

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии имени О.А.Байконурова

Кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология
специальных материалов»

Сейдалиева Айя Абайқызы

Танысбекова Асемгуль Канатовна

Экстракция свинца и олова из щелочных электролитов

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

Специальность 5В070900 – Металлургия

Алматы 2020

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии имени О.А.Байконурова

Кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология
специальных материалов»

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующая кафедрой МПТиТСМ
ассоц. проф., канд. техн. наук, PhD

_____ Чепуштанова Т. А.

« _____ » мая 2020 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

На тему: "Экстракция свинца и олова из щелочных электролитов"

по специальности 5В070900 – Металлургия

Выполнили:

Сейдалиева А.А.

Танысбекова А.К.

Научный руководитель

Ассистент-профессор, канд. техн. наук

_____ Усольцева Г.А.

“18” мая 2020 г

Алматы 2020

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии имени О.А.Байконурова

Кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология
специальных материалов»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой МПТ и ТСМ
Ассоц. проф., канд. техн. наук, PhD
_____ Чепуштанова Т. А.
«01» февраля 2020 г.

ЗАДАНИЕ на выполнение дипломной работы

Обучающимся Сейдалиевой Айе Абайқызы, Танысбековой Асемгуль Канатовне
Тема: Экстракция свинца и олова из щелочных электролитов.

Утверждена приказом Ректора Университета № 762-б от 27.01.2020 г.

Срок сдачи законченной работы: «18» мая 2020 г.

Исходные данные к дипломной работе: *литературные сведения по экстракции олова и свинца экстрагентами различного типа, составы щелочных свинец и оловосодержащих электролитов, экстрагенты для выполнения работы*

Краткое содержание дипломной работы:

- а) введение, в котором необходимо отразить актуальность, значимость и новизну работы;*
- б) критический анализ литературных данных по экстракционному извлечению свинца и олова из водных растворов;*
- в) экспериментальная часть, в которой должны быть отражены экспериментальные данные о составе щелочных электролитов и экстракционном извлечении и разделении свинца и олова при экстракции металлов из щелочных электролитов;*
- г) экономическая часть (расчет расходов на выполнение дипломной работы);*
- д) безопасность и охрана труда (требования по безопасным методам работы с химическими реактивами и экстрагентами при выполнении исследований);*
- е) заключение, в котором должны быть даны выводы по выполненным исследованиям.*

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей): представлены не менее 15 слайдов презентации работы

Рекомендуемая основная литература: из 30 наименований

ГРАФИК

подготовки дипломной работы

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Введение	09.02.2020 г.	
Критический анализ литературных данных по экстракционному извлечению свинца и олова из водных растворов	25.02.2020 г.	
Экспериментальная часть	28.04.2020 г.	
Экономическая часть	12.05.2020 г.	
Безопасность и охрана труда	12.05.2020 г.	
Заключение	16.05.2020 г.	
Нормоконтроль	18.05.2020 г.	

Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченную дипломную работы (проект) с указанием относящихся к ним разделов работы (проекта)

Наименование разделов	Консультанты И.О.Ф (уч.степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Экономическая часть	Г.А. Усольцева, канд. техн. наук	18.05.2020 г.	
Охрана труда	Г.А. Усольцева, канд. техн. наук	18.05.2020 г.	
Нормоконтролер	С.С. Коныратбекова, канд. техн. наук	18.05.2020 г.	

Научный руководитель

подпись

Усольцева Г.А.

Задания приняли к исполнению обучающиеся _____

Сейдалиева А.А.,

_____ Танысбекова А.К.

подпись

Дата

«01» февраля 2020 г.

АНДАТПА

Дипломдық жұмыс 56 беттен, 4 бөлімнен, 20 суреттен, 17 кестеден, 67 әдебиет көздерінен тұрады.

Зерттеу нысаны болып құрамында қорғасын мен қалайы бар сілтілі ерітінділер және осы металдарды экстракциялау барысында алынған экстракттар, реэкстракттар және рафинаттар қарастырылады.

Жұмыстың мақсаты – қорғасын мен қалайыны сілтілі ерітінділерден экстракциялау процесін зерттеу.

Бұл жұмыста қорғасын мен қалайы металлургиясындағы сулы ерітінділеріндегі, экстрагенттердегі, сондай-ақ органикалық реагенттермен түрлі сулы ерітінділерден қорғасын мен қалайыны экстракциялау процестері жайлы әдеби мәліметтерді талдау көрсетілген.

Зерттеу нәтижелері қорғасын мен қалайының сілтілі ерітінділерін осы металдарды қорғасын-қалайы қорытпаларын анодты еріту барысында алуға болатынын көрсетті. Қорғасын-қалайылы қорытпаларды анодты еріту барысында алынған электролиттер құрамында феноламин бар Яррезин Б. реагентін қолдану арқылы экстракция әдісімен өңделуі мүмкін. Сонымен бірге металдар 97-99 % экстракт құрамына ауысады, рафинатта олардың аз бөлігі ғана қалады, оның үстіне рафинатты белсендірілген көмір қабаты арқылы сүзілгеннен кейін анодты еріту сатысына қайта қайтаруға болады. Жұмыста экстракция кезінде технологиялық параметрлердің түрленуі қарастырылды, оның негізінде сілтілі электролиттерден қорғасын мен қалайыны экстракциялық бөліп алу үшін ұсынылатын шарттар таңдалған.

Экстракцияны 20-30 минут бойы органикалық және су фазаларының 1:1 қатынасымен, су ерітіндісіндегі натрий гидроксидінің концентрациясы 70-100 г/л бөлме температурасы мен қарқынды араластыру кезінде (300-400 айн/мин) жүргізу керек.

Металдарды бөлуді реэкстракция сатысында жүзеге асыруға болады, бірінші сатыда сульфамин қышқылы ерітіндісімен (0,5 моль/л) қалайыны, ал екінші сатыда сірке қышқылы ерітіндісімен сол концентрациядағы қорғасынды бөліп алуға болады.

Бұл жұмыста қорғасын-қалайыны екінші ретті қорытпаларды анодты еріту, алынған сілтілі электролиттерден металдарды алу және қайта өндіру кезінде мүмкін болатын зияндылықтар мен қауіптерге талдау жүргізілді және зерттеу шығындарының экономикалық есептері келтірілген.

АННОТАЦИЯ

Дипломная работа изложена на 56 страницах, содержит 4 раздела, 20 рисунков, 17 таблиц, 67 источников литературы.

Объектами исследований являются щелочные растворы, содержащие свинец и олово, экстракты, реэкстракты и рафинаты, полученные в ходе экстракционного извлечения указанных металлов.

Цель работы – изучение процесса экстракционного извлечения свинца и олова из щелочных растворов.

В работе приведен анализ литературных сведений по состоянию свинца и олова в водных растворах, экстрагентах, применяемых в металлургии свинца и олова, а также о процессах экстракционного извлечения свинца и олова из водных растворов различного происхождения органическими реагентами.

Результаты исследований показали, что щелочные растворы свинца и олова можно получить в ходе анодного растворения этих металлов из свинцово-оловянных припоев. Электролиты, полученные в ходе анодного растворения свинцово-оловянных припоев, могут быть переработаны методом экстракции с применением феноламинсодержащего реагента Яррезин Б. При этом металлы на 97-99 % переходят в состав экстракта, в рафинате остается лишь малая их часть, причем рафинат можно возвращать вновь на стадию анодного растворения после фильтрации через слой активированного угля. В работе рассматривалось варьирование технологических параметров при экстракции, на основании которого выбраны рекомендуемые условия для экстракционного извлечения свинца и олова из щелочных электролитов. Экстракцию следует проводить в течение 20-30 минут при соотношении органической и водной фаз 1:1, концентрации гидроксида натрия в водном растворе 70-100 г/л при комнатной температуре и интенсивном перемешивании (300-400 об/мин). Разделение металлов можно осуществлять на стадии реэкстракции, на первой стадии раствором сульфаминовой кислоты (0,5 моль/л) извлекать олово, на второй стадии раствором уксусной кислоты такой же концентрации – свинец.

В настоящей работе приведен анализ вредностей и опасностей, возможных при выполнении анодного растворения свинцово-оловянных вторичных припоев, экстракции и реэкстракции металлов из полученных щелочных электролитов, выполнены экономические расчеты затрат на выполнение исследований.

ANNOTATION

The thesis is presented on 56 pages, contains 4 sections, 20 figures, 17 tables, 67 literature sources.

The objects of research are alkaline solutions containing lead and tin, extracts, re-extracts and raffinates obtained during the extraction of these metals.

The purpose of the work is to study the process of extraction of lead and tin from alkaline solutions.

