

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ БІЛІМ МИНИСТЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдар
технологиялары кафедрасы

Жарқынбек Нұрбек Мұхитұлы

Мысты фенолқұрамды реагентпен экстракциялау

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Мамандығы 5B070900 – «Металлургия»

Алматы 2019

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ БІЛІМ МИНИСТЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

Металлургиялық процестер, жылутехникасы және арнайы материалдар
технологиялары кафедрасы

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ
МПДЖ және АМТ кафедра
меңгерушісі PhD докторы,
техн. ғыл. кандидаты,
қауымдас-ған профессор

 Цепуштанова Т.А.

« 02 » 05 2019 ж.

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Мысты фенолқұрамды реагентпен экстракциялау»

Мамандығы 5В070900 – «Металлургия»

Орындаған:

Жарқынбек Н.М.

Ғылыми жетекші:

Т.ғ.ж. ассистент-профессор

 Г.А. Усольцева

« 15 » 05 2019 ж.



Алматы 2019

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ БІЛІМ МИНИСТЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдар
технологиялары кафедрасы

5B070900 – Металлургия

БЕКІТЕМІН

МПЖ және АМТ кафедра
менгерушісі PhD докторы,
техн. ғыл. кандидаты,
қауымдасқан профессор
Чепуштанова Т.А.

« 10 » 10 2018 ж.

**Дипломдық жұмысты орындауға
ТАПСЫРМА**

Оқушы Жарқынбек Нұрбек Мұхитұлына

Тақырыбы «Мысты фенолқұрамды реагентпен экстракциялау».

Бекітілген университет ректорының бұйрығымен №1113-б «08» қазан 2018 г.

Аяқталған жұмысты (жобаны) тапсыру мерзімі «30» сәуір 2019 ж.

Дипломдық жұмысқа (жобаға) бастапқы мәліметтер: мыс сульфатының ерітіндісі, фенолқұрамды экстрагент, экстракцияға арналған зертханалық жабдықтар.

Дипломдық жобада әзірленетін мәселелер тізімі немесе дипломдық жұмыстың қысқаша мазмұны

а) кіріспе, дипломдық жұмыстың өзектілігі мен дипломдық жұмыс тақырыбының жаңалығын келтіру және осы проблеманың қазіргі күйін сипаттау;

б) негізгі бөлім, әдеби мәліметтердің сыни талдауын көрсету және фенолқұрамды экстрагентпен мысты экстракциялау бойынша жасалған эксперименттік мәліметтерді орындау;

в) зерттеуді орындау шығындарын есептеу;

г) зиянды және қауіпті факторлар, фенолқұрамды экстрагентпен сулы ерітіндіден мысты экстракциялау жұмысын жүргізудегі қауіпсіздендіру тәсілдері.


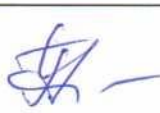
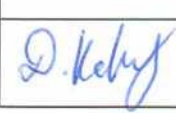
Графикалық материал тізімі (міндетті сызбаларды дәл көрсетумен)
демонстрациялық материал 10-15 слайдта берілген

Ұсынылатын негізгі әдебиеттер 20 атау

Дипломдық жұмысты дайындау
КЕСТЕСІ

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекші мен кеңесшілерге көрсету мерзімдері	Ескерту
Кіріспе	05.02.2019	
Әдеби деректердің және мысты алу бойынша басылымдық мәліметтердің сыни талдауы	19.02.2019	
Эксперименттік бөлім	09.04.2019	
Зерттеуді орындау шығындарының есептеулері	15.04.2019	
Зиянды және қауіпті факторлар және зерттеуді орындау кезіндегі қолданылған қауіпсіздік әдістері	20.04.2019	
Қорытынды	23.04.2019	
Норма бақылау	16.05.2019	

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

Бөлімдер атауы	Ғылыми жетекші, консультанттар, А.Ә.Т. (ғыл. дәр., лауазымы)	Қол қою мерзімі	Қолы
Зерттеуді орындау шығындарының есептеулері	Г.А. Усольцева, техн. ғыл. канд., ассистент-профессор	15.04.2019	
Зиянды және қауіпті факторлар және зерттеуді орындау кезіндегі қолданылған қауіпсіздік әдістері	Г.А. Усольцева, техн. ғыл. канд., ассистент-профессор	20.04.2019	
Норма бақылаушы	Көккөзов Д.Қ техника және технология магистрі	16.05.2019	

Ғылыми жетекшісі  / Г.А. Усольцева /

Тапсырманы орындауға алған білім алушы  / Н.М. Жарқынбек /

Мерзімі « 10 » 10 2018 ж.

АНДАТПА

Дипломдық жұмыс 34 жазба бетінде баяндалған, құрамы 4 бөлімнен, 7 суреттер мен 12 кестелерден тұрады, пайдаланылған әдебиеттерсаны 30 атау.

Зерттеу объектілері – фенолқұрамды реагент негізінде алынған экстрагент, және модельдік сульфатты мысқұрамды сулы ерітінділер.

Жұмыстың мақсаты – жаңа фенолқұрамды реагент негізіндегі экстрагенттің көмегімен модельдік сулы ерітінділерден мысты экстракциялау мүмкіндігін айқындау.

Жұмыста мысты алу бойынша жарияланған әдеби деректердің сыни талдауы қарастырылған, оның ішінде әртүрлі құрамды сулы ерітінділерден мысты экстракциялау жолымен бөліп алу.

Жаңа фенолқұрамды реагент негізіндегі экстрагентпен мысты экстракциялау бойынша орындалған зерттеулер нәтижесі, мыстың көрсетілген экстрагентпен сулы ерітінділерден рН-тың барлық интервалында жоғары таралу коэффициентімен бөлініп алынатынын көрсетті, экстракцияны жүргізу уақыты 30 минуттан аспауы қажет, органикалық және сулы фазалардың оңтайлы қатынасы 2:1 құрауы керек. Фазалардың бөліну ұзақтығы ортаның рН мен экстракцияның жүру уақытына тәуелді екені айқындалды. Алынған мәліметтердің негізінде жаңа фенолқұрамды реагентті сулы ерітінділерден мысты бөліп алу экстрагенті ретінде қолдану мүмкіндігі туралы қорытынды жасалынды.

Дипломдық жұмыста мыс экстракциясы бойынша зерттеу жұмысын жүргізу кезінде мүмкіндікті зиянды және қатерлі факторларға талдау келтірілді, зерттеуді орындауға жұмсалған шығындардың экономикалық есептеуі орындалды, болжамалы өтелу мерзімі берілді.

АННОТАЦИЯ

Дипломная работа изложена на 34 страницах, содержит 4 раздела, 7 рисунков, 12 таблиц, 30 источников литературы.

Объектами исследований являются экстрагент, полученный на основе фенолсодержащего реагента, и модельные сульфатные медьсодержащие водные растворы.

Цель работы – выявление возможности экстракции меди из модельных водных растворов с помощью экстрагента на основе нового фенолсодержащего реагента.

В работе рассматривается критический анализ литературных данных по источникам и получению меди, в том числе по экстракционному извлечению меди из водных растворов различного происхождения.

Результаты исследований по экстракции меди экстрагентом на основе нового фенолсодержащего реагента показали, что медь извлекается указанным экстрагентом из водных растворов во всем интервале рН с высоким коэффициентом распределения, продолжительность экстракции не должна превышать 30 минут, оптимальное соотношение органической и водной фаз должно составлять 2:1. Установлено, что продолжительность разделения фаз зависит от рН среды и продолжительности экстракции. На основании полученных данных сделан вывод о возможности применения нового фенолсодержащего реагента в качестве экстрагента меди из водных растворов.

В работе приведен анализ вредностей и опасностей, возможных при выполнении исследований по экстракции меди, выполнены экономические расчеты затрат на выполнение исследований, дан предполагаемый срок окупаемости.

SUMMARY

The thesis is presented on 34 pages, contains 4 sections, 7 figures, 12 tables, 30 sources of literature.

The objects of research are extractant obtained on the basis of a reagent containing phenol, and model sulfate copper-containing aqueous solutions.

The aim of the work is to identify the possibility of extraction of copper from model aqueous solutions using an extractant based on a new reagent containing phenol.

The paper deals with a critical analysis of the literature data on the sources and production of copper, including the extraction of copper from aqueous solutions of different origin.

The results of studies on the extraction of copper with an extractant based on a new reagent containing phenol showed that copper is extracted with this extractant from aqueous solutions in the entire pH range with a high distribution coefficient, the duration of extraction should not exceed 30 minutes, the optimal ratio of organic and aqueous phases should be 2:1. It was found that the duration of phase separation depends on the pH of the medium and the duration of extraction. Based on the data obtained, it was concluded that a new reagent containing phenol could be used as an extractant of copper from aqueous solutions.

The paper presents an analysis of the presence of harmful substances and hazards possible in the performance of studies on the extraction of copper, economic calculations of the cost of research, given the expected payback period.

МАЗМҰНЫ

Кіріспе	9
1 Әдеби деректердің және мысты шикізаттарды гидрометаллургиялық өндеу бойынша басылымдық мәліметтердің сыни талдауы	11
1.1 Мыстың табиғатта таралу жағдайлары	11
1.2 Қазақстандағы мыстың қоры және оның өндірілуі	11
1.3 Мыс құрамды кендер мен концентраттардың гидрометаллургиялық өңделуі	12
1.4 Сулы ерітінділерден мысты экстракциялық бөліп алу	13
2 Тәжірибелік бөлім	16
2.1 Орындалған эксперименттердің әдістемесі	16
2.2 Фенолқұрамды экстрагенттің ИК-спектроскопиялық зерттелуі	17
2.3 Экстракция меди новым фенолсодержащим экстрагентом	19
3 Зерттеу жұмысын орындау кезіндегі зиянды және қатерлі факторлар мен оларды қауіпсіздендіру тәсілдері	25
3.1 Зертханада қауіпсіз жұмысты ұйымдастыру	25
3.2 Қатерлі және зиянды өндірістік факторларға талдау	25
3.3 Зертханада жұмыс орындау кезінде қолданылатын қауіпсіздік тәсілдері	26
4 Зерттеуді орындауға жұмсалған шығындар есебі	27
Қорытынды	31
Пайдаланылғын әдебиеттер тізімі	33

КІРІСПЕ

Ғылыми-техникалық проблеманың қазіргі күйі. Мыс өндірісі үшін бай кендік шикізаттар жылдан-жылға тапшылыққа айналуға, қазіргі уақытта көптеген елдерде құрамындағы мыстың мөлшері 0,5 % дейінгі кендердің өңдеуге тартылуы осының айғағы. Мұндай шикізаттар пирометаллургиялық өңдеу үшін пайдасыз, мыс өндірісінің жалпы көлеміндегі мыстың 90 % жуығы пирометаллургиялық әдістермен алынатынына қарамастан, бірқатар жағдайларда тіпті бұл әдістермен өңдеу мүмкіндігі болмайды. Сондықтан да соңғы кездерде, мыс металлургиясында көп операцияларының бірі өнімді ерітінділерден мысты экстракциялық бөліп алу болып табылатын, гидрометаллургиялық сұлбалар бірте-бірте келешекті және үлкен сұранысқа ие болуда [1].

