі И. Рихтер таза никель ұсынған. Никель мыс кеніне ұқсас купферникель ерітіндісінен бөлініп алынған. Бұл 17 ғасырға тән ұғым. 18 ғасырдың аяғында никельді металл қосындыларының бір бөлігін құрау үшін қолданды. 19 ғасырдың басында никельдің жаңа кен орындары табылып кейінірек өндірістік кең ауқымға ие бола бастады. Никель кобальт темір сияқты көптеген металл түрлері жер бетінде кездесетіні белгілі, алайда бұл металдар ғаламшарға метеорит түрінде де түсуі мүмкін деген болжам бар. Сол себептен де никельдің жер қойнауында бар болуы туралы тарихи мәліметтер оның географиялық таралуы және өзге ғаламшардан түскен әуе кемелері айқындап отыр. Метеориттерді зерттеу жұмыстарын жүргізу барысында зерттеушілер табылған металдар никель мен темірдің синтетикалық қорытпалары деп көрсетеді. Оны географиялық кеңістігінен жер тереңдіктерінен метеориттерді қоса зерттеуге болады. Осыған орай темірді никель алғаш табылған металдардың біріне жатады. Атақты ғалым В. И. Вернадский "сипатты минералдық тәжірибе" атты жинағында темір мен никель және олардың қоспалары туралы мәліметтер жинақтап еңбегіне енгізген.

Өндірісте көп қолданыстағы никельді сульфиттік және силикатты деп бөледі. Сульфиттік никель минералдары: халькопирит магнетит, пирротин, пенталандит, кубант, миллерит және тағы басқалар. Кен орындары жер қыртысы габбродиабаздардың өзегінде табылған. Кеннің ұсақталған және массивтері қолданысқа ыңғайлы болған. Сульфидтік кен құрамда никель мөлшері 4 %-дан аспайды. Никельден басқа кобальт мыс мөлшерлері айтарлықтай көп емес. Сондай ақ олардан родий, теллур, селен, алтын, күкірт шығарылады.

1.2.2 Никель кен орындары

Никель кобальт – мыс никельді темір никельді кен орындарынан өндірілетін металл. Оны машина жасауда, әуе кемелерін, электронды құрылғыларды жасауға, сонымен қатар түрлі зауыттарда, тағам цехында, энергетика өнеркәсібінде тұтынады. Жоғарыда айтылып кеткедей, никель мінездемелік жағынан энергетикалық құндылығы жоғары, сырт күшке тұрақты, термиялық берік материал.

Никель минералдары нонтронит $\text{Fe}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ревденскит $3(\text{Ni}, \text{Mg})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, непуит $12\text{NiO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гарниерит $\text{NiO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, герсдорфит NiAsS , полидимит Ni_3S_4 , хлоантит NiAs_{3-2} , никелин NiAs , миллерит NiS , пентландит $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{S}$ және басқа да көптеген минералдары бар.

Қазақстан 1,5 млн. тонна никель (жалпы әлемдік қордың 1,4 – 2 пайызы) мен 100 мың тонна кобальттан (жалпы әлемдік қордың 1,4 пайызы) тұратын айтарлықтай минералдық қорға ие. Никель мен кобальттың 100 пайызға дерлігі никельдің орташа құрамы 0,9 - 1,01 пайыз және кобальттың орташа құрамы 0,05-0,06 пайыз болатын тотықты-силикатты никель-кобальт (латеритті) кенде орналасқан. Кендегі никель құрамы бойынша Қазақстан никельдің айтарлықтай қорына ие негізгі мемлекеттерге жол береді.

«Қазмеханообр» өндірістік экологияның мемлекеттік ғылыми-өндірістік бірлестігінің деректері бойынша никельдің теңгерімдік қорындағы жиынтық қоры 1839,77 мың тонна мен 983,13 мың тонна теңгерімнен тыс қорын құрайды. Теңгерімдік және теңгерімнен тыс қорын есепке алғанда никель мөлшері Қазақстанда 2822,9 мың тонна, кобальт 146,97 мың тонна. Кендік заттың орналасу тереңдігі 0,3-тен 45 м дейін өзгереді. Қазақстандағы никельдің жалпы қорын 3-3,2 млн. тонна деңгейінде, ал кобальтты 160-170 мың тонна деңгейінде бағалауға болады.

Никель кендерінің шоғыры Қазақстанның солтүстік аймақтарында, негізінен Бөгеткөл (Ақтөбе облысы), Горностай (Шығыс Қазақстан облысы) кен орындарында, сондай-ақ, Кемпірсай (Ақтөбе облысы) мен Екібастұз-Шідерті (Павлодар облысы) кен орындары тобында орналасқан.

Кемпірсай кен орындары тобының жер қойнауында (39 көріну) никельдің бағалаулық құрамы 98,3 мың тонна мен кобальт 4,5 мың тонна болатын 12,8 млн. тонна кен орналасқан. Теңгерімнен тыс шоғыр 4,137 млн. тонна селдір және тотыққаннан кеннен тұрады, ондағы 20,5 мың тонна никель мен 1,2 мың тонна никель шашылған. Милютинск және Горностай кен орындарында 140,0 мың тонна никель бар. «Шевченковское» кен орнында 1075,8 мың тонна никель топталған.

Қазақстанның минералдық-шикізаттық базасы құрылымында никель қоры бойынша негізгі пайдалы қазбалар арасында 8-ші орынды алады. Сонымен, 14 талданған белсенді никель кенінің кен орындары ішінен тек 80 % теңгерімдік қор оларды өңдеген кезде заманауи экономикалық жағдайда қажетті инвестициялық қайтарымды қамтамасыз ете алады.

Сонымен қатар, қазақстандық никель қорлары көп бөлігі кеннің төмен сапасына ие ұсақ (пайдалы қазбаның төмен құрамымен) кендерден тұратын 45 кен орнынан түзілген және тек 8 барланған кен орнында никель қоры 60 мың тоннадан асады (никельдің орташа жылдық өндірісі 10 мың тонна көлемінде болғанда 6 жыл кен орнын өңдеу кезеңі), бұл Қазақстандағы никель құрамды кен орындары әлі күнге өңделмеуінің себебі болып табылады. Барланған және болжалды қор көлемін есепке алғанда, «Тау-Кен Самұрық» АҚ никель қоры Қазақстанда бар өзге пайдалы қазбалармен салыстырғанда (алтын, жез, боксит, марганец, хромит, темір, вольфрам шоғыры) аталмыш сектордағы ауқымды

жобаларды ресурстық қамтамасыз ету мүмкіндіктері бойынша артта қалған деп атап өтті. Яғни, Қазақстандағы латеритті кенді кен орындарына орта және ұсақ болып табылады, ауқым әсері есебінен өндіріс құруға іркілісті қысқартуға жол бермейді.

«Қазақстандық индустрияның даму институты» АҚ деректері бойынша Қазақстандағы никельдік қор бойынша ағымдағы деректер базасы кен орындарының іздеу зерделілігі толықтығының жеткіліксіздігімен байланысты өзектендіруді талап етеді. Қазақстандағы никель қоры деректерін өзектендіру және олардың географиялық-экономикалық бағалануы нақты өндірістік мәні деңгейі бойынша никель-кобальт кен орындарын барынша нақты саралауға мүмкіндік беріп, болжалды қордың жеткіліктілігін анықтайды. Никель кенорындары барлағанға дейінгі шараларды жүргізу мерзімі 2015–2020 жж. жоспарланған [3].

Никельдің кен орындары үшке бөлінеді: магмалық, гидротермальдық, мору қыртысы.

1) Магмалық кен орындары – сульфидты мыс-никельды кендердің ликвационды кен орындары ТМД-дағы Кольск түбегінде (Печенга, Аллареченск, Монча), Красноярск өлкеде (Талнах, Октябрьск, Норильск), шетелде – Финляндияда (Пори), Швецияда (Клева), Канадада (Садбери, Томпсон), АҚШ-та (Стиллуотер), ОАР-да (Бушвельд, Инсизва), Австралияда (Камбалда) белгілі. Кен орындар магниймен байытылған дифференцияланған базит-гипербазит массивтермен байланыстырылған.

Алынатын кен мөлшерлері (өлшемдері) белгілі бір пішіні жоқ, дақтары бар, массивті жалпақ, сым тәріздес, жаймалы, сопақ формалар түрінде кездеседі. Пішіндері ұзындығы жағынан 100 ден 2000 метрге шейін, ені шамамен 100 ден 1300 метр, биіктігі 2 - 5 тен 60 - 70 метрге дейін ауысады. Кендер көбіне комплексті болып келеді. Құрамында көп мыс, кобальт, теллур, селен, родий, платина, палладий металдар бар.

2) Гидротермальдық кен орындар: ТМД елдерінде Тувада Ховуаксы және шет елдерде кенді таулар, Канадада Эльдорадо, Мароккода Бу Аззер. Табылған кендер пішіндері лента тәрізді, жіңішке желілік. Ұзындығы 10 метрден 100 метрге дейін, ені 10 сантиметрден 1 метрге дейін, жуандығы жарты метрге дейін жетеді. Формациялық кендер осы гидротермальдық кен орындарында табылған. Мароккодағы Бу Аззерде арсенопирит глаукодот кобальтин, Тувадағы Ховуаксыда шмальтин хлоантит никелин, Канададағы Эльдорадода бесэлемент формациялар бар.

3) Мору қыртысының кен орындары Кемпірсай, Аккерман, Сахарин, Бурыктал, Рогожин, Черемшан, шетелде Жаңа Каледонияда, Индонезияда, Кубада, Бразилияда, АҚШ-та, Австралияда, Грецияда, бұрынғы Югославияда, Албанияда. Никель ультранегізді жыныстардың химиялық мору әсерінен пайда болды.

Өндірістік орындарда қатынастық кобальт пен никель 1:10 мөлшерде. Креолит нонтронит охристы және креолит охристы мору қыртысынан шығарылады.

1.2.3 Жалпы никель өндірісі

Никель өнімдері негізінен екіге бөлінеді.

1) Таза никель. Өндіріс орындарының атаулары: Norilst nickel, Вал, Нострата, Информин, Джиншуан.

2) Өңделген ферроникель. Оны болатты өңдеуде кеңінен қолданады. Өндіріс орындары: Металл мининг, Эрамет, Билитон және тағы басқалары.

Авторлардың [4] пайымдауынша, никель өндірісінің сандық сипаттамасы мен сапалық көрсеткіштері анағұрлым төмен. Сонымен қатар, никель құрамды металдар атмосфераға зияндық мөлшері аз және магниттік энергия көзі болып табылады.

Бұндай металдар тек Қытайда өңделеді. Никель құрамды металдардың өздік сапалық көрсеткіштері 2-3 % деп есептеледі. Жақын орналасқан карьерлерден алынған кен металдар өндірістерінің басты шикізат көзі болып табылады. Құрамында никельді кендер Жапония, Ұлыбритания, Австрия, Украина, Тайвань, АҚШ, Франция, Корея және басқа да елді мекендерден өндірістік орындарға жеткізіледі. Зерттеушілердің Блумберг 2013 жылғы мәлімдемелері әлемде 2480000 т никель өндірілгенін баяндайды. Бұл өсім алдыңғысына қарағанда шамамен 8 %-ға жеткен. Кейін бұл көрсеткіш 2014 жылы 23 %-ға азайған. Никель өндіруші елдер Канада, Австралия, Ресей, Филиппин, Индонезия әлемдік никель өндірудің 76 %-ын құрайды.