The paper provides an analysis of the literature on the state of lead and tin in aqueous solutions, extractants used in the metallurgy of lead and tin, as well as the processes of extraction of lead and tin from aqueous solutions of various origins with organic reagents.

The research results showed that alkaline solutions of lead and tin can be obtained during the anodic dissolution of these metals from lead-tin solders. Electrolytes obtained during the anodic dissolution of lead-tin solders, can be processed by extraction using phenolamine-containing reagent Yarrezin B. At the same time, metals are 97-99 % transferred to the composition of the extract, only a small fraction of them remains in the raffinate, and the raffinate can be returned again to the stage of anodic dissolution after filtration through an activated carbon layer. The work considered the variation of technological parameters during extraction, on the basis of which the recommended conditions for the extraction of lead and tin from alkaline electrolytes are selected. Extraction should be carried out for 20-30 minutes with a ratio of organic and aqueous phases of 1:1, the concentration of sodium hydroxide in an aqueous solution of 70-100 g/l at room temperature and intensive stirring (300-400 rpm). The separation of metals can be carried out at the stage of re-extraction, in the first stage, extract tin from a solution of sulfamic acid (0,5 mol/l), in the second stage, a solution of acetic acid of the same concentration is lead.

This paper provides an analysis of the hazards and dangers, possible when performing anodic dissolution of lead-tin secondary solders, extraction and re-extraction of metals from the obtained alkaline electrolytes, made economic calculations of the costs of research.

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	9
1	Критический анализ литературных данных по экстракционному извлечению свинца и олова из водных растворов	11
1.1	Состояние олова и свинца в водных растворах	11
1.2	Экстракционное извлечение свинца и олова из водных растворов различного происхождения	15
2	Экспериментальная часть	18
2.1	Исходные вещества и реагенты	18
2.2	Методика выполнения исследований	20
2.3	Термодинамический анализ состояния свинца и олова в водных растворах с использованием диаграмм Пурбе	22
2.4	Получение и состав модельных щелочных свинец и оловосодержащих электролитов	27
2.5	Экстракционное извлечение олова из щелочных электролитов	30
2.6	Экстракционное извлечение свинца из щелочных электролитов	32
2.7	Экстракционное извлечение свинца и олова из щелочных электролитов, полученных путем анодного растворения свинцово-оловянных сплавов	34
2.8	Установление возможности многократного использования экстрагента Яррезин Б при экстракции свинца и олова из щелочных растворов	35
2.9	Реэкстракция свинца и олова из полученных экстрактов	36
2.10	Распределение свинца и олова между фазами в ходе их экстракции из щелочных растворов и последующей реэкстракции растворами сульфаминовой и уксусной кислот	39
3	Экономическая часть	42
4	Безопасность и охрана труда	46
4.1	Организация безопасной работы в лаборатории	46
4.2	Анализ опасных и вредных производственных факторов	46
4.3	Обеспечение безопасности при работе в лаборатории	47
	Заключение	50
	Список использованной литературы	52

ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние научно-технической проблемы. Известно, что свинец и олово переходят в водные растворы в ходе электролитического лужения. В растворах постепенно накапливается свинец, после чего растворы направляются на осаждение свинца с использованием сульфата натрия. Вместе со свинцом соосаждается олово и таким образом возникают потери этого дефицитного для Республики Казахстан металла [1-3].

В то же время известно, что эти металлы можно извлекать из водных растворов экстракционными методами [4-7]. Однако исследований по экстракции свинца и олова из щелочных растворов очень мало и на практике эти методы в настоящее время не используются ввиду сложности разделения металлов. В качестве экстрагентов применяют в основном алифатические кислоты и амины, однако в щелочных растворах данные реагенты имеют значительную растворимость и потому для экстракции свинца и олова их использовать не рекомендуют [5-12].

Актуальность работы. В настоящее время для Республики Казахстан, в которой нет собственного производства олова, является актуальной проблемой извлечение и получение олова из вторичного сырья. Одним из таких методов может быть экстракционное извлечение олова из щелочных электролитов лужения. Одновременно может быть извлечен свинец, который также является востребованным металлом на мировом рынке. Это следует учитывать, так как возврат вторичных металлов в производство является наиболее перспективным на фоне ухудшения качества рудного сырья

Цель работы – изучение процесса экстракционного извлечения свинца и олова из щелочных растворов.

Задачи работы:

- критический анализ литературных данных по экстракционному извлечению свинца и олова из водных растворов;
- термодинамический анализ состояния свинца и олова в водных растворах с использованием диаграмм Пурбе;
- физико-химический анализ щелочных свинец и оловосодержащих электролитов;
- изучение влияния технологических факторов процесс экстракционного извлечения свинца и олова из щелочных электролитов;
- выявление возможности разделения металлов в ходе экстракционной переработки щелочных свинец и оловосодержащих электролитов;
- определение опасностей, вредностей и безопасных приемов работы при выполнении исследований по экстракционному извлечению свинца и олова из щелочных электролитов;
- расчеты затрат на выполнение исследований.

Научная новизна работы состоит в том, что установлена возможность экстракционного извлечения свинца и олова из щелочных электролитов феноламиносодержащим реагентом Яррезин Б, что обусловлено образованием

экстрагируемых хелатных комплексов металлов, разрушение которых можно осуществить на стадии реэкстракции с использованием органических и минеральных кислот.

В ходе исследований получены новые научно-технические результаты:

– металлы на 97-99 % переходят при экстракции раствором Яррезина Б в керосине (0,25 моль/л) в состав экстракта в следующих технологических условиях: соотношение органической и водной фаз 1:1, концентрация гидроксида натрия в водном растворе 70-100 г/л, температура проведения экстракции – 20-25 °С, скорость перемешивания – 300-400 об/мин, продолжительность – 20-30 минут;

– разделение металлов можно проводить на стадии реэкстракции, на первой стадии 0,5 моль/л раствором сульфаминовой кислоты извлекать олово, на второй стадии 0,5 моль/л раствором уксусной кислоты – свинец;

– рафинат можно возвращать вновь на стадию анодного растворения вторичных свинцово-оловянных сплавов после фильтрации через слой активированного угля.

Теоретическая и методологическая основы работы. Настоящая дипломная работа основана на теоретических знаниях о процессе экстракции металлов экстрагентами различного типа, состоянии свинца и олова в водных растворах и методах получения свинца и олова. При выполнении исследований по теме дипломной работы были разработаны методики исследований, соблюдались техника безопасной работы с химическими реагентами различного типа, а также правила и принципы выполнения экспериментов по экстракции и реэкстракции металлов и анодному растворению сплавов.

Практическая база выполнения дипломной работы. Дипломная работа выполнена с использованием оборудования и реактивов, составляющих материально-техническую базу исследовательских лабораторий кафедры «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» Горно-металлургического института КазННТУ имени К.И. Сатпаева и научно-технического библиотечного фонда университета.

Обоснование необходимости выполнения работы. Выполнение работы по извлечению металлов из водных растворов методом экстракции является необходимым, так как возврат вторичных металлов в производство в настоящее время становится наиболее перспективным, особенно это относится к олову, так как в Республике Казахстан нет его собственного производства.

Дипломная работа выполнялась в рамках грантовых исследований по проекту №2018/АР05132725 «Разработка комбинированной электрохимической технологии переработки вторичных многокомпонентных сплавов цветных металлов».

1 Критический анализ литературных данных по экстракционному извлечению свинца и олова из водных растворов

Экстракционное извлечение металлов из водных растворов предполагает, что изначально извлекаемые металлы находятся в водной фазе в ионном или (редко) молекулярном виде и в процессе экстракции способны к образованию комплексов, которые лучше растворяются в органической фазе, чем в водной, что и способствует их извлечению в органическую фазу. Поэтому для изучения процесса экстракции и выбора экстрагента всегда сначала делают анализ состояния извлекаемых металлов в водных растворах.

1.1 Состояние свинца и олова в водных растворах

Состояние свинца и олова в водных растворах обусловлено их химическими свойствами и условиями, создаваемыми для их перехода в водные растворы: рН водной фазы, создаваемый электрохимический потенциал и тип реагента, применяемый для перевода металлов в водный раствор. В литературе в основном даны сведения о химических процессах, основываясь на которых можно перевести свинец и олово в водные растворы. Остановимся на некоторых химических реакциях, протекающих в системах, содержащих свинец и олово.