Процестің маңызы – органикалық ортада еритін, ал сулы ортада ерімейтін қасиетке ие гидрофобтық болып табылатын, металдардың гидратталған қосылыстарының иондары немесе молекулаларының экстрагентпен өзара әрекеттесуі кезінде зарядталмаған электрбейтарапты молекулалардың немесе берік иондық жұптардың түзілуімен қорытындыланады [2].

Мыс экстракциясына қатысты әдіби мәліметтерді талдау, экстрагенттер ретінде катионалмастырушы, бейтарапты және хелаттүзуші экстрагенттерді қолдану мүмкіндігінің барын көрсетеді. Олар құрамындағы мыстың мөлшері өте төмен (0,5-1 г/л) сулы ерітінділерден мысты органикалық фазаға селективті бөліп алуға және реэкстракция сатысында, бастапқы мөлшермен салыстырғанда, 25 есеге дейін шоғырландыруға мүмкіндік береді [3-7].

Жұмыстың өзектілігі. Экстракция – гидрометаллургиядағы металдарды бөліп алу, шоғырландыру және бөлудің ең белгілі әдістерінің бірі, оның ішіне мыс гидрометаллургиясында кіреді. Экстракцияға арналған жаңа реагенттерді іздеу және олардың қасиеттерін зерттеу, металдар өндірісінің гидрометаллургиялық сұлбаларын жақсартуға мүмкіндік береді. Экстракция технологиялардың күрделілігін төмендетуге, операциялар санын қысқартуға, энергиялық шығындарды азайтуға және процесті экологиялық таза жасауға мүмкіндік береді, мыс бойынша бай және жеткілікті таза ерітінділер алу мүмкіндігі туындайды, бұл ерітінділер ары қарай, мысалы, электролиз әдісімен өңделе алады. Сондықтанда жаңа фенолқұрамды экстрагенттің экстракциялық қасиеттерін зерттеу барынша өзекті және Қазақстанның мыс өнеркәсібінің ары қарай дамуы үшін тәжірибелік маңызды мәселе болып табылады.

Жұмыстың мақсаты – жаңа фенолқұрамды реагент негізіндегі экстрагенттің көмегімен модельдік сулы ерітінділерден мысты экстракциялау мүмкіндігін айқындау.

Жұмыстың міндеттері:

1) экстракциялау әдісімен кедей өнімді ерітінділерден мысты бөліп алу проблемасының қазіргі күйінің сыни талдауы;

2) жаңа фенолқұрамды реагентпен мысты экстракциялық бөліп алу кезіндегі келесі факторлардың әсерін зерттеу: сулы фазаның рН; экстракцияның жүру ұзақтығы; органикалық және сулы фазаның қатынасы;

3) жаңа фенолқұрамды реагентпен мысты экстракциялауды жүргізу кезінде қолданылатын қауіпсіздіктің негізгі тәсілдерін келтірумен, зияндылық пен қауіптілікті бағалау;

4) зерттеуді орындауға жұмсалатын шығындарды есептеу.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы - мысқа қатынасы бойынша жаңа фенолқұрамды реагенттің экстракциялық қасиеттерінің алғаш рет зерттелуі. Зерттеу жұмысының нәтижесі бойынша келесідей *жаңа ғылыми-техникалық нәтижелер* алынды:

– жаңа фенолқұрамды реагентпен мысты бөліп алуда сулы орта рН әсері көрсетілді, рН сілтілі ауданға өтуі кезінде мыстың бөлініп алынуы жүз пайызға (100 %) жуықтайтыны белгіленді;

– мыстың жоғары концентрациясы кезінде (10 г/л жоғары) ерітіндіде фазалардың бөлінуі қиындайтыны эксперименттік түрде орнықтырылды, өйткені тұтқыр эмульция түзіледі;

– фазалардың қатынасы $V_{\text{орг}}:V_{\text{сулы}} = 2:1$ шамадан жоғары болмауы керектігі айқындалды, өйткені органикалық фазаны ары қарай азайтқан кезде мыстың бөліну дәрежесі төмендейді;

– эксперименттік мәліметтердің негізінде экстракцияны жүргізу уақыты ретінде 20 минут қабылданды.

Жұмыстың теориялық және әдістемелік негіздері. Дипломдық жұмыстың орындалуы әдеби мәліметтерді талдау кезінде алынған, мысты экстракциялау процестері, мысты бөліп алу процестері мен қасиеттері туралы теориялық білімге негізделген. Жұмыс барысында мыстың бастапқы ерітіндісінің құрамын және экстракциядан кейін алынған рафинаттың құрамын бақылау үшін мысты көлемдік йодометрлік титрлеу әдісін қолдандық. Экстрагент құрылымындағы функционалдық топтарды және типін сапалы анықтау үшін талдаудың ИК-спектроскопиялық әдісі қолданылды. Жұмысты орындау кезінде эксперименттік жұмыстарды орындаудың техникасы, ережелері және принциптері қатаң сақталынды.

Дипломдық жұмысты орындаудың тәжірибелік базасы. Бұл дипломдық жұмыстың мақсаты мен міндеттерінің жүзеге асырылуы Қ.И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТЗУ, Тау кен-металлургия институтының «Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдардың технологиялары» кафедрасында зерттеу зертханаларының болуына және онда мыс экстракциясы бойынша зерттеуді қамтамасыз ететін қажетті талдаушы технологиялық жабдықтар мен аспаптардың, сонымен қатар сулы ерітінділердегі мыс мөлшерін анықтаудың сәйкесті сертификатталған әдістемелерінің болуының арқасында орындалды.

Жұмысты орындау қажеттілігін негіздеу. Орындалған жұмыс қажетті, өйткені аталған реагенттің көмегімен мысты экстракциялау туралы мәліметтер табылған жоқ.

1 Әдеби деректердің және мысты шикізаттарды гидрометаллургиялық өңдеу бойынша басылымдық мәліметтердің сыни талдауы

1.1 Мыстың табиғатта таралу жағдайлары

Халькофиллік элементтерге жататын мыстың жер қыртысындағы орташа мөлшері $4,7 \cdot 10^{-3}$ масса пайызын құрайды, жер қыртысының төменгі бөлігінде ол көбірек ($1 \cdot 10^{-2}$ %), жоғарғы бөлігімен салыстырғанда ($2 \cdot 10^{-3}$ пайызы). Мыс тереңдіктегі ыстық суларда да, биосфераның суық ерітінділерінде де көшіп жүреді. Өзек суларында мыс мөлшері өте төмен – $1 \cdot 10^{-7}$ %. Мұхиттарға түсетін мыс тез жылдамдықта теңіз балдырларына өтіп, оларды мыспен байытады – $5,7 \cdot 10^{-3}$ %, ал теңіз суы мыспен қанықпаған болады ($3 \cdot 10^{-7}$ %) [1]. Мыстың 200-ден аса минералдары белгілі, олардың ішінде 15 ғана өнеркәсіптік маңызға ие [1,2]. Қазіргі кезде сульфидтік кен орындары толықтай өндірілуге жақын, ал тотыққан кен орындарында мыстың мөлшері төмен. Сондықтан да мыс кендерін өңдеуде гидрометаллургиялық әдістері қолдану барынша тиімді болып табылады.

1.2 Қазақстандағы мыстың қоры және оның өндірілуі

Қазақстан мыстың қоры мен өндірісі бойынша әлемдегі маңызды елдердің қатарына жатады. Әлемдік мыс өндірісіндегі біздің еліміздің үлесі 2,4 % құрайды. ТМД елдері ішінде Қазақстанның үлесі мыстың қоры 29 % және мысты өндіру бойынша 31 % құрайды. Біздің Республикамыздың территориясында мыс қоры бойынша әртүрлі типтегі көптеген кен орындары белгілі: мыс қоры 500 мың т (майда), 500 мыңнан 1 млн. т дейін (орташа), 1 млн-нан 10 млн.т дейін (ірі) және 10 млн.т жоғары (бірегей).

Қазақстан – ірі мысты-порфирлі провинция, кен орындары негізінен палеозойлық жаста. Кен орындары ірі мөлшерлігімен сипатталады, көп жағдайларда ашық өндірулерге жарамды, бірақ мыстың төменгі мөлшерде болуымен ерекшеленеді (0,3-0,9 %) [1].

Стратиформды кен орындары мысты құмшықтармен және кремнилі-карбонатты қалыптағы кен орындарымен көрсетіледі. Олардың қорлары ірі (жалпы Республика бойынша көлемнің 30 % алады) және мыстың салыстырмалы жоғары мөлшерлерімен сипатталады (Каспий жағалауындағы Қаратау, Приурал, Теңіз, Сарысу ойпаттары және басқалары). Бұл типтің барлық белгілі орындары үлкен көлемде болмайды, бірақ көбінесе бай кенді болады - 10 және одан жоғары пайызды мысты. Олардың құрамында мыспен қатар қорғасын, мырыш, күміс, рений, осмий, кадмий болады [1].

Колчеданды кен орындары Республикадағы жалпы мыс қорының 28 % жуығын құрайды. Олар негізінен үш регионда жайғасқан – Мұғалжарда (Оңтүстік Оралдың Қазақстандық бөлігінде), Кенді Алтайдың Шыңғыс және Ертістік аймақтарында. Бұл кендерде қорғасын жоқ деуге болады, алтын мен

күмістің болуы байқалады. Молибденді-мысты кенделген, мысты-порфирлі жүйелерге жататын скарнды кен орындары, шектеулі таралумен қолданылады, Саяқ тобының кен орындары қазіргі уақытта өндіріске алынуда. Мысты-алтынды кен орындары шектеулі жайғасумен қолданылады. Олардың құрамындағы негізгі пайдалы компонент алтын болып табылады, мыстың мөлшері де айтарлықтай, ол жеке дара өнеркәсіптік маңызға ие бола алады [1].

Самородок мыстың кен орындары Республиканың территориясында жеткілікті кеңінен таралған, бірақ қазіргі кездері жеке шикізат ретінде қызығушылық тудырмайды. Қазақстанда мысты-никельді кен орындары көп емес. Олардың ең ірі орындары Жарма-Сауырлық құрылымды-формациялық аймақтағы Оңтүстік Мақсұт, Успенскідегі – Қамқор мен Кенші және Көкшетаудағы – Златогорскі болып табылады. Олардың барлығы майдалар разрядына жатқызылған.

Қазақстан Республикасы территориясындағы мысқұрамды кендерді қазып алумен және өндірісімен "Қазақмыс" АҚ еншілес компаниялары, «Қазмырыш» АҚ еншілес құрылымдары, Ақтөбе мыс компаниясы, «Майқайыңалтын» айналысады. Бұл кәсіпорындардың барлығында мысты мыс концентратында өндіру бойынша қуаттары бар. Мыс концентратын «Қазмырыш» АҚ кіретін, клинкерді өндеуді жүзеге асыратын, «Текелі тау кен өндіру кешені» шығарады.

Тазартылған мыстың аздаған мөлшері «Қазмырыш» АҚ-да Өскемен қорғасын-мырыш комбинатында өндіріледі. Одан өзгеқайтарма шикізаттан тазартылған мысты шығару бойынша қуат «Кастинг» ЖШС (Алматы) бар, ол соңғы жылдары 20 мың т жуық мыс шығарады [1].

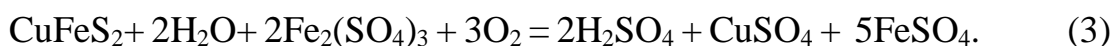
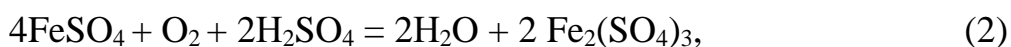
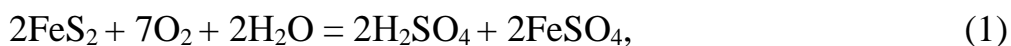
1.3 Мыс құрамды кендер мен концентраттардың гидрометаллургиялық өңделуі

Мысты алудың гидрометаллургиялық әдістерін тотыққан кендерден мысты бөліп алуда немесе алдын ала күйдірілген сульфидтік кеннен мысты алуда қолданады. Мыстың жалпы өндірісіндегі гидрометаллургиялық процестерді қолдану үлесі шетелдерде тұрақты түрде өсуде және қазіргі уақытта 12-15 % жуық құрайды. ТМД елдерінде мыстың аз мөлшерін ашылған жыныстардың үйінділерінде (үймелерді) және баланстан тыс кендерді шаймалау арқылы бөліп алады [4].

Мыс гидрометаллургиясында еріткіш ретінде су, күкірт қышқылының және үшвалентті темір сульфатының ерітінділері қолданылады [5].

Мыс кендерін көбінесе үймелі және жерастында шаймалау арқылы алады. Үймелі шаймалау, мысты ескі және жаңа карьерлердің аршылған жыныстарынан (үйінділерінен) және құрамында 0,1-0,3 % Си бар кедей ірі кесекті кендерден мысты бөліп алу үшін ұсынылады. Қазақстанда үймелі шаймалау Балқаш ТКМК-да карьерлік үйінділерден мысты бөліп алуда қолданылады. Үймелі шаймалау кезінде алынған ерітінділер құрамындағы мыстың мөлшері 0,3-3 г/л Си. Сульфидтердің негізгі еріткіші – үшвалентті темір сульфатының сұйытылған қышқыл ерітіндісі, ол (1) бойынша пиритке ауа оттегісінің және судың әсері

кезінде түзіледі. Бұл жағдайда мыстың шаймалануы келесі сұлбаға сәйкесті болады [5]:



Жерасты шаймалауды өзен суларымен, қайтарма ерітінділермен және кеніш суларымен жүргізуге болады. Ол әдісті сульфидті мысты кенді жерасты әдісі қолданылатын кенорындарында ұйымдастыруға болады, одан өзге істен шыққан немесе жабылған шахталарда, қалып кеткен целиктер мен үгілген тау жыныстарында қолданыла алады. Алынған ерітінділер құрамында 1,8-2,5 г/л мыс болады және ары қарай мыс цементация, сорбция және экстракция әдістерін қолданумен мысты бөліп алады [5].

Мыс цементациясы процесінің негізінде оны ерітіндіден электртеріс металмен ығыстыру реакциясы жатады. Мыстың өнеркәсіптік металл-цементаторы ретінде көп жағдайда темірлі материалдар қолданылады – жаңқалар, сынықтар, залалсыздандырылған қаңылтырлар және олардың қиындылары, жөке темір және т.б. Цементатор шығыны – 1 т мысқа 1,5-2,5 т. Цементтік мыс (65-75 % Cu) мысбалқыту зауыттарына ары қарай өңдеуге түседі. Құрамында 0,05 г/л жуық мыс болатын істен шыққан ерітінділер, қайтадан шаймалауға қайтарылады. Цементациялау кезінде мысты бөліп алу мөлшері 90-98 % құрайды [6,7].

Кедей ерітінділерден органикалық еріткіштермен мысты экстракциялау АҚШ және Африканың кейбір зауыттарында табысты қолданылады. Бұл әдіс реэкстракция сатысында концентрленген мыс ерітіндісін (мыс 90 г/л дейін) алуды қарастырады, содан соң электролизбен немесе автоклавтарда тотықсыздандырумен өңделіп, мыс ұнтағын алумен аяқталады [4-7].

Тотыққан мыс кендерінен және үймелі немесе жерасты шаймалаудан кейінгі ерітінділерден мысты бөліп алу үшін, ионалмастырушы материалдарды қолданумен сорбциялық процестерді қолдану әзірленген, бұл кезде мысты компактты металл немесе ұнтақ түрінде алуға мүмкіндік болады [4-7].

1.4 Сулы ерітінділерден мысты экстракциялық бөліп алу

Өнімді ерітінділерді өңдеу кезінде экстракция арқылы бірқатар мәселелерді шешуге болады: кедей ерітінділерден мақсатты металды селективті бөліп алу; бағалы компонент бойынша сулы ерітіндіні шоғырландыру; қосылыстарды тереңдете тазарту; өздерінің химиялық қасиеттері бойынша жақын элементтерді бөлу. Процесс барынша қарапайым аппараттарда жүргізіледі, олар негізінен үздіксіз режимде жұмыс істейді. Процесс автоматтандыру мен механикаландыруға жеңіл беріледі. Экстрагентті көп

қайтара қолдануға болады, бұл мақсатты металды алудың бүкіл технологиясының экономикалық тиімділігін арттырады [6].

Мысты экстракциямен бөліп алу үшін келесідей реагенттер қолданылады:

– мысты хлоридті ерітінділерден (Fe^{3+} ионынсыз) экстракциялайтын, бейтарапты органофосфорлық қосылыстар;

– нитратты және хлоридті ерітінділерден мыс пен мырышты бөлу үшін (Fe^{3+} ионынсыз), алкилфосфорлы қышқылдыр;

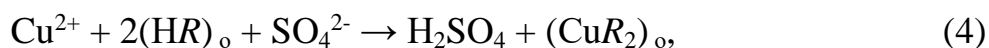
– күкірт қышқылды ерітінділерде мысты, сонымен қатар бірқатар түсті және қара металдарды бөлу үшін жарамды карбоксильді топтары болатын жоғарымолекулярлы қышқылдар;

– хлоридтер ерітінділерінен мысты бөліп алатын, ал күкірт қышқылды ерітінділерден – тек қана темірді бөлетін азотқұрамдылар, оларды, сонымен қатар, мысты аммиакты ерітінділерден экстракциялау қолдануға болады;

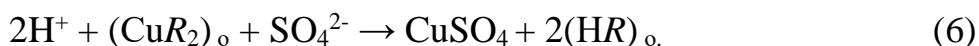
– мысты бейтарапты және сілтілі ерітінділерден бөліп алатын, майлы қышқылдар мен олардың сабындары;

– беттік-активті реагенттер: алкиларилсульфонды қышқыл, полипропиленгликоль, жоғарымолекулярлы сульфонды қышқылдар [7-15].

Катионалмастырғыш экстрагенттермен мыстың экстракциясы, мысалы, 4 және 5 реакцияларға сәйкесті өтеді:



Мыстың реэкстракциясы қышқылдар ерітінділерімен мүмкіндікті болады (6 реакция):

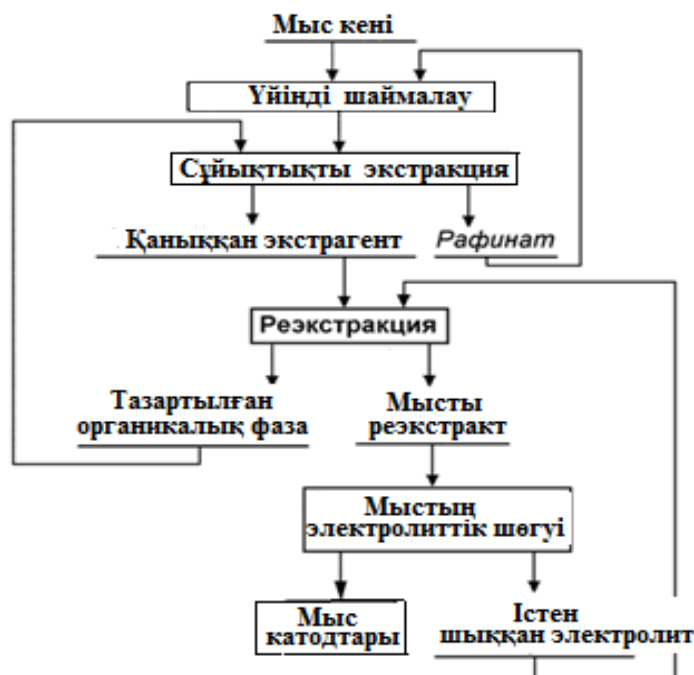


Бұл кезде шоғырланған мысқұрамды ерітінділер алынады және экстрагент регенерацияланады. Экстракциялау әдісімен мысты бөліп алудың жалпы сұлбасы 1 суретте келтірілген.

Мысқұрамды ерітінділерді экстракциялық өңдеудің әртүрлі әдістері белгілі. Мысалы, өнертабысқа сәйкес [16] мыс экстракциясы үшін оксимді экстрагенттер – альдоксимдер және кетоксимдер қолданылады. Органикалық реагенттер мысты кенді жерасты, үйінді, чандық әдістермен шаймалаудан, сонымен қатар мысқұрамды үймелерді, концентраттарды, шлактарды, шламдарды және басқа аралық өнімдерді және қалдықтарды шаймалаудан алынған күкіртқышқылды өнімді ерітінділермен байланысады. Мыс реэкстракциясы (6) реакцияға сәйкес өтеді.

Келесі әдіс бойынша [17] өнеркәсіптік және тұрмыстық ағындылардан мысты бөліп алу үшін экстракцияны қолданады, бұл кезде экстрагент болып құрамында триэтанолламин (4,5-6,0 %), олеинді қышқыл (10-12 %) және машина майы (қалғандары) болатын техникалық май алынады.

Алдын ала келесі шекте $4 < \text{pH} < 10$ ортаның рН 2 сағат ішінде реттеумен сулы ерітінді дайындалады, содан соң $70\text{ }^\circ\text{C}$ температурада экстракция жүргізіледі.



1 сурет – Мысты экстракция әдісімен бөліп арудың жалпы сұлбасы

Мысты бөліп алу және қосалқы компоненттер мен мысты ажырату үшін хелаттүзуші экстрагенттерді қолдану әдістері белгілі: «Эскайд» еріткішіндегі LIX 984N (экстрагент мөлшері – 15 %) [18], CYANEX 272, (в экстрагенттегі активті компонент – ди(2,4,4-триметилпентил)фосфинді қышқыл) [19].

Келтірілген барлық әдістерде реэкстракция күкірт қышқылы ерітінділерімен жүзеге асырылды.