2013 - 2014 жылдардағы деректер бойынша Индонезияда никель өндіру қарқыны едәуір 83 %-ға азайған және 812 ден 146 мың тоннаға азайғанын көруге болады. Сондықтан да әлемдік никель тасымалы да айтарлықтай төмендеген. Никель құрамды кендердің шектеулігі аталған елдер қатарында нарықтық қатынастардың күрт нашарлауына әкеп соқты. Бұл экономикалық жағдайда никель өндіруші елдер кен көлемінің 50 %-ын қосымша өңдеуді басты талапқа қойды.

Қытайда никельді шойын өндірістік орындары Филиппиндік өндірістік орындардан бәсекелестік жағынан анағұрлым бір сатыға төмен тұрды. Никельдік өндірістегі өнімдердің 60 %-на жуығы никель құрамды шойын мөлшеріне тән. Осы өнімдердің сапалық көлемін ұлғайту үшін никельдік кеннің 1,9 %-дық құрамын қолданады. Басқа елдерден тасымалданған никель құрамды кендерді өңдеу үшін домна пешіне салады.

2014 жылдық көрсеткіш бойынша Австралия мен Филиппин арасында кенді тасымалдау шамасы төмен болуына байланысты кенді өндіруші күш едәуір аз болды. Сонымен қатар кен өндіру ауқымының үштен біріне қысқарғаны да белгілі. Тотықты металдарды негізінен сульфидті кендерден бөліп алу өнім өңдеу нәтижесінің оңтайлы шешімі болды. Бірақ та қазіргі кезде басқа да жолдары қарастырылуда. Сульфидтік кендерді физикалық жағынан байыту, оларды қорыту үшін аса үлкен энергиялық сыйымдылықты талап етеді. Байытудың физикалық әдістері латертті кендерді өндіруге мүмкіндік береді. Шығын ретінде аталатын физикалық күштер мұндай байыту тәсілдерінде аса

қымбатқа түседі. Латертті кендердің әлемдік қордағы көлемдік үлесі никель құрамды кендердің 40 %-ын құрайды. Сульфидті кен орындарынан латеритті өндірістің металлургиялық өндіру жұмыстарын ашық тәсілмен жүргізу өзіндік құны төмен және табысы жоғары екені белгілі. Алайда кобальт никель кен орындарын жабдықтау, көп мөлшерде қаражат жұмсау бүгінгі күнде басты алғышарт болып отыр. Бұның себебі кобальт никельді кен никель құрамды өнімдердің негізгі көзі болып табылуы.

Никельдік ферроникельдің әлемдік өндірістегі пайыздық мөлшері 19 %-ды көрсетеді. 2011 жылдық деңгей бойынша ферроникель өндіру жағынан көп мөлшерде Жапония жетекші орын алады. Жылдық өндіру шамасы 340 000 тоннаны құрады. Сонымен қоса басқа мемлекеттер Колумбия мен Жаңа Каледония өндіріс жағынан бәсекелестік орында. Дүние жүзілік өндірістің 48 %-ына жуығы осы мемлекеттердің еншісінде. Қалған пайыздық көрсеткішті өндірістік елді мекендер Косово, Украина, Македония, Грекия, Бразилия, Индонезия иеленеді. Айта кетсек, ферроникель өндірісінде түрлі электр пештері пайдаланылады.

1.2.4 Никельді өндіру әдістері

Ауыр түсті металдарды өндіру технологиясында пирометаллургиялық және гидрометаллургиялық процестер қолданылады. Қазіргі таңда металдарды кеннен ығыстыру, оларды қоспалардан тазарту, концентраттардан бөліп алу, аралық өнім өндіру үлкен мәселе болып отыр. Металлургия саласында жүзеге асырылатын процестер сан алуан. Ол процестер тек өндірістік сапалылық, тиімді әдістерді қолдану, қоршаған атмосфераны қорғау аясында шектеулі. Өз кезегінде технологиялық үрдістер көптеген шығынға және аппараттардың ескіруіне әкеледі. Түсті металдар металлургиясында қаралатын технологиялық процестер кенді комплексті пайдалану, алынатын металл сапасын арттыру сияқты байланыстар әр түрлі болуымен сипатталады.

Кеннің химиялық ерекшелігіне байланысты таңдау түрлі факторларға байланысты никель кендерін өңдеудің көптеген технологиялық түрлендірмесі бар. Никель кендерін өңдеудің оңтайлы процесін таңдау жеке негізде анықталады, сонымен, инновациялық технологиялық шешімді өндірісті қолдану олардың жергілікті жағдайға бейімделуіне байланысты (шикізаттық компоненттердің сапасы) [6].

Никель – ауыр, түсті металдар тобына жатады. Никельдің 50 %-ға жуығы никель болат өндірісіне, 30 %-дан сәл артық мөлшері ыстыққа төзімді және түсті қорытпаларды дайындауға жұмсалады. Никель аккумулятор батареяларын, электрогитар, тот баспайтын болат үшін, тіпті монеталарды нақыштау үшін қолданылады. Ол құрылыс істерінде, ыдыс-аяқ өндірісінде, химия өнеркәсібінде және көлікте кеңінен қолданылады. Бір сөзбен айтқанда, никель ел экономикасына жақсы үлес қосып келеді. Сондықтан осы мақалада біз Ресейде

және әлемдік тәжірибеде никельдің ірі өндірушілерін, сондай-ақ осындай металл өндірісінің әдістері мен негіздерін қарастырамыз.

Никель өндірісінің технологиясы мен алу көздері

Никель тотықтырғыш никель және сульфид-никель кендерінен алынады. Бірінші кезекте никель силикат түрінде болады. Никельдің жалпы пайыздық мөлшері 1-7 % құрайды. Сульфидті кендерде никель NiS түрінде болады. Сульфидті кендерде таза никель 0,5-5,5 % құрайды. Сонымен қатар, сульфидті кендерде купрум (2,5 %), платина, кобальт, иридий және платина тобының кейбір металдары бар. Шикізат әртүрлі болуы мүмкін. Сондықтан таза никель алу үшін әртүрлі технологиялар қолданылуы мүмкін. Нәтижесінде соңғы өнімдер тек никель ғана емес, кобальт, никель ұнтағы, никель шала тотығы, интер және түрлі сульфид концентраттары болуы мүмкін. Никель химиялық қышқылға қарағанда күкіртпен ұқсас. Сондықтан бос жыныстан никель алу процесі алдымен сульфид түрінде никель штейнге ауыстырылады, содан кейін ғана штейннен таза никель бөлінеді.

Өндірілген шикізатты (кенді) алады және оны ұсақтайды, кептіреді және жентектейді. Бұл кезең кеннен артық ылғалды және қажетсіз шірік заттарды жою үшін қажет. Бірінші кезеңнің нәтижесінде тағы екі өнім пайда болады: флюстер және гипс. Екінші кезеңде аталған өнімдерге кокс қосылады және бәрін штейнге балқытуға жібереді. Үшінші кезеңнің нәтижесінде шлак пен штейн алынады. Шлак үйіндіге барады, ал штейн конвертерде үрленеді. Төртінші кезеңнен кейін шлак пен ақ никель штейн алынады. Шлактың бір бөлігі СО-ны алуға барады, ал екінші бөлігі артқа "штейнге жүзу" кезеңіне жіберіледі. Ақ никель штейн ұсақтауға жіберіледі. Содан кейін алынған материалды күйдіруге жібереді. Никельдің тотығы ағаш көмірімен қалпына келтіріледі. Бұл кезеңде пайда болған газ құбырға барады, ал шаң – күйдіруге оралады. Соңғы кезең – никельді электролиттік тазарту. Қалпына келтіру рәсімінен кейінгі соңғы өнім - таза никель.

1.3 Никельді шаймалау әдістері

Өнертабыс металлургияға, атап айтқанда никельді алу тәсілдеріне жатады және тотыққан никель кендерінен никельді алу кезінде пайдаланылады. Осы тәсілге никельді күкірт қышқылы ерітіндісімен жерасты шаймалау, өнімді ерітіндіні сору кіреді. Содан кейін өнімді ерітіндінің қышқылдығын төмендетіп, никельдің ионитті шайырман сорбциясын одан әрі десорбциялайды. Десорбциядан кейін никель сорбция рафинатын күкірт қышқылымен нығайтуды жүзеге асырады және оны сілтісіздендіру ерітіндісі ретінде сілтісіздендіруге жібереді. Бұл ретте өнімді ерітіндінің қышқылдығын төмендету артық күкірт қышқылының сорбциясымен жеке иониттен кейін оның десорбциясымен жүргізіледі. Никель сорбциясынан кейін рафинатты күкірт қышқылымен және күкірт қышқылымен оның десорбциясы операциясынан бекітеді.

Прототип ретінде Ni-Fe-Mg құрамында көп мөлшерде магний (патент US №5,571,308) бар латеритті кендерден никельді алу тәсілі таңдалып алынды, онда магнезиальді кендер күкірт қышқылымен ыдырайды, кейіннен өнімді ерітіндіні бейтараптандырады, селективті ионитті шайырдағы никельді сорбциялайды. Никельдің жоғары құрамы бар десорбат электровнинг әдісімен никельді алып, одан әрі өңдеуге жіберіледі, ал құрамында темір мен магний жоғары концентрациясы бар рафинаттың бөлігі гидроксид түрінде темір тұндыра отырып бейтараптандырылады. Магний сульфат түрінде ерітіндіде қалады. Осы әдістің кемшіліктері никельді ионитте сорбциялау алдында өнімді ерітіндіні бейтараптандыру операциясы кезінде күкірт қышқылының жоғалуы, құрамында магний бар ерітіндіні кәдеге жарату проблемасы, темір гидроксидінің шөгуін көму проблемасы және магний сульфаты мен темір гидроксидінің ерітіндісімен айналымнан шығарылатын көлемді өтеу үшін су қосу жолымен сілтілейтін ерітіндінің көлемін тұрақты тұрақтандыру қажеттігі болып табылады.

Мәлімделген өнертабысты шешуге бағытталған міндеттер тәсілдің экологиялығын оңайлату және арттыру және күкірт қышқылының шығынын төмендету болып табылады. Көрсетілген міндеттер никельді күкірт қышқылы ерітіндісімен жер астында шаймалау, өнімді ерітіндіні сорып шығару, оның қышқылдығын төмендету, өнімді ерітіндіден никельді ионитті шайырмен сорбциялау, никель сорбция рафинатын күкірт қышқылымен толықтыру және оны сілтісіздендіруге сілтісіздендіру ерітіндісі ретінде бағыттау, өнімді ерітіндінің қышқылдығын төмендету артық күкірт қышқылының сорбциясымен жекелеген ионитпен сорбциялайды. кейіннен оны десорбциямен, ал рафинатты никель сорбциясынан кейін күкірт қышқылымен және күкірт қышқылымен оның десорбциясы операциясынан бекітеді. Темір мен магнийді кәдеге жарату операциясын жою арқылы әдісті жеңілдетеді және оның экологиялығын арттырады, ал өнімді ерітіндінің артық күкірт қышқылын сілтілеу процесіне қайтару оның шығынын төмендетеді.