Состояние олова в водных растворах. Олово может находиться в двух степенях окисления – (II) и (IV). Известно, что вода не действует на олово. Разбавленные кислоты действуют на него очень медленно, что обуславливается незначительной разностью нормальных потенциалов олова и водорода. Легче всего растворяется олово в концентрированной соляной кислоте. Олово энергично реагирует также с концентрированной азотной кислотой, образуя при этом белый, нерастворимый в воде порошок – β -оловянную кислоту. Состав ее является неопределенным, она не растворяется ни в кислотах, ни в растворах щелочей. Но путем сплавления со щелочами можно перевести ее в раствор в виде станната, например $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ [13, 14].

При действии щелочей на соли двухвалентного олова получается белый осадок – гидроксид олова $\text{Sn}(\text{OH})_2$ – по реакции [13, 15]:



Гидроксид олова (II) – амфотерное соединение, которое растворяется как в кислотах, так и в щелочах, в последнем случае с образованием гидроксо солей, называемых станнитами [14, 16]:



Хлорид олова (II) – $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – получается при растворении олова в соляной кислоте, при кристаллизации образует бесцветные кристаллы с двумя

молекулами кристаллизационной воды. При нагревании или сильном разбавлении раствора SnCl_2 водой происходит частичный гидролиз соли с образованием осадка основной соли [13-16]:



Гидроксиды олова носят название оловянных кислот и известны в двух модификациях: в виде α -оловянной кислоты и в виде β -оловянной кислоты.

α -Оловянная кислота H_2SnO_3 может быть получена действием водного раствора аммиака на раствор хлорного олова SnCl_4 . Образование выпадающего белого осадка обычно выражают уравнением [13-16]:



При высушивании осадок постепенно теряет воду, пока не останется чистая двуокись олова. Таким образом, никакой кислоты определенного состава получить не удастся. Поэтому приведенная выше формула α -оловянной кислоты является лишь простейшей из возможных. Правильнее было бы изобразить состав этой кислоты формулой $m\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. α -Оловянная кислота при хранении ее в соприкосновении с раствором, из которого она выделилась, постепенно переходит в β -оловянную кислоту.

α -Оловянная кислота легко растворяется в щелочах, образуя соли, содержащие комплексный анион $[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ – станнаты [15, 16]:



Станнат натрия выделяется из раствора в виде кристаллов, состав которых можно выразить также формулой $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Кислоты также растворяют α -оловянную кислоту с образованием солей четырехвалентного олова, например:



При избытке соляной кислоты SnCl_4 присоединяет две молекулы HCl , образуя комплексную хлорооловянную кислоту $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$.

Хлорид олова (IV), или хлорное олово, SnCl_4 представляет собой жидкость, кипящую при 114° и сильно дымящую на воздухе. Хлорное олово растворяется в воде без заметного разложения и может быть выделено из раствора в виде различных кристаллогидратов, например $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

В разбавленных водных растворах SnCl_4 подвергается сильному гидролитическому расщеплению с образованием оловянной кислоты, дающей коллоидный раствор, по уравнению [15-17]:



При действии сероводорода на раствор SnCl_2 получается бурый осадок сульфида олова (II) SnS . Из раствора SnCl_4 при тех же условиях выпадает желтый осадок дисульфида олова SnS_2 . Дисульфид олова растворяется в сернистых щелочах и в растворе сульфида аммония, причем получают легко растворимые соли тиооловянной кислоты H_2SnS_3 [16]:



Свободная тиооловянная кислота (как и соответствующие тиокислоты мышьяка и сурьмы) не известна. При действии кислот на ее соли выделяется сероводород и образуется дисульфид олова [16]:



Сульфид олова (II) не растворяется в сернистых щелочах, так как тиосолей, отвечающих двухвалентному олову, не существует. Но многосернистые щелочи растворяют его с образованием солей тиооловянной кислоты [13-16]:



В ряде случаев соединения олова гидролизуются в водных растворах даже при комнатной температуре. Так, гидролизу соединений олова (II) был посвящен обзор авторов [17], в котором показано, что в процессе гидролиза олова (II) преобладают соединения SnOH^+ , $\text{Sn}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Sn}_3(\text{OH})_4^{2+}$. Последовательность образования соединений с ростом pH: Sn^{2+} ; $\text{Sn}(\text{OH})^+$; SnO ; $\text{Sn}(\text{OH})_2$; $\text{SnO}(\text{OH})^-$; $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$; $\text{SnO}(\text{OH})_2^{2-}$; $\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$; $\text{Sn}(\text{OH})_5^{3-}$; $\text{Sn}(\text{OH})_6^{4-}$. Диаграмма распределения гидроксокомплексов Sn (II) в зависимости от pH среды представлена на рисунке 1.

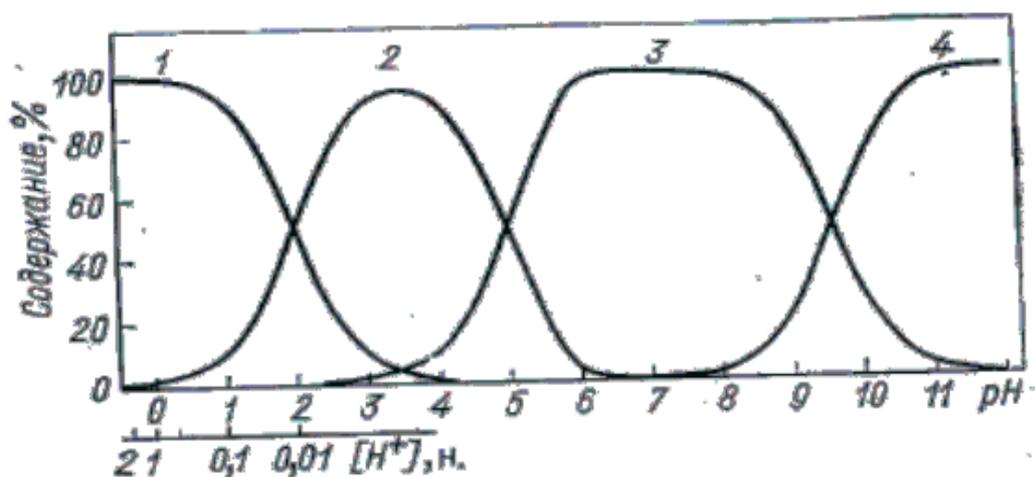
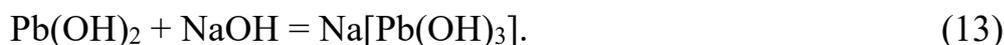
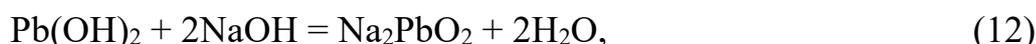
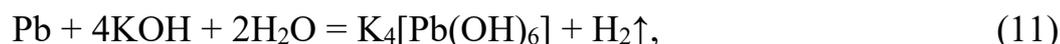


Рисунок 1 – Диаграмма распределения гидроксокомплексов Sn (II) в зависимости от pH: 1 – Sn^{2+} ; 2 – $\text{Sn}(\text{OH})^+$; 3 – $\text{Sn}(\text{OH})_2$; 4 – $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$

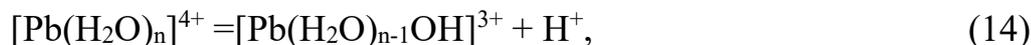
Состояние свинца в водных растворах. В слабощелочной среде ионы цветных металлов подвержены гидролизу и существуют в виде нерастворимых или находящихся в равновесии с водной фазой гидроксокомплексов или гидроксидов. Так, в свинецсодержащих растворах происходит образование гидроксоплюмбитов [18-20], например, $PbO \cdot 2Na_2O \cdot 17H_2O$ при 95 °С. Причем при низких концентрациях щелочи наблюдается кристаллизация оксида свинца, в области крепких щелочных растворов – образование плюмбитов, состав которых существенно зависит от температуры.

В горячих щелочных растворах наиболее вероятно протекание следующих реакций [21, 22]:



В разбавленных щелочных растворах характерно наличие $Na[Pb(OH)_3]$, в концентрированных – $Na_2PbO_2 \cdot yH_2O$.

Свинец (IV) способен давать аквасоли состава $[Pb(H_2O)_n]^{4+}$ с координационными числами $n=1\div 6$. При гидролизе комплекса могут иметь место реакции:



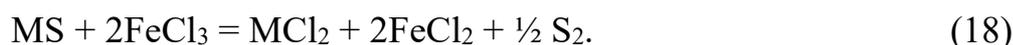
Образование аква-гидроксо-ионов сопровождается полимеризацией с образованием коллоидных частиц [23].

В основе хлоридного метода извлечения свинца лежит способность солей $PbCl_2$ и $PbSO_4$ растворяться в насыщенных водных растворах хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов [24]. Растворимость хлорида свинца в растворах $NaCl$ и $CaCl_2$ протекает с повышением их концентрации и температуры раствора с образованием комплексной соли по обратимой реакции:



Растворение сульфата свинца протекает по такой же реакции с первоначальным его хлорированием.

Другой возможностью перевода свинца в раствор в виде его хлорида является применение в качестве растворителя соляной кислоты в смеси с комплексообразователем (хлоридами натрия, кальция или магния), хлорида железа (II) [25, 26] или кислого перхлората натрия [26, 27]. Тогда сульфиды металлов, в том числе и сульфид свинца, переходят в раствор по реакциям:



Таким образом, свинец и олово могут находиться в кислых водных растворах в основном в виде катионов. Олово в щелочных растворах – в виде станнитов и станнатов, свинец – соответственно в виде плюмбитов и плюмбатов имея степень окисления (+2) или (+4). Ионы металлов легко гидролизуются, могут присутствовать в водных растворах в виде гидроксокомплексов или выпадать в осадок в виде различных соединений.

1.2 Экстракционное извлечение свинца и олова из водных растворов различного происхождения

Свинец и олово присутствуют в водных растворах в виде разнообразных анионных, катионных и нейтральных гидроксосоединений и гидратов. Поэтому для экстракции этих металлов из водных растворов чаще всего применяют катионообменные экстрагенты, и, в частности, хелатообразующие, обладающие высокой селективностью и малой растворимостью в водной фазе. Рассмотрим некоторые примеры экстракционного извлечения свинца и олова реагентами различного типа.

Экстракционное извлечение свинца из водных растворов. Для экстракции и разделения висмута и свинца предложено использовать в качестве экстрагента монооктил- α -анилинобензилфосфиновую кислоту [28]. Для экстракции висмута (III) оптимальное значение pH 1,75, в то время как свинец количественно экстрагируется при pH 5. Коэффициент разделения для Pb и Bi при pH 1,75 составил 140.

При изучении экстракции ряда металлов капроновой кислотой из нитратных растворов Пятницкий И.В. и др. [9] обнаружили, что добавление к раствору капроновой кислоты (1 моль/л) бензиламина (0,5 моль/л) резко расширяет диапазон максимального извлечения pH с 5,3–5,5 до 5,3–9,0, извлечение возрастает до 88 %, а емкость экстрагента – до 0,34 г·ион/л.

Изучение механизма экстракции монокарбоновыми кислотами (МКК) приведено в работе [4, 5]. Экстракция МКК может быть выражена общим уравнением:



где HR – мономерные молекулы МКК;

$MR_n \cdot bHR$ – экстрагируемый комплекс;

b – сольватное число;

n – заряд катиона металла.

Введение в такую систему оснований вызывает синергетный эффект, в результате которого образуются аминные комплексы и повышается извлечение металлов [4, 5].

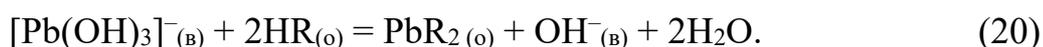
Экстракция свинца из солянокислых сред аминами, четвертичными аммониевыми солями (ЧАС) и другими анионообменными экстрагентами описана в работе [6]. Показано, что наиболее экстрагируемой ЧАС формой свинца является $PbCl_3^-$. В качестве разбавителей применяли дихлорэтан, полиалкилбензол и толуол. Реэкстрагентами служили 1 моль/л растворы гидроксида натрия и 2,5 моль/л растворы азотной кислоты.

При очистке сульфатно-хлоридных кобальтовых и никелевых растворов от свинца и цинка испытан ряд анионообменных экстрагентов. Свинец и цинк практически полностью переходят в органическую фазу, реэкстрагируются подкисленной водой [6].

В работе [29] изучался процесс экстракции свинца (II) пеларгоновой кислотой из водных растворов при максимальном его извлечении в области pH 3,5–5. Экстракция Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} из водных хлоридных растворов Versatic Acid 10 показала, что в присутствии хлорида натрия облегчается разделение свинца и меди [30].

К хелатообразующим реагентам относят оксиоксимы, подразделяющиеся на алифатические -оксиоксимы (LIX 63) и ароматические β -оксиоксимы (LIX 65, SME 529, АБФ, ОМГ). В этих реагентах в ядро фенольной группы введены углеводородные заместители, повышающие растворение оксиоксимов в органических растворителях.

Данные по экстракции свинца, цинка и галлия из щелочных растворов (0,1–10 моль/л NaOH) хелатообразующим реагентом Kelex 100 (HR) представлены в работе [31]. С увеличением концентрации щелочи в водном растворе из-за конкурирующей экстракции натрия снижалось извлечение свинца. Экстракция металлов, в частности свинца, может быть представлена уравнением:



Для переработки сточных вод свинцового производства, содержащих цинк (до 60 мг/л) и кадмий (30 мг/л) авторы статьи [32] применяли различные катионообменные и хелатные экстрагенты. Экстракцию проводили при pH 8–8,5 после нейтрализации аммиаком сточных вод с pH среды ~ 2.

Представляет интерес работа [33], в которой описана экстракция свинца аминами из щелочных перхлоратных растворов ($C_{NaOH} \leq 9$ моль/дм³) в течение 2 часов контакта растворами N-n-алкилоксибензол-N-фенилгидроксиламинов в бензоле. Максимальное извлечение свинца получено при концентрации реагента $4,5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ и pH 7–12.

Экстракционное извлечение олова из водных растворов. В способе экстракции олова из водных растворов в качестве экстрагента используют смесь олеиновой кислоты и триэтанолamina, которая экстрагирует олово из водного раствора при pH ≤ 3 при непрерывном регулировании оптимальной величины pH

в течение не более 1-3 ч. Для экстракции можно использовать технологическую смазку марки СП-3 (ГОСТ 5702-75), в своем составе содержащую инертный разбавитель, при следующем соотношении компонентов, мас. %: олеиновая кислота 10-12; триэтаноламин 4,5-6,0; машинное масло (инертный разбавитель) – остальное [34].

Экстракцию часто применяют в аналитической химии олова. Так, например, способ определения олова (IV) в водном растворе включает экстракцию ионов олова (IV). При этом экстракцию ведут добавлением в раствор антипирина, сульфосалициловой кислоты и хлорида калия с концентрацией 0,60, 0,35 и 2 моль/л соответственно. После расслоения фаз к экстракту добавляют раствор морина для образования флуоресцирующего комплексного соединения олова с морином и осуществляют измерение флуоресценции полученного раствора с помощью анализатора жидкости «Флюорат 2-3 М для определения концентрации олова (IV). Техническим результатом является количественное обнаружение ионов олова (IV) и упрощение анализа [35-38].

Известен способ определения микроколичеств ионов олова (II), включающий извлечение его из раствора гексилдиантипирилметаном, бензойной кислотой и пирокатехиновым фиолетовым в присутствии хлороводородной кислоты и количественную регистрацию спектрофотометрическим методом [38].

Подробно рассматривалась экстракция олова и свинца в расслаивающихся системах антипирина и его производных в присутствии органических кислот – салициловой и сульфосалициловой. В качестве разбавителя использовали хлороформ и дихлорэтан. Показано, что в зависимости от типа высаливателя и pH среды извлечение металлов и состав экстрагируемых комплексов будет различен. В оптимальных условиях при однократной экстракции достигалось извлечение металлов около 98-99 % [39].

Выводы по разделу 1:

Анализ литературных данных по состоянию свинца и олова в водных растворах позволяет сделать следующие выводы:

- методом перевода свинца и олова в водный раствор могут быть выщелачивание или анодное растворение в растворах щелочных реагентов;
- свинец и олово могут находиться в кислых водных растворах в основном в виде катионов, в щелочных растворах олово – в виде станнитов и станнатов, свинец – в виде плюмбитов и плюмбатов имея степень окисления (+2) или (+4). Ионы металлов легко гидролизуются, могут присутствовать в водных растворах в виде гидроксокомплексов или выпадать в осадок в виде различных соединений;
- форма нахождения металлов в водном растворе определяет выбор экстрагента. Так как свинец и олово в водных растворах могут находиться как в катионной, так и в анионной форме, то для их экстракции могут быть использованы все типы экстрагентов, однако ионы свинца и олова легко гидролизуются, поэтому предпочтение могут получить хелатообразующие реагенты и синэргетические смеси экстрагентов [40].

2 Экспериментальная часть

2.1 Исходные вещества и реагенты

Объектами исследований в рамках настоящей дипломной работы являлись щелочные растворы, содержащие свинец и олово, экстракты, реэкстракты и рафинаты, полученные в ходе экстракционного извлечения указанных металлов.

Для приготовления щелочных растворов, содержащих свинец и олово, использовали вторичные и синтетические свинцово-оловянные припой и гидроксид натрия марки «ХЧ».