Қорытынды:

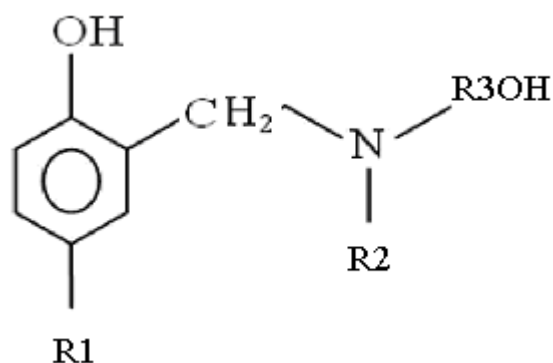
- экстракция салыстырмалы қарапайым, үздіксіз жұмыс істейтін аппараттарда жүргізіледі. Процесс жеңіл автоматтандырылады;
- экстрагентті регенерациялау және көп рет қолдану мүмкіндігі экстракцияны қолданудың пайдалылығын қамтамасыз етеді;
- экстракцияны қолдану технологиялық сұлбаларды жеңілдетеді, көп жағдайларда металды бөліп алуға және кедей концентраттардан шикізаттарды кешенді қолдануға мүмкіндік береді;
- сулы ерітінділерден мыс иондарын экстракциялау катионалмас-тырғыш экстрагенттерді, бейтарапты және хелаттүзуші экстрагенттерді қолдану кезінде барынша тиімді, олардың айқын өкілі оксимдер сыныбының экстрагенттері;
- экстракцияны қолдану мыс бойынша бай сулы ерітінділерді алуға мүмкіндік береді, оны ары қарай электролиз, цементация және шөгіндіге түсіру әдістерімен өңдеуге болады.

2 Тәжірибелік бөлім

2.1 Орындалған эксперименттердің әдістемесі

Бастапқы қолданылған заттар мен материалдар. Жұмысты орындау кезінде, мыс экстракциясын жүргізу үшін қолданылған, сулы мысқұрамды ерітінділерді алу үшін бастапқы зат ретінде мыс сульфаты $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ алынды.

Экстрагент ретінде молекулярлық массасы 308,488 г/моль, жуықтама құрылымдық теңдеуі 2 суретте келтірілген фенолқұрамды реагент қолданылды.



2 Сурет – «Синтетический каучук» зауытының Воронеждік ФЗИ синтезделген фенолқұрамды реагенттің құрылымдық теңдеуі

Реагент «Синтетический каучук» зауытының Воронеждік ФЗИ жасалған, оның арнайы қасиеттері, оның ішінде экстракциялық, әлі толық зерттелінбеген. Реагент сары түсті затты көрсетеді, көптеген органикалық ерітінділерде жақсы ериді, суда ерімейді деп айтуға болады. Құрылымдық теңдеуі негізінде катионалмастырғыш ретінде қызмет атқарады деп болжам жасауға болады, өйткені сутегі мыс катионымен алмаса алатын фенолдық тобы бар. Құрылымында азот реагентінің және спирттік топтардың болуы экстракция кезінде металдармен хелаттық қосылыс түзеу мүмкіндігін көрсетеді (оттегі мен азотта еркін электрондық жұптар бар).

Экстрагентті дайындау үшін (0,25 моль/л) фенолқұрамды реагенттің сынамасын (77,112 грамм), 25 көлемі пайызды октанолды қосумен, керосинде еріттік. Керосинді күкірт қышқылы (1:1) мен NaOH (20 %) келесі қатынаста V_0 : $V_c=1:3$ ерітінділерімен, бөлме температурасында, бірізді тазарттық, тазартудың әрбір сатысының ұзақтығы 1 сағ құрады [20]. Тазартудан соң дистилденген сумен жудық.

Ерітіндідегі мыс концентрациясын анықтау үшін йодты калийді (кристалдық); мыс тиосульфаты ерітіндісін(0,1 г·экв/л); 0,5 г крахмалды 100 г суда қыздырып, еріту жолымен дайындалған крахмал ерітіндісін (0,5 %) қолдандық.

Зерттеуді орындау әдістемесі және эксперименттік мәліметтерді өңдеу. Экстракция процесінде сулы ерітінділердің рН «И-160МИ» иономері көмегімен өлшедік. Аспапты баптау стандартты буферлік ерітінділермен

жүргізілді. Температураны бақылау және өлшеу сыныпты термометрлер көмегімен орындалды.

Металдардың сұйықтықты экстракциясын бөлме температурасында шыны стакандарда, фазалардың бөлінуін – бөлгіш құйғыштарда жүргіздік. Фазаларды араластыру үшін RW 16 basic араластырғышы қолданылды.

Бастапқы сулы ерітіндідегі және рафинаттағы мыс концентрациясын иодометриялық әдіспен анықтадық [21], соған сәйкес ерітінді аликвотасы титрлеу үшін колбаға алынды, оған 30 мл жуық дистилденген су мен 1 г калий иодидін қостық. Индикатор ретінде бөлінетін йодқа 0,5 % крахмал ерітіндісі қолданылды.

Ерітіндідегі Cu^{2+} иондарының концентрациясын (г/л) келесі теңдеуге сәйкес есептедік:

$$C = 1000VT/a, \quad (7)$$

мұндағы T – титр $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ мыс бойынша ($T = 0,00635$ г/см³).

Экстракцияның тиімділігін сулы ерітіндіде мыстың таралу коэффициенті (D) және мысты бөліп алу дәрежесі (E) [4,5] бойынша бағаладық, есептеу теңдеулері:

$$D = C_o/C_c, \quad (8)$$

$$E = (C_o:C_{\text{баст}}) \cdot 100, \quad (9)$$

мұндағы $C_{\text{баст}}$ – сулы фазадағы мыстың бастапқы концентрациясы, г/л;

C_o – тепе-теңдікті органикалық фазадағы мыс мөлшері, г/л;

C_c – тепе-теңдікті сулы фазадағы мыс мөлшері, г/л.

Тепе-теңдікті органикалық фазадағы мыс мөлшері келесідей анықталды:

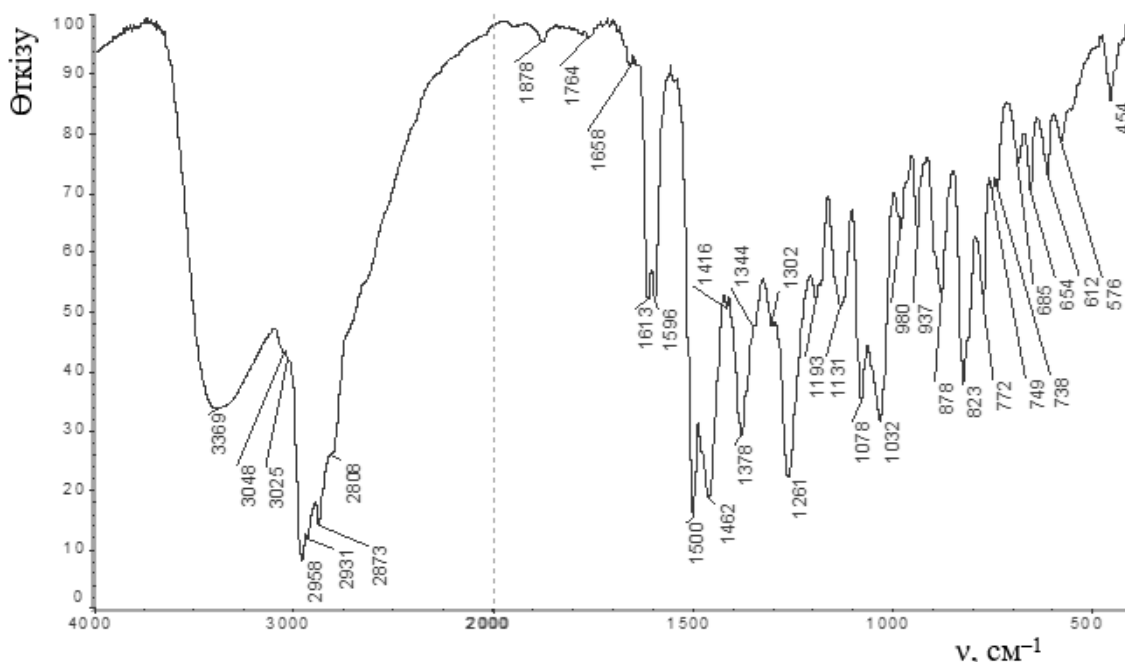
$$C_o = [(C_{\text{баст}} - C_c) \cdot V_c] : V_o, \quad (10)$$

мұндағы V_c және V_o – сулы және органикалық фазалар көлемі.

2.2 Фенолқұрамды экстрагенттің ИК-спектроскопиялық зерттелуі

Керосиндегі жаңа фенолқұрамды реагентпен және оның құрамындағы төменгі молекулярлық қосылыстардың қатысуымен мысты экстракциялау кезіндегі активті болатын функционалдық топтарды анықтау үшін, талдаудың ИК-спектроскопиялық әдісін қолдандық, бұл кезде фенолдық және аминдік топтардың болуы анықталды, бірқатар жолақтар төменгі молекулярлы аминдерге – триэтанол- және триэтиламинге сәйкес келді. Спектрлер «Avatar 370» спектрометрінде ИК-Фурьеде, толқындар санының 4000-400 см⁻¹ диапазонда алдық.

Төмендегі 3 суретте фенолқұрамды реагент сынамасының спектрлері көрсетілген, мұнда 1596 см^{-1} ; $980, 937\text{ см}^{-1}$; 823 см^{-1} толқынды сандар кезіндегі максимумдар сіңірілу жолақтарын 1, 4 – бензолдың үшорынбасушы туындысына жатқызуға болады [22] және фенолдық сақинаның қатысуы расталады. Ең маңызды сіңіру жолақтары 1 кестеде келтірілген.



3 сурет – Жаңа фенолқұрамды реагенттің инфрақызыл спектрі

1 Кесте – Жаңа фенолқұрамды реагенттің ИК-спектрінің ең маңызды сіңіру жолақтарының түсініктемесі

Толқын саны, см^{-1}	Сіңіру жолағының сәйкестігі
1131, 1078, 1032	C – O спирттердің валенттік ауытқуы, C – N валенттік ауытқуы
1193	C – N валенттік ауытқуы, және көрсетілген топтың ауытқуы $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{R} - \text{N} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$
1500-1250, 1416, 1344	O – H жазықтық деформациялық ауытқуы
1613, 1596, 1500	ν C=C ароматикалық сақинаның валенттік ауытқуы
2808п	NH^+ , NH^{2+} , NH^{3+} (тұзқшқылды аминдерде); триэтиламин; N–CH ₃ тобының валенттік ауытқуы
2958, 2931, 2873	ν CH ₂ , ν CH ₃ метилендік және метильдік топтарының валенттік ауытқуы
3048, 3025	ν CH ароматикалық көмірсутектердің валенттік ауытқуы
3369	ν OH валенттік ауытқуы

3 сурет пен 1 кестеде келтірілгендей, толқын саны 2808 см^{-1} кезінде ак спектралдық қисықтың контурындағы иық, NH^+ , NH^{2+} , NH^{3+} аминотоптардың (тұзқышқылды аминдерде) және $\text{N}-\text{CH}_3$ топтың валенттік ауытқуына сәйкес келеді [23]. Толқын саны 1416, 1344, 1032, 1193, 1032 см^{-1} кезіндегі сіңіру жолақтары төменгі молекулярлық аминдердің бар екенін көрсетеді [24].

Сонымен, жаңа фенолқұрамды экстрагенттің құрылымында мысты экстракциялық бөліп алу процесіне қатыса алатын функциональдық топтар бар:

– аминотоптар NH^+ , NH^{2+} , NH^{3+} , координациялық байланыстарды жасауға қабілетті;

– спирттік топтар $\text{C}-\text{O}$, координациялық байланыстарды түзуге қабілетті;

– гидроксильдік топтар $-\text{OH}$, онда сутегі протоны мыс катионына алмастырыла алады.

2.3 Жаңа фенолқұрамды экстрагентпен мысты экстракциялау

Мысқа қатысты таңдалған экстрагенттің қасиеттері туралы толық көрініс алу үшін, экстракция процесіне келесідей технологиялық факторлардың әсерін зерттедік: сулы фазаның рН, экстракцияның жүру ұзақтығын, бастапқы сулы фазадағы мыс концентрациясын және органикалық және сулы фазалардың қатынастарын.

Сулы фаза рН-ның әсерін анықтау. Экстракцияны органикалық және сулы фазалардың 1:1 қатынасында 20 минут ішінде жүргіздік. Экстракциялау үшін стаканға 100 мл мыс концентрациясы 5 г/л модельдік мысқұрамды ерітіндіні құйдық және оған 100 мл дайын экстрагентті қостық.

Сулы фазаның рН күйдіргі натр мен күкірт қышқылының әлсіз ерітінділерін қосу жолымен реттедік. Экстрагентті қосқан кезде оның түсінің ақшыл-сарыдан қою-жасылға дейін өзгеруі байқалды.

Экстракцияның аяқталуымен, стакандағы сұйықтықты штативке бекітілген бөлгіш құйғышқа құйдық, сұйықтықты тыныштықта шөгуіне уақыт бөлдік, содан соң сулы фазаны (рафинат) ақырындап бөлгіш құйғыштың шүмегі арқылы конус түпті колбаға құйып алдық. Рафинаттың рН-ын рН-метр көмегімен өлшедік және құрамындағы мысты анықтау үшін аликвота алдық. Эксперименттердің нәтижелері 2, 3 кестеде және 4 суретте келтірілген.

Жүргізілген зерттеулердің негізінде мыс біз қарастырған рН-тың барлық интервалында экстракцияланатыны байқалды, мыстың максимум бөлініп алынуы (99 % жоғары) рН = 8-10 аймағына дәл келеді, таралу коэффициенті $D = 80-150$ құрады.

Сулы фазаның рН-на (4, в сурет) фазалардың бөліну уақыты тәуелді болды, мысалы рН ≈ 2 кезінде фазалардың бөліну уақыты 5-6 минутты құрады, ал сулы фазаның рН-ын арттырған кезде (10 дейін) фазалардың бөліну ұзақтығы 16 минутқа дейін артты.

Демек, мыстың экстракциясын мыстың бөлініп алыну дәрежесі жоғары болатын және фазалардың бөліну уақыты жоғары емес, $pH \approx 8$ кезінде жүргізу қажет.

2 Кесте – Жаңа фенолқұрамды экстрагентпен мысты бөліп алу дәрежесіне сулы фаза рН-ның әсерін зерттеудің эксперименталдық мәліметтері

Тәжірибе нөмірі	$C_{баст}$	$pH_{баст}$	$pH_{раф}$	$V_{титр}$, мл	$C_{раф}$, г/л	C_o , г/л
1	5,020	2,160	5,52	0,60	0,254	4,766
2	4,562	4,420	5,75	0,35	0,148	4,414
3	4,605	6,050	6,89	0,15	0,064	4,541
4	4,648	8,650	7,02	0,10	0,042	4,606
5	4,563	10,616	7,07	0,06	0,025	4,538

Ескерту: $a = 15$ мл; $\tau = 20$ мин; $V_o : V_c = 1:1$.

3 Кесте – Жаңа фенолқұрамды экстрагентпен мысты бөліп алу дәрежесіне сулы фаза рН-ның әсерін зерттеу бойынша есептелген мәліметтер

Тәжірибе нөмірі	$C_{раф}$, г/л	C_o , г/л	D	lgD	$\tau_{бөлу}$, мин	E, %
1	0,254	4,766	14,527	1,154	5	95,01
2	0,148	4,414	24,932	1,396	6	96,85
3	0,064	4,541	57,656	1,760	10	98,62
4	0,042	4,606	87,857	1,943	11	99,09
5	0,025	4,538	147,600	2,169	16	99,45

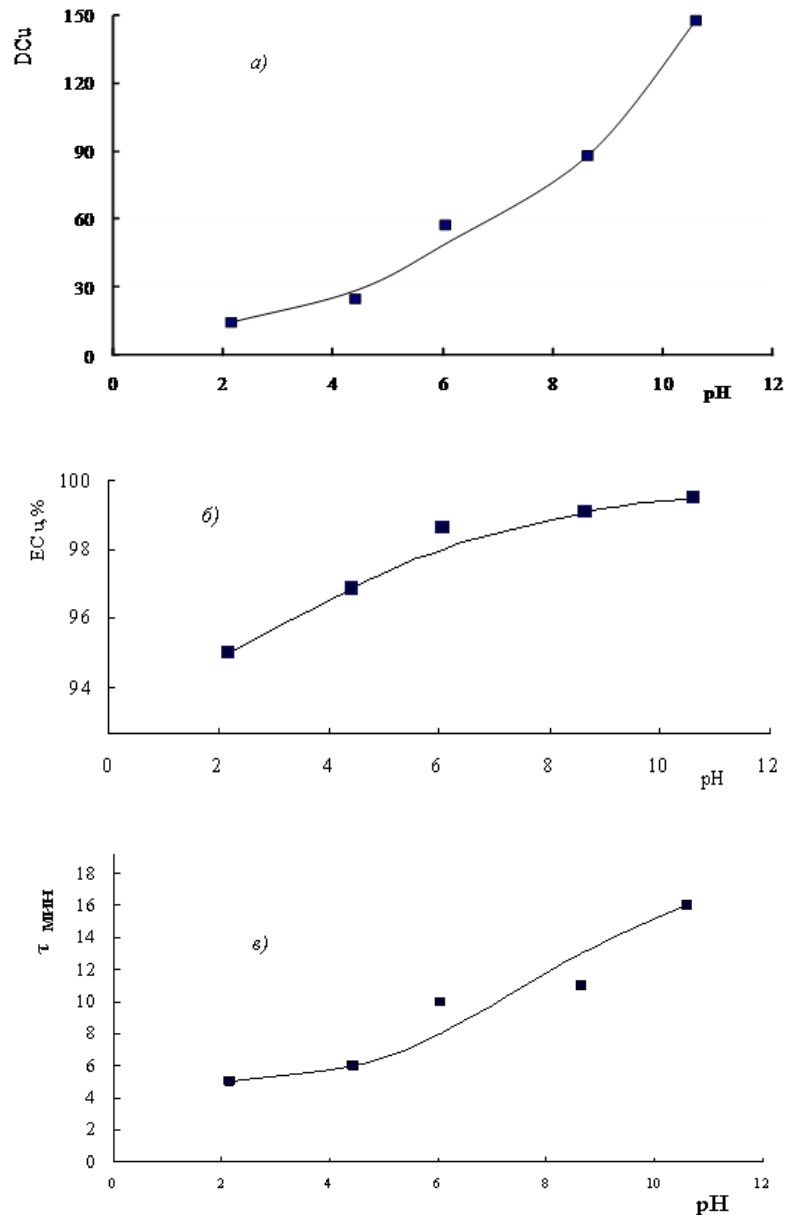
Ескерту: $V_{ал} = 15$ мл; $\tau = 20$ мин; $V_{о.ф.} : V_{с.ф.} = 1:1$.

Экстракцияны жүргізу уақытының мысты бөліп алу дәрежесіне және бөліну коэффициентіне әсері. Жаңа фенолқұрамды экстрагентпен мысты бөліп алуға экстракция ұзақтығының әсерін зерттеуді $pH \approx 2$ және органикалық және сулы фазалар қатынасының 1:1 кезінде, бөлме температурасында орындадық. Араластыру механикалық араластырғыш көмегімен жүзеге асырылды, ал фазаларды бөлу – бөлгіш құйғышта. Эксперименттер нәтижелері 4 кесте мен 5 суретте келтірілген.

4 Кесте – Фенолқұрамды реагентпен мысты бөліп алуға экстракция уақытының әсері бойынша алынған мәліметтер

Тәжірибе нөмірі	$pH_{раф}$	$\tau_{экст.}$, мин	$\tau_{бөлу}$, мин	$C_{раф}$, г/л	C_o , г/л	D	E, %
1	5,47	2	4	0,444	4,576	8,310	91,15
2	5,39	5	4,5	0,381	4,639	9,685	92,41
3	5,52	20	5	0,254	4,766	14,527	95,01
4	5,28	30	6	0,317	4,703	11,62	93,67

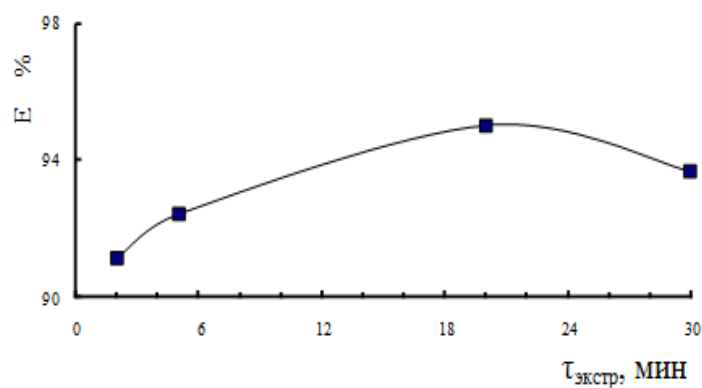
Ескерту: $C_{баст} = 5,02$ г/л; $pH_{баст} = 2,160$; $V_o : V_c = 1:1$



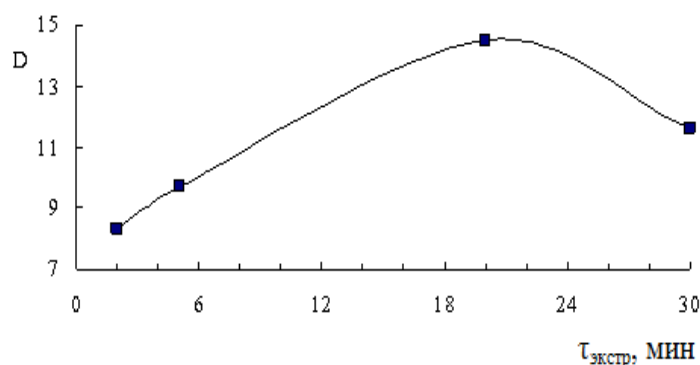
4 Сурет – Жаңа фенолқұрамды экстрагентті қолдануда металдың бөліну коэффициентіне (а), мысты бөліп алу дәрежесіне (б) сулы фаза рН-ның және фазалардың бөліну уақытының (в) әсері

Кестеден (4) көріп отырғандай, рафинаттың рН фазалардың жанасу ұзақтығының артуымен айтарлықтай өзгермейді, бұл мыстың түзілген экстракциялық қосылыстарының жоғары беріктікті екенін көрсетеді.

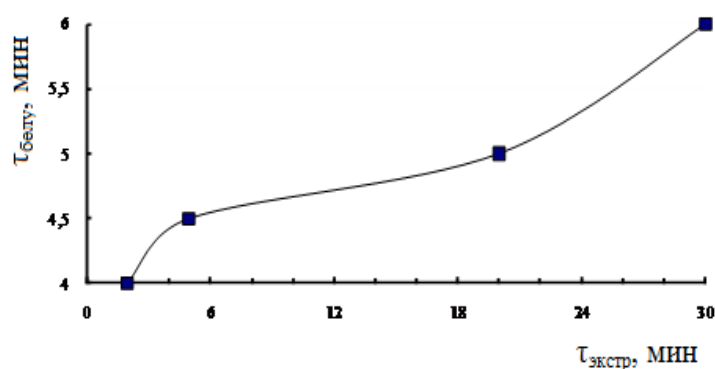
Алынған мәліметтердің негізінде айтуға болады, мысты бөліп алу дәрежесінің және таралу коэффициентінің фазалардың жанасу ұзақтығына тәуелділігі экстремальдық сипатта, және мыстың бөліну дәрежесінің максимумы (95,01 %) экстракцияны жүргізудің 20 минуттық уақытында алынады. Экстракция уақытын ары қарай арттыру мыстың бөлінуі мен таралу коэффициентінің аздап төмендеуіне келтіреді. Бұл кезде фазалардың бөліну уақыты аз өзгерісті және 4-6 минутты құрайды.



а)



б)



в)

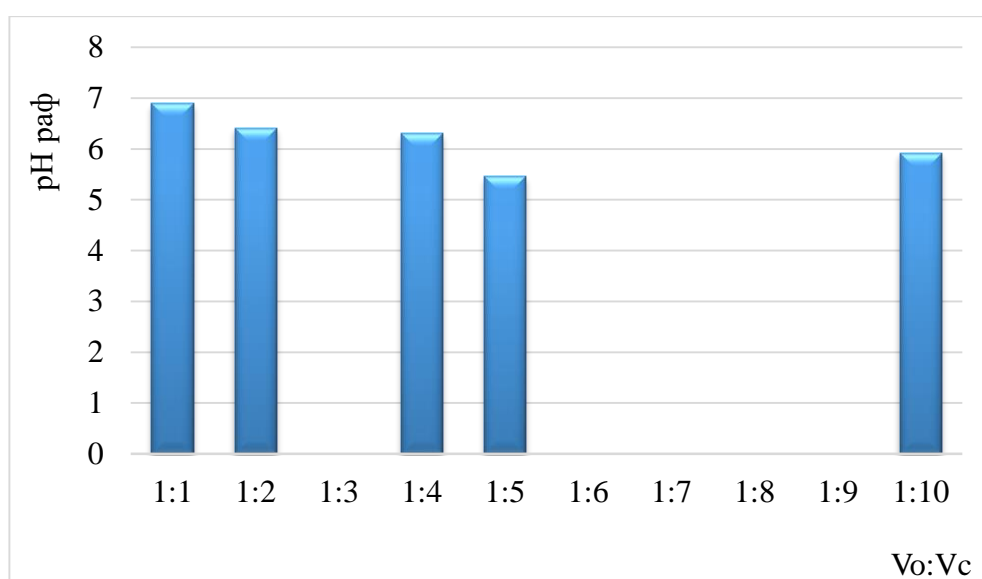
5 Сурет – Жаңа фенолқұрамды экстрагентпен экстракциялау ұзақтығына мысты бөліп алу дәрежесінің (а), металдың бөліну коэффициентінің (б) және фазалардың бөліну уақытының (в) тәуелділігі

Жаңа фенолқұрамды экстрагентпен экстракциялау кезінде мысты бөліп алу дәрежесіне фазалар қатынасының әсері. Экстракция бойынша зерттеуді рН ≈ 6 кезінде орындадық, процестің ұзақтығы 10 минут, сулы ерітіндідегі мыстың бастапқы концентрациясы 5 г/л жуық, бөлме тепературасында. Органикалық және сулы фазалардың қатынасын келесі интервалда $V_0:V_c = 1:1$ ден $V_0:V_c = 1:10$ дейін өзгерттік. Эксперименттердің нәтижелері 5 кестеде және 6, 7 суреттерде көрсетілген.

5 Кесте – Жаңа фенолқұрамды экстрагентпен мысты бөліп алу дәрежесіне органикалық және сулы фазалар қатынасын зерттеу бойынша алынған эксперименттік және есептеу мәліметтері

Тәжірибе нөмірі	pH _{баст}	pH _{раф}	V _о :V _с	τ _{бөлу} , МИН	C _{раф} , Г/Л	C _о , Г/Л	D	E, %
1	6,050	6,898	1:1	10	0,06	4,96	78,57	98,62
2	6,183	6,412	1:2	4	0,23	9,59	41,65	95,42
3	5,915	6,300	1:4	4,5	0,25	19,06	75,04	94,94
4	6,050	5,450	1:5	6	0,32	23,52	44,41	89,88
5	6,050	5,919	1:10	7	0,57	44,49	77,92	88,61

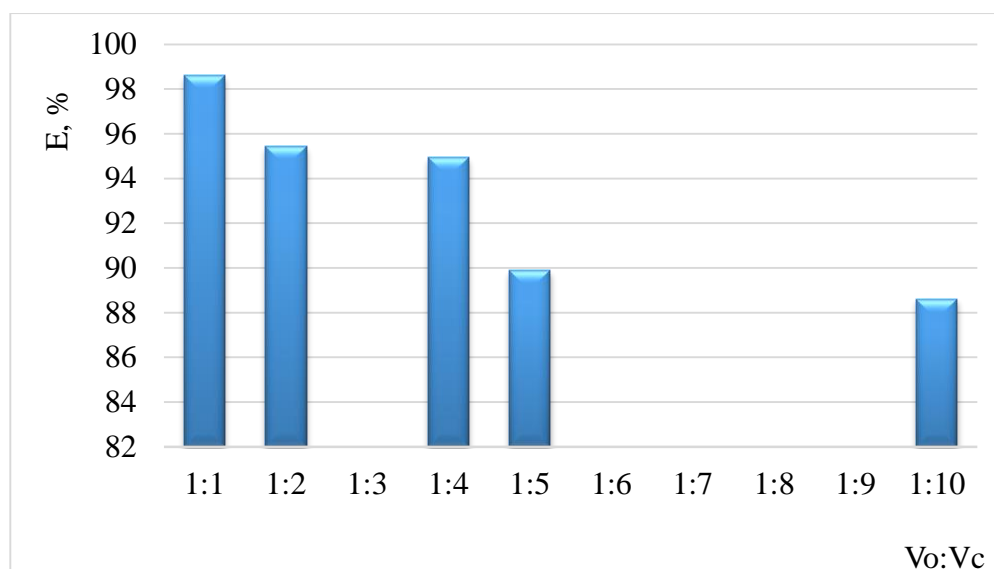
Ескерту: C_{баст.} = 5,02 г/л; τ_{экстр} = 10 мин; V_{ал.} = 5 мл



6 Сурет – Фаза қатынастарының, жаңа фенолқұрамды экстрагентпен мысты экстракциялау кезіндегі, тепе-теңдікті сулы фазаның pH-на әсері

Келтірілген 5 кесте мен 6 суреттен көруге болады, органикалық фаза көлемінің азаюымен рафинаттың pH-ы бір бірлікке дейін төмендегенін, бұл органикалық фазаның мыспен қаныққаны туралы және соның нәтижесінде, рафинат pH-на аз әсер ететінін айқындайды. Алынған мәліметтердің негізінде, мысты бөліп алу дәрежесі фазалардың көлемдік қатынасына тікелей тәуелді екенін байқадық, және сулы фазаның көлемінің артуымен мыстың бөлініп алынуы 10 % төмендейді (98,62 % дан 88,61 % дейін). Осы кезде органикалық фазадағы мыс концентрациясы артады және 45 г/л шамаға жетеді, бұл электролизді немесе химиялық шөгілдіруді жүргізу үшін жарамды бай реэкстрактарды алу мүмкіндігін көрсетеді.

Бақылау нәтижесі, сулы фаза көлемінің органикалық фазамен салыстырғанда 2 еседен артық шамаға артуы кезінде аралық үшінші фазаның түзілетінін көрсетті, мұндай жағдай экстракция кезінде қажетсіз.



7 сурет – Жаңа фенолқұрамды экстрагентпен экстракциялау кезінде мыстың бөліну дәрежесіне органикалық және сулы фазалар қатынасының әсері

Қорытынды:

– ИК-спектроскопиялық талдау негізінде, жаңа фенолқұрамды экстрагенттің құрылымында келесідей функционалдық топтардың болатынын және олардың мысты экстракциялық бөліп алу процесіне қатысатыны анықталды:

1) аминотоптар NH^+ , NH^{2+} , NH^{3+} , металдармен координациялық байланыс жасауға қабілетті;

2) гидроксильдік топтар $-\text{OH}$, ондағы сутегі протоны металл катионымен алмаса алады;

3) спирттік топтар, құрамындағы оттегі экстракцияланатын қосылыстардағы мысты координациялай алады;

– мыс рН-тың біз зерттеген барлық интервалында экстракцияланады, бірақ оның максимумы рН = 8-10 келеді, бұл кезде мыстың бөліну дәрежесі 99 % асады және таралу коэффициенті $D = 80-150$;

– сулы фаза рН-на фазалардың бөліну ұзақтығы бірқатар тәуелділікте – сулы фаза рН-ның артуымен фазалардың бөліну ұзақтығы біршамаға жоғарылайды, сондықтан сілтілі ерітінділерде мыстың бөлінуінің жоғары болуына қарамастан, мыс экстракциясын рН ≈ 8 кезінде жүргізу қажет;

– мысты бөліп алу дәрежесінің және таралу коэффициентінің фазалардың жанасу уақытына тәуелділігі экстремальдық сипаттамада болды, және мысты бөліп алу дәрежесінің максимумы (95,01 %) экстракциялаудың 20 минут уақытында алынды. Экстракция уақытын ары қарай арттыру мыстың бөлінуі мен таралу коэффициентінің аз шамада төмендеуіне келтірді;

– мысты бөліп алу дәрежесі фазалардың көлемдік қатынасына тікелей тәуелді және сулы фазаның көлемінің артуымен мыстың бөлінуі 10 % төмендейді (98,62 %-дан 88,61 % дейін);

– органикалық фазамен салыстырғанда сулы фаза көлемінің артуымен органикалық фазадағы мыс концентрациясы артады және 45 г/л шамаға

3 Зерттеу жұмысын орындау кезіндегі зиянды және қатерлі факторлар мен оларды қауіпсіздендіру тәсілдері

3.1 Зертханада қауіпсіз жұмысты ұйымдастыру

Дипломдық жұмысты орындау барысында Қазақстан Республикасы Еңбек Кодесінің және техника қауіпсіздігі мен еңбекті қорғау бойынша нормативтік базалардың талаптары сақталынды.

Дипломдық жұмыс «Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдар технологиялары» кафедрасының (ТКМҒ, 302 ауд.) арнайы курстар зертханасында орындалды. Зертхана өзінің құрылысы, жабдықтардың болуы, жарықтың, су құбырының және канализацияның ұйымдастырылуы бойынша функционалдық тағайындалуына және қауіпсіздік пен еңбекті қорғау талаптарына сәйкес. Дипломдық жұмыс барысында қолданылған жұмысшы жабдықтар жақсы жағдайда және өзінің функционалдық тағайындалуына сәйкесті болды.

Студенттер мен қызметкерлер электр тогымен, химиялық реактивтермен (қышқылдармен, сілтілермен, органикалық реагенттермен) жұмыс істеуге техника қауіпсіздігінің кіріспе және ағынды нұсқаулықтарымен танысқаннан соң жіберіледі. Осы дипломдық жұмысты орындау кезінде келесідей жеке қорғану құралдары қолданылды: жұмыс атқарушының киіміне және терісіне химиялық реактивтердің түсуінен сақтауды қамтамасыздандыру үшін мақта халат, қол терісін қорғау үшін резеңке қолғаптар, сулы ерітінділерден сынама алуға арналған резеңке груша [26].

Студенттер мен қызметкерлердің зертханадан және ғимараттан шығуына арналған авариялық шығу жолдары барлық уақытта бос және екі шығатын есік арқылы зертхана сыртына шығып кетуге болады.

3.2 Қатерлі және зиянды өндірістік факторларға талдау

Осы жұмысты орындау кезінде келесідей өндірістік жарақаттар алу мүмкіндігі бола алады:

- ақаулы электржабдықтарымен жұмыс істеу кезінде электр тогынан жарақат алу және жабдыққа химиялық активті ортаның әсерінің болуынан;
- қышқылдар, сілтілер және экстрагентпен жұмыс істегенде химиялық күйік пен улану алып қалу.

Кәсіби аурулардың алдын алу үшін зиянды заттардың шекті ұйғарынды концентрациясын белгілеу үлкен маңызға ие. Жұмысшы аймақтағы ауадағы зиянды заттардың шекті ұйғарынды концентрациясы МЕСТ 12.1.005-2004 нормаланады. Жұмысшы аймақ деп жұмыскердің тұрақты болатын жерінің деңгейінен немесе алаңынан 2 метрге дейінгі биіктіктегі кеңістік саналады.

Жұмыста қолданылған заттардың шекті ұйғарынды концентрациясы және улылығы бойынша сипаттамасы 6 кестеде келтірілді.

6 Кесте – Жұмыста қолданылған химиялық реактивтердің токсикологиялық сипаттамасы

Заттың атауы, оның сипаттамасы	Қауіптілік сыныбы	Адам ағзасына әсер ету сипаттамасы	Агрегаттық күйі	ШҰҚ, мг/м ³
Аммиак ерітіндісі (NH ₄ OH)	4	Тыныс алу жолдарының тітіркенуі, терінің және мұрын мен ауыздың шырышты қабықшаларының күй мүмкіндігі	Сұйық	20
Күкірт қышқылы (H ₂ SO ₄)	2		Сұйық	5
Фенолқұрамды экстрагент	2	Тыныс алу жолдарының тітіркенуі, асқазанға түскен жағдайда тамақтан улану мүмкіндігі	Сұйық	5 (аминдер бойынша)

3.3 Зертханада жұмыс орындау кезінде қолданылатын қауіпсіздік тәсілдері

Өртке қарсы шаралар. ЖОО территориясында және зертханада өрт сөндіруге арналған өрт сөндіргіштер, еленген құм және басқа да құрал-аспаптар бар, іске қосулы су құбырлары мен гидранттарға еркін жүру коридоры қамтамасыз етілген. Өрт қауіпсіздігі бойынша ұйымдастырылатын шаралар: шылым шегуге, жұмысты орындау кезінде ашық жалынды қолдану тиым салынады, ғимараттан адамдар мен заттарды шығару жоспарын әзірлеу, қызметкерлерді өрт қауіпсіздігі шараларына оқыту. Өрт шыға қалған жағдайларда желдеткіштерді және электрлік аспаптарды істен ажырату қажет, бөлмеге жанғыш газдар мен оттегінің берілуін тоқтатуды қамтамасыздандыру, бөлмедегі жанғыш заттарды, бағалы қағаздарды және жабдықтарды тез арада сыртқа шығару; 101 телефоны бойынша өрт сөндіру бригадасына шұғыл түрде хабарлау; қолданылған барлық шаралармен қатар, өрт сөндіруге арналған қолдағы бар құралдармен өрттің бетін қайтаруға кірісу [27].

Химиялық реагенттермен жұмыс істеу кезіндегі қауіпсіздікті қамтамасыздандыру. Улану туғызуға қабілетті заттар улы заттар қатарына жатады. Улы заттар адам ағзасына үш жолмен енеді: тыныс алу жолдары арқылы, тамақтану асқазан жолдарымен және адамның терісі арқылы [28]. Олардың енуін болдырмау жолдары бар, желдеткішті іске қосып, соның астында жұмыс істеу қажет. Қышқылдармен және сілітілермен жұмыс істеу кезінде арнайы ережелерді сақтау. Ерітіндіні пипеткаға арнайы груша көмегімен алу. Экстракция бойынша зерттеу жұмыстары оттан және электрлік қыздырғыш аспаптардан алыс жерде орындалды.

Қорытынды: жұмыста қатерлі және зиянды өндірістік факторларға талдау жасалды және химиялық реагенттермен жұмыс істеу кезіндегі өрт қауіпсіздігін қамтамасыздандыру мен жұмысты орындаудың қауіпсіз тәсілдері қарастырылды.

4 Зерттеуді орындауға жұмсалған шығындар есебі

Зерттеу шығындары келесі теңдеу бойынша есептеледі:

$$Z_3 = Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + Z_5, \quad (11)$$

мұндағы Z_3 – зерттеудің жалпы өзіндік құны;

Z_1 – негізгі және қосалқы материалдар шығыны;

Z_2 – электрэнергиясының шығыны;

Z_3 – суық суға жұмсалған шығын;

Z_4 – жалақыға жұмсалған шығын;

Z_5 – амортизациялық аударымдар.

Z_1 шығындары 7 кестеде келтірілген.

7 Кесте – Негізгі және қосалқы материалдарға жұмсалған шығындар

Материалдардың атауы	Материалдар шығыны	Бір бірлігінің құны, тг	Жалпы құны, тг
Фенолқұрамды экстрагент, кг	0,2	10000	2000
Дистилденген су, л	50	30	1500
Натрий гидроксиді кг	0,2	1100	220
Аммиак, л	0,5	1800	900
Күкірт қышқылы, л	0,3	1200	360
Мыс купоросы, кг	0,2	1500	300
Сүзгіш қағаз, бумасы.	2	1000	2000
Керосин, л	2	500	1000
Изобутанол, л	0,5	1600	800
Жұғыш заттар, л	0,5	500	500
Иодты калий, кг	0,1	13000	1300
Натрий тиосульфаты, фиксанал	1	1100	1100
Конус түпті колба	10	500	5000
Пипетка	3	500	1500
Стакан	10	800	8000
Өлшегіш колба, 1000 мл	1	1500	1500
Бюретка	1	2500	2500
Бөтелке, 1000 мл	3	500	1500
Шыны таяқша	1	100	100
Бөлгіш құйғыш	2	1000	2000
Барлығы Z_1 :			34080

Бұл жұмыста электр күші механикалық араластырғыш «RW16 basic», дистиллятор ДЭ-10 және иономер «И-160»В үшін қолданылды. Электр энергиясының шығыны 8 кестеде келтірілген.

8 Кесте – Электр энергиясының шығыны

Жабдықтар атауы	Қуаты, кВт/с	Жұмыс уақыты, сағ	Шығындалған электр энергиясының мөлшері, кВт	Электр энергиясының тарифі, тг	Электр энергиясының шығыны, тг
Механикалық араластырғыш RW16 basic	0,08	40	3,2	16,83	53,86
Дистиллятор ДЭ-10	1	10	10		168,30
Иономер И-160	0,05	10	0,5		8,42
Барлығы Z_2 :					230,58

Суық су шығыны 30 тәжірибе үшін есептелді. Орта есеппен бір тәжірибеге 3 л су шығындалады, ал 30 тәжірибе үшін сәйкесті 90 л су шығындалады. Химиялық ыдыстарды жууға жұмсалатын су шығыны 1 м³ құрайды. Суық судың жалпы шығыны 1,09 м³ болды. Суық су мен канализация тарифі 51,84 тенгені құрайды, канализация шығынын ескерумен суық суды пайдалану шығыны болады:

$$Z_3 = 1,09 \cdot 51,84 \approx 56,50 \text{ тг.} \quad (12)$$

Жалақы мен әлеуметтік аударымдар есебі дипломдық жұмыстың жетекшісі үшін орындалды және нәтижесі 9 кестеде берілді.

9 Кесте – Жалақы мен аударымдар шығыны (Z_4)

Жұмыс істеуші саны	1 дипломдық жұмыс үшін жалақы, тг	Әлеуметтік аударымдар (21 %), тг	Жұмыспен қамту қорына аударым (2 %), тг	Барлығы, тг
1	3000,0	630,0	60,0	3690,0

Амортизациялық аударымдар. Норма (H_a) жабдықтың қызмет мерзімі бойынша, келесі теңдеуге сәйкес, анықталады [29-30]:

$$H_a = \frac{100}{B}, \quad (13)$$

мұндағы B – жабдықтың қызмет көрсету мерзімі.

Жабдықтардың құны мен амортизациялық аударымдардың есептеулері 10 кестеде келтірілді.

Келтірілген кестеге сәйкес (10 кесте), жабдықтардың жалпы құнының шамасы 860000 тг. Жабдықтардың бір жылдағы амортизациялық аударымының сомасы 86000 тг құрады.

10 Кесте – Жабдықтарға амортизациялық аударым

Жабдықтар атауы	Қызмет мерзімі, жыл	Саны	Құны, мың тг	Жылдық құны, тг	На, %	Амортизацияның жылдық сомасы (А), тг
Иономер И-160	10	1	320000	320000	10	32000
Механикалық араластырғыш RW16 basic	10	1	360000	360000	10	36000
Дистиллятор ДЭ-10	10	1	180000	180000	10	18000
Барлығы:				860000		86000

Шығындардың жалпы сомасын есептеу теңдеуге (7) сәйкес орындалды және барлық шығындарды 11 кестеде келтірдік.

11 Кесте – Ғылыми-зерттеу жұмысына жұмсалған жалпы шығын

Шығындар атауы	Шығындар сомасы, тг
Негізгі және қосалқы материалдар (З ₁)	34080,00
Электр энергиясы (З ₂)	230,58
Суық су мен канализация (З ₃)	56,50
Жалақы (З ₄)	3690,00
Жұмыс жылындағы амортизациялық аударымдар (З ₅)	86000,00
Барлығы (З):	124057,1

Жаңа фенолқұрамды реагентпен мысты экстракциялау мақсатты металды бөліп алу дәрежесін арттырады, сондықтан өзіндік құнның төмендеуін келесі теңдеу көмегімен анықтауға болады:

$$U = 3 \cdot \frac{(E_1 - E_2)}{E_1}, \quad (14)$$

мұндағы 3 – зерттеуге кеткен шығындар;

E_1 – Д2ЭГФК экстракциялау кезіндегі сулы ерітіндіден мысты бөліп алудың орташа дәрежесі, %; $E_1 = 88,1$ [29];

E_2 – жаңа фенолқұрамды реагентпен экстракциялау кезіндегі сулы ерітіндіден мысты бөліп алу дәрежесі, %; $E_2 = 98,3$.

$$U = 124057,1 \cdot (98,3 - 88,1) / 88,1 = 14363,02 \text{ тг.} \quad (15)$$

Жобаның өнімнің бір бірлігіне өтелу мерзімін төменгі теңдеумен есептейміз:

$$T = \frac{K}{U}, \quad (16)$$

мұндағы К – біржолғы шығындар;
U – өзіндік құнның өзгерісі.

$$T = 124057,1/14363,02 = 8,6 \text{ жыл.} \quad (17)$$

Есептелген мәліметтер негізінде, берілген ғылыми-зерттеу жұмысты сипаттайтын, негізгі техникалық-экономикалық көрсеткіштер кестесін (12 кесте) құрдық.

12 Кесте – Зерттеудің техникалық және экономикалық көрсеткіштері

Көрсеткіштер	Мәндері
Экстракцияны жүргізу уақыты, мин	10
Бастапқы ерітіндідегі мыстың концентрациясы, г/л	5,1
Рафинаттағы мыстың концентрациясы, г/л	0,25
Экстракция кезіндегі мыстың бөліну дәрежесі, %	98,3
Зерттеу шығындары, тг	124057,1
Өзіндік құнның төмендеуі, тг	14363,02
Өтелу мерзімі, лет	8,6

Қорытынды:

– жаңа фенолқұрамды экстрагентті қолданумен экстракциялауды жүзеге асыру кезінде, мыстың бөлініп алыну дәрежесін 98,3 % дейін жоғарылатуға мүмкіндік туады, бұл өнімнің өзіндік құнына әсер етеді – өзіндік құн 14363,02 тг төмендейді;

– зерттеудің өтелу мерзімі 8,6 жылды құрайды, егер көрсетілген жабдықтар тек осы зерттеу тақырыбы бойынша қолданылған жағдайда.

ҚОРЫТЫНДЫ

Осы дипломдық жұмыста алынған нәтижелер берілген тапсырмаға, қойылған мақсат пен міндеттерге толығымен сәйкес келеді.

Дипломдық жұмысқа қойылған мақсат орындалды, өйткені жаңа фенолқұрамды экстрагентпен модельдік сулы ерітінділерден мысты экстракциялаудың нақты мүмкіндігі экспериментті түрде орнықтырылды.

Міндеттер толық көлемде орындалды:

1) кедей өнімді ерітінділерден экстракциялық әдіспен мысты бөліп алу күйінің қазіргі күйіне сыни талдау орындалды, ол мысты бөліп алуда ең келешекті экстрагент болып катионалмастырушы және хелаттүзуші реагенттер бола алатынын көрсетті, зерттелген фенолқұрамды экстрагентті осы категорияға жатқызуға болады, өйткені иондарымен алмасуға қабілетті және түзілген органикалық қосылыстар молекуласында мысты координациялауға қабілетті функционалдық топтардың бар екені айқындалды;

2) жаңа фенолқұрамды реагентпен мысты экстракциялаудың сулы фаза рН-на, экстракция ұзақтығына және органикалық пен сулы фазалардың қатынастарына тәуелділігі зерттелінді. Алынған мәліметтердің көрсеткені:

– мыс рН-тың зерттеуде белгіленген барлық интервалында экстракцияланады, дегенмен оның максимумы рН = 8-10 келеді, осы кездегі мыстың бөліну дәрежесі 99 % артады және таралу коэффициенті $D = 80-150$;

– сулы фазаның рН-ның 8-ден жоғары артуымен фазалардың бөліну уақыты күрт жоғарылайды, сондықтан рН = 8 шамада ұстау қажеттігі туралы қорытынды жасалды;

– мысты бөліп алу дәрежесінің және таралу коэффициентінің фазалардың жанасу уақытына тәуелділігі экстремальдық сипатта болады және мысты бөліп алу дәрежесінің максимумы (95,01 %) экстракциялаудың 20 минут уақытында алынды;

– сулы фазаның көлемінің артуымен мыстың бөлінуі 10 % төмендейтіні (98,62 %-дан 88,61 % дейін) белгіленді, сонымен қатар бай экстарактты (мыс бойынша 45 г/л жуық) алу мүмкіндігі анықталды, ол электролизді немесе химиялық шөгіндіруді жүргізу үшін жарамды бола алады;

– зерттеу процесін бақылау, органикалық фазамен салыстырғанда сулы фаза көлемінің 2 еседен аса артуы кезінде аралық үшінші фазаның түзілетінін көрсетті, экстракциялау процесі үшін бұл құбылыс оңтайсыз;

– сулы фазаның қышқылдығының артуымен мыстың бөліну дәрежесі төмендейтіндіктен, жаңа фенолқұрамды реагентпен экстаркциялаудан алынған экстракттан мыстың тиімді реэкстрагенттері минералдық қышқылдардың ерітінділері бола алатыны туралы тұжырым жасауға болады;

3) жұмыста қауіпті және зиянды өндірістік факторлардың талдауы қарастырылды, экстракция бойынша зерттеуді орындау кезіндегі қауіпсіз жұмыстың шаралары қысқаша сипатталды;

4) осы дипломдық жұмыстың шеңберінде орындалған зерттеулердің шығындарына есептеулер жүргізілді, өтелі мерзімі 8,6 жыл құрайтыны

көрсетілді. Сонымен қатар, экстрагенттің айналымда болатынын ескерсек, өтелу мерзімі есептелген шамадан төмен болуы да мүмкіндікті.

Экстракциялық әдіс жоғары сапалы бай элюаттар алуға мүмкіндік беретіндіктен, мысты жаңа фенолқұрамды реагентпен бөліп алу экономикалық тұрғыда тиімді болады, өйткені ерітінділерді қосымша тазартуға және шоғырландыруға шығын талап етілмейді, ал түпкілікті өнімнің құрамындағы қоспалы компоненттердің мөлшері төмен болады.

Жұмыстың ғылыми және танымдық құндылығы келесідей тұжырымдалады – жаңа фенолқұрамды реагенттің экстракциялық қасиеттеріне бірқатар технологиялық факторлардың әсерлері белгіленді, экстракцияның мыстың сулы ерітінділерден бөлінуінің жоғары дәрежесінде өтетінін және аталған экстрагенттің мыс гидроталлургиясында қолданыла алатынын көрсетті.

Зерттеудің әлеуметтік құндылығы құрамында мыс иондары болатын ақабы және қайтарма суларды өңдеу мүмкіндігімен байланысты, және сол арқылы қоршаған ортаның тазалығын сақтауды қарастыра алады.

Жұмыста, бұрын белгісіз, фенолқұрамды экстрагент туралы жаңа мәліметтер алынды. Зерттеу нәтижелері бойынша конференцияға баяндама дайындалды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Месторождения меди Казахстана. Справочник / Под ред. А.М. Кажегельдина. – Алматы: Минеральные ресурсы, 1996.
- 2 Медь и её минералы. // Электронная версия на сайте <http://ru.wikipedia.org/wiki>
- 3 Медные руды. / Методические рекомендации по применению и классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. // Электронная версия на сайте <http://www.jorc.ru/doc/med.pdf>
- 4 Луганов В.А., Байконурова А.О., Сажин Е.Н. Основы гидрометаллургических процессов/ Учебное пособие. – Алматы: КазНТУ, 2005. – 219 с.
- 5 Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов / Учебное пособие для вузов. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 464 с.
- 6 Тарасов А.В., Бочаров В.А. Комбинированные технологии цветной металлургии. – М.: ФГУП Институт «Гинцветмет», 2001. – 304 с.
- 7 Касиков А.Г. Использование жидкостной экстракции в новых гидрометаллургических процессах переработки медно-никелевого сырья Кольской горно-металлургической компании. // Цветные металлы. – 2012. – № 7. – С. 29-33.
- 8 Чеканова Л.Г., Радущев А.В., Насртдинова Т.Ю., Колташев Д.В., Наумов Д.Ю. Концентрирование ионов Cu(II), Co(II), Ni(II) с N-(2-гидроксиэтил) алкиламинами. // Известия вузов. Серия Цветная металлургия. – 2012. – № 1. – С. 10-14.
- 9 Травкин В.Ф., Медиханов Д.Г. Экстракционные методы извлечения меди из растворов. - Алматы: МП Ракурс, 1992. - С. 135.
- 10 Воронин Д.Ю. Панин В.В., Медведев А.С. Крылова Л.Н. Разработка и внедрение технологии жидкостной экстракции и электроэкстракции меди руды Удоканского месторождения. // Конгресс обогатителей стран СНГ. – М.: МИСиС, 2005. - Т. 4. – С.10-12.
- 11 Weidong Z., Chunhua C., Yanqiang Y. Mass transfer of copper in hollow fiber renewal liquid membrane with different carriers // Chin. J. Chem. Eng. – 2010. – Vol. 18. – №2. – P. 346-350.
- 12 Xiaoring L., Guanzhou Q.I.U., Yuehua H.U., Junhe Y. Effect of LIX984N content on phase disengagement dynamics in copper SX // Trans. Nonferrous Met.Soc.China. – 2003. – Vol. 13. – № 4. – P. 13-17
- 13 Szymanowski J., Kyuchoukow I. Copper Slvent Extraction from Chloride Solutions by using individual extractants // Can.Met.Qurt. – 2002. - Vol.41. – № 4. – P. 399-408.
- 14 Stevanovic Z. and other. Leach-SX-EW copper revalorization from overburden of abandoned copper mine Cerovo, Eastern Serbia // Jornal of Mining and metallurgy. - 2009. -№ 45 B (1). – P. 45-57.
- 15 Qing-ming L., Run-lan Y. and other. Optimization of separation processing of copper and iron of dump bioleaching solution by LIX 984N in Dexing Copper Mine // Transactions of nonferrous metals society of China. - 2008. – №18. – P. 1258-1261.

16 Пат. 2339713 РФ. МПК С22В15/00; С 22В3/30. Способ экстракции меди из сернокислых растворов. / Воронин Д.Ю, Панин В.В. Крылова Л.Н.; Оpubл. 16.04.2007. // Электронная версия на сайте <http://www.findpatent.ru>

17 Пат. 2104315 РФ. МПК С22В3/26; С 22В15/00. Способ экстракции меди из водного раствора./ Воропанова Л.А., Величко Л.Н., Козырев Е.Н.; Оpubл. 10.02.1998. // Электронная версия на сайте <http://www.findpatent.ru>

18 Пат. 2104315 РФ. МПК С22В3/26; С 22В15/00; С22В3/00. Способ селективной экстракции ионов меди, кобальта и никеля из водных растворов. / Воропанова Л.А.; Крутских Ю.Е.; Титухина В.Н.; Оpubл. 10.05.2003, Бюл. №6.

19 А.С. 392133 СССР. МКИ С22В 15/12; В01Д 11/04. Способ извлечения меди из кислых растворов экстракцией / Зегер И.И., Виноградова М.А. и др.; опубл. 27.07. 1993, Бюл. №8.

20 Краткая химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1963. – т. II, С. 546.

21 Шарло Г. Методы аналитической химии (количественный анализ неорганических соединений) – М: Химия, 1965. – 546 с.

22 Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений – М.: Мир, 1965. – 219 с.

23 Aldrich Condensed Phase Library Edition I (10607 spectra). – USA, 1998.

24 Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.

25 Трудовой кодекс Республики Казахстан. – Алматы: Юрист, 2008.–112 с.

26 Горшкова С.И. и др. Производственная эргономика. – М.: Медицина, 1979. – 312 с.

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

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

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

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