Шаймалау әдістері келесідей жүзеге асырылады: тотыққан никель кендері күкірт қышқылының ерітіндісімен шайылады. Иониттен күкірт қышқылының десорбциясынан кейін ол никельді сілтісіздендіруге түсетін айналым ерітіндісін толық бекіту үшін пайдаланылады. Ерітіндінің қышқылдығы төмендегеннен кейін ол хелат типті ион алмасу шайырында никельді сорбциялау операциясына беріледі. Никельдің жоғары құрамы бар десорбат белгілі технологиялар бойынша өңделеді. Никельді тиімді шаймалауға мүмкіндік беретін концентрацияға дейін күкірт қышқылымен толық бекітілгеннен кейін темір мен магний жоғары құрамы бар рафинат сілтілеу ерітіндісі ретінде тәсілдің бірінші операциясына беріледі. Бұл ретте айналым ерітінділеріндегі темір мен магний бөлігі кен блогында күкірт қышқылын кен компоненттерімен бейтараптандыру есебінен және кеннің сазды минералдарында сорбция есебінен шөгіледі. Бұл ретте Fe және Mg негізгі қоспаларының құрамы бойынша өнімді ерітіндінің тұрақтануы орын алады.

1-мысал. Үймелі шаймалау. Магнезиалды кеннің орташа сынамасы ірілігі-10 мм, массасы 10 кг, полипропиленнен жасалған тік бағанаға төселеді. 100 г/л

күкірт қышқылының концентрациясы бар 10 литр мөлшеріндегі күкірт қышқылының ерітіндісі колонканың жоғарғы бөлігіне сағат\м² на 5 литр жылдамдықпен кеннің бетіне жіберілді. Шаймалау 30 тәулік ішінде, өнімді ерітіндіні 100 г/л дейін күкірт қышқылымен толықтыра отырып, әрбір 3 тәулік сайын және кейіннен кен бетіне бекітілгенге дейін ерітіндіні беру арқылы жүргізіледі.

2-мысал. Агитациялық шаймалау. Магнезиалды кеннің орташа сынамаcы 1,0 кг, ірілігі - 5,0 мм, 2 литрлік стаканда 1,0 литр күкірт қышқылының концентрациясы 100 г/л, 2 сағат бойы, 70-80 °С температурада 2 литрлік стаканда агитациялық чанды шаймалауға ұшырайды.

3-мысал. Ерітінділердің қатысымен жерасты шаймалау. Никель кен орнының тәжірибелік ұңғымаларында 30 тәулік бойы жүргізіледі. Ұңғымаларға концентрациясы 100 г/л күкірт қышқылының ерітіндісі берілді (жұмыс ерітіндісін берер алдында, кен блогы кен блогына жұмыс ерітіндісін беру кезінде белсенді газ бөлу "кальматация" құбылысын болдырмау үшін әлсіз 5,0 г/л күкірт қышқылының ерітіндісімен қышқылдануға ұшырайды). Сору ұңғымаларынан жасалған өнімді ерітінді құрамында 25 г/л күкірт қышқылы бар және dowex м 4195 ионитіндегі никельді сорбциялау алдында ерітіндінің қышқылдығын төмендету үшін ионитті шайырдағы күкірт қышқылын сорбциялау операциясына беріледі. Күкірт қышқылын сорбциялағаннан кейін ерітіндінің рН 1,8 деңгейінде белгіленеді. Содан кейін өнімді ерітінді dowex м 4195 ионитті шайыры бар сорбциялық колонналарға жіберілді, ал рафинат 100 г/л дейін күкірт қышқылымен нығыздалады, соның ішінде ішінара және H₂SO₄ десорбциясы операциясынан қайтадан айдау ұңғымасына беріледі. Құрамында 30 г/л никель және 4,0 г/л темір бар десорбат белгілі технологиялар бойынша өңделді. Алғашқы 10 тәуліктегі сору өнімді ерітінділеріндегі темір мен магний мөлшері 5,0 г/л темірге дейін және 15 г/л магний жоғарылап, содан кейін осы деңгейде тұрақтанды.

Күкірт қышқылы ерітіндісімен никельді жер астында шаймалау, өнімді ерітіндіні сорып шығару, оның қышқылдығын төмендету, өнімді ерітіндіден никельді ионитті шайырмен сорбциялау, никель сорбция рафинатын күкірт қышқылымен толықтыру және оны сілтісіздендіру ерітіндісі ретінде сілтісіздендіруге жіберу, өнімді ерітіндінің қышқылдығын төмендету артық күкірт қышқылының сорбциясын жеке иониттен кейін оны сорбциялай отырып жүргізеді. десорбция, ал рафинатты никель сорбциясынан кейін күкірт қышқылымен және күкірт қышқылымен оның десорбциясы операциясынан бекітеді. [17]

1.3.1 Никель иондарын стеарин қышқылының балқымасымен экстракциялау

Экстракция-екі араласпайтын еріткіштер арасында заттың таралу процесі. Олардың бірі әдетте су, екіншісі-органикалық еріткіш. Гетерогенді процесс бола

отырып, экстракция Гиббс фазасының ережесіне бағынады: $N + F = K + 2$, мұндағы N -фазалар саны, F - еркіндік дәрежелерінің саны, K -компоненттер саны. Экстракция кезінде әдетте екі фаза ($N = 2$), бір бөлінетін зат ($K = 1$). Демек, тұрақты температура мен қысымда моновариантна жүйесі ($F = 1$). Осылайша, егер бір фазадағы ерітілген заттың концентрациясы тұрақты болса, онда оның екінші фазадағы концентрациясы да тұрақты. Әрбір фазадағы ерітілген заттың концентрациясы арасындағы арақатынас таралу заңының қалыптасуына алып келді.

Экстракциялық бөлу мен шоғырландыруды орындау әдетте күрделі және қымбат құрал-жабдықтарды талап етпейді. Әдетте сынаманың сулы ерітіндісі мен органикалық еріткішті қолмен немесе механикалық құрылғының көмегімен сілкілеу арқылы мұқият араластырады. Фазаларды бөлгеннен кейін төменгі фазаны кран арқылы құяды. Күшті сілкілеу қажет емес, себебі ол эмульсиялардың пайда болуына әкелуі мүмкін, бұл екі фазаның бөлінуін қиындатады. Егер қажетті компоненттің ұлғаюы толық болмаса, экстракцияны фазаларды бөліп, су фазасына органикалық еріткіштің жаңа бөлігін қосып қайталайды.

Экстракция-күрделі физика-химиялық процесс. Экстракция теориясы химияның әртүрлі бөлімдерінің түйіскен жерінде орналасқан: химиялық термодинамика, ерітінділер теориясы, Химиялық кинетика, Органикалық химия және Координациялық химия. Экстракциялық процестерді сипаттау үшін массоперенос теориясын пайдалану қажет. Экстракция міндеті компонентті су фазасынан органикалық фазаға толық және селективті ауыстыру болып табылады. Ол үшін компонент органикалық фазада болуы мүмкін қолайлы қосылыстардың (мысалы, металл кешендерінің) пайда болу шарттарын таңдау қажет.

Қазіргі уақытта металдарды бөлу, алу және тазартудың ең тиімді әдістерінің бірі органикалық еріткіштермен сұйықтық экстракция болып табылады. Ол сирек, түсті және асыл металдар технологиясында, химиялық талдауда қолданылады. Ғылым мен өнеркәсіпті дамытудың қазіргі кезеңінде технологиялық процестердің экологиялық қауіпсіздігі ерекше маңызға ие болады, демек, өрт қаупі бар, уытты және улы заттарды қолдануды қоспағанда, экстрагенттердің қасиеттеріне қойылатын талаптар артады.

Осы проблеманы шешу жолдарының бірі жеңіл балқитын органикалық қосылыстарды экстрагенттер ретінде пайдалану болып табылады. "сулы ерітінді – органикалық заттардың балқымасы" экстракционды жүйелері бейорганикалық заттардың қосылуында ерекше қызығушылық тудырады. Экстракцияның осы түрінің ерекшелігі-жоғары температурада ғана сұйық күйде органикалық фазаның болуы. Экстракциялық ыдысты бөлме температурасына дейін экстракциялау және салқындатқаннан кейін су фазасынан оңай ажыратып, ұзақ уақыт сақтауға болатын балқыманың қатып қалған жинақы массасы пайда болады. Мұндай экстракциялық жүйелерді алғаш рет Кузнецов В. И. ұсынды. [18] экстрагент органикалық қосылыстар балқымасы немесе заттар қоспасы болып табылатын жүйелердің негізгі артықшылықтары экологиялық қауіпсіздік,

процесті орындау қарапайымдылығы, жоғары экстракционды қабілеттілік болып табылады. Жеңіл балқитын органикалық реагенттер ретінде 8-оксихинолин, салицилальдоксим, бензоилацетон, дибензоилметан, нафтол, Алифатикалық карбон қышқылдары кеңінен қолданылады. Берілген жұмыста жоғары карбон қышқылдарын экстракцияда қолдану ерекшеліктері қарастырылады. Экстракция карбон қышқылдары сипаты және катион алмастырушы сипатына ие [20]. Бұл ретте карбон қышқылының балқымасын пайдаланған жағдайда экстрагацияланатын қосылыстарды гидратациялау және сольватациялау болмайды. Никель иондарын стеарин қышқылымен экстракциялаудың оңтайлы шарттарын анықтау мақсатында мынадай факторлардың әсері зерттелді: су ортасының рН мәні, фазалар көлемінің, фазалардың температурасы мен байланыс уақыты. Экстракция дәрежесін анықтау су фазасында никель мөлшерін фотометриялық әдіспен табу жолымен жүргізілді. Никельге реагент ретінде диметилглиоксим қолданылды. Су ерітіндісінің қышқылдығы металл иондарын шығару процесінің селективтілігіне айтарлықтай әсер ететін негізгі факторлардың бірі болып табылады. Металдың және қолданылатын экстрагенттің табиғаты, сондай-ақ металл толығымен алынатын рН мәндерінің аралығын анықтайды. Никель экстракциясының дәрежесіне су ерітіндісінің рН әсерін зерттеу $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л концентрациясы үшін рН 1,0-ден 5,0-ге дейін кең аралықта жүргізілді. рН 1,36 - 2,17 интервалындағы экстракция дәрежесі 62-ден 92 % - ға дейін күрт артады және рН = 4,36 кезінде рН = 4,36 кезінде 97 пайызға жетеді. Металды шоғырландыру мүмкіндігін анықтау үшін осы жүйенің көмегімен фазалар көлемінің металды шығару деңгейіне арақатынасының әсері зерттелді. Экстрагент балқымасының көлемі 1-ден 10 мл-ге дейін өзгерді, металл концентрациясы тұрақты және $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л тең болды, температура 80 °С, фазалар түйісуінің уақыты 2 минут.

Температура никельді сандық шығару процесіне күшті әсер етуі мүмкін. Сұйық экстракцияда температураның өзгеруі зерттелетін заттардың органикалық және су фазасында ерігіштігінің өзгеруіне әкеледі. Сондықтан оңтайлы жағдайларда температурадан металл экстракциясының тәуелділігін зерттеу жүргізілді. Нәтижелер температурадан металды шығару дәрежесіне байланысты түрінде келтірілген. 70-тен 90 °С аралығында температураның өзгеруі никель экстракциясының дәрежесіне әсер етпейді.