Растворы гидроксида натрия готовили концентрацией 10, 20, 50, 70, 100 и 150 г/л. Выбор гидроксида натрия для получения щелочных растворов был сделан, поскольку наиболее часто используют в качестве электролита для лужения именно щелочной электролит [41].

Вторичный свинцово-оловянный припой был выдан для исследований сотрудниками ТОО «Кастинг», состав припоя приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав вторичного свинцово-оловянного припоя

Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
Sn	31,38	Sb	1,18	Cu	0,82
Pb	66,26	Zn	0,13	Прочие	0,23
Итого					100,000

Синтетический свинцово-оловянный припой был приготовлен из гранулированных свинца и олова марки «чда», его состав был приближен к составу вторичного сплава – 30 % Sn, 70 % Pb.

В качестве реагента для приготовления жидкого экстрагента, используемого затем для извлечения свинца и олова из полученных щелочных растворов методом экстракции, использовали хелатообразующий феноламиносодержащий реагент марки «Яррезин Б» (ЯРБ), который производится в Российской Федерации. Яррезин Б представляет собой вещество желтого цвета, смола хорошо растворяется во многих органических растворителях и практически нерастворима в воде. Яррезин Б относится к фенольным реагентам, так как его получают методом поликонденсации п-третбутилфенола с формальдегидом в присутствии аммиачного катализатора и имеет структурную формулу, представленную на рисунке 2. Молекулярная масса Яррезина Б равна 460 г/моль. Применяют данный реагент в настоящее время в основном для производства резин [42].

В то же время реагент исследовали на предмет его использования в качестве экстрагента ряд ученых для извлечения из водных растворов различного состава цветных и редких металлов [43-45]. Известны данные по его применению для экстракции свинца, цинка и кадмия из щелочных растворов [42, 46-48]. Поскольку поведение олова во многом схоже с поведением свинца, то

было решено опробовать данный реагент для извлечения не только свинца, но и для извлечения олова из щелочных растворов.

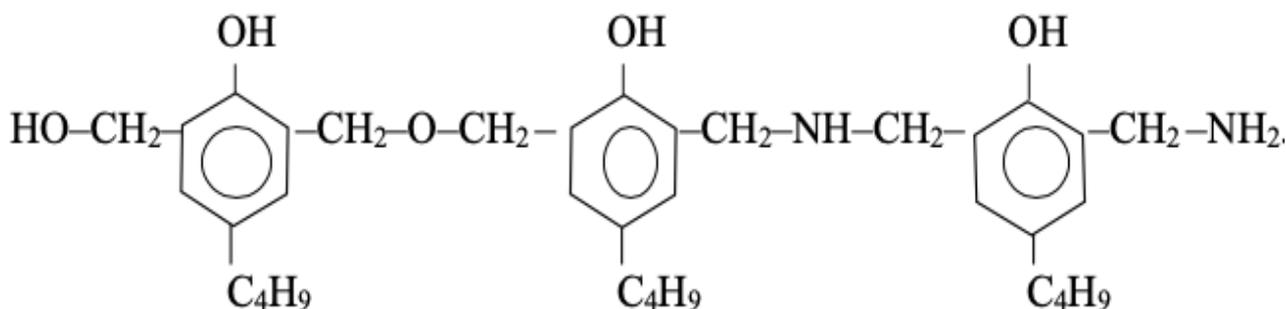


Рисунок 2 – Структурная формула реагента марки «Яррезин Б»

Для получения экстрагента смолу растворяли в керосине в количестве, обеспечивающем содержание Яррезина Б 0,5 моль/л [42, 46-48]. Для исключения образования второй органической фазы добавляли 25 об. % октанола.

В качестве реагентов для реэкстракции использовали дистиллированную воду, растворы минеральных кислот – соляной и серной кислот (0,5-2,0 моль/л), а также растворы сульфаминовой и уксусной кислот той же концентрации. Чистота используемых реагентов соответствовала маркам «хч» и «чда». Выбор кислот основан на том, что подобные реагенты применяют для реэкстракции цветных и редких металлов из экстрактов фенольных реагентов [49, 50].

Для выполнения фотоколориметрического анализа водных растворов, содержащих свинец и олово, использовали следующие реагенты и материалы:

- стандартный оловосодержащий раствор (1 мг/мл);
- стандартный свинецсодержащий раствор (1 мг/мл);
- раствор H_2SO_4 (г-экв/л);
- H_2O_2 (30 %);
- спиртовой раствор фенилфлуорона (0,3 г/л);
- спиртовой раствор фенолфталеина (0,1 %);
- раствор аммония щавелевокислого (50 г/л);
- спирт этиловый (70 об. %);
- раствор NH_4OH (1:1);
- раствор желатины (5 г/л);
- рубановодородная кислота;
- аммиачный буферный раствор с рН около 8;
- буферный раствор с рН 1-2.

Для очистки рафинатов и реэкстрактов от механически захваченных капель экстрагента применяли бумажные фильтры «синяя лента». Для полной очистки рафинов и возвращения растворов в цикл анодного растворения сплавов использовали гранулированный активированный уголь марки БАУ-МФ, который обычно применяют при ликвидации проливов нефти и нефтепродуктов.

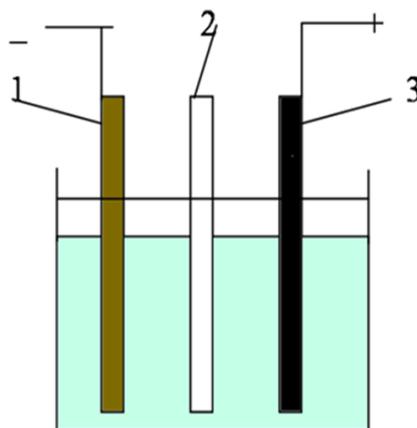
2.2 Методика выполнения исследований

Элементный анализ свинцово-оловянных припоев проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа на волнодисперсном спектрометре Venus 200 Axios PAnalytical B.V. (Голландия).

Анализ водных растворов на содержание олова и свинца проводили с использованием спектрофотометра марки ПЭ-5300ВИ, в основу анализа положен фотоколориметрический метод. При определении содержания олова использовали в качестве комплексообразующего вещества фенилфлуорон, а при определении содержания свинца – рубеоноводородную кислоту. Реакции основаны на образовании окрашенных комплексов, изменяющих интенсивность окраски в зависимости от содержания металлов в анализируемом водном растворе. Анализ выполняли с применением светофильтра, соответствующего длине волны 450-520 нм [51, 52].

Для выполнения исследований использовали следующие реагенты: сульфаминовую кислоту $(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{H}$ «х.ч.» (ГОСТ 5821-78), гидроксид натрия NaOH «х.ч.» (ГОСТ 85-79), соляную кислоту HCl «х.ч.» (ГОСТ 3118-77), серную кислоту H_2SO_4 «х.ч.» (ГОСТ 4204-77) и азотную кислоту HNO_3 «х.ч.» (ГОСТ 4461-77).

Получение щелочных растворов свинца и олова проводили методом анодного растворения чистых металлов и свинцово-оловянных сплавов указанных выше составов. Анодное растворение образцов проводили с использованием лабораторного электролизера, электролитическая ячейка которого была выполнена из фторопласта (рисунок 3).



1 – титановый катод (вспомогательный электрод); 2 – хлоридсеребряный электрод (электрод сравнения); 3 – свинцово-оловянный сплав или пластинки из чистых свинца и цинка в качестве анода (рабочий электрод)

Рисунок 3 – Схема электрохимической ячейки для проведения исследований

В состав ячейки входили титановый катод и анод, выполненный из соответствующего металла или сплава. Площади поверхности электродов были

равны и составляли 12 см² каждый. При проведении анодного растворения перемешивание не осуществлялось. Во время электролиза контролировали силу тока, режим электролиза – гальваностатический. Для измерения потенциалов во время электролиза использовали хлоридсеребряный электрод. Температура во время электролиза изменялась в пределах 20-41 °С.

Экстракцию и реэкстракцию свинца и олова проводили в стаканах или делительных воронках при обеспечении перемешивания с помощью механической мешалки RW 16 basic (рисунок 4).

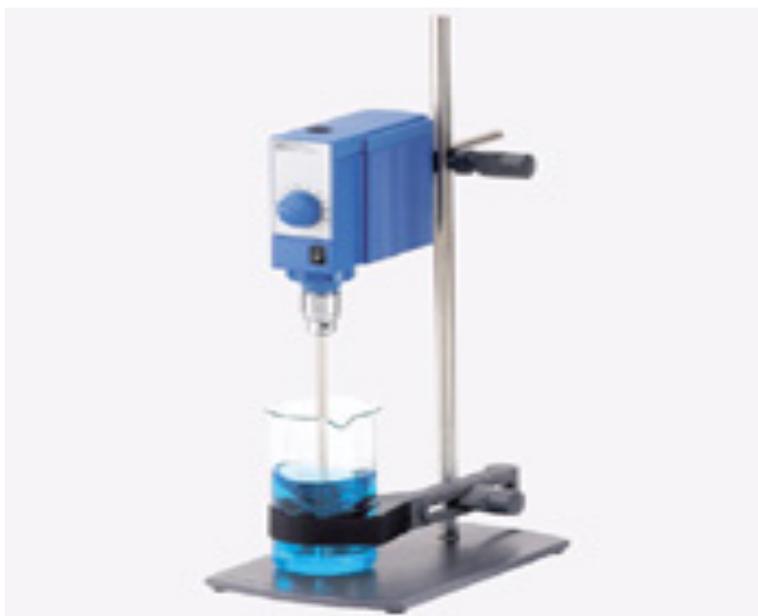


Рисунок 4 – Механическая мешалка RW 16 basic

Все данные экспериментов по экстракции и реэкстракции получены в равновесных условиях; достижение состояния равновесия специально контролировали, в том числе и методами подхода к состоянию равновесия при экстракции. Изменение объемов фаз, когда оно имело место, фиксировали и учитывали в расчетах.

В слабощелочной области рН может происходить гидролиз свинца и олова, и в равновесии могут находиться следующие ионы: Me^{2+} , $\text{Me}(\text{OH})^+$, $\text{Me}(\text{OH})_2$; $\text{Me}(\text{OH})_3^-$; $\text{Me}(\text{OH})_4^-$ и др. Поскольку в этих условиях возможна экстракция всех гидроксоформ металлов, время экстракции увеличивали до 20-30 минут; процесс проводили из пульпы, содержащей гидроксиды металлов. Через 5-8 минут после начала экстракции водная фаза становилась прозрачной.

Водную фазу после расслоения фаз фильтровали через плотный бумажный фильтр (синяя лента), замеряли рН и анализировали рафинат и реэкстракт на содержание ценных компонентов. Содержание металлов в экстракте оценивали по разнице из концентраций в исходном растворе и рафинате, так как изменение объема экстрагента не наблюдали. Для доочистки рафината от органики фильтрование проводили через сорбционную колонку, заполненную активированным углем БАУ-МФ.

Коэффициенты распределения металлов определяли по формуле:

$$D = \frac{C_o}{C_w}, \quad (21)$$

где C_o – равновесная концентрация металла в органической фазе после экстракции (экстракт), г/л;

C_w – равновесная концентрация металла в водной фазе после экстракции (рафинат), г/л.

Извлечение металлов в органическую фазу рассчитывали следующим образом:

$$E = \frac{C_{w1} - C_{w2}}{C_{w1}} * 100, \%, \quad (22)$$

где C_{w1} – исходная концентрация металла в водной фазе, г/л;

C_{w2} – равновесная концентрация металла в водной фазе после экстракции (рафинат), г/л.

2.3 Термодинамический анализ состояния свинца и олова в водных растворах с использованием диаграмм Пурбе

Для определения устойчивых соединений и возможных ионных форм в изучаемых системах был произведен термодинамический анализ состояния свинца и олова в водных растворах с использованием программы термодинамических расчетов HSC Chemistry 5.11 компании Outokumpu Technology Engineering Research Stainless Steel Copper Zinc Metals (рисунки 5-9). Диаграммы Eh-pH для свинец- и оловосодержащих водных растворов были получены для концентраций указанных металлов в водном растворе – 0,01 и 0,001 моль/л, так как для экстракции обычно наиболее приемлемы растворы с концентрацией металлов до 10 г/л [53, 54].

Термодинамический анализ состояния свинца в водных растворах. Диаграммы Eh-pH для свинецсодержащих растворов при температуре 25 °С представлены на рисунках 5-7.

Как следует из диаграммы на рисунке 5, устойчивыми ионными формами свинца при температуре 25 °С и концентрации свинца 0,01 моль/л являются катионы – Pb^{2+} , $Pb_4(OH)_4^{+4}$, $Pb_6(OH)_8^{+4}$ и анион $HPbO_2^-$. Среди конденсированных фаз следует отметить различные оксиды свинца (PbO_2 , $Pb_{12}O_{17}$, $Pb_{12}O_{19}$, PbO) и металлический свинец.

В кислой области (до pH 6) существует только одна ионная форма – Pb^{2+} , в слабокислой, нейтральной и слабощелочной областях (pH 6,0-9,5) устойчивыми ионами являются $Pb_4(OH)_4^{+4}$, $Pb_6(OH)_8^{+4}$. При pH > 13 в системе появляется анион свинца $HPbO_2^-$. Все перечисленные ионы существуют при потенциалах от минус 0,5 В до +1,5 В.

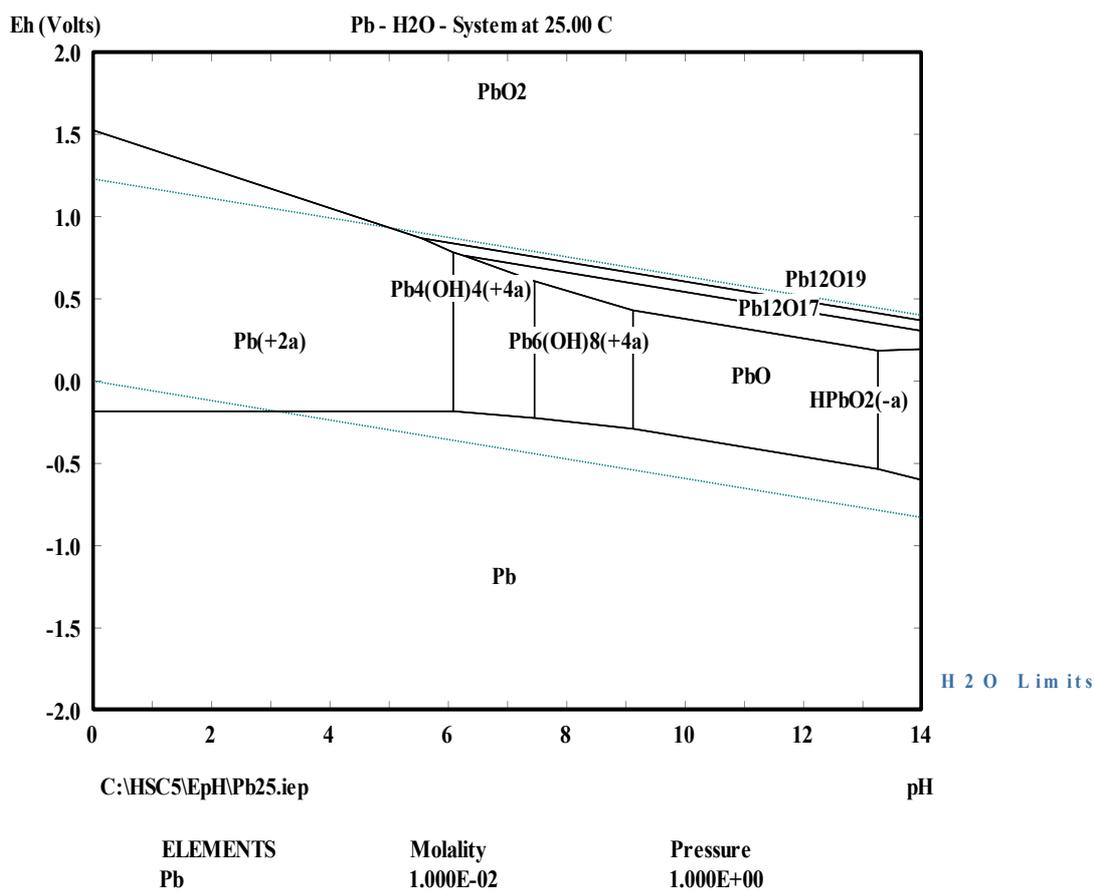


Рисунок 5 – Диаграмма Eh-pH для системы Pb-H₂O при температуре 25 °С и концентрации свинца 0,01 моль/л

При меньшей концентрации свинца в системе – 0,001 моль/л – области существования катионов сохраняются, а область существования аниона HPbO_2^- расширяется, он становится устойчивым при $\text{pH} > 12$ (рисунок 6). Все конденсированные формы свинца, кроме PbO , сохраняются без видимых изменений. Область существования PbO сокращается до pH около 12.

При наличии в системе серы и азота (рисунок 7) к указанным ионным формам свинца добавляется анион $\text{Pb}(\text{HS})_3^-$ и ряд соединений свинца, имеющих ограниченную растворимость в водных растворах, помимо перечисленных выше оксидов, – сульфата свинца и его оксидных форм, нитрата свинца и его гидратированной формы.

Области устойчивого существования катионов Pb^{2+} , $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{+4}$, $\text{Pb}_6(\text{OH})_8^{+4}$ значительно сокращаются, область устойчивого существования аниона $\text{Pb}(\text{HS})_3^-$ мала – ион существует при $\text{pH} < 1$ и значениях потенциалов от минус 0,5 В до минус 0,25 В. Анион HPbO_2^- существует при pH около 14.

Таким образом, на основании анализа диаграмм Пурбе для свинецсодержащих систем можно прогнозировать вероятность экстракции во всей области pH . Но поскольку в системе имеются как катионы, так и анионы, то в зависимости от pH могут экстрагироваться разные ионные формы свинца и применяться разные типы экстрагентов.

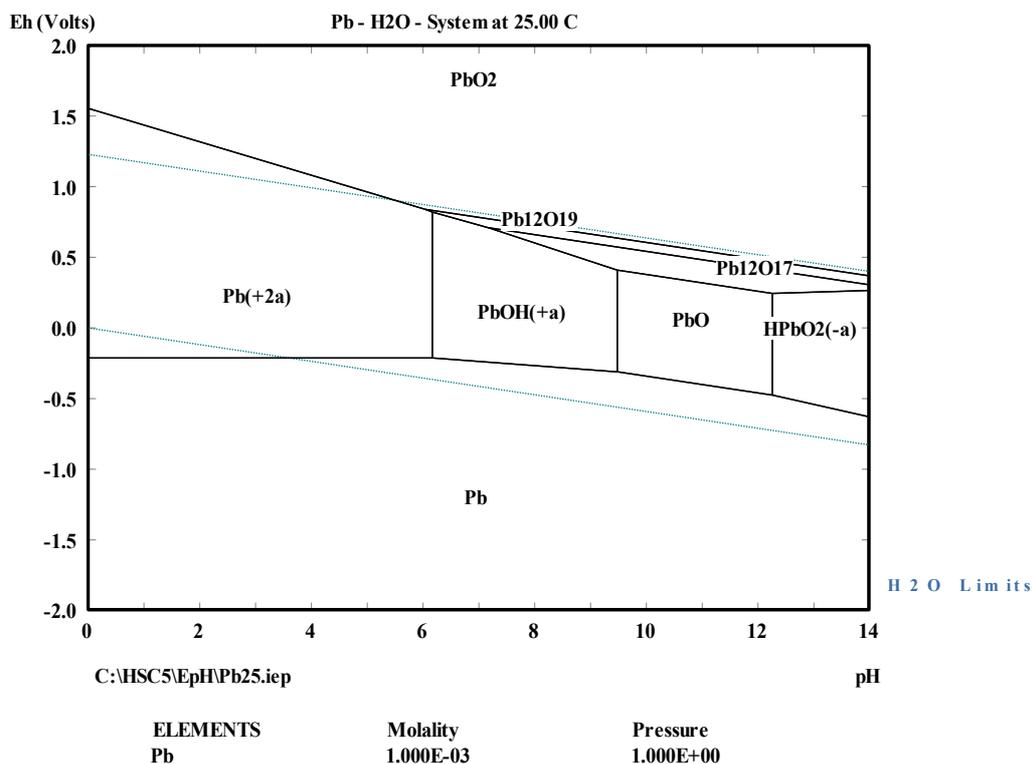


Рисунок 6 – Диаграмма Eh-pH для системы Pb-H₂O при температуре 25 °C и концентрации свинца 0,001 моль/л

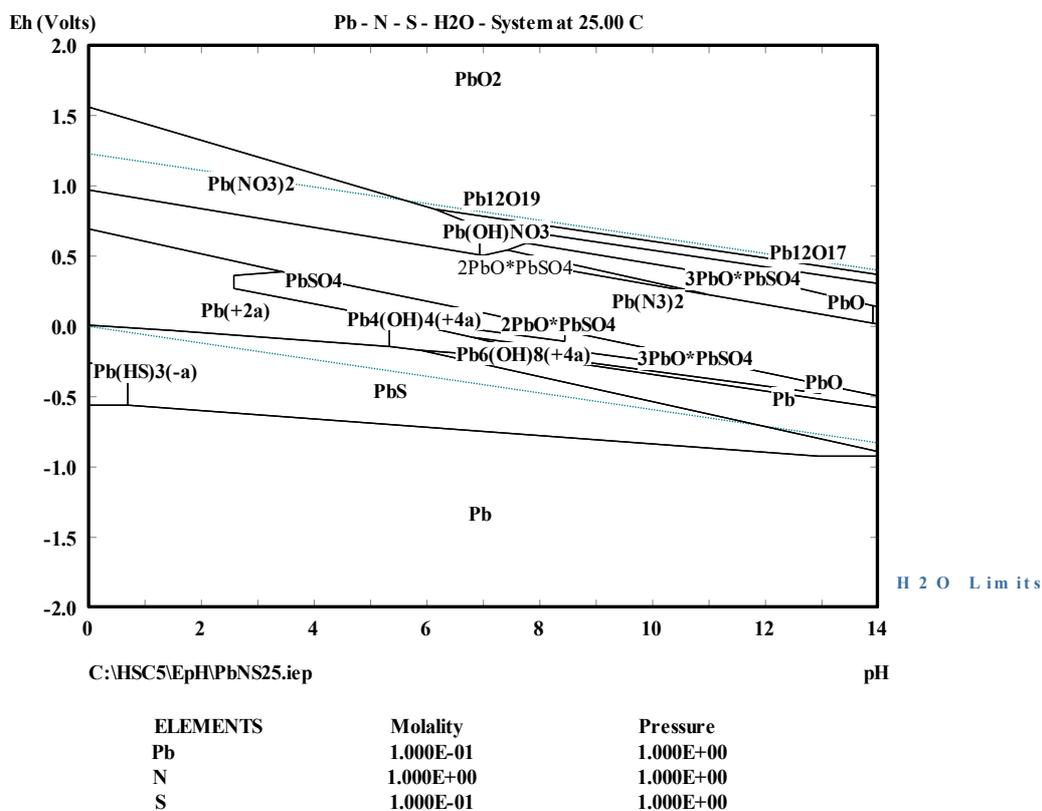


Рисунок 7 – Диаграмма Eh-pH для системы Pb-N-S-H₂O при температуре 25 °C и концентрации свинца 0,1 моль/л

Термодинамический анализ состояния олова в водных растворах. Диаграммы Eh-pH для оловосодержащих растворов при температуре 35 °С представлены на рисунках 8 и 9. Как следует из диаграммы на рисунке 8, при температуре 25 °С и концентрации олова 0,01 моль/л в присутствии азота и серы устойчивыми ионными формами олова являются только анионы $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$, $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$, которые существуют в щелочной области – при $\text{pH} > 13$ и при наличии в системе восстановителя $\text{Eh} < -0,5 \text{ В}$.

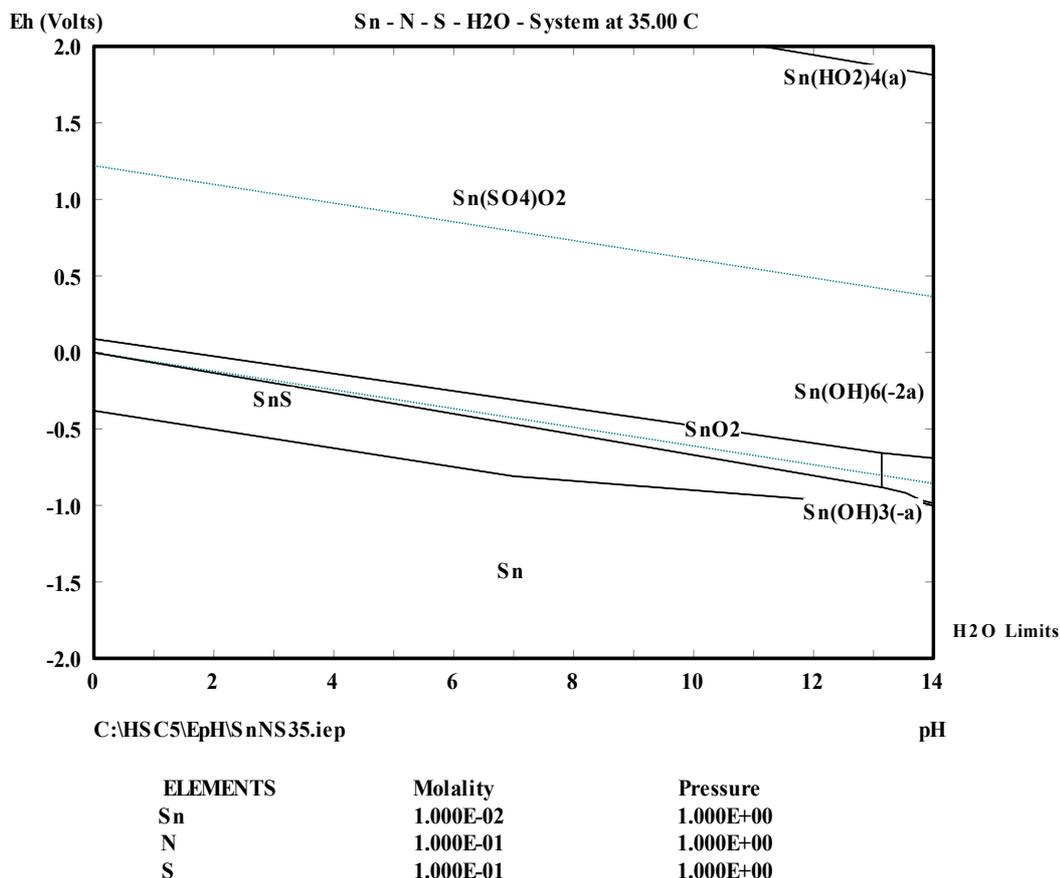


Рисунок 8 – Диаграмма Eh-pH для системы Sn-N-S-H₂O при температуре 35 °С и концентрации олова 0,01 моль/л

Из конденсированных нерастворимых соединений олова следует отметить сульфид олова SnS , оксисульфат олова $\text{Sn}(\text{SO}_4)\text{O}_2$, оксид олова SnO_2 и металлическое олово, которые существуют почти во всей области pH, но области их существования ограничены значениями окислительно-восстановительных потенциалов.

Особое внимание заслуживает нестехиометрическое растворимое в молекулярном виде соединение олова $\text{Sn}(\text{HO}_2)_4$. Однако оно может существовать в сильнощелочной среде ($\text{pH} > 11$) и только при наличии в системе окислителя, обеспечивающего $\text{Eh} > 1,5 \text{ В}$.

Диаграмма Eh-pH в отсутствие азота и серы и при меньшей концентрации олова в системе (0,001 моль/л) представлена на рисунке 9.

Как видим из этой диаграммы, область существования аниона $\text{Sn}(\text{OH})_6^{-2}$ увеличивается как по оси рН ($\text{pH} > 12$), так и по оси окислительно-восстановительных потенциалов ($-1,0 \text{ В} > \text{Eh} > 1,5 \text{ В}$), область существования $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$ растёт по оси рН ($\text{pH} > 12$).

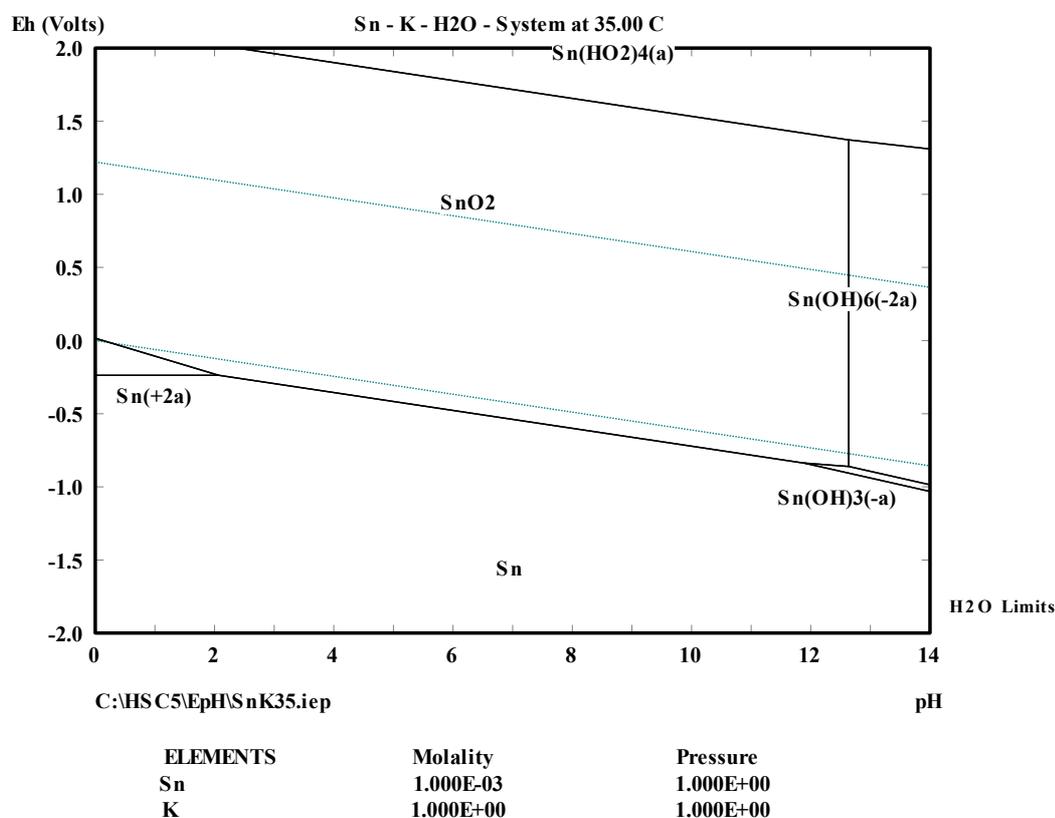


Рисунок 9 – Диаграмма E-pH для системы Sn-K-H₂O при температуре 35 °C и концентрации олова 0,001 моль/л

Значительно увеличивается область существования нестехиометрического растворимого в молекулярном виде соединения олова $\text{Sn}(\text{HO}_2)_4$. Оно может присутствовать в растворе при $\text{pH} > 2,5$ и $\text{Eh} > 1,25 \text{ В}$.

На диаграмме сохраняется наличие оксида олова и металлического олова, хотя область их существования также изменяется.

В отличие от условий, для которых получена диаграмма E-pH для системы Sn-N-S-H₂O на ней появляется катион олова Sn^{+2} , область существования которого ограничена рН ($\text{pH} < 2$) и Eh ($0 \text{ В} > \text{Eh} > -0,25 \text{ В}$).

Таким образом, в зависимости от условий в водных растворах, олово может содержаться также, как и свинец, как в катионных, так и в анионных формах, но в отличие от свинца, олово может присутствовать в растворе в виде растворимого не диссоциирующего соединения $\text{Sn}(\text{HO}_2)_4$, что может быть использовано при изучении процесса экстракционного извлечения этого металла.

Кроме того, установлено, что наличие в системе анионообразующих элементов (на примере азота и серы) будет способствовать сокращению областей

устойчивого существования ионных форм как свинца, так и олова, что согласуется со значениями величин произведения растворимости соединений этих металлов [15, 21].

Наличие катионных и анионных форм металлов в водных растворах является основанием для извлечения свинца и олова из водных растворов экстрагентами различного типа: катионообменными, нейтральными, анионообменными и хелатообразующими.

2.4 Получение и состав модельных щелочных свинец и оловосодержащих электролитов

Модельные щелочные свинец- и оловосодержащие растворы получали из чистых металлов и свинцово-оловянных сплавов методом анодного растворения. Для подтверждения такой возможности сделаем анализ возможных электрохимических реакций, протекающих в ходе анодного растворения свинца и олова в водных растворах (таблица 2).

Таблица 2 – Реакции и стандартные потенциалы электрохимического растворения свинца и олова [55]

Реакция		Стандартный потенциал, E ⁰ , В
Образование катионов металлов		
1	$Pb - 2e = Pb^{2+}$	- 0,125
2	$Pb - 4e = Pb^{4+}$	+ 0,770
3	$Sn - 2e = Sn^{2+}$	- 0,14
4	$Sn - 4e = Sn^{4+}$	+ 0,01
Образование анионов металлов		
5	$Pb + 3OH^- - 2e = HPbO_2^- + H_2O$	- 0,502
6	$Pb + 6OH^- - 4e = PbO_2^{2-} + 3H_2O$	- 0,127
7	$Pb + 2H_2O - 2e = HPbO_2^- + H^+$	+ 0,702
8	$Sn + 3OH^- - 2e = HSnO_2^- + H_2O$	- 0,91
9	$Sn + 2H_2O - 2e = HSnO_2^- + 3H^+$	+ 0,33

На основании вышеизложенного термодинамического анализа состояния свинца и олова в водных растворах получение катионов металлов (реакции 1-4 таблицы 2) наиболