

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

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

Бақберген Әсель Нүсіпқожақызы

Мыстың фосфинді экстрагенттермен кешенді қосылысты түзуін зерттеу

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

5B070900 – Металлургия мамандығы

Алматы 2019

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

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

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

МПЖ және АМТ кафедра
меңгерушісі PhD докторы,
техн. ғыл. кандидаты,
қауымдас-ған профессор

Т.А. Чепуштанова
Чепуштанова Т.А.
« 02 » 05 2019 ж.

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы «Мыстың фосфинді экстрагенттермен кешенді қосылысты
түзуін зерттеу»

5B070900 – Металлургия мамандығы

Орындаған

Бақберген Ә.Н.

Ғылыми жетекшісі:

PhD докторы, проф.ассист.

К.К. Мамырбаева
Мамырбаева К.К.
« 02 » 05 2019 ж.



ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Металлургиялық процестер, жылутехникасы және арнайы материалдар технологиясы» кафедрасы

5B070900 – «Металлургия»

БЕКІТЕМІН

МПЖ және АМТ кафедра
менгерушісі PhD докторы,
техн. ғыл. кандидаты,
қауымдасқан профессор
Чепуштанова Т.А.
«02» _____ 05 2018 ж.



**Дипломдық жұмыс орындауға
ТАПСЫРМА**

Білім алушы Бақберген Әсель Нүсіпқожақызы

Тақырыбы Мыстың фосфинді экстрагенттермен кешенді қосылысты түзуін зерттеу

Университет ректорының «8» қазан 2018 ж. № 1113-б бұйрығымен бекітілген
Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі «03» мамыр 2019 ж.

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері: мысты гидромеллургиялық әдіспен өңдеу, никельді экстракция әдісімен алу, CYANEX 272 реагентінің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу

Дипломдық жұмыста қарастырылатын мәселелер тізімі

а) Әдеби шолу;

б) Тәжірбиелік бөлім;

в) экономикалық бөлім;



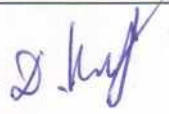
г) Қауіпсіздік және еңбек қорғау бөлімі

Ұсынылатын негізгі әдебиет 20 атау

Дипломдық жұмысты дайындау
КЕСТЕСІ

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекші мен кеңесшілерге көрсету мерзімі	Ескерту
Әдеби шолу	15.03.2019	
Тәжірибелік бөлім	10.04.2019	
Экономикалық бөлім	25.04.2019	
Қауіпсіздік және еңбек қорғау бөлімі	28.04.2019	

Дипломдық жұмыс бөлімдерінің кеңесшілері мен норма бақылаушының
аяқталған жұмысқа қойған
қолтаңбалары

Бөлімдер атауы	Кеңесшілер, аты, әкесінің аты, тегі (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Экономика бөлімі	Мамырбаева К.К. PhD докторы, проф.ассист.	06.05.2019	
Қауіпсіздік және еңбек қорғау бөлімі	Мамырбаева К.К. PhD докторы, проф.ассист.	06.05.2019	
Норма бақылау	Көккөзов Д.Қ. техника және технология магистрі	15.05.2019	

Ғылыми жетекші  Мамырбаева К.К.

Тапсырманы орындауға алған білім алушы  Бақберген Ә.Н.

Күні « _____ » _____ 2019 ж

АҢДАТПА

Дипломдық жұмыс кіріспе, әдеби шолу, тәжірибелік бөлім, экономикалық бөлім, қауіпсіздік және еңбек қорғау іс-шаралары, қорытынды, пайдаланылған әдебиеттер тізімі бөлімдерінен тұрады, оның барлығы 35 бетте жазылған, соның ішінде 6 кесте, 8 сурет бар. Пайдаланылған әдебиеттер тізімі - 20.

Зерттеу объектісі – CYANEX 272 экстрагенті, мыс сульфаты ерітіндісі, көпкомпонентті сульфатты ерітінді.

Жұмыстың жаңалығы – CYANEX 272 экстрагентінің мыспен кешенді қосылысты түзу сипаттамасы

Осы дипломдық жұмыстың мақсаты – CYANEX 272 экстрагентімен мыстың кешенді қосылысты түзуін зерттеу.

Осы мақсатты шешу үшін келесідей міндеттер қойылды:

- гидрometаллургиялық технология-мен өңдеуге әдеби көздерді талдау жүргізу;

- CYANEX 272 реагентінің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу;

- синтетикалық көпкомпонентті сульфатты ерітіндіден ерітіндінің әр түрлі рН мәнінде металдарды CYANEX 272 реагентімен селективті экстракция жүргізу;

- CYANEX 272 экстрагентімен мыстың кешенді қосылысты түзуін ИҚ спектрометрмен зерттеу;

- жүргізілген зерттеулердің экономикалық есептері;

- қауіпсіздік және еңбекті қорғау шараларын ұйымдастыру.

- зерттеу жұмысының экономикалық есептеулерін жүргізу.

АННОТАЦИЯ

Дипломная работа состоит из разделов: введение, литературный обзор, практическая часть, экономическая часть, мероприятия по безопасности и охране труда, Заключение, Список использованной литературы, всего на 35 страницах, в том числе 6 таблиц, 8 рисунков. Список использованной литературы-20.

Объект исследования-экстрагент CYANEX 272, раствор сульфата меди, многокомпонентный сульфатный раствор.

Новизна работы прямая характеристика комплексного соединения экстрагента cyanex 272 с медью

Целью данной дипломной работы является изучение комплексного соединения меди с экстрагентом cyanex 272.

Для решения этой цели были поставлены следующие задачи:

-проведение анализа литературных источников обработки гидromеталлургической технологией;

- Исследование физико-химических свойств реагента CYANEX 272;

-селективная экстракция металлов реагентом CYANEX 272 из синтетического многокомпонентного сульфатного раствора при различных рН значениях раствора;

- Исследование спектрометром ИК комплексных соединений меди с экстрагентом CYANEX 272;

- экономические расчеты проведенных исследований;

- организация мероприятий по безопасности и охране труда.

- проведение экономических расчетов исследовательской работы.

ANNOTATION

Thesis consists of sections: introduction, literature review, practical part, economic part, measures for safety and health, Conclusion, References, a total of 35 pages, including 6 tables, 8 figures. References-20.

The object of study-the extractant, CYANEX 272, copper sulfate solution, multi-component sulphate solution.

The novelty of this work is a direct characterization of complex compounds of the extractant cyanex 272, copper

The aim of this thesis is to study the complex compound of copper with extractant cyanex 272.

To achieve this goal, the following tasks were set::

- analysis of the literature of hydrometallurgical processing technology;
- Investigation of physical and chemical properties of cyanex 272 reagent;
- selective extraction of metals by cyanex 272 reagent from synthetic multi-component sulfate solution at different pH values;
- Study by IR spectrometer of complex copper compounds with cyanex 272 extractant;
- economic calculations of the research;
- organization of safety and labor protection measures.
- carrying out economic calculations of research work.

МАЗМҰНЫ

	Кіріспе	9
1	Әдеби шолу	11
1.1	Түсті металдарды алуда гидрометаллургиялық процестердің қолданылуы	11
1.2	Никель өнеркәсібінің дамуы мен оның Қазақстандағы болашағы	12
1.3	Өнімді ерітіндіден никельді экстракциямен бөліп алу	14
1.3.1	Ni, Co, Cu құрамды өнімді ерітінділерден металдарды бөліп алуға арналған экстрагенттер	17
1.3.2	CYANEX экстрагенттерінің түрлері	18
2	Тәжірибелік бөлім	20
2.1	Бастапқы реагенттер мен жабдықтар	20
2.1.1	CYANEX 272 экстрагенті	20
2.2	Никель, кобальт, мыс және темір құрамды сульфатты ерітінділерден металдарды бөлу	22
3	Экономикалық бөлім	28
4	Қауіпсіздік және еңбек қорғау бөлімі	31
	Қорытынды	33
	Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	35

КІРІСПЕ

Түсті металдар металлургиясында гидрometаллургиялық әдіс кеңінен қолданылады. Кедей және құрамы күрделі кендер мен концентраттарды өңдеу үшін пайдалануда маңыздылығы үлкен, себебі олар металдарды жоғары дәрежеде бөліп алуды қамтамасыз етеді. Аппаратты құрылғыларының қарапайым-дылығы, энергияның аз шығыны, қоршаған ортаның аз ластауы және пирометаллургиямен салыстырғанда жұмыс жеңілдігі гидрometаллургияның кең ауқымда дамуына септігін тигізеді. Түсті металдарда қолданатын гидрometаллургиялық әдістердің ішінде экстракция – бөліп алушы, концентрациялаушы және металдарды тазалаушы процесс ретінде ерекше орын алады.

Заманауи металлургиялық процестерде ерітіндіден металды бөліп алудың қарқынды жолдары болу керек. Сонымен қатар, түсті, қара, бағалы металдардың қолдану аймағы кеңейген сайын, металдың тазалығына қатаң талаптар қойылуда. Кейбір тапсырыс берушілерді метал құрамында басқа қоспалардың миллионнан бір үлесі болса да қанағаттандырмайды. Бай кендердің аз болуынан металлургиялық өндіріске құрамында бағалы металл аз шикізат жіберіледі, соның салдарынан таза металл алу қиындай түседі.

Бір ғана пиро және гидрometаллургиялық әдістер қышқылды кедей мыс шикізатынан керекті тазалықтағы металды алуға жеткіліксіз болып жатады. Сонымен қатар, өңдеуде жиі қолданылып жүрген әдістер полиметалды кендер мен концентраттардан бағалы заттарды комплексті өндіріп алуды қамтамасыз ете алмайды. Гидрometаллургиялық әдісті қолданудың ең тиімді объектісі силикатты және қышқылды кендер болып табылады.

Бірқатар металдарда бөліп алуды қиындататын физика-химиялық қасиеттер бар. Мұндай металдарды тиімді бөліп алу үшін элементтердің қасиеттері мен құрылымына негізделген әдістер қажет. Сонымен қатар, қоршаған ортаны ластамау үшін жабық технологиялық циклдегі, ағынды суларсыз және атмосфераға зиянды газдарды шығармайтын металлургиялық процестер қажет. Осы қойылған талаптардың барлығына ядролық технологияда және түсті металлургияда кеңінен қолданылатын сұйықтық экстракция әдісі жауап береді. Экстракция процесінің артықшылығы ең бірінші, үзіліссіз жоғары өнімді процесті жеңіл ұйымдастыруында, сонымен бірге күрделі және эксплуатациялық шығыны аз және еңбек жағдайы біршама жақсырақ. Онымен қоса экстракциялау қалыпты қысым мен температурада жүзеге асырылатынын ескеру керек [1].

Экстракция процесі өндірілетін металға жоғары таңдамалылығымен ерекшеленеді, бұл қасиеті процесті қысқа уақытта, энергияның және материалдың салыстырмалы аз шығынында жүргізуге, сонымен қатар химиялық реагенттерді үнемдеуге мүмкіндік береді.

Бұл проблеманың маңыздылығы бұрын экономикалық тиімсіз болып саналатын кедей шикізатты қайта өңдеп, таза металл алу мүмкін болады. Өндіріс-

тегі кедей, аралас кендерді қайтадан өңдеуге жіберу арқылы кендік базаны азайту. Жұмыс осы мәселені шешуге негізделген.

Қолданылып жүрген технологиялық схемаларға экстракция процесін қосымша көмекші процесс ретінде енгізу айтарлықтай экономикалық тиімділікті береді. Мұндай өзгерістерді енгізу мыс, мырыш, никель, кобальт, алтын және т.б. қасиеттері ұқсас элементтерді электролитті бөлудің алдында қолдану тиім-ді.

Зерттеу объектісі – CYANEX 272 экстрагенті, мыс сульфаты ерітіндісі, көпкомпонентті сульфатты ерітінді.

Жұмыстың жаңалығы – CYANEX 272 экстрагентінің мыспен кешенді қосылысты түзу сипаттамасы

Осы дипломдық жұмыстың мақсаты – CYANEX 272 экстрагентімен мыстың кешенді қосылысты түзуін зерттеу.

Осы мақсатты шешу үшін келесідей міндеттер қойылды:

- гидрометаллургиялық технология-мен өңдеуге әдеби көздерді талдау жүргізу;

- CYANEX 272 реагентінің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу;

- синтетикалық көпкомпонентті сульфатты ерітіндіден ерітіндінің әр түрлі рН мәнінде металдарды CYANEX 272 реагентімен селективті экстракция жүргізу;

- CYANEX 272 экстрагентімен мыстың кешенді қосылысты түзуін ИҚ спектрометрімен зерттеу;

- жүргізілген зерттеулердің экономикалық есептері;

- қауіпсіздік және еңбекті қорғау шараларын ұйымдастыру.

- зерттеу жұмысының экономикалық есептеулерін жүргізу.

Дипломдық жұмыс Қ.И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТЗУ-дың «Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы металдарды алу технологиясы» кафедрасының зертханасында жүргізілді.

1 Әдеби шолу

1.1 Түсті металдарды алуда гидрометаллургиялық процестердің қолданылуы

Түсті металдардың бай кендерінің үлесі әлемде жылдан жылға азаюда. Кеннің қорын ұстап тұру және металдардың өндірілетін көлемін төмендетпеу үшін соңғы жылдары қиын ашылатын көпкомпонентті кендерді өңдеуге тартуда. Мұндай кендерді өңдеу үшін гидрометаллургиялық әдіс, соның ішінде шаймалау, өнімді ерітіндіден металдарды экстракциямен бөліп алу тиімді нәтижелер беруде.

Гидрометаллургиялық әдіспен никельді алу мысты алуға қарағанда көбірек қарастырылған. Қазіргі кезде күкіртқышқылды, аммиакты және тұзқышқылды ерітінділерді пайдаланып тотыққан никель кендерін, сульфидті никель концентраттарын, пирротинді концентраттарды және сульфидті жартылай өнімдерді (штейндерді, фاینштейндерді және т.б.) өндірістерде өңделуде [2].

Негізінен тотыққан никель құрамды кендерден никельді бөліп алу әдістері баршылық. Тотыққан никель кендерін күкіртқышқылды ерітінділермен шаймалайды. Шаймалау процесі жүргізілгеннен кейін, өнімді ерітіндінің артылғанын сорбция процесіндегі ионитті күкіртқышқылына береді.

Иониттен күкіртқышқылды десорбциялағаннан кейін, оны никельді шаймалауға түсетін айналымдағы ерітіндіні нығайту үшін пайдаланады. Ерітіндінің қышқылдылығы азайғаннан кейін, оны никельдің сорбция процесіндегі хелат типті ионалмастырғыш шайырына жіберіледі. Никельдің жоғары құрамды десорбаты белгілі технологиямен өңделеді. Рафинаттың жоғары темір және магний құрамын күкіртқышқылды концентрацияға дейін нығайтады, ол әрине никельдің тиімді шаймалануын өндіреді, бұл нәтиже өз кезегінде ерітіндіні шаймалайтын бірінші операциялық әдіс болып табылады. Айналымдағы ерітінді құрамындағы темір мен магнийдің бір бөлігін, кендегі компоненттерді күкірт қышқылымен бейтараптандыру есебінен және сазды минералды кендерді сорбциялау есебінен кендік блогта шөктіріледі.

Бұл жағдайда, Fe және Mg негізгі қоспаларының құрамы өнімді ерітінділерді тұрақтандыру үшін жұмсалады.

Біз шаймалаудың үш түрін қарастыруды жөн көрдік.

1) *Үймелі шаймалау*. Орташа үлгідегі магний кенінің ірілігі – 10 мм, бөлшектердің орташа мөлшері – 10 кг, полипропилен тік бағанда құйылады. 10 литр мөлшерінде күкірт қышқылының ерітіндісін, 100 г/л концентрациясы бар күкірт қышқылын колоннаның жоғарғы бөлігіндегі кеннің бетіне 5 сағ/дм³ жылдамдықпен береді. Шаймалау отыз күн жүзеге асырылды, өнімді 100 г/дм³ күкірт қышқылы ерітіндісімен нығайтылып отырды, одан кейін әрбір үш күн сайын кеннің бетіне ерітіндіні нығайтуға берілген.

2) *Агитациялық шаймалау*. Орташа үлгідегі магний кенінің мөлшері 1кг, ірілігі – 5 мм, екі сағат бойы 70-80 °С температурада 100 г/л концентрациясы бар

1 литр күкірт қышқылын, 2 литрлік стаканда агитациялық-чанда шайма-лауға тура келді.

3) *Жерасты ұңғымалы шаймалаумен алынған ерітінділер.* Отыз күн ішінде эксперименттік ұңғымаларда никельді кеннің жаңа ошақтары жүзеге асырылды. Ұңғымаларда концентрациясы 100 г/л күкірт қышқылды ерітінділері берілді (оған дейін қышқылдығы 5 г/дм³ болатын). Айдалатын ұңғымаларда өнімді ерітіндінің күкірт қышқылы 25 г/дм³ қамтиды және никельдің ионитті сорбциясына дейін ерітіндінің қышқылдығын азайту үшін DOWEX M 4195 ионитті шайырда күкірт қышқылды сорбция операциясына беріледі. Күкірт қышқылды сорбциядан кейін ерітіндінің рН 1,8 болып орнатылады. Содан кейін өнімді ерітінді ионитті шайырмен DOWEX M 4195 сорбциялық баған-дарға берілді, ал рафинат 100 г/дм³ күкірт қышқылымен нығайтылды және де-сорбция операцияларынан Н₂SO₄ және қайта сақталған бес ұңғыма берілді. 30 г/л никель және 4 г/дм³ темір құрамымен десорбат белгілі технологиямен өңделді.

Магний және темір құрамды айдалатын өнімді ерітінділер алғашқы он күнде 5 г/дм³ темір мен 15 г/дм³ магний дейін өсті, содан кейін осы деңгейде тұрақ-танды [3]. Соңғы өнімді ерітінділердің химиялық құрамы 1.1-кестеде келтірілген.

1.1 Кесте – Өнімді ерітінділердің химиялық құрамы

Шаймалау әдістері	Өнімді ерітінділердің құрамы, пайыз							
	Ni	Co	Fe	Mg	Mn	Cr	Zn	E, пайыз
Үймелі шаймалау	60,0	2,2	0,08	10,1	20,5	1,3	0,4	0,07
Агитациялық шаймалау, 70-80 °С	65,0	2,4	0,1	20,2	31,7	1,6	0,6	0,08
Жерасты ұңғымалы шаймалаумен алынған ерітінділер	63,0	2,0	0,08	5,3	15,6	0,7	0,2	0,08

1.2 Никель өнеркәсібінің дамуы мен оның Қазақстандағы болашағы

Қазақстандағы түсті металдар өндірісі технологиясының дамуы Ресейдің металлургия өндірісінің дамуымен, инженерлер мен квалификацияланған жұмысшыларды дайындау, ғылыми-зерттеу және жобалау жұмыстарымен тығыз байланысты.

Тотыққан никель кендерінің алғашқы кен орындары ІХ ғасырда Оралда, Ревді ауданында ашылған. Оралда никель кендерін ұзақ уақытқа дейін мыс кендерімен шатастырған. Тек ІХ ғасырдың 50-жылдарында Ревді кен орны, тотыққан никель кендерінің негізгі кен орны деп болжамдаған. Ал ІХ ғасырдың 60-жылдарында Ревді металлургиялық зауытында никель алудан сынақ жүргізген, нәтижесінде бірнеше тонна ферроникель алынған, сол уақытта оны никель

деп атаған. 70-жылдарда никель алудағы сынақтарды тоқтатқан, өйткені Жаңа Каледония зауыты жұмысқа қосылғаннан кейін никельдің бағасы күрт төмендеді, сондықтан орыс кәсіпкерлері жаңа өндірісті ұйымдастыру тиімсіз деп санады.

1914-1917 жылдар аралығында Ресей түсті металдар алу жолында үлкен қиыншылықты бастан өткізген, соның ішінде никель толығымен шетелден келетін, сондықтан Оралдағы кен орындардың кендерінен никель алудың тәсілдерін қайта өңдеуге деген қажеттілік пайда болды. Бірақ соғыстың кесірінен пайда болған мүлдем ауыр жағдайы және ізінше болған азамат соғысы, Орал никель кендерінен никель өндіріп алуды тоқтатты.

Ресейдің никель өндірісі Кеңес өкіметі кезінде құрылған. Уфалей никель кен орынының негізінде, Оралдағы никель зауытын салды. Зауытты жобалау үшін, тотыққан никель кендері мен штейнді бессемерлейтін сынақты балқыту жүргізу үшін құрылғыларды қондырған. Жобалау материалдарын бірнеше рет өзгертіп, зауыт салу жолында оның қуаттылығын едәуір көбейткен. Уфалей никель зауыты металдандырылған никельді ронделей түрінде беріп отырған.

Уфалей зауыты жұмысқа кіріскеннен кейін геологиялық барлау жұмыстары мен жаңа зауыт салудың дайындық жұмыстары жүргізілген, сонымен бірге басқа кен орындарының қатарынан никель кендерінің қайта өңдеуі ұйымдастырылған. Жобалау жұмыстарының көлемі үлкен болуына байланысты, қалайы және никель өнеркәсіптерінің өндірісін жобалайтын институт құрылды. Никель өндірісі құрылған жылдары үлкен көлемдегі ғылыми-зерттеу жұмыстары жүргізіліп, квалификацияланған жұмысшылар мен білікті мамандардан тұратын кадрлар дайындалған.

Қазіргі уақытта Ресейде никель кендерін қорыту ірі жаңа өндірістер – комбинаттарда жүргізіледі: Норильск кен-металлургия «Североникель», «Печенганикель», «Южуралникель» және ферроникель шығаратын Побуж никель зауыты.

Қазіргі Қазақстан жерінде: Ақтөбе облысының маңында тотыққан никель кендерінің аз-маз кен орындары бар. Келешекте осы кендерді қазып алып, Орск қаласындағы «Южуралникель» комбинатында өндірілуі мүмкін және металды никель немесе ферроникельді өңдейтін кіші көлемдегі өндіріс орны құрылуы мүмкін [4].

ШҚО-дағы жаңа никель зауытында шикізат өңдейтін бірегей технология енгізіледі. Шығыс Қазақстан облысында никель өндіретін зауыт салынады, онда никель кенін кептіріп, шыңдайтын инновациялық жаңалықтар алғаш рет қолданылмақшы. Мемлекеттік қолдаудың тиімділігі Қазақстанның инновациялық алаңында ерекше байқалуда, оны жаңа өндіріс орындары мен кәсіпорындардан көруге болады. Бұл кәсіпкерлік пен өнеркәсіптік кәсіпорындардың ғана емес, әлеуметтік салалардың дамуына да қозғау салуда, жұртшылықты жаңа жұмыс орнымен қамтамасыз ету арқылы өңірлердің экономикалық ахуалы жақсаруда.

Жаңа зауыт үшін Қазақстанның қышқылданған жұтаң никель кенін қайта өңдеудің әлемде теңдесі жоқ металлургиялық технологиясы жасалды. Техноло-

гиялық жаңалықтың негізінде жаңғыртылған «Ванюков пеші» алынды. Енді ол шикізат дайындау мен балқыту үдерісін бір кешенге біріктіретін шыңдау жүйесіне ие. «Ванюков пеші – Кальцинация жүйесі» аталған бұл инновациялық технологияның айтарлықтай артықшылықтары бар. Ол қолданылып жүрген пештер мен агрегаттардың аралық қуатын 8-10 есе арттыруға мүмкіндік береді. Шетелдік технологиялардан 2,5 есе төмен жүйе кен өңдеу мен балқыту үдерісінің ыңғайлылығы мен үнемділігін қамтамасыз етеді.

Сонымен қатар, технология металлургия ісінде инновациялық болып есептелетін жұтаң кенді қайта өңдеуге мүмкіндік туғызады.

Жұтаң кенді қайта өңдеу – бұл никель металлургиясындағы жаңалық. Қазір Қазақстанда кен құрамындағы никельдің үлесі 1 пайыз, ал әлемде 1,5-2,5 пайыз. Біздің технология Қазақстанның кедей никель шикізатын қайта өңдеуде алдыңғы қатарға шығуына жағдай жасайды.

Аталған зауыттың жобалық қуаты – жылына 1,3 млн тонна. 2011 жылдың қорытындысы бойынша «Ванюков пеші – Кальцинация жүйесі» қазақстандық инновациялық форумда «Қазақстандағы ең үздік инновациялық ғылыми-техникалық жоба» деп танылған. Осылайша, аталған инновациялық жаңалықты қолданатын никель зауыты Қазақстанның индустриялық дамуына қосылған тағы бір жағымды жаңалық болмақшы [5].

1.3 Өнімді ерітіндіден никельді экстракциямен бөліп алу

Сұйықтық экстракция – металдар иондары мен қосылыстарын, сулы фазадан, сумен араласпайтын сұйық органикалық фазаға бөліп алу процесі. Реэкстракция деп экстракцияланған металды қайтадан органикалық фазадан сулы ерітіндіге өткізу, және осы арқылы металдың шоғырландырылуы және қоспалардан тазартылуы жүреді.

Экстракция процесін салыстырмалы қарапайым аппараттарда жүргізеді. Процесс жеңіл автоматтандырылады. Экстрагентті қайтадан қолдану мүмкіндігі экстракцияны экономикалық тиімді етеді.

Қазіргі кезде экстракция процесін кешенді кендерден металдарды бөліп алу, соның ішінде бағалы металдарды бөлу, атап айтқанда, гидрometаллургияда мысты өндіріп алу үшін, кобальт пен никельді бөліп алу үшін, ниобий мен танталды, цирконий мен гафнийді, молибден мен ренийді бөліп алып тазарту үшін, сонымен қатар сирек жер және платиналық металды тазарту үшін қолданады.

Органикалық фаза – бөліп алынатын металмен, органикалық фазада еруге қабілетті кешенді немесе тұзды қосылыстар түзейтін органикалық заттан (экстрагент) тұрады. Кейде органикалық реагенттің сұйылтқыштағы ерітіндісін экстрагент деп атайды.

Экстрагенттерді әдетте арнайы сұйылтқыштардың қоспасымен қолданады. Сұйылтқыштың көмегімен қатты экстрагенттерді қолдануға болады және

сұйық экстрагенттердің физикалық қасиеттерін жақсартуға болады (мысалы тығыздық, қысым). Сұйылтқыш шығарылатын металмен қатты араласпайды, бірақ экстракция процесінің көрсеткіштеріне әсер етеді.

Реэкстракциялаушы ерітінділер ретінде (реэкстрагенттер) қышқылдардың, тұздардың және солардың негіздерінің ерітінділерін қолданады. Реэкстракция нәтижесінде экстрагент регенерациясы да жүзеге асады.

Өту механизмі бойынша экстракциялық процестерді келесі негізгі типтерге бөледі: бейтарап экстрагенттермен экстракциялау, анионалмастырушы экстракция, катионалмастырушы экстракция, жай физикалық бөлу, экстракцияның аралас механизмі.

Катионалмастырушы экстрагенттерге хелаттүзуші реагенттер жатады. *Хелат түзуші реагенттер* – металдар катиондарымен бірге циклдық кешенді қосылыстар (ішкі кешенді қосылыстар немесе хелаттар) түзетін органикалық заттар, нәтижесінде кешен түзу кезіндегі ығыстырумен қатар металға реагенттің екі атомының немесе сутегінің бір атомының қосылуы жүреді. Металл катиондарымен бірге байланыс түзетін атомдар екі түрдегі функционалды топтарына жатқызуға болады. Біріншіден, бұл катион сутегін шығаратын топтар. COOH , $-\text{SO}_3\text{H}$, $=\text{POOH}$ осындай болуы мүмкін, яғни органикалық қышқылдардың функционалды топтарына ұқсас, бірақ хелат түзуші реагенттердің құрамында жиі кездесетін гидроксильді (спиртті) топ $\equiv\text{C}-\text{OH}$ немесе оксимді топ $=\text{NOH}$. Екіншіден, металмен бірге донорлы-акцепторлы байланыс түзетін топтар. Бұл топтардың құрамында оттегі атомы (кетонды топ $=\text{C}=\text{O}$, гидроксильді топ $-\text{OH}$ немесе жоғары донорлы қабілеттілігі бар азот атомдары (аминді топтар $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$, оксимді топ $=\text{NOH}$ және т.б.) болады. Біріншілікті никельді никель-темір-мыс сульфидті кендерінен (әдетте, 1-3 пайыз Ni) немесе латеритті никель кендерінен өндіреді. Бұл екеуі де кобальттың экономикасына маңызы зор. Сульфидтер тарихи қолайлы болатын, себебі жаңғыртуға көнбейтіндіктен төмен өндіреді, балқыту және рафинаттау арқылы жоғары сапалы концентратты қалпына келтіреді. Әлемде никельдің жер асты қорының 30 пайыз жуығын сульфидті кендер құрады, сондай-ақ неғұрлым үнемді бұл ресурстар біртіндеп таусылып жатқандықтан, өндіру және қайта өңдеу күрделілігі мен құны сөзсіз артады [12].

Сұйықтық экстракция 1970 жылдың басынан бастап никель және кобальт алу үшін қолданыла бастады, бірақ коммерциялық бағдарламаларды қолдану негізінен концентратталған Ni/Co ерітіндісінен металдарды бөліп алу үшін бағытталған. Кеңірек тараған никельді өндіру өнеркәсібіндегі латеритті өңдеу процесінің дамуы мынадай факторларға тәуелді болды:

- жаңа реагенттермен экстракцияны дамыту және коммерцияландыру;
- жабдықтарды жобалау және сұйықтық экстракция техникасындағы өзгерістер.

Соңғы екі онжылдықтағы айтарлықтай прогресс: бөлу және өндіру технологиясымен металдар жасалды, хелатты гидроксидті дамыту экстрагенттері мыс пен мыс экстракция/электрөліз (SX/EW) технологиясы үшін күрт мыс

өнеркәсібіне өзгерді. Сонымен қатар, 1980 жылдар ортасында Cyanex 272 экстрагентін енгізу никельді кобальттан бөлу үшін Ni/Co саласына үлкен әсер етті [13].

Жалпы жағдайына келсек, экстракциялық процестің экономикасы өңделген ерітінділердің көлеміне байланысты екені анық. Нақтылай келсе, айналымдағы ерітінділердің кең ауқымда технологиялық операциямен біріктіріп пайдаланылуы болып табылады. Өңделетін ерітінділердің құрамы мен көлемінің ауытқуы экстракциялық процестің экономикасына үлкен әсер етеді (күрделі шығындар және эксплуатациялық шығындар).

Күрделі шығындар. Ең алдымен күрделі шығынға өндірісті толықтай қамтамасыз ететін қондырғының құны жатады және оған экстракцияға, жууға және реэкстракцияға қажетті кезеңдердің саны жатады. Күрделі шығындарды бағалау кезінде ғимараттың биіктігі мен құрылыс алаңына кеткен құрылыстың құнын назардан тыс қалдыруға болмайды. Шығынның ең маңызды бөлігіне қондырғыны таңдайтын органикалық фазаның құнын айтуға болады.

Күрделі шығындарға келесідей факторлар әсер етеді:

- кезеңдердің саны және араластырғыш-қондырғы немесе бағаналар;
- кинетика және араластырғыш құрылымының өлшемі;
- бірігу және экстрагенттің бір жолғы жүктелу құны мен экстрактордың

түрін анықтайтын седиментация ауданы;

- экстрагент күлі және оны өндіретін қондырғының құны;
- жалпы ағыны мен фазалар көлемінің қатынасы;
- құрылыс шарттары;
- қосалқы жабдықтар (насостар, құбырлар, жабдық және т.б.);
- қоршаған ортаны қорғау нормаларын сақтайтын қондырғы;
- жобалау.

Эксплуатациялық шығындар. Бұл шығындарды сегіз негізгі бөліммен байланыстыруға болады:

- экстракция алдында ерітінділерді дайындау;
- экстрагентті алдын-ала өңдеу;
- экстракцияланбайтын металдарды жою үшін экстрагент жуу. Операцияның құны – 10 теңге/кг металға. Кейбір жағдайларда жуу тіптен қажет болмайды;
- реэкстракцияға қатысты шығындар өте маңызды. Түпкі өнім түрін анықтау үшін жиі реэкстрактіленетін агент таңдау өте маңызды. ТБФ – HNO_3 жүйесінде сулы реэкстракцияның құны тәжірибе жүзінде нөлге тең;
- экстракциялық процестің барлық кезеңдеріндегі еріткіш шығындарын ескеруге тиіс. Әрбір процесте еруге байланысты шығындар болады, оған рН пен тұздың құрамы әсеретеді. Ескерекететін жайт, жоғары қышқыл немесе сілтілі ортада экстрагенттің тозуына байланысты шығындардың болатыны;

- жұмыс күшінің құны мен операциялық шығындары әдетте металдың килограммына бірнеше цент жұмсайды. Бірақ, егерде технологиялық сызба нұсқа болымсыз болса және жеке операциялар қолдың еңбегін қажет етеді, бұл жағдайда шығындар тіптен жоғары болады;

- араластыру үшін энергия құны, жабдықтардың типтері мен өңделген ерітінді көлеміне байланысты;

- операциялық шығындардың көбею себебі рафинаттан металдың жолдан бөлінуін қалпына келтіру ұйымы болуы мүмкін, егерде оның құрамы мұны іске асыруға көнсе ғана. Егер санитарлық тазалықта рафинатты өңдеу қажет болған жағдайда, онда оған қосымша шығындар қосылады [14].

1.3.1 Ni, Co, Cu құрамды өнімді ерітінділерден металдарды бөліп алуға арналған экстрагенттер

Коммерциялық мақсатта Ni/Co өңдеу үшін экстрагенттердің алты түрі бар:

- үшіншілікті амин (мысалға, Аламин (R) 336, Аламин (R) 308, Адоген (R) 381), никель-хлоридті ерітінділерін кобальт өндіру үшін пайдаланады;

- карбон қышқылы (мысалға, Versatic (R) 10), сульфатты ерітінділерден кобальт немесе никель өндіру үшін пайдаланады;

- органофосфорлы қышқыл (мысалға, D2EHPA), никель-сульфатты ерітіндіден кобальт өндіру үшін пайдаланады;

- органофосфонды қышқыл (мысалға, PC-88A, Ionquest (R) 801), никель-сульфатты ерітіндіден кобальт өндіру үшін пайдаланады;

- органофосфинді қышқыл (мысалға, Cyanex 272), никель-сульфатты ерітіндіден кобальт өндіру үшін пайдаланады;

- кетоксимдер (мысалға, LIX (R) 87QN, LIX (R) 84), аммиак ерітінділерден никельді бөліп алу үшін пайдаланады.

Экстрагенттер саны әсерлі көрінуі мүмкін, дегенмен, осы фактіні ескере отырып нақты таңдау өте шектеулі, экстрагенттер никель – кобальт өңдеу айналысатын ерітінділердің үш негізгі түрлерін, атап айтқанда: хлорид, сульфат және аммиак ерітінділерін қамтиды.

Сульфатты қорытпалар үшін, фосфорорганикалық экстрагенттердің осы үш түрі арасындағы айырмашылық, негізінен кобальттың никельге селективтілік дәрежесінің шектеулілігін көрсетеді. Кальций мен магнийдің шамалы айырмашылықтары бар: кобальт үшін D2EHPA кальций мен магнийге бірнеше селективті, бірақ оның орнына Cyanex 272 бар. Алайда, Cyanex 272 кобальт үшін кальцийге қарағанда тиімділігі аздау, сондықтан көптеген өндірістік қадамдар әрбір рН-ты өте мұқият бақыласа, ең алдымен, кальцийден кобальтты ығыстыру нәтижесінде кейбір қалыптастырулар тығыз болады, егер сулы фазадан қаныққан кальцийді бөліп алғанда ғана [15].

1.3.2 CYANEX экстрагенттерінің түрлері

Никель үшін жаңа экстрагенттерді дамыту техникалық күрделі және экономикалық тиімді болып табылады.

Cytec компаниясы CYANEX текті экстрагенттердің көп түрлерін өндіруде, олар: Суанех 272, Суанех 301, Суанех 572, Суанех 600, Суанех 921, Суанех 923.

CYANEX 301 экстрагенті кобальт және никель өнімдерінің араласуын зерттеу үшін қолданылады. Бұл экстрагент, дитиофосфин органикалық қышқылдары, «Cytec» Канададан коммерциялық қол жетімді және бастапқыда монотиофосфин (CYANEX 302) нұсқасымен бірге әзірледі, сұйық экстракция-лы кальций мен магнийден мырышты селективті бөліп алу үшін.

CYANEX 301 экстрагентінің артықшылықтары: өндіру кинетикасының жылдамдығы және жылдам бөлу кіреді, сонымен қатар ешқандай органикалық модификатор қажеттілігі мен сульфаттар және хлоридтер өндіру/беру қажеттілігі жоқ.

Әрине, CYANEX 301 экстрагентінің басты проблемасы оның химиялық тұрақтылығы болып табылады. Fe (III) сияқты металл иондарының оттегі және тотығуы қатысуымен, оның органикалық дисульфид қалыптастыру үрдісі бар, металл катиондарын жылу өндіру үшін ешқандай сутек алмаспайды.

CYANEX 301 экстрагентін іске асыру және синергетикалық жүйеге негізделген жаңа экстрагенттерді дамыту, никель өнеркәсібінде никель-кобальт өңдеу үшін жаңа мүмкіндіктер ашты. Өнеркәсіп бір мезгілде кездесу барысында, оның қызметін қоршаған ортаға әсері туралы қатаң шектеулер мен проблемаларды азайту және күрделі шикізатты өңдеуге қажеттілік алдында тұр, бұл өте маңызды болып табылады.

Ni/Co сульфатты ерітінділерінен никельді бөліп алу үшін әдеттегі экстрагенттер тиімді болып табылады, бірақ тек жоғары рН диапазонында ($\text{pH} \geq 6-7$) болады, сондықтан никельді басқа қоспалармен бірге немесе кейін бөліп алады (Fe, Cu, Zn, Ca, Mn, Co). Негізінде, Co/Ni көбеюі таңдамалы оргонофосфонды (PC-88 A, Ionquest 801) және оргонофосфинді (CYANEX 272) экстрагенттер-мен байланысты, нәтижесінде біртіндеп жоғары рН-та никель өнімі араласады.

CYANEX 572 экстрагенті сирек-жер элементтері үшін қолданылады. CYANEX 572 хелаттүзуші жоғары фосфор тұрақтылығы бар экстрагент, ол дәстүрлі фосфон қышқылды экстрагенттермен салыстырғанда сұйықтық экстракцияның өнімділігін жақсарту үшін арналған. Ол арнайы сирек-жер элементтерін өндіру және тазарту үшін әзірленген. Экстрагентте ауыр сирек-жер элементтерін тиімді алуға арналған экстракциялық күш профилі бар, төмен концентрациялы қышқыл жолақтарын пайдалана отырып өнімді тазалайды. Негізгі артықшылықтары:

- қышқылды экономдау;
- ауыр сирек-жер металдар тандалған;
- солтүстік Америкада өндірілген;
- фосфон қышқылды экстрагенттермен салыстырғанда оңтайландырылуы.

CYANEX 600 экстрагенті молибден үшін қолданылады. CYANEX 600 экстрагенті қышқыл ерітінділерден молибден концентрациясын тазалау және шоғырландыру үшін пайдаланылады. Жоғары аминді экстрагенттерге байланысты Суанех 600 экстрагентінің бірқатар артықшылықтары бар:

- шаймалау ерітіндісіндегі мышьяк, темір, алюминий, мыс, хром мен рений сияқты металдарға қарағанда молибденнің селективтілігі жақсартылған;

- молибденнің жоғары жүк сыйымдылығы;
- жетілдірілген фазалық сипаттамасы;
- молибденді қалпына келтіру жарамдылығы.

CYANEX 921 және CYANEX 923 экстрагенттері басқа да элементтер үшін қолданылады. CYANEX 921 және CYANEX 923 экстрагенттері қолданылатын салалары:

- мысты электроаффинаптап қоспаларды шығару;
- дымқыл фосфор қышқылынан уран өндіру;
- тантал/ниобийді бөлу;
- фосфор қышқылынан кадмийді шығару;
- органикалық қышқылдар мен спирттерді жою;
- күкірт және тұз қышқылынан өндіру [16].

2 Тәжірибелік бөлім

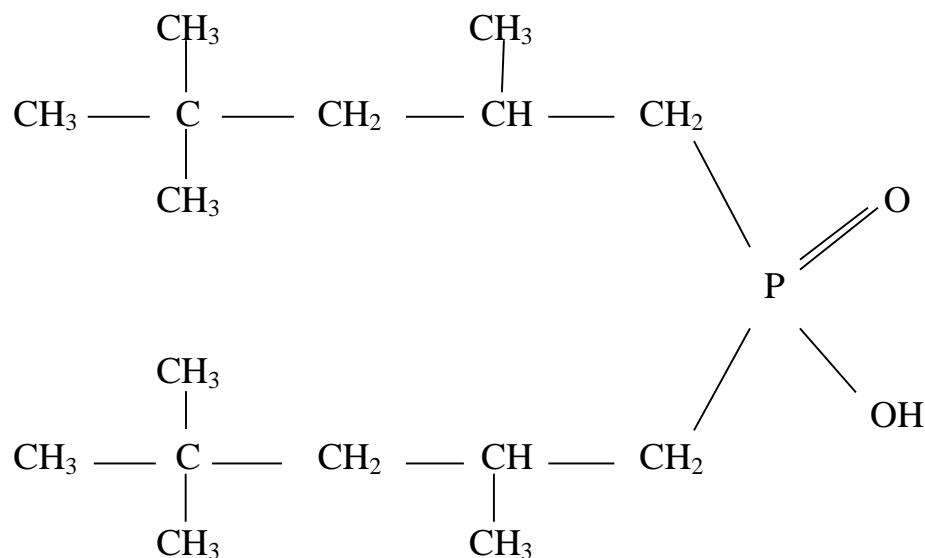
2.1 Бастапқы реагенттер мен жабдықтар

Зерттеу жұмысы қазіргі кезде әлемнің әр жерінде гидрометаллургиялық жолмен никельді, мысты, мырышты және т.б. түсті металдарды бөліп алу практикасында қолданылып жүрген СYANEX 272 экстрагентімен жүргізілді. Зерттеу барысында сондай-ақ никель, мыс, темір сульфаттарының әр түрлі концентрациясындағы синтетикалық және құрамында аталған металдардың иондары бар өнімді ерітінді пайдаланылды.

2.1.1 СYANEX 272 экстрагенті

СYANEX 272 хелаттүзуші экстрагент және өндірушінің пікірі бойынша ол әлемдегі ең алдыңғы қатарлы экстрагенттер тобына жатады. СYANEX 272 экстрагенті сульфатты және хлоридті ортада никельден кобальтты бөліп алу үшін тексерілген және тиімді реагент болып табылады. Қазіргі уақытта әлемдегі кобальттың көп бөлігі осы экстрагентпен өндіріледі. Мысалға: Еуропада, оңтүстік Америкада, Канада, Қытай және Австралияда осы экстрагентпен жұмыс жасайды.

СYANEX 272 экстрагентін хош-иісті және алифаттық еріткіштермен толықтай араластырамыз, ол қыздыруға және гидролизге өте төзімді. СYANEX 272 экстрагенті улы материал емес. Оның химиялық құрылымы:



2.1 Сурет - СYANEX 272 бис (2, 4, 4 - үшметилпентил) фосфин қышқылы

СYANEX 272 экстрагентінің белсенді компоненті фосфин қышқылы болғандықтан, металдар катион алмасу реакциясы бойынша бөліп алынады. СYANEX 272 экстрагенті никельдің қатысуымен кобальтқа селективті болға-

нына қарамастан, ерітіндінің рН деңгейіне байланысты басқа да көптеген катиондарды бөліп алу қасиетіне ие.

CYANEX 272 экстрагенті өндірушінің пікірі бойынша жоғары стандарттарға сәйкес және экономикалық тиімді болып табылады. Оның физика-химиялық және экстракциялық қасиеттері 2.1-кестеде келтірілген.

2.1 Кесте - CYANEX 272 экстрагентінің сипаттамасы

Параметрлердің атауы	Көрсеткіштері
CYANEX 272 экстрагенті	Бис (2,4,4-үшметилпентил) фосфин қышқылы
Экстрагенттегі фосфин қышқылының үлесі	85пайыз
Экстрагенттің тсыртқы түрі	түссіз немесе ашық-сары сұйықтық
Экстрагентіңмолекулалық массасы	290 г/моль
24°C меншікті салмағы	0,92 Н/м ³
Букфильд бойынша тұтқырлығы, 25°C температурасында 50°C температурасында	142 Па·с 37 Па·с
дистилденген суда еруі рН 2,6-да рН 3,7-де	16 мкг/мл 38 мкг/мл
қайнау температурасы	300 °C
қату температурасы	-32 °C
нақты жылу сыйымдылығы, 52 °C	- 0,48 кал/°C
жылу өткізгіштігі	2,7· 10 ⁻⁴ кал/сек
жабық тигельдегі тұтану температурасы	108°C
Co/Ni бөліну дәрежесі рН 3,8 рН 4,2 рН 5,3 рН 5,7	700 1000 2000 2700

Кестеден көретініміздей, CYANEX 272 экстрагентінің тұтану температурасы басқа экстрагенттердің тұтану температурасына қарағанда салыстырмалы алғанда жоғары – 108 °C, суда ерігішті төмен, Co/Ni бөлу дәрежесі рН артқан сайын жоғары, 700-2700 аралығында болып табылады.

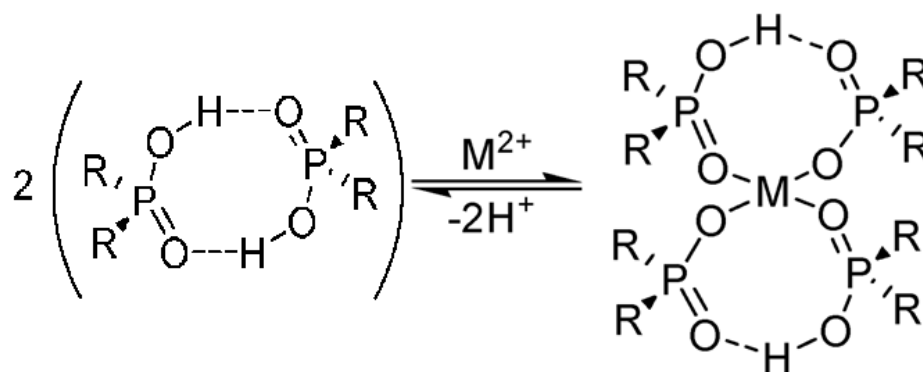
CYANEX 272 экстрагентінің металды ерітіндіден бөліп алу қасиеті бірнеше параметрлерге байланысты өзгеріп отыратындығын ескерген жөн,нақтылай айтсақ рН, температуралар және экстрагенттің концентрациясына,

органи-калық және сулы фазалар қатынасына, тұндыру уақытына, еріткіштің түріне, ерітіндідегі қоспалар және олардың мөлшеріне байланысты [16].

Никель, мыс, темір құрамды синтетикалық ерітінділерін дайындау үшін осы металдардың «химиялық таза» (х.т.) маркалы CuSO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, H_2SO_4 , NiSO_4 сульфатты тұздары пайдаланылды.

Ерітіндідегі металдардың концентрациялары титрлеу әдісімен анықталды.

Металдың осы фосфинді экстрагентпен кешенді қосылыс түзуі келесідей реакциямен жазылады:



2.2 Сурет - Түсті металдардың CYANEX 272 экстрагентімен хелатты кешенді түзуі

2.2 Никель, кобальт, мыс және темір құрамды сульфатты ерітінділерден металдарды бөлу

Көптеген түсті металл кендерін шаймалау кезінде өнімді ерітіндіде негізгі металмен бірге көптеген иондар қоса жүреді. Әсіресе, мыс иондарымен никельдің иондары бірге болатын жағдайда, оларды бөлу процесі ұзақ және күрделі болып келеді. Оның себебі, мыс пен никельдің иондары өлшемдері, салмағы және т.б. қасиеттері бойынша жақын келеді. Бірақ қазіргі кезде осы аталған әр металды барынша жоғары дәрежемен бөліп алуға мүмкіндік беретін экстрагенттер өндірілуде [18].

Көпкомпонентті ерітіндінің құрамы келесідей болды, г/дм: $\text{Fe}(3^+)$ – 0,5; Cu^{2+} – 1,5; Co^{2+} – 0,6.

Ерітінділердегі металл иондарының концентрациясы титрлеу арқылы анықталды. Ал темірдің ерітіндідегі концентрациясы фотометриялық әдіспен анықталды. Металдардың бөліну дәрежесі металдардың органикалық және сулы фазалардағы таралу концентрацияларының балансы арқылы есептелді.

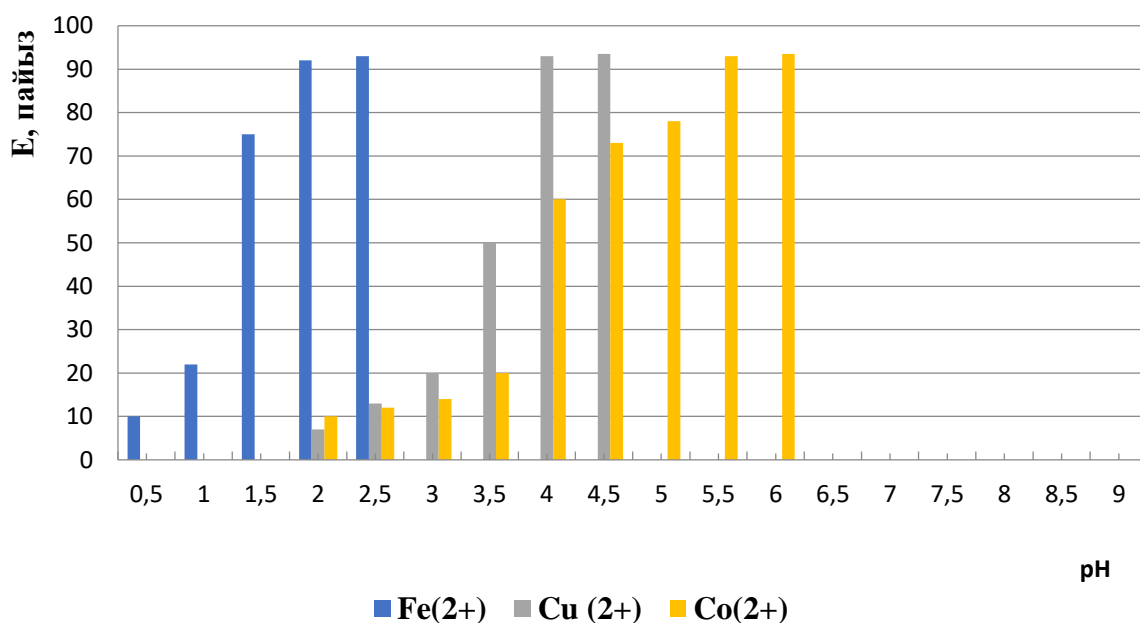
Зерттеулердің нәтижесінде Cyanex 272 экстрагентімен кобальттің бөліну дәрежесі рН 2-6 аралығында 10-95 пайыз, мыстың бөліну дәрежесі рН 2-4,5 аралығында 1-93 пайыз, темірдің бөліну дәрежесі рН 0,5-2,5 аралығында 1-9 пайыз құрайтындығы анықталды. Сонымен қатар еріткіштегі экстрагенттің мөлшері, органикалық және сулы фазаларының қатынасы артқан сайын металдардың таралу коэффициенттері артатындығы байқалды. Нәтижелер

2.2-кесте мен 2.3-суретте келтірілген.

2.2 Кесте – Құрамында кобальт, мыс, темір иондары бар сульфатты ерітінділерден металдарды фосфинді экстрагентпен экстракциямен бөліп алу нәтижелері

pH	Fe(2 ⁺)	Cu (2 ⁺)	Co(2 ⁺)
0,5	1	1	-
1	8	36	-
1,5	9	55	-
2	9	61	10
2,5	10	72	12
3	-	85	14
3,5	-	89	20
4	-	93	60
4,5	-	-	73
5	-	-	78
5,5	-	-	93
6	-	-	95

Зерттеу барысында алған нәтижелер Fe(2⁺) күшті қышқылдық ортада, Cu(2⁺) – қышқылдық ортада, Co(2⁺) әлсіз қышқылдық ортада экстракцияланатындығын көрсетті (2.3-сурет).



2.3 Сурет – Мыс, темір, кобальт, құрамды сульфатты ерітінділерден металдарды бөлу

Осы алынған мәндер CYANEX 272 экстрагентінің тек қана мыс иондары емес, кобальт текті түсті металл үшін тиімді реагент болып табылатындығы анықталды.

Мыстың CYANEX 272 кешенді қосылысты түзуін ИҚ-спектроскопиялық талдау әдісімен зерттеу

Түсті металдардың кешенді қосылысты түзуін зерттеу әдістері өте көп, соның ішінде оларды зерттеу үшін физика-химиялық талдау әдістерін қолданған тиімді болып табылады. Себебі физика-химиялық әдістердің дәлдік деңгейлері жоғары, аз уақытта, үлгінің аз ғана мөлшерлерімен жүзеге асырылады.

Дипломдық жұмысты жасау барысында біз зерттеулерді таза экстрагентпен, экстрагенттің керосиндегі ерітіндісімен, мыс иондарымен қанықтырылған экстрагент ерітіндісімен, сондай-ақ екінші текті сұйылтқыштағы экстрагент пен мыстың қоспасын ИК ФУРЬЕ- спектрометр IRSpirit маркалы спектрометрде, $400-4000\text{ см}^{-1}$ толқын аралығында жүргіздік.

CYANEX 272 экстрагентінің ИҚ-спектрлерінде келесідей алифатты көмірсутектердің валентті тербелістері байқалады - $\nu\text{ C-H}$ - 2954, 2903, 2870, 2852 см^{-1} ;

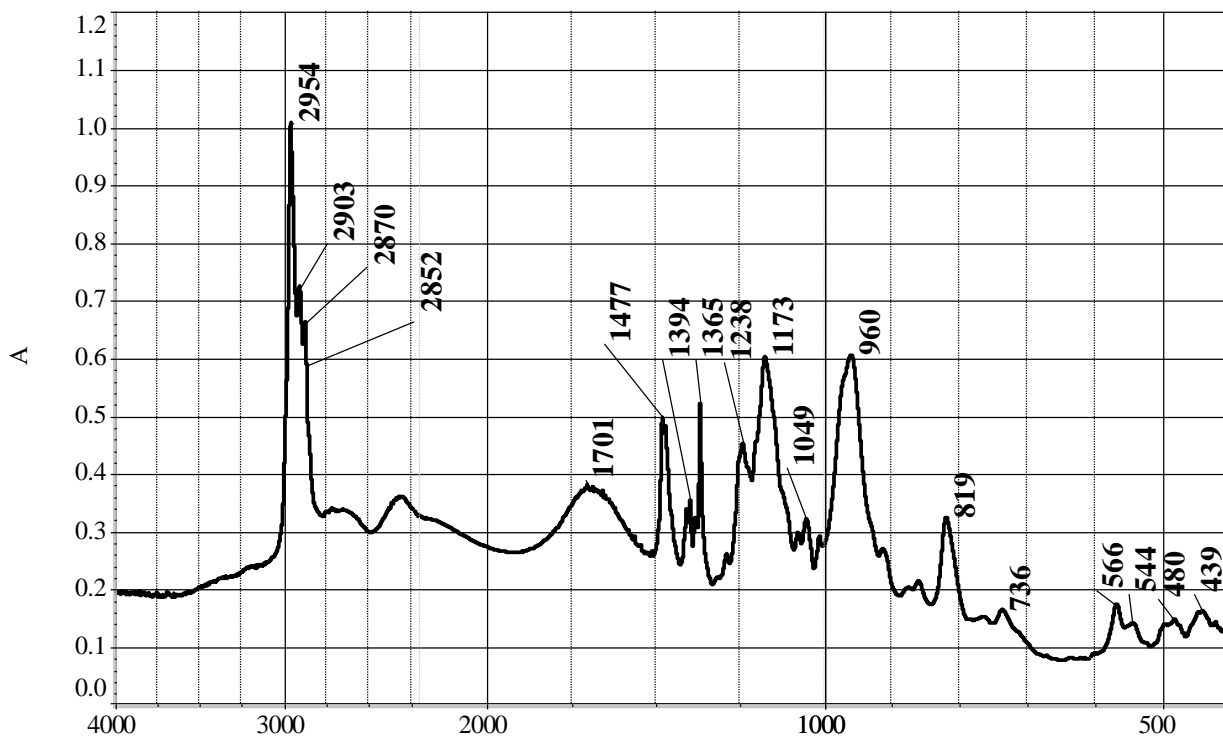
Деформациялық тербелістер - $\delta\text{ CH}_2, \text{CH}_3$ - 1477, 1394, 1365 см^{-1} [1]. Сонымен бірге осы экстрагенттің спектрлерінде мына жоллақтардың бар екендігі анықталды - $\text{C(CH}_3)_3$ - 1394, 1365, 1238 см^{-1} [1]. 1238, 1173 см^{-1} толқын сандарындағы тербелістер P=O фосфорорганикалық қосылыстардың бар екендігін дәлелдейді [1].

Ал $[\text{PO}_4]^{3-}$ тобының бар екендігін білдіретін жолақтар - 1049, 960 см^{-1} [1]. Слабая полоса в интервале проявления валентных колебаний связи C=O - 1701 см^{-1} [1] байланысының валентті тербелістерінің барын дәлелдейтін жолақтар экстрагентте карбонильді тобы бар қосылыстардың барын білдіреді. 1701 см^{-1} толқын санындағы максимум $\nu_2 - (\nu\text{ H}_3\text{O}^+)$ - $1000-1300\text{ см}^{-1}$; $\nu_4 - (\nu\text{ H}_3\text{O}^+)$ - 1701 см^{-1} [2] гидроксоний иондарына да қатысты болып, олардың бар екендігін дәлелдейді (2.4-сурет).

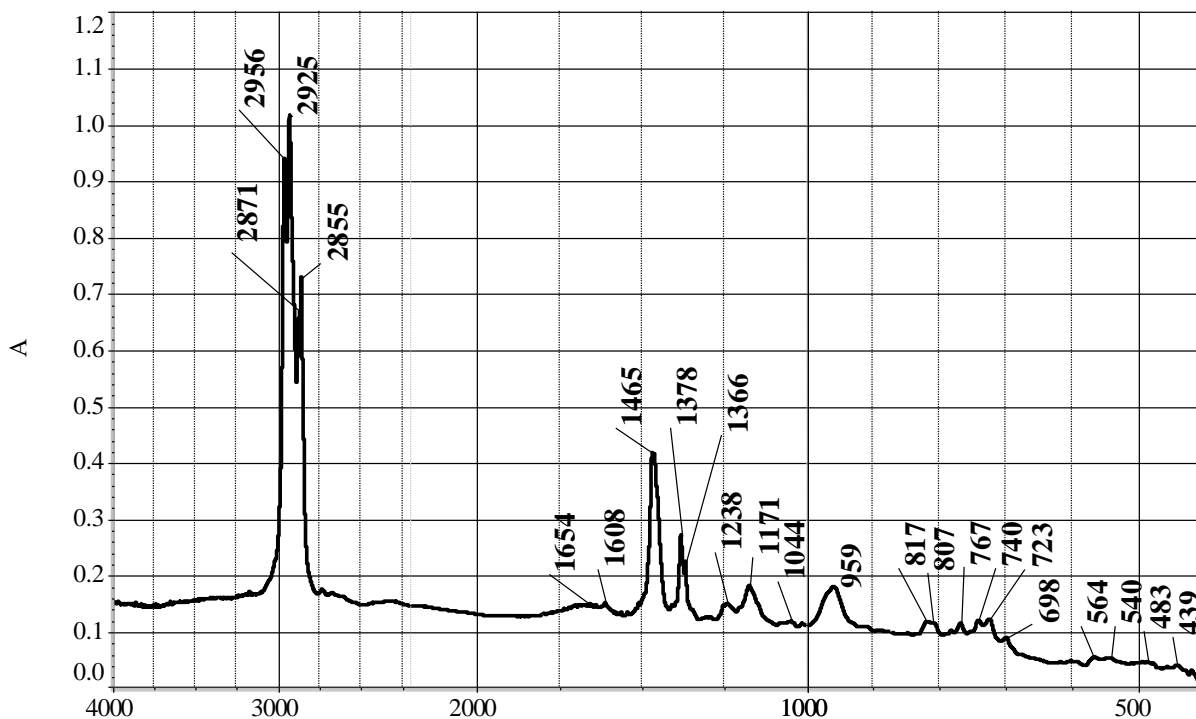
Әдетте экстрагенттер экстракция кезінде міндетті түрде сұйылтқышқа араластырылады. Ең көп таралған сұйылтқыштар бойып керосин табылады. Өйткені оның қасиеті экстрагенттің қасиеттерін айтарлықтай өзгертпейді. Келесі суретте (2.5-сурет) экстрагенттің керосиндегі ИҚ спектрлері көрсетілген:

CYANEX 272 қатысты жолақтар – 2871, 1366, 1238, 1171, 1044, 959, 817, 564, 483, 439 см^{-1} .

Ал керосинге қатысты ИҚ -спектрлер– 2956, 2925, 2871, 2855, 1608, 1465, 1378, 1366, 807, 767, 740, 723, 698 см^{-1} [3].



2.4 Сурет – CYANEX 272 экстрагентінің ИҚ-спектрлері



2.5 Сурет – CYANEX 272 мен керосиннің ИҚ-спектрлері

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

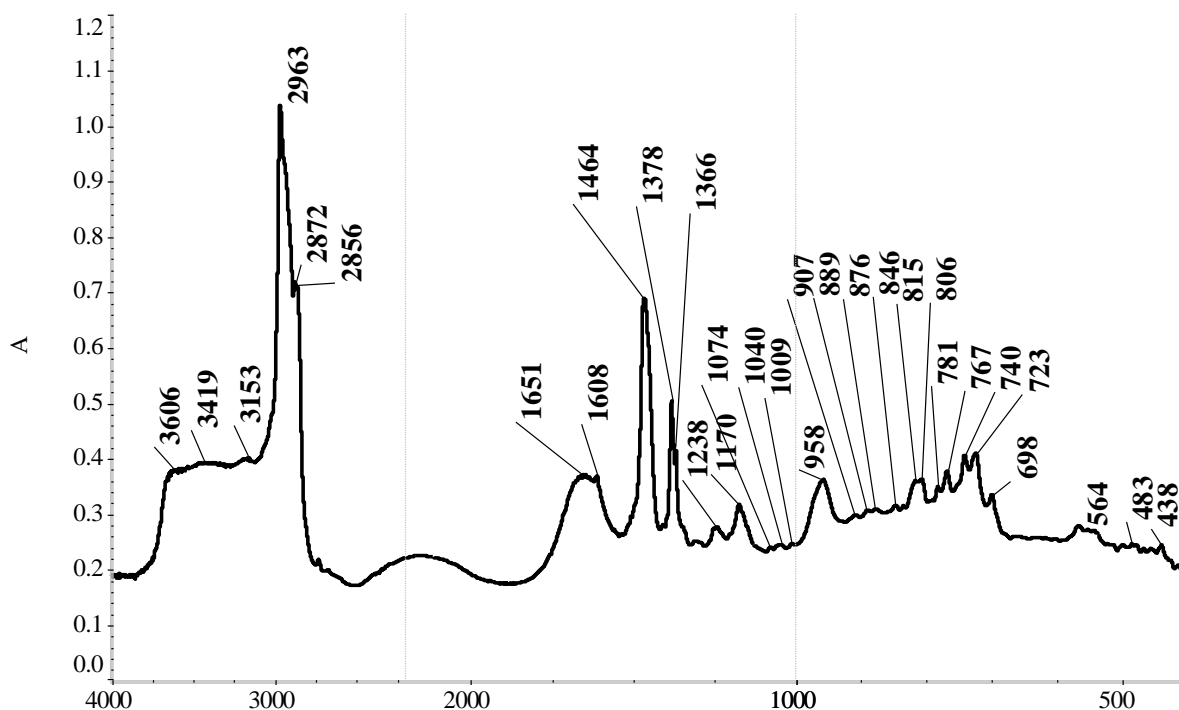
3-үлгіде (2.6-суретте) келесідей ИҚ-спектрлерінің жұтылуы байқалады: CYANEX 272 –1366, 1238, 1170, 958, 815, 564, 483, 438 см^{-1} .

Керосин – 2872, 2856, 1608, 1464, 1378, 1366, 889, 876, 846, 806, 781, 767, 740, 723, 698 см^{-1} [3].

Осы спектрлермен қатар спектрограммада валентті тербелістер облысында ν OH тобының жалпақ жолақтары байқалады, олардың максимумдары 3606, 3419 см^{-1} толқын сандарымен сәйкес келеді және осы жерде судың δ НОН – 1651 см^{-1} деформациялық тербелістер жолақтары тіркелген [4]. Осы спектрограмма бойынша бұл жүйеде аммонийдің $\nu_3(\text{F}_2)\text{NH}_4^+$ - 3153 см^{-1} бар болғаны тіркелген [1].

Осы жүйенің спектрограммасын таза CYANEX 272 экстрагентінің спектрограммасымен салыстыратын болсақ ν СН тобының валентті тербелістерінің жоғары жиілікті облысқа 2963 см^{-1} , 9 см^{-1} ығысқаны тіркелген. Осымен қатар $[\text{PO}_4]^{3-}$ тобының валентті тербелістер жолағының ұзынтолқынды облысқа ығысқаны байқалды - 1040, 958 см^{-1} [1] (2.6-сурет).

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



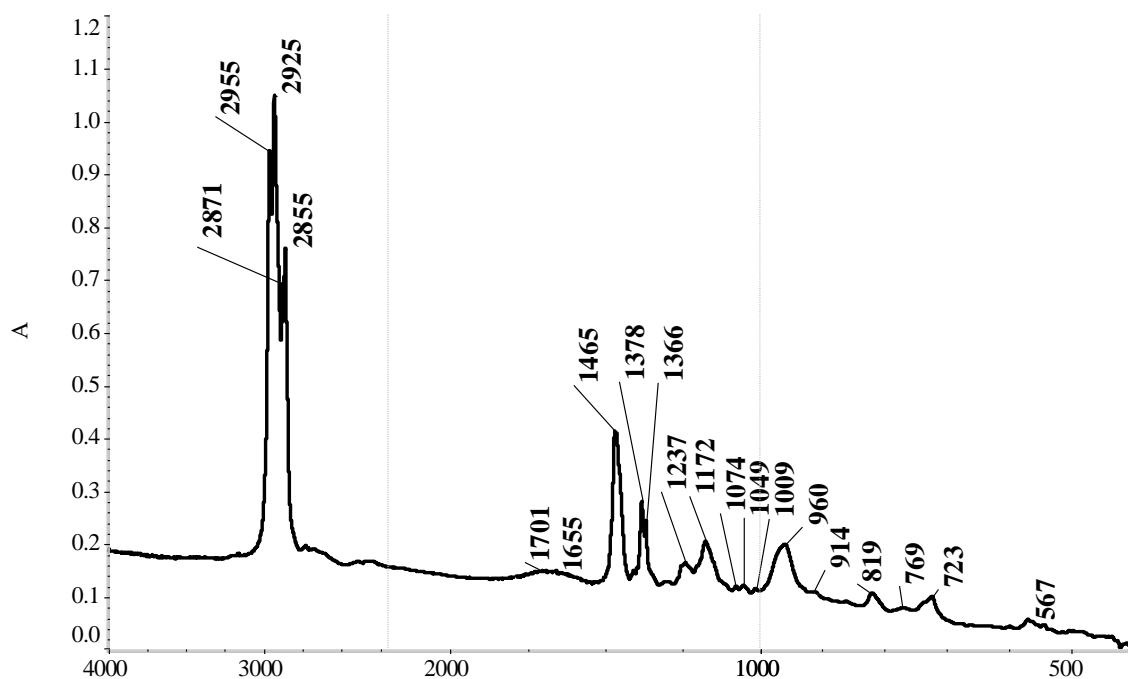
2.6-сурет - CYANEX 272+керосин+Cu жүйесінің ИҚ-спектрлері

Осы зерттеулермен қатар CYANEX 272 реагентін ESCADE 110 деп аталатын арнайы экстрагент сұйылтқышымен араластырылып, ИҚ спектроскопиясымен зерттелді.

Бұл 4-үлгінің спектрограммасында фазалардың келесідей жұтылу спектрлері тіркелді:

CYANEX 272 – 2871, 1701, 1366, 1237, 1172, 1049, 960, 819, 567 cm^{-1} .

ESCADE 110 – 2955, 2925, 2871, 2855, 1465, 1378, 723 cm^{-1} .



2.7 Сурет – CYANEX 272 + ESCADE 110 + Cu жүйесінің ИҚ-спектрлері

Мұнда да жоғарыда байқалған ығысулар тіркелді. Яғни мыс металы экстракция кезінде экстрагентпен кешенді қосылыс түзген.

3 Экономикалық бөлім

Зерттеу жұмысы кезінде барлығы 125 тәжірибе жүргізілді. Экологиялық және экономикалық жағынан түсті металдарды бөліп алуда ең тиімдісі гидрометаллургия процестері екені бұрыннан белгілі. Экстракция процесі мыс кендерін бөліп алуда тиімді болып табылады..

Амортизациялық аударымды есептеу үшін келесідей материалдар қолданылды (3.1-кесте)

3.1 Кесте – Амортизациялық аударымдар

Жабдық атауы	Қызмет ету мерзімі, жыл	Мөлшері	Бағасы, теңге	Жылдық бағасы, теңге	На, пайыз	Амортизацияның жылдық бағасы, теңге
Конустық қолба	5	30	300	9000	20	2500
Спектрофотометр	20	3	102000	306000	5	16200
Экстрактор	20	3	400000	1200000	5	10000
Химиялық зертханалық шыны ыдыстар	70	78	22770	192100	130	35800
Барлығы	115	114	525070	1707100	100	87300

Демек, мысты сульфатты өнімді ерітіндіден LIX 984-1 және Acorga 5540 экстрагенттерімен экстракция және реэкстракция процестерін жүргізуге кететін жабдықтардың жалпы құны 525070 теңгені құрайды. Жабдықтар үшін амортизациялық аударымның жылдық бағасы – 1707100 теңге. Ал, жабдықтардың амортизациялық аударымы 1 айға 6511,58 теңгеден келеді.

Тәжірибе жүргізуге арналған негізгі және қосымша материалдар шығынының есептеу нәтижелері төмендегі кестеде келтірілген.

3.2 Кесте – Негізгі және қосалқы материалдар шығыны

Материалдар атауы	Материал шығыны	Бірлік бағасы, теңге	Жалпы бағасы, теңге
LIX 860-1, кг	1,5	5620	8430
Escaide 103, кг	1,5	500	750
Реагенттер	14,6	10150	18075
Фильтр қағазы, бума	2,0	400	200
Индикатор қағазы, бума	2,0	250	125
Барлығы	23,1	22300	35650

Негізгі және қосалқы материалдардың шығыны 125 тәжірибеге есептелген. Сонда, 1 айға кететін негізгі және қосалқы материалдар шығыны 35650 теңгені құрайды.

Су ағындары. Суық су шығыны 125 тәжірибеге есептелінді. Орта есеппен бір тәжірибеге 0,3 литр су шығындалады, сонда 125 тәжірибеге 37,5 литр су шығындалады. Химиялық ыдыстарды жууға шығындалатын судың мөлшері 1 м³ құрайды. Суық судың жалпы шығыны 4,01 м³ болады. Суық судың 1 м³ бағасы 237 теңге құраса, 4,01 м³ суға жұсалатын жалпы шығын мөлшері: $4,01 \cdot 237 \approx 950$ теңге

Жалақыны және төлем ақыны есептеу. Жетекшінің 1 айлық жалақысы 200000 теңге, ал орындаушының жалақысы (инженер 0,5) – 100000 теңге құрайды.

Жалақының жалпы сомасынан сақтандыру қорына 5 пайызы, еңбек қорына 2 пайызы, тапсырыс шығындарына 3 пайызы беріледі. Жұмысшылардың жалақысы 1 айда 400000 теңге. Сонда Барлық аударымдармен есептегенде 440 000 теңге кетеді.

Жалпы шығын сомасын есептеу. Шығындардың жалпы сомасы шикізатқа, электрэнергияға, жабдыққа кеткен амортизациялық алынымдарды және жалақыны қосады. Барлық шығындар 482921,1 теңге құрады.

Ғылыми-зерттеу жұмысының жинақ қорын есептеу келесі теңдеумен есептелді:

$$A = C_n \cdot I_0 \cdot 0,33. \quad (3.1)$$

Сонымен, 3 айға құраған жинақ қорының соммасы:

$$A = 1707100 \cdot 1,082 \cdot 0,33 = 609\,537,126 \text{ теңге}$$

$$A_1=670490,8 \text{ теңге}, A_2=737539,9 \text{ теңге}, A_3=811293,92 \text{ теңге}$$

Жобаның құны (B) келесі теңдеумен есептелінеді:

$$B = 3 + A \quad (3.2)$$

сонда

$$B_1=115411,9 \text{ теңге}, B_2=1220461 \text{ теңге}, B_3=129421,02 \text{ теңге}$$

Зерттеудің экономикалық нәтижелігін және рентабелдігін есептеу. Рентабелдігі 10 пайыз болғанда, экономикалық нәтижелілігі мынаған тең:

$$\mathcal{E}_n = (3 + A) \cdot 0,1 \quad (3.3)$$

Жұмыстың құны мынаны құрайды:

$$\mathcal{E}_n = 3 + C_n \cdot I_0 \cdot 0,33 \cdot (1+e) \cdot (3/12)$$

Онда өнеркәсіптің 10 пайыздық тиімділігі төмендегідей:

$$\Delta \mathcal{E}_n = [3 + C_n \cdot I_0 \cdot 0,33 \cdot (1+e) \cdot (3/12)] \cdot 0,1 \quad (3.4)$$

Техникалық – экономикалық көрсеткіштер. Есептелген мәліметтер бойынша, берілген ғылыми-зерттеу жұмысын сипаттайтын техникалық-экономикалық көрсеткіштеріне кесте құрылады.

3.4 Кесте – Ғылыми-зерттеу жұмысының техникалық-экономикалық көрсеткіштері

Көрсеткіштер	Мәндері
Жабдыққа кеткен жалпы шығын, теңге	1707100
Зерттеуге кеткен шығын, теңге	35650
Жалақы және аударылым, теңге	440 000
Зерттеуге кеткен жинақ қоры, теңге	609 537,126
1-жылда зерттеуге кеткен жинақ қоры, теңге	670490,8
2-жылда зерттеуге кеткен жинақ қоры, теңге	737539,9
3-жылда зерттеуге кеткен жинақ қоры, теңге	811293,92
Жоба құны, теңге	1092458,2
1-жылдағы жоба құны, теңге	115411,9
2-жылдағы жоба құны, теңге	1220461
3-жылдағы жоба құны, теңге	129421,02
Өтелу мерзімі, жыл	4,1
1-жылдағы 10 пайыз рентабелінің экономикалық тиімділігі, теңге	95604,03
2-жылдағы 10 пайыз рентабелінің экономикалық тиімділігі, теңге	103450,9
3-жылдағы 10 пайыз рентабелінің экономикалық тиімділігі, теңге	167406,7

Экономикалық шығындарды есептеу нәтижелері бойынша шығындардың басым бөлігін капиталды шығындар мен ғылыми-зерттеу жұмысын орындауға кеткен жалақы сомасы құрайды.

Жұмыстың 10 пайыз рентабельдігінің экономикалық эффектілігі бірінші жыл-дың нәтижесі бойынша 95604,03 теңгені, екінші жылдың нәтижесі бойынша 103450,9 теңгені және үшінші жылдық нәтижесі 167406,7 теңгені құрайды. Осы жағдайлардағы ғылыми-зерттеу жұмысының ақталу мерзімі 4,1 жылды құрады.

4 Қауіпсіздік және еңбек қорғау бөлімі

Қауіпсіздік техникасы мен санитарлық қажетті шаралар зертхана меңгерушісі міндеті бойынша жүзеге асырылады. Зертхана меңгерушісі кәсіпорында еңбекті қорғаудың толығымен жауаптылары болып келеді. Еңбекті қорғау бөлімі қауіпсіздік еңбек шараларында жүйелік бақылауды жүзеге асырады және зақым мен апаттан сақтандырады.

Электр қауіпсіздігі. Адам денесіне электр жарақаттары тоққа түскен жағдайда пайда болады. Ондай жағдайлар электр жабдықтарына жанасу (ашық тұрған сымдарға, үзілген сымдарды ұстау, дымқыл қолмен тоқты ұстап алу) жағдайында байқалады [17].

Өрт қауіпсіздігі. Өрттен қорғау үшін технологиялық жағдайларда, арнайы автоматикалық құрылғылар қажет. Автоматикалық жұмыстар жүргізіліп жатқан параметрлерді берілген деңгейде ұстап отырады, қауіп төнген жағдайда агрегаттар жұмысын тоқтатады. Өрттің тез аластату шараларына, арнайы залдар мен ғимарат подъездері қарастырылады, өртке төзімді баспалдақтар, дабылдағыштармен, су құбырлары орнатылу қажет [18].

Бөлменің микроклимат көрсеткіштері. Микроклиматтың жағымсыз әсеріне қарсы профилактика үшін өндірістік бөлмелердің жылуы және желдетуі, жергілікті ауаны желдету жүйелері, арнаулы жұмыс киімдер және жеке қорғаныс құралдары, демалыс мерзімін көбейту қорғау іс-шараларын қолданады. Микроклиматты сипаттайтын көрсеткіштерге: ауаның температурасы, ауаның салыстырмалы ылғалдылығы, ауаның қозғалу жылдамдығы, жылулық сәулеленудің интенсивтілігі жатады. Ғимараттардағы микроклимат көрсеткіштерінің рұқсат етілетін белгілі бір шамасы болады. Оларға: ауа температурасы 20-25 °С аспау, ауаның салыстырмалы ылғалдылығы 15-75 пайыз, ауа қозғалысының жылдамдығы 0,1-0,3 0,2-0,4 м/с деген сияқты көрсеткіштер жатады.

Шуды белгілеу және қолдану аймағы. Өндірістік ғимараттарда, жұмыс орындарында эквивалентті деңгейінің жіберілетін дыбыстық ДБ-дегі орта геометриялық толқындардағы дыбыс қысымының деңгейлері әр түрлі болады. Санитарлық нормалардың әрекет етуі оның бекітілу моментінен бастап жүзеге асырылады.

Діріл (вибрация). Дірілдің жылдамдату формуласын мына формуламен көрсетуге болады: $\omega = \frac{4\pi^2 f^2 A}{9.81} \cdot 100$ мұнда А – амплитуда, м; f – жиілік, Гц.

Дірілдің зияндылық дәрежесінің бағасын діріл жылдамдығының спектрі бойынша қарастыруға болады. Мысалы, жер бетінде қолмен жұмыс істейтін жұмысшылар үшін 11-2800 Гц (бұзылған 8 октавалы жолақта: 16, 32, 63, 125, 250, 500, 1000, 2000 Гц) диапазонында, ал жұмыс орындары үшін 11-335 Гц (бұзылған 5 октавалы: 16, 32, 63, 125, 250 Гц) диапазонында жұмыс істеуге рұқсат етілген [19].

Кәсіпорынның технологиялық процестерінің қоршаған ортаға әсері. Дипломдық жұмыстың зерттеу жұмыстары Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ Ұлттық Техникалық Зерттеу Университетінің «Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдар технологиясы» кафедрасындағы зертханада орындалды.

Зерттеу жұмысын жүргізу барысында негізгі реагенттер ретінде ACORGA 5540 және LIX 984-1 экстрагенттері, күкірт қышқылы, Escaide 110 еріткіші, әр түрлі рН – тағы CuSO_4 ерітіндісі қолданылды.

Өндірушінің кепілдігі бойынша ACORGA 5540 және LIX 984-1 экстрагенттерінің теріге улы қасиеті төмен, бірақ көзге және оның айналасына кері әсері өте жоғары. ACORGA 5540 және LIX 984-1 экстрагенттерінің бактериялардың мутациясын тудырмайды. Қоршаған ортадағы жан-жануарларға өте улы болып келеді, сондықтан мейлінше қауіпсіздікті сақтап, қоршаған ортаны ластамау керек [20].

Қарастырылып отырған бұл жұмысты орындау кезінде техника қауіпсіздігін сақтамаған жағдайда өндірістік жарақат алу мүмкіндігі болады. Ең қауіпті және зиянды болатын жағдайлар:

-қышқылдар мен сілтілердің ерітінділерімен дұрыс жұмыс жасамаған кезде тері мен дем алу жолдарының күйіп қалуы;

-жабдықтарға химиялық активті орта әсері мүмкіндігінен туындайтын, жоғары қауіптіліктің салдарынан электр тогына түсіп қалу

ҚОРЫТЫНДЫ

Мысты гидрометаллургиялық технологиямен өндіру бойынша әдеби көздерге шолу қазіргі кезде мысты шаймалау - экстракция, электролиз әдісімен бөліп алу әдісі ең тиімді болатындығын көрсетті. Осы технологиядағы экстракция процесі экстракция кезінде түзілетін мыс пен экстрагенттің кешенді қосылысының сипаттамасы жалпы өндіріс тиімділігіне өз әсерін тигізеді.

Экстракция процесі өндірілетін металға жоғары таңдамалылығымен ерекшеленеді, бұл қасиеті процесті қысқа уақытта, энергияның және материалдың салыстырмалы аз шығынында жүргізуге, сонымен қатар химиялық реагенттерді үнемдеуге мүмкіндік береді.

Мыс экстракциясына жүргізілген патенттік талдаулар оның негізінен оксидоксимді реагенттермен бөліп алынатындығын көрсетті.

Кешенді қосылыстарды зерттеу әдістері өте көп, бірақ соның ішінде әрі қарапайым, әрі кешенді қосылыс туралы дәл мәлімет берін әдіс – тепе-теңдікті жылжыту әдісі дипломдық жұмыста таңдап алынды. Мыстың сульфатты ерітінділердегі күйін анықтау үшін алдымен термодинамикалық талдаулар жүргізілді.

Есептелген термодинамикалық көрсеткіштер, мыстың сульфатты ерітіндіде рН 0-4 аралығында Cu^{2+} күйінде болатындығын көрсетті.

Көпкомпонентті ерітіндінің құрамы келесідей болды, г/дм: $\text{Fe}(3^+) - 0,5$; $\text{Cu}^{2+} - 1,5$; $\text{Co}^{2+} - 0,6$.

Ерітінділердегі металл иондарының концентрациясы титрлеу арқылы анықталды. Ал темірдің ерітіндідегі концентрациясы фотометриялық әдіспен анықталды. Металдардың бөліну дәрежесі металдардың органикалық және сулы фазалардағы таралу концентрацияларының балансы арқылы есептелді.

Зерттеулердің нәтижесінде Суанех 272 экстрагентімен кобальттің бөліну дәрежесі рН 2-6 аралығында 10-95 пайыз, мыстың бөліну дәрежесі рН 2-4,5 аралығында 1-93 пайыз, темірдің бөліну дәрежесі рН 0,5-2,5 аралығында 1-9 пайыз құрайтындығы анықталды. Сонымен қатар еріткіштегі экстрагенттің мөлшері, органикалық және сулы фазаларының қатынасы артқан сайын металдардың таралу коэффициенттері артатындығы байқалды.

ИҚ-спектрографиялық зерттеу әдісімен таза экстрагент, экстрагент пен сұйылтқыш қоспасы және мыс иондарымен қанықтырылған органикалық фаза талданды, спектрлерді идентификациялау нәтижесінде келесідей қорытындылар жасалды:

СУАНЕХ 272 экстрагентінің ИҚ-спектрлерінде алифатты көмірсутектердің, $\delta \text{CH}_2, \text{CH}_3^-$, - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ топтары мен $\text{P}=\text{O}$ фосфорорганикалық қосылыстардың бар екендігі дәлелденді.

Ал кешенді қосылыс түзілген спектрограммада νCN тобының валентті тербелістерінің жоғары жиілікті облысқа 2963 см^{-1} , 9 см^{-1} ығысқаны тіркелген. Осымен қатар $[\text{PO}_4]^{3-}$ тобының валентті тербелістер жолағының ұзынтолқынды облысқа ығысқаны байқалды – $1040, 958 \text{ см}^{-1}$. Мұндай спектрлердің

профильдеріндегі өзгерістер мыс металының органикалық фазамен байланысып, кешенді қосылысты түзгенін білдіреді.

Экономикалық бөлімде эксперименттік зерттеулерді орындауға кеткен шығындар есептелді және оның тиімділігін бағаланды: 1 айға кететін негізгі және қосалқы материалдар шығыны 35 650 теңгені, жабдыққа кеткен жалпы шығын 1 707 100 теңге құрады, жалпы өтелу мерзімі 4 жыл 1 айды құрады. Еңбекті қорғау бөлімінде адам ағзасына әсер етуші зиянды және қауіпті факторларды талданып, еңбекті қорғау бойынша іс-шаралар қарастырылды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Муканов Д. Металлургия Казахстана: состояние, инновационный потенциал, тренд развития – Алматы, 2005-290 с
- 2 Справочник химика 1978г. 320 с.
- 3 Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева Химические свойства неорганических веществ — «Химия», 2000. — Б. 286.
- 4 В. А. Молочко, Л. Л. Андреева Химические свойства цветных металлов, 2000. — 26 с
- 5 Фримантл М. Химия в действии — «Мир», 1991. — Т. 2
- 6 Валиев Х.Х, Metallurgy меди, свинца, цинка и сопутствующих металлов, Ю.П. Романтеев- Алматы, 2000
- 7 Интернет желісіндегі сайты: <https://studall.org/link.php>
- 8 Н.И. Уткин «Производство цветных металлов» 255-259 с
- 9 Патент Андрея Леонидовича «Интенсификация процесса кучного выщелачивания бедных медно-цинковых руд на основе использования электрохимически обработанных подотвальных вод»
- 10 Н.И. Уткин «Производство цветных металлов» 121 с
- 11 Technical Review – Copper Solvent Extraction in Hydrometallurgy MTRL 557 Submitted to Dr. David Dreisinger By Patrick Littlejohn December 2007 патенті
- 12 Патент - “Degradation of Copper SX reagents in the presence of nitrate contributing factors.” Copper, Toronto, Canada, 26-29 August 2007.
- 13 В.Ф. Травкин, Д.Г. Медиханов «Экстракционные методы извлечения меди из растворов» 16-20 с
- 14 Е.В. Алексеевский, Р.К. Гольц, А.П. Мусакин «Основы электрохимических методов анализа» 223 с
- 15 П.К. Агасян, Е.Р. Николаева «Основы электрохимических методов анализа» 226с
- 16 Н.М. Эмануэля, Г.Б. Сергеева «Методы химической кинетики» 267 с
- 17 Сучков Д.И. Metallurgy, 1967 г 6 с
- 18 Интернет желісіндегі сайты: <http://adilet.zan.kz/kaz/docs/P1700000827>
- 19 «Қауіпсіздік және еңбек қорғау шаралары»
- 20 «Түсті металдар металлургиясы»