Алынған деректерді талдай отырып, никель иондары (II) рН = 4,36 температурада, 80 °С температурада, органикалық және су фазаларының 1:5 арақатынасында стеарин қышқылымен сандық алынатыны туралы қорытынды жасауға болады, экстракция уақыты кемінде 2 минут құрауы тиіс.

1.3.2 Еріткіштерді қолдану арқылы никель мен кобальтты бөліп алу тәсілдері

Авторлар [12-13] кобальт және никель иондарының сұйық-лидид экстракциясын қолдану арқылы нитраттық ерітінділерден бөлінуі туралы

хабарлайды. 25 °С температура және тіркелген иондық күші 0,5 ке тең кезде өлшеу жүргізілді (KNO_3 , HNO_3). Су фазасындағы азот қышқылының бастапқы концентрациясы Со және Ni қатысты тұрақты болды (тиісінше 0,01 М және 0,15 М). Дихлорметандағы 1-гексилимидазол экстрагенттерінің концентрациясы органикалық фазада 0,01-ден 0,25-ге дейін өзгереді. Кобальт су ерітіндісінде тетраэдрлік, октаэдрлік кешендер түзеді. Никель тек алты координаттық кешендерді құрайды. Бұл жалпы айырмашылықтары әртүрлі бөлінудің негізін қамтамасыз етуге көмектеседі және қазіргі уақытта Кобальт пен никельді бөліп алу үшін қолданылатын процестер болып табылады. Түрлі экстрагенттердің қолданылуы тетраэдрлік Со кешендерін алуды жеңілдетеді. Зерттелген жүйелерде Кобальт және никельдің экстракциялық пайызы есептелген. Экстракцияның пайыздық мөлшері метал құнының өсуі үшін артады. Су фазасының рН мәні және рН = 7,2 үшін ең жоғары деп есептеледі. РН = 7,2 су фазасында экстрагент концентрациясы 75 пайыз Ni және 40 пайыз Со қалады және экстрагенттердің 2-ші концентрациясы үшін 85 % Ni және 20 пайыз Со болады. Стерикалық селективті коэффициенттерн кобальт пен никель қатынастары арттырады. Экстрагенттердің ең жоғары селективті коэффициенттері сулы рН кезінде алынды және фаза 6,2-ге тең болды; олардың мәндері тиісінше 1 және 2 эквиваленттері үшін 5 және 8,9 болды.

Кобальтті су ерітінділерінде никельден бөлу гидрометаллургияда әрдайым үлкен мәселе болды. Металдардың бөлінуін жеңілдету үшін сулы фазаның химиялық қасиеттері жоғары болуы тиіс. Дегенмен кобальт және никель, әдетте, екі валентті гексагидрирлі иондар ретінде, сұйылтылған су ерітіндісі кобальт ионына арналған су молекуласының жылдамдығы өте жоғары никель концентрациясы ретінде тәжірибеде реагенттер ролін атқарады. Соңғы 25 жыл ішінде Со және Ni ерітінділерін экстракция арқылы бөліп шығару зерттелді [11]. Көптеген коммерциялық зауыттар фосфорды пайдаланады. Фосфиникалық немесе фосфон қышқылдары және олардың қоспалары экстрагенттер ретінде тәжірибеде қолданылады. Фосфоникалық фосфин қышқылдары фосфорлы сериядағы бөлу факторларын арттырады [14].

Бұл жұмыста авторлар [15] кобальттың сұйық-ликидті экстракциясын, нитраттардан алынған никель иондарын зерттеудің нәтижелерін ұсынады. Гексилимидазол, гексил, метилимидазолды дихлорметан экстрагенттер ретінде пайдаланылды.

Сонымен қатар авторлар [16] кобальт пен никельді бөліп алу үшін экстракциялау процесін қолданды. Қара және түсті металдар өнімдерін шаймалау, шикізатты өңдеу, ерітінділер теориясын зерттей отырып гидрометаллургиялық технологияларды жүзеге асырған. Олар никель мен кобальтты бөліп алудың бірнеше тәсілдерін зерттеген:

- 1) Қышқылды ерітінділерден никель мен кобальтты бөліп алу процесі.
- 2) Триалкиламинмен кобальтты никельден экстракциялау және бөлу әдісі.
- 3) Никельден кобальтты бөліп алу үшін дифосфин қышқылымен экстракциялап бөлу және мыс никельді концентраттарды күкірт қышқылымен шаймалау. [10]

1.4 Никель мен кобальтты сулы ерітінділерден CYANEX 301 экстрагенті арқылы бөліп алу

Гидрометаллургияда сулы ерітінділерден никель мен кобальтты бөліп алу әр қашан мәселе болды. Олардың ыңғайлы бөлінуі үшін өзара химиялық қасиеттері қарастырылды. Кобальт пен никель екі валентті гексагидратацияланған иондар ретінде сулы ерітіндіде зерттеуді үйлестіру, оңтайлы жүргізу мақсатында қолданылады. Кобальт сулы ерітіндіде тетраэдрикалық және октаэдрикалық кешендер түзеді. Ал никель тек алты бірегей кешендер түзеді. Сонымен бірге жазық шаршы кешендердің жеке жағдайларында құрылады. Бұл жалпы айырмашылықтар әртүрлі бөлу үшін металдардың құрамдық негіздерін қамтамасыз етеді. Қазіргі уақытта кобальт пен никельді бөлу үшін қолданылатын процестердің негізгісі болып саналатыны - экстракциялық процестер [25].

Еріткішпен экстрагирлеу арқылы Со және Ni бөлінуі соңғы 25 жыл ішінде зерттеліп келді. Көптеген коммерциялық зауыттарда фосфорлы (D2EHPA) [26], [27], фосфин (Cyanex 272, Cyanex 301, Cyanex 302) [27-28] немесе фосфор қышқылы (PC88A, DDPA) [26], [29-30] және олардың қоспасы [26] экстрагенттер ретінде тұтынылады. Сондай – ақ ортофосфор, оксидтік қышқыл қосылыстары мен туындылары [31-32], карбон қышқылы қосылыстары, түрлі гидроксидтер [32-33], гидроксам қышқылдары (LIX1104, LIX63, VERSATIC) [34-35] және пиридин туындылары [36] қолданылады. Мұндағы бөліну процесі қышқылды сульфатпен, жоғары концентрациялы хлоридті ерітінділермен [37] жүзеге асырылады. Имидазолдың алкильді туындылары-ыңғайлы топ кешен құраушы қасиеттері бар және олардың экстракциялық қасиеттерін саралау үшін, таңдалған металдарды алудың іріктелуін талап етеді [38-39].

Авторлар өз зерттеулерінің нәтижелерін, кобальт пен никельді сұйықтық экстракциялау және нитратты ерітінділерден жасалған никель иондарын ұсынды. Гексилметилимидазол, дихлор сияқты экстрагенттер ретінде метанды қолданды. Мәндерді шығару және экстракция процесін талдау үшін пайыздық және селективтілік коэффициенттерін есептеді.

2 Эксперименталды бөлім

2.1 Зерттеуде қолданылған реагенттер мен жабдықтар

Практикалық зерттеу жұмысы барысында басты реагенттер ретінде никель мен кобальт сульфаттары және әр түрлі гидроксидтер, CYANEX 301 экстрагенті қолданылды.

2.1.2 CYANEX 301 экстрагенті

Cyanex 301 диалкилдитиофосфин қышқылы негізіндегі экстрагент. Бұл күкіртті қосылыс CYANEX 272 оксидтік қышқылына қарағанда әлдеқайда күшті қышқыл болып табылады. Ол көп металдарды рН 2 ден төменге бліп ала алады және никель мен кобальтты магний мен марганецтен ажырату үшін коммерциялық қолданудың негізі болып табылады. Cyanex 301 кобальт пен никельді бөлу жүйелерінде қышқыл хлорид ерітінділерінен тотықсыздадыру үшін бинарлық экстрагент ретінде зерттеу жұмыстарында пайдаланылады.

2.2 Металдарды анықтау әдістемелері

2.2.1 Никельді анықтайтын әдістер

NiSO₄ ерітіндісін дайындау және оның нақты нормальдығын анықтау мақсатында қолданылатын трилометриялық әдіспен никельді анықтау келесідей жүреді:

- 1) Алынған ерітіндіні өлшемді колбаға 200 мл құйылады, 10 мл аммиак буферлік ерітіндіні және 0,1 г мурексид қосамыз.
- 2) Сары түс көк-күлгін түске ауысқанға дейін 0,1 н Трилон Б ерітіндісімен ерітіледі.
- 3) NiSO₄ ерітіндісінің нормальдығы және NiSO₄ ерітіндісіндегі никель мөлшері есептеледі.[22]

2.2.2 Кобальтты анықтау

Ерітіндідегі кобальт иондарын анықтау үшін сыйымдылығы 250 мл конусты колбаға 10 мл ерітінді құяды. Эквиволярлық концентрациясы бар $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л мөлшерде индигокармин, салмағы 8-15 мг және 50 мл хлорлы сутегі қосады. Колба электроплита ішінде аз уақыт қыздырылып тығынмен жабылады. Ерітінді толық ерігенге дейін 15-30 мин бөлме температурасына дейін тез салқындатылады және молярлық калий броматының ерітіндісімен титрлейді. $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л эквивалентті ерітінді сары түске боялады.

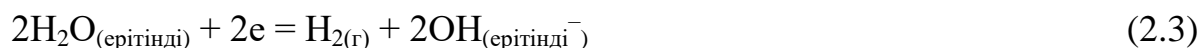
Кобальтты анықтау барысында бақылау тәжірибесін келесідей жүргізеді:

10 мл индигокармин ерітіндісіне 50 мл тұз қышқылын қосады. Қолданылатын тәжірибеге және титрлеуге түсетін калий броматы ерітіндісінің көлемдік айырмашылығы кобальтпен сыналатын индигокармин ерітіндісінің көлеміне сәйкес келеді.[23]

2.3 Термодинамикалық талдау

Кендерден металдарды шаймалау барысында оттекті және сульфидтік қосылыстар, сондай-ақ көміртегі мен күкіртті тотықсыздандырғыштармен никель мен кобальтты тотықсыздандырудың термодинамикалық заңдылықтары қарастырылады.

Зерттеу жүргізу алында арнайы бағдарлама бойынша Ni –H₂O, Ni – S – H₂O, Co – S – H₂O жүйелерінің Пурбэ диаграммалары тұрғызылып, олардың ерекшеліктері қарастырылды. Ni –H₂O жүйесінде келесідей реакциялар жүреді:



Бірінші реакцияның тепе-теңдігі рН ортаға байланысты емес және бірінші текті электродтар үшін Нернст теңдеуімен сипатталады:

$$\varphi_{\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{Ni}}} = \varphi_{0\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{Ni}}} + \frac{0,059}{2} \lg \text{Ni}^{2+} \quad (2.5)$$

Ерітіндідегі иондардың белсенділігін анықтау үшін активтілік коэффициентін — γ сипаттайтын сызық диаграммада рН осіне параллель болады.

Тепе-теңдік (2) және (3) рН-ға байланысты және сутекті электрод үшін Нернст теңдеуімен сипатталады:

$$\varphi_{\frac{\text{H}}{\text{H}_2}} + \frac{\varphi_{0\text{H}^+}}{\text{H}_2} - 0,059\text{pH} \quad (2.6)$$

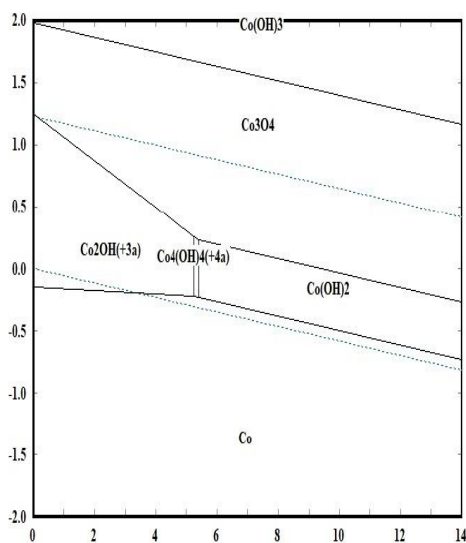
Протонның қозғалуы барлық қалған катиондардың қозғалыстығынан едәуір жоғары, бұл оны ауыстыру эстафеталық механизмімен түсіндіріледі. Бұдан басқа, (2) реакцияны гидроксоний ионының бір қатарының түрінде жазу керек:



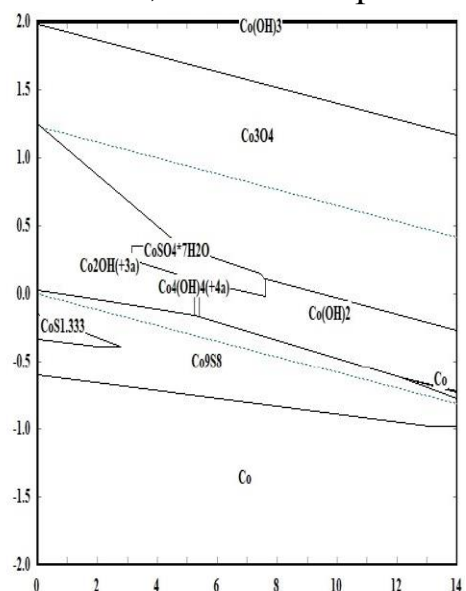
Екі реакция газ тәрізді сутегінің бөлінуімен жүреді, рН ұлғаю жағына қарай жылжиды, Нернст теңдеуімен сипатталады. Олардың айырмашылығы тек

(3) реакция катодтан гидроксотоптарды алу мүмкіндігін және никель ионының еритін никель гидроксидіне байланыстыру мүмкіндігін көрсетеді. $\text{pH} < 7$ саласында (7) теңдеу орындалады.

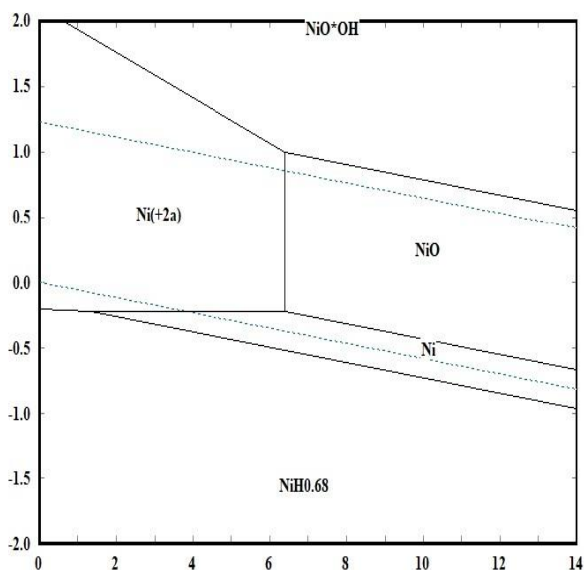
Co – S – H₂O жүйесінің Пурбэ диаграммасы 2.3-суретте келтірілген. Бұл диаграммада потенциал азайған сайын Co тың жеке бөлінуі жүреді. Потенциалы жоғарылаған сайын оттекті кобальт түзіледі. Сол сияқты 2.1-суретте де Co-H₂O диаграммасы көрсетілген. 2.4-суретте Ni-S-H₂O 20 °C - ғы жүйесі келтірілген. Суретте көрсетілгендей температура артқан сайын никельдік қосылыстардың потенциалы кеми береді. Сондай-ақ 2.2-суретте Ni-H₂O системасы турғызылған. Барлық системада рН 0-14 аралығында, ал потенциалы -2 В пен 2 В аралығында өзгереді.



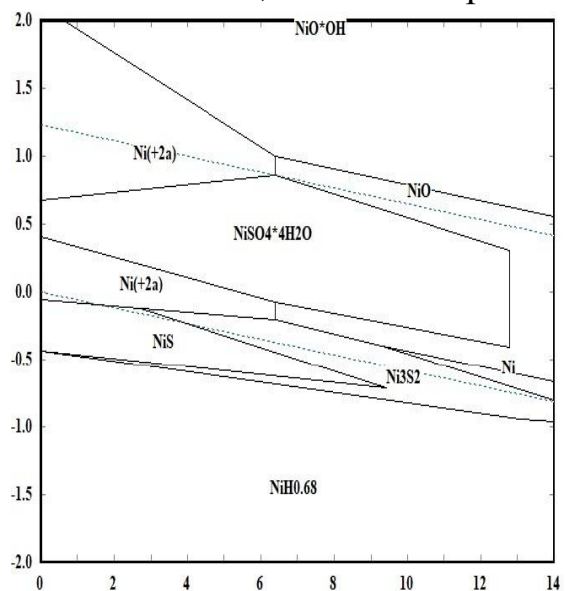
Co – H₂O, 20 °C -ғы жүйесі



Co – S – H₂O, 20 °C -ғы жүйесі



Ni – H₂O, 20 °C -ғы жүйесі



Ni – S – H₂O, 20 °C -ғы жүйесі

2.1 Сурет – Термодинамикалық көрсеткіштердің Пурбэ диаграммалары

Никель және кобальт оксидтерінің күкірт қышқылы ерітіндісімен әрекеттесу реакцияларының есептелген термодинамикалық мәндері 20-60 °С аралығында реакциялардың барлығы солдан оңға қарай, сульфатты өнімдердің түзілу бағыты бойынша жүретіндігін көрсетеді.

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

T, С	ΔH , кДж	ΔS , Дж/К	ΔG , кДж	K	Lg(K)
20	-105.02	-23.62	-98.09	$3.018 \cdot 10^{17}$	17.48
30	-105.08	-23.85	-97.85	$7.283 \cdot 10^{16}$	16.86
40	-105.16	-24.09	-97.61	$1.922 \cdot 10^{16}$	16.28
50	-105.24	-24.34	-97.37	$5.505 \cdot 10^{15}$	15.74
60	-105.33	-24.61	-97.13	$1.698 \cdot 10^{15}$	15.23

Никель оксиді мен күкірт қышқылы реакциясында Гиббс энергиясының мәні 20-60 °С температура интервалдарында -98,09 бен -96,12 кДж аралығында өзгереді.

2.2 Кесте – $\text{CoO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CoSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ реакциясының термодинамикалық мәндері.

T, С	ΔH , кДж	ΔS , Дж/К	ΔG , кДж	K	Lg(K)
20	-122.08	-22.30	-115.55	$3.891 \cdot 10^{20}$	20.59
30	-122.24	-22.82	-115.32	$7.447 \cdot 10^{19}$	19.87
40	-122.39	-23.30	-115.09	$1.581 \cdot 10^{19}$	19.20
50	-122.53	-23.76	-114.85	$3.688 \cdot 10^{18}$	18.57
60	-122.67	-24.19	-114.61	$7.447 \cdot 10^{19}$	17.97

Кобальт оксиді мен күкірт қышқылы әрекеттескен реакция арқылы шыққан термодинамикалық есептеулер нәтижесінде Гиббс энергиясының мәні (кестеде көрсетілгендей) 20 °С температурада -115,55 кДж мен 60 °С температурада -113,62 кДж аралығында өзгеріп тұр.

2.4 CYANEX 301 экстрагентімен никель мен кобальтты бөліп алу зерттеулері

Күкірт қышқыл ерітінділерінен кобальт пен никельді бөлу триметилпентил дитиофосфин қышқылымен Суанех 301 экстракциясын пайдалана отырып

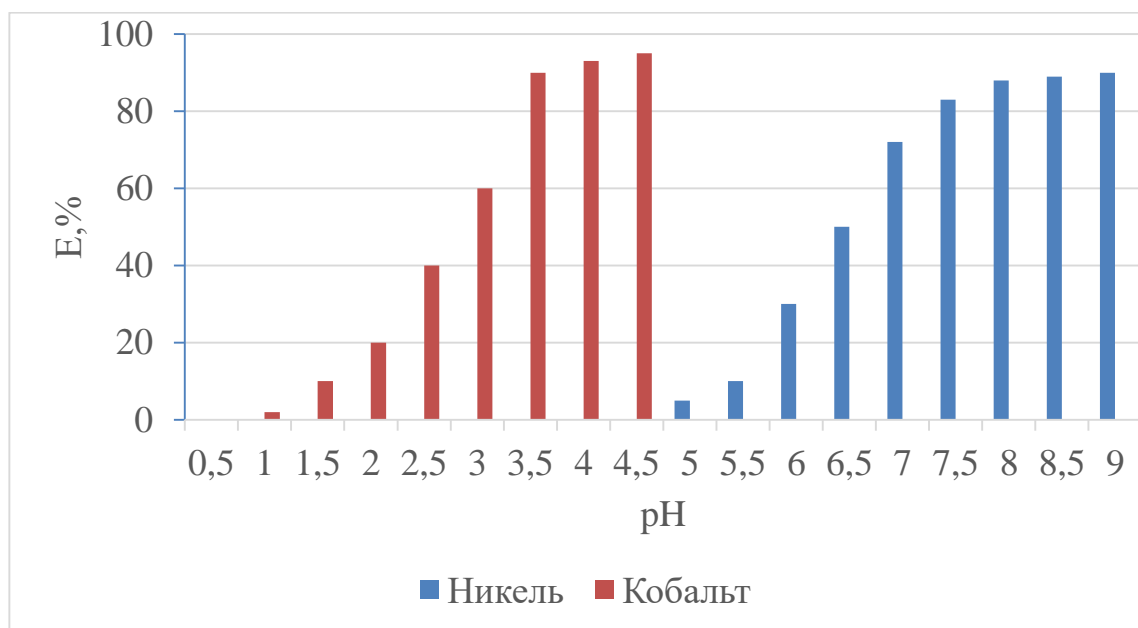
жүзеге асырылады. Ұсынылатын тәсілмен кобальт экстракциясын CYANEX 301 органикалық фазада триалкилфосфин оксидтің қатысуымен жүргізеді. Мұнда C_6-C_8 фракциясының алкилі атап айтқанда, Co және Ni бөлудің неғұрлым жоғары коэффициенттері экстракция сатысында сатылар санын және органикалық фазаның ағынын айтарлықтай қысқартуға мүмкіндік береді. Бұл ұсынылған тәсіл процесті белгілі прототипті жеңіл және арзан етеді [24].

Зерттеуге құрамында 0,85 г/л Ni, 0,46 г/л Co металдары бар өнімді ерітінді алынды. Алдымен металдардың экстракциялануына ортаның рН әсері зерттелді.

Зерттеу келесі әдістеме бойынша жүргізілді:

рН – 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5; 5; 5,5; 6; 6,5; 7; 7,5; 8; 8,5; 9 аралықтарында өнімді ерітінділердің көлемі 30 мл, CYANEX 301 экстракциясының пайыздық көрсеткіші 5 %, 95 % керосин, органикалық фаза мен сулы фазаның қатынасы 1:1, араластыру уақыты 8 сағ., тұндыру уақыты 1 сағ., сулы ерітіндідегі металдар концентрациясын титрлеу арқылы есептелді.

Зерттеу нәтижелері 2.5; 2.6; 2.7; 2.8; 2.9 суреттерде және 2.3 кестеде келтірілді.



2.5 Сурет – E-pH тәуелділік графигі, ортаның рН мәндеріне тәуелді никельдің экстрагентке бөліну дәрежесі.

2.3 Кесте – Әр түрлі рН мәндеріндегі кобальттың экстракциялық көрсеткіштері

рН	$C_{Co,орг}$	$C_{Co,су}$	$E_{Co},\%$	D
1,0	0,009	0,451	2	0,02
1,5	0,046	0,414	10	0,11

2.3 Кестенің жалғасы

pH	$C_{Co,org}$	$C_{Co,cy}$	$E_{Co},\%$	D
2,0	0,092	0,368	20	0,25
2,5	0,184	0,276	40	0,67
3,0	0,276	0,184	60	1,50
3,5	0,414	0,046	90	9,00
4,0	0,427	0,033	93	12,94
4,5	0,437	0,023	95	19,00

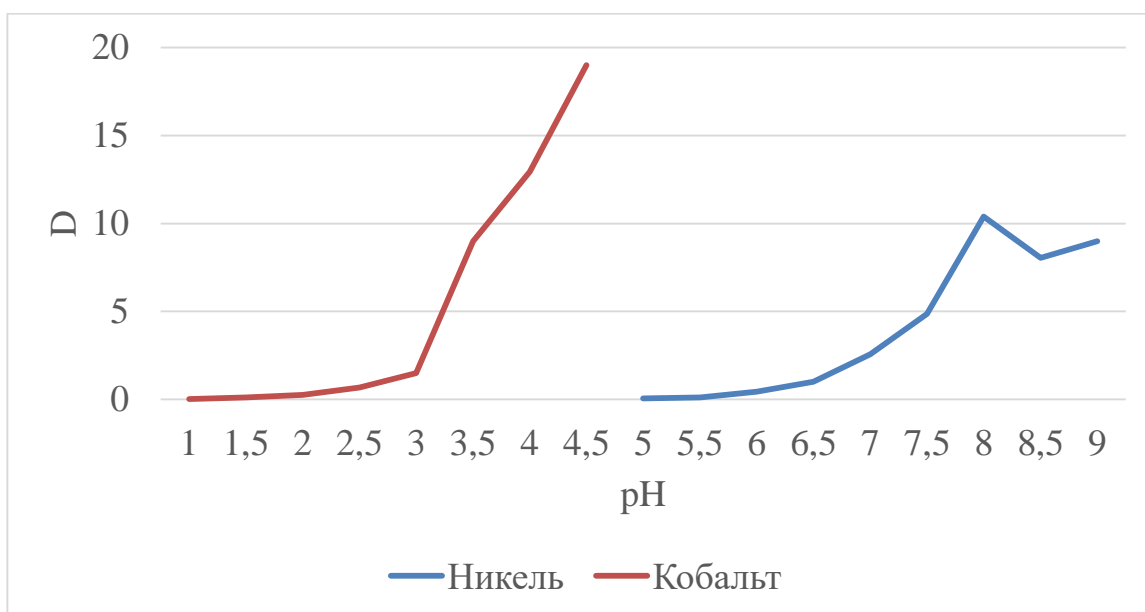
Кестеден көретініміздей, кобальт иондары pH 1-4,5 аралығында 2 пайыздан 95 пайызға дейін экстракцияланды, ал кобальттың органикалық фазаға таралу коэффициенті pH 4,5 мәнінде 19-ға жетті.

2.4 Кесте – Әр түрлі pH мәндеріндегі никельдің экстракциялық көрсеткіштері

pH	$C_{Ni,org}$	$C_{Ni,cy}$	$E_{Ni},\%$	D
5	0,042	0,808	5	0,05
5,5	0,085	0,765	10	0,11
6	0,255	0,595	30	0,43
6,5	0,425	0,425	50	1,00
7	0,612	0,238	72	2,57
7,5	0,705	0,145	83	4,86
8	0,748	0,072	88	10,39
8,5	0,756	0,094	89	8,04
9	0,765	0,085	90	9,00

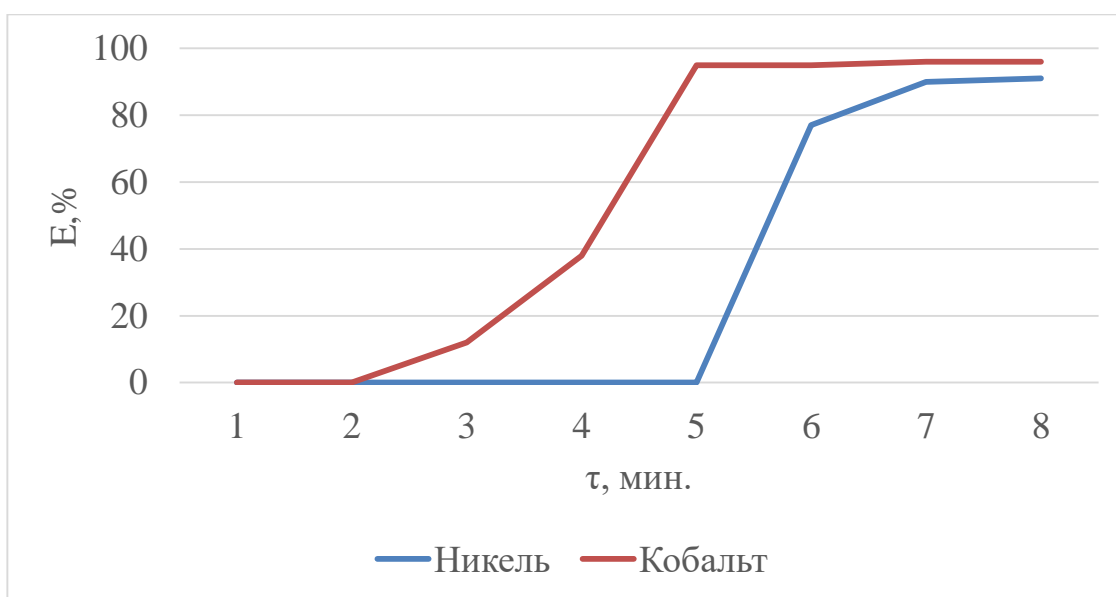
2.4 кестеде никель иондарының pH 5-9 аралығында 5 % - дан 90 % - ға дейін экстракциялануы көрсетілген. pH 8 кезінде никельдің таралу коэффициенті 10,4 болды.

Төменде металдардың экстрагентте таралу коэффициенттерінің pH мәніне тәуелділік графигі келтірілген.



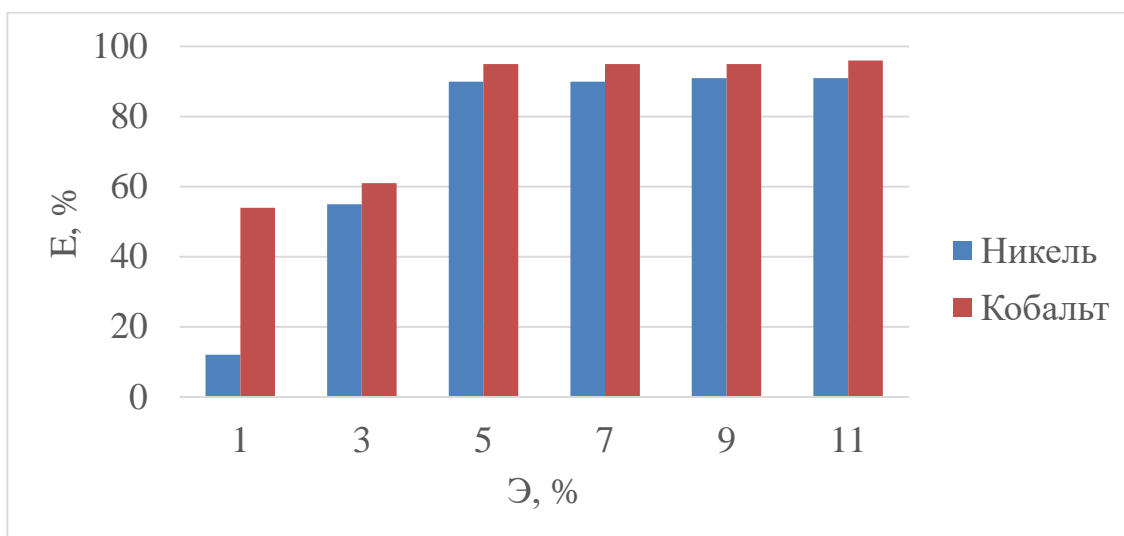
2.6 Сурет – Металдардың органикалық фазадағы таралу коэффициенттерінің рН мәніне тәуелділігі (D – рН тәуелділік графигі).

Экстракциялық көрсеткіштерді есептеу нәтижесінде кобальттың никельмен салыстырғанда органикалық фазада таралу коэффициенті шамамен екі есеге жоғары болғандығы анықталды.



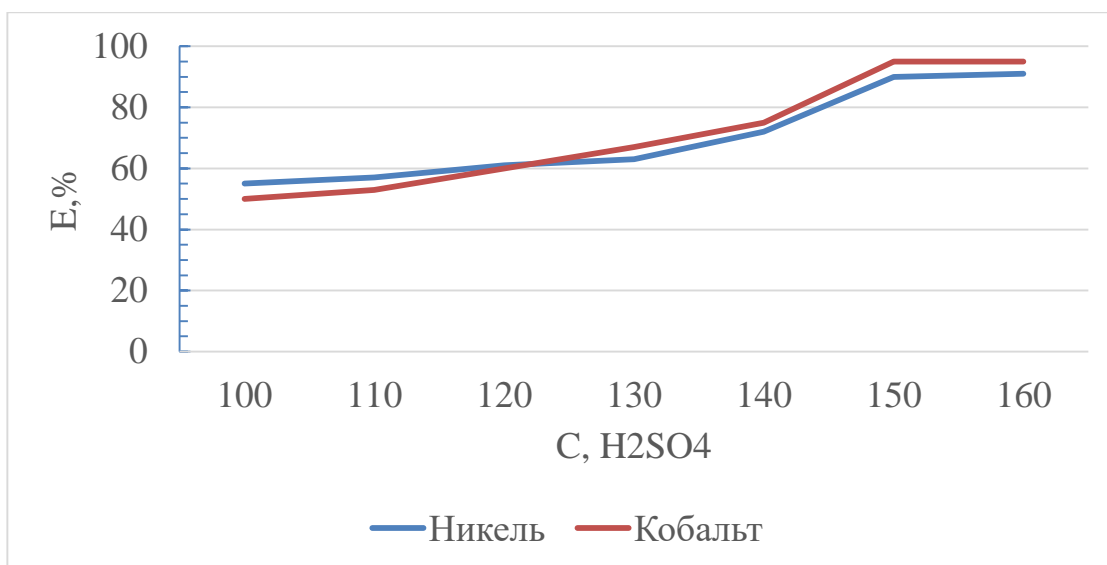
2.7 Сурет – Никель мен кобальттің органикалық фазаға бөліну дәрежесінің араластыру уақытына тәуелділігі.

2.7 суретте келтірілгендей никельдің органикалық фазаға бөліну дәрежесі 5 сағаттық шаймалау процесінде баяу жүреді. Кобальттың бөліну дәрежесі никельге қарағанда айтарлықтай тез. Никель үшін шаймалау уақыты 8 сағат деп, ал тұндыру уақыты 1 сағат деп белгіленді.



2.8 Сурет – Экстрагенттің пайыздық мөлшерінің никель мен кобальтқа қатысты көрсеткіштері.

2.8 суретте Экстрагенттің пайыздық мөлшері артқан сайын экстрагенттің бөліну дәрежесі артады. Экстрагенттің пайыздық мөлшері 5-ке жеткенде экстрагенттің бөліну дәрежесінің мәні тұрақты болды.



2.9 Сурет – Күкірт қышқылы концентрациясының экстрагенттің бөліну дәрежесіне тәуелділік графигі.

2.9 суретте металдарды органикалық фазадан бөліп алу бойынша жүргізілген зерттеу нәтижелері келтірілген. Органикалық фазадан сулы фазаға металдарды бөліп алу процесі реэкстракция болып табылады.

Резекстракция процесі келесі жағдайларда жүргізілді: күкірт қышқылы концентрациясы 150 г/л мәнінде резекстракцияның бөліну дәрежесі 90 %-ға жетті. Күкірт қышқылы концентрациясын 160 г/л-ге арттырғанда резекстракцияның бөліну дәрежесі өзгерген жоқ. Демек, осы процесс үшін күкірт қышқылы концентрациясы 150 г/л мәні қолайлы болып табылады.

3 Экономикалық бөлім

Зерттеу жұмысына кеткен шығындар. Зерттеу жұмысы кезінде 82 тәжірибе жасалды. Металдарды бөлуде, қоспалардан тазартуда гидрометаллургиялық процестер соның ішінде экстракция процесі қолайлы екені белгілі. Мұндағы негізгі мақсат аса жоғары сапалы өнім алу және материалдық шығынды аз келтіру.

Амортизациялық аударымдар мен материалдық шығындар. Жабдықтар мен реагенттер үшін амортизациялық аударымды (H_a) есептеу:

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

мұнда B – құрал-жабдықтардың жұмыс жасау уақыты.

3.1 Кесте - Амортизациялық аударымдар

Жабдықтар	Жұмыс жасау уақыты, жыл	Көлемі	Құны, тг	Жылд. құны, тг	H_a , %	Амортизацияның жылд. құны, тг
Пипетка	5	5	400	1600	20	400
Бюретка	5	2	6000	6000	20	1500
Таразы	11	4	9000	27000	9,09	2700
Бөлгіш воронка	11	2	10000	10000	9,09	1000
Конустық колба	5	21	600	12000	20	3000
Экстрактор	11	2	400000	400000	9,09	40000
Шыны таяқша	5	3	100	200	20	50
Спектрофотометр	11	2	924000	924000	9,09	92400
Стақан	5	6	400	800	20	400
Өлшеуіш колба, көлемі - 1000 мл	5	11	3000	3000	20	750
Өлшеуіш колба, көлемі - 200 мл	5	21	1600	1600	20	400
Барлығы				1386200		142600

Никельді өнімді ерітінділерден CYANEX 301 экстрагентімен бөліп алу үшін жабдықтардың барлық құны 1386200 тг болды. Амортизацияның жылдық құны 142600 тг құрады. Оны бір айға шаққанда жуықтап 11883 тг болды.

Зерттеу жұмыстарын жүргізу кезінде жұмсалатын материалдар шығыны келесі тендеуде көрсетілген.

3.2 Кесте – Материалдар шығындары мен бірлік, жалпы бағалары

Реагенттер	Реагенттер шығыны	Бірлік құны, тг	Жалпы құны, тг
СУАНЕХ 301, кг	0,5	5000	2500
Ionquest 801, кг	1	3800	3800
Никель сульфаты, кг	2	2000	2000
Күкірт қышқылы, л	2	1500	1500
Дистилденген су, л	200	50	5000
Крахмал	2	800	800
Аммиак	4	1500	3000
Мурексид	0,2	200000	200
Фильтр қағазы, бума	2	1400	1400
Индикатор қағазы, бума	2	900	900
Барлығы			21100

Барлығы 82 тәжірибеде қолданылған материалдардың жалпы шығыны 1 айға шаққанда 21100 тг болды.

Коммуналды шығындар. Осы жасалған жұмыста электр және су көздерінің жалпы шығындарын есептейміз. Барлық 82 тәжірибеге жұмсалған электр энергиясының көрсеткіші 8,54 кВт-қа жетті. 1 кВт сағаттың бағасы 27,35 тг. Шығынды есептеу:

$$8,54 \cdot 27,35 = 233,57 \text{ тг} \quad (3.2)$$

Барлық 82 тәжірибеге 16,95 л су жұмсалды. Сонда жұмсалған су көлемі 4,5 құрады. 4 м³ судың құны 69 тг. Сондағы шығын көлемі:

$$4,5 \cdot 69 = 310,5 \text{ тг} \quad (3.3)$$

Жалақы мөлшері және аударымдар. Жұмысшының жалақысы айына 100000 тг. Жұмыс 2 %, тапсырыс 4 %, сақтандыру 10 % ұйымдарына көрсетілген пайыздық мөлшер аударылу керек. Аударымдар мен жалақы мөлшері:

$$100000 + 10000 + 2000 + 4000 = 116000 \text{ тг} \quad (3.4)$$

Экономикалық және техникалық жалпы сипаттамалар. Есептеу мәндері арқылы құрылған экономикалық, техникалық сипаттамалар мөлшерлері 3.3 кестеде келтірілген.

3.3 Кесте – Экономикалық және техникалық сипаттамалар мөлшерлері

Экономикалық, техникалық мөлшерлер	Жалпы құны, тг
Реагенттер шығыны	1386200
Зерттеу шығыны	433000
Жұмысшы жалақысы мен аударым	116000
Зерттеудегі жинақтық қор	495000
Жалпы 3 жылдық жинақ қорлары	660000
Жобаның жалпы бағасы	928000
Жалпы 3 жылдық жобаның бағасы	1092000

4 Қауіпсіздік және еңбек қорғау бөлімі

Қауіпсіздік шараларын дайындау және еңбек қорғауды ұйымдастыру. Қорғаныс пен қауіпсіздік шаралары өндіріс орындарында немесе лабораториялық зерттеу орындарында түрлі апаттардың орын алмауын қамтамасыз ету үшін аса маңызды. Кәсіпорындық санитария және қауіпсіздік ережелері өнеркәсіпте әкімшіліктің басқаруымен жүйелі түрде сақталуы қажет.

Өнеркәсіпте өрт, электр қауіпсіздіктерін сақтау. Қауіпсіздік шараларын ұйымдастыруға жататындар:

- зерттеу орынында шылым шегуге тыйым салу;
- жанғыш заттарды дұрыс пайдалану;
- эвакуациялық жоспардың болуы;
- жұмысшылардың өзара ұқыптылығы.

Өртті болдырмаудың алдын алу үшін өндіріс орындарына өрт сөндіру құрылғылары, қосалқы есіктер, дабылдағыштар, қойылуы тиіс. Сондай-ақ ғимараттың қабырғалары мен баспалдақтары отқа төзімді материалдармен жасалуы керек.

Электр қауіпі туындамас үшін арнайы қауіпсіздік шаралары орындалады. Сонымен қатар жұмыс істеу аумағында электр желісі ақауынан өрт және жарылыс, сондай-ақ сымдардың қысқа тұйықталу қауіпі болмау үшін алдын алу шараларын ұйымдастыру, ашық токты қалдырмау ккере.

Бөлмені жарықтандырудың табиғи және жасанды түрлері. Табиғи жарықтандыру жұмыс бөлмесіне тікелей немесе шағылысқан түрде күн сәулесінің түсуі. Күн сәулесімен негізінде бөлмені жарықтандырған дұрыс. Сонымен қатар көптеген лабораторияларда жасанды жарық қолданылады. Ол жасанды түрде технологиялық құрылғылар арқылы беріледі. Құрылғылардың өзіндік қауіпсіздік ережелерін сақтау қажет.

Өндірістік шу және діріл. Шуды белгілеу жағдайының негізгі талаптарына жататындар:

- шуды қолдануда жұмысшыға жағымсыз әсері;
- шудың нормативтік шарттары;
- классификациялық қасиеттері.

Қандай да бір дененің белгілі физикалық күштер әсерінен сыртқы тербелісін діріл деп атайды. Бұл құбылыс сыртқы, ішкі механикалық күштер, жиілікті диффузиялық құрылғылар немесе түрлі техникалық қозғалтқыштар арқылы орындалады. Шу мен діріл өзара тербеліс фазалардан тұрады. Олардың зияндылық мөлшерін өзіндік меншікті жиілік спектры арқылы қарастыруға болады.

Техникалық шаралар. Техникалық шаралар жұмысқа қажетті құрылғылардың дұрыс жұмыс істеп тұруын, жұмыс жағдайын қамтамасыз ету, еңбекті сақтандыру, қауіпсіздікті ұйымдастыру, жұмыс орны және қоршаған ортаның тазалығын сақтау мәселелерін қарастырады.

Жұмысты сақтандыру үшін жұмысшы ең алдымен жасалатын жұмыстың техникалық шараларымен, қауіпсіздік ережесімен, жұмыс

әдістемесімен толықтай танысу қажет. Жұмысты орындау барысында түрлі сақтандыру құралдарын пайдалану маңызды.

Сонымен бірге тазалық та жұмыстың жүру қарқындылығымен тікелей байланысты. Қоршаған орта мен жұмыс орнын шаң, газ, уытты химиялық заттардан тазарту, санитарлық реттеу, сияқты гигиеналық нормативтер бар.

Осы дипломдық жұмысты орындау мақсатында зертханалық жұмыста CYANEX 301, ionquest 801 экстрагенттері, күкірт қышқылы және гидроксидтер қолданылды. CYANEX 301 экстрагентінің адам организміне зияндылық мөлшері өте жоғары. Ал керісінше ionquest 801 экстрагентінің қауіпі мейлінше аз. Сондықтан ауаны ластамау және адам ағзасына қауіпсіздік әрекетін ұстану керек. Бұл жұмыста қауіпсіздік нормативтер сақталмаса адам денсаулығына қауіп төну мүмкіндігі аз емес. Жұмыстағы аса қауіпті болып табылатындар қышқыл мен сілті ерітінділерінен адам денесінің күйіп қалуы және электр тогы қауіпі.

ҚОРЫТЫНДЫ

Әдеби шолуда айтылғандай никель мен кобальт қолдану аясы кең, сұранысы көп металдардың бірі. Алайда зерттеу деректері бойынша қазіргі кезде бұл металдардың өндіріс көлемі азаюда, себебі өнімді ерітінділерден никель мен кобальтты бөліп алу өте қиын жүзеге асырылады.

Қорыта келгенде, өнімді ерітінділерден, тотыққан кендерден никель мен кобальтты гидрометаллургиялық жолмен бөліп алу процестері көп қолданылатыны мәлім. Никельді кеннен бөліп алу мақсатында жүргізілетін экстракциялық процестер қазіргі таңда өндіріс орындарына кең ауқыммен енгізілуде. Ол дайын өнім алу жолында экономикалық тиімділігі жоғарылауына, табысты өнім алу үшін арзан компоненттерді қолдануға, Экстрагенттердің тиімді пайдалануға мүмкіндік береді.

Полиметалды тотыққан кендерден никель мен кобальтты бөліп алу мақсатында жүргізілетін экстракция процесі ең тиімді тәсіл ретінде ерекше орын алады. Экстракциялау процесі жұмысты аз уақыт ішінде орындап, түрлі материалдық шығындарды үнемдеуімен ерекшеленеді. Негізгі бөлімде айтылып кеткендей, тотыққан кендерден металдарды ығыстыруды таңдамалы экстрагенттер арқылы жүргізу біршама ұтымды мүмкіндіктер береді. Көптеген өндіріс орындарында аталған процесс металдарды тотыққан кендерден, өнімді ерітінділерден ығыстырып бөліп алу жүзеге асырылуда.

Осы дипломдық жұмыста металдарды кеннен, концентраттардан бөліп алудың ең тиімді жолы - экстракциялау процесі қарастырылды. Сонымен қатар экстракция процесіне байланысты тәжірибелік жұмыстар жүргізілді.

Эксперименттік бөлімде түрлі реагенттер арқылы зерттеу жұмыстарын жүргізу барысында металдарды анықтау әдістемелері, сондай-ақ олардың термодинамикалық талдаулары жүргізілді. Пурбэ диаграммалары мен термодинамикалық есептеулер орындалды.

Эксперименттерді жүргізу нәтижесінде никель мен кобальтты селективті бөліп алу жағдайлары анықталды.

Кобальтты экстракциялаудың тиімді параметрлері:

О/С қатынасы – 1:1; температура 20 С; рН – 5, араластыру уақыты 6 минут, тұндыру уақыты – 6 минут.

Никельді экстракциялаудың тиімді параметрлері:

О/С қатынасы – 1:1; рН – 7-8,5, араластыру уақыты 8 минут, тұндыру уақыты – 8 минут.

Реэкстракция процесінде кобальтты бөліп алудың тиімді жағдайы:

Күкірт қышқылының концентрациясы – 150 г/л; О/С қатынасы – 1:1; рН – араластыру уақыты 8 минут, тұндыру ақыты – 8 минут.

Тәжірибенің барлық жалпы саны 82-ге жетті.

Барлық зерттеу жұмыстарында қолданылған реагенттер мен жабдықтардың жалпы шығыны, жұмыс көлемінің бағасы, амортизациялық шығындар мен аударымдар есептеліп, экономикалық және техникалық

сипаттамалар мөлшерлері құрылды. Никельді өнімді ерітінділерден CYANEX 301 экстрагентімен бөліп алу үшін жабдықтардың барлық құны 1386200 тг болды. Амортизацияның жылдық құны 142600 тг құрады. Сипаттамалық мөлшердегі жалпы 3 жылдық жобаның құны 1092000 құрады. Еңбек қорғау және қауіпсіздік бөлімінде еңбек қорғауды ұйымдастыру және қауіпсіздік іс шараларды дайындау мәселелері қарастырылды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 <http://fx-commodities.ru/articles/nikel/>, <http://netref.ru/deris-kesheni-auir-tsti-metaldar-metallurgiyasi-peni-bojinsha.html?page=3>
- 2 <http://kk.wikipedia.org/wiki/>
- 3 Т.С. Дәулетбақов, Б.С. Баимбетов. Мыс және никель металлургиясы: Оқу құралы.–Алматы: ҚазҰТУ, 2003.–146б.
- 4 В.И.Смирнов, А.А.Цейдлер, И.Ф.Худяков, А.И.Тихонов. Мыс, никель және кобальт металлургиясы: Т.1.2.М.: Металлургия, 1964
- 5 http://lib.kstu.kz:8300/tb/books/Pajdal@i_kazbalar_ken_or@indar@in_oner_k@esiptik_tipteri/teory/9.htm
- 6 <http://bagdar.info/r-nikele-kobalet-onimderini-ondirisi-marketingtik-zertteudaji.html?page=12>
- 7 Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Наука, 2003.- 463с.
- 8 Г.М. Вольдман. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургиялық. – М.: Металлургия, 1983. 376 с.
- 9 И. Михайлович, Г. Бэкон, «Экстракция как включение технологии в промышленности никель», Труды международной конференции Растворитель Добыча ISEC 2002, изд. К.С. Соле, с.1-13.
- 10 И.Ю. Флейтлих, Н.А. Григорьевна. Способ разделения кобальта и никеля. Патент RU2540257C1(18.10.2013).
- 11 Ritcey G.M., in: Nickel'96, Австралия кен өндіру институты және металлургия, 1996, с. 251.
- 12 Сарани К., Редди Б. және т.б., Дас, кобальттің экстракциялық зерттеулері (II) және никель (II) хлорлы ерітінділерден экстрагенттер арқылы қолдануға болады 272 .: Co (II) / Ni (II) натрий тұздары бойынша бөлінуі D2ENPA, PC88A және олардың қоспалары. Гидрометаллургия, 52, с. 253-265, 1999.
- 13 Дарвиши Д., Хагшенас Д.Ф. және т.б., Кобальт пен никельдің бөлінуінің синергетикалық әсері. Гидрометаллургия, 77, 227-238, 2005.
- 14 Престон Ж.С., кобальт пен никельдің ерітіндінің органу арқылы шығарылуы - нофосфор қышқылдары I. Фосфор, фосфор қышқылын салыстыру және фосфон қышқылы жүйелерін қамтиды. Гидрометаллургия, 9, б. 115-133, 1982 ж.
- 15 Surety M.E., N-Imidazole қосылыстары және олардың кешені Металл туындылары. АҚШ патенті, 3843667, 22 қазан 1974 ж.
- 16 du Preez, J.G.H. және т.б., металдар ионының бөлінуіндегі азот реагенттері. XI. Жаңа NS-нің синтезі және экстракциялық әрекеті Imidazole туындысы. Сольв. Extr. Ion Exch, 19, pp. 143-154, 2001 ж.
- 17 <http://www.findpatent.ru/patent/241/2412263.html> FindPatent.ru -патенттік іздеу, 2012-2019
- 18 Кузнецов В. И. Аналитикалық химиядағы жеңіл балқитын экстрагенттер // Журн. аналит.химия. -1959. –Т. 14. - No 2. –С. 161 -166.

- 19 Лобанов Ф.И. Экстракция неорганических соединений расплавами органических веществ // Итоги науки и техники. Сер. Неорганическая химия. - М., 1980. -Т. 7. -С. 60-64
- 20 Меркин Э.Н. Экстракция металлов некоторыми органическими катионообменными реагентами. -М., 1968. -34 с.
- 21 Марченко З. Фотометрическое определение элементов. -М.: Мир, 1971. -503 с.
- 22 Васильев В.П. Аналитическая химия в 2 кн / В.П.Васильев М.: Высшая школа, 1988. Кн.1.
- 23 Гайдук О.В. Панталер Р.П., Бланк АА.Б Дифференциально-спектрофотометрическое определение Со(III) метиловым красным // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, № 7. С. 22-24
- 24 <http://www.findpatent.ru/patent/254/2540257.html>
- © FindPatent.ru -патенттік іздеу, 2012-2019
- 25 Флетт Д. С., гидрометаллургияда кобальт пен никельді бөлу: шолу. Бұл.САСТ.Эзірлеу., 12, стр. 81-91, 2004.
- 26 Sarangi K., Reddy V. R., et al., Das, на-Суанех 272 пайдаланып хлоридті ерітінділерден кобальт (II) және никель (II) экстракциялық зерттеулер.: Со (II) / Ni(II) натрий тұздары D2ЕНРА, РС88А және Суанех 272 және олардың қоспалары. Гидрометаллургия, 52-бет 253-265, 1999.
- 27 Darvishi D., Haghshenas D.F., et al., Synergistic effect of Cyanex 272 and Cyanex 302 on separation of cobalt and nickel by D2ЕНРА. Hydrometallurgy, 77, pp. 227-238, 2005.
- 28 Суанех 301, Суанех 302 және Суанех 272 арқылы кобальт(II) және никель(II) бөліп алу. Гидрометаллургия, 32, С. 365-372, 1993.
- 29 Xing P., Wang Ch., et al., Кобальтты никельден сульфатты су ерітіндісінде жаңа экстрагентпен бөлу: Ди-децилфосфин қышқылымен (ДДПА). Гидрометаллургиясы, 113-114, С. 86-90, 2012.
- 30 Dreisinger D.V., Cooper W. Ch. 2-этилгексил қышқылының моно-2-этилгексил эфирін пайдаланып кобальт пен никельді еріткішпен экстракциялық бөлу. Гидрометаллургия, 12, С. 1-20, 1984.
- 31 Zhang P., Yokoyama T., et al. Ди(2-Этилгексил) және 5-додецилсалицилалдоксим қоспасымен никель мен кобальтты синергиялық шығару. Гидрометаллургия, 61, стр. 223-227, 2001.
- 32 Престон С. Ю., экстракция никель және кобальт қоспаларымен карбоновых қышқылдар мен non-хелатирующие оксиды. Гидрометаллургиясы, 11, С. 105-124, 1983.
- 33 Остеоинтеграции К. Асапе, Д. Renninger P., синергетикалық алу никель мен кобальт бойынша LIX63-dinonylnaphthalene сульфоновые қоспалар, қышқылдар. Гидрометаллургиясы, 13, С. 45-62, 1984.
- 34 Zhang W., Pranolo Y., et al. Никель мен кобальтты гидроксам қышқылдары бар LIX®1104, LIX®1104SM және LIX®1104 және Versatic 10 қоспасымен бөліп алу . Гидрометаллургиясы, 119-120, С. 67-72, 2012.

35 Coll M. T., Fortuny A., et al., Primene JMT-Cyanex272 ионды сұйық экстрагентті қолдану арқылы су хлоридті ерітінділерден Co (II) және Ni(II) алу бойынша зерттеулер. Гидрометаллургиясы, 125-126, С. 24-28, 2012.

36 Zhou T., Pesic B., никель мен кобальтты іріктеп алу үшін пиридин негізіндегі хелатирлеуші еріткішпен экстракциялау жүйесі. Гидрометаллургия, 46, 37-53, 1997.

37 А. Н. Саяр, Филиз. М., авт. Аламинді пайдалана отырып, HCl концентрацияланған ерітінділерінен Co (II) және Ni(II) бөліп алу 336. Гидрометаллургиясы, 96, С. 148-153, 2009.

38 Currey M.E., N-имидазольдық қосылыстар және олардың металдардың кешенді туындылары. АҚШ патенті, 3843667, 1974 жылғы 22 қазан.

39 du Preez, J.G. H., et al., Металл ионын ажыратудағы азот реагенттері. XI. NS имиджазолдың жаңа туындысын синтездеу және экстракциялық мінез-құлық. Солв. Экстр. Ион Экш., 19, стр. 143-154, 2001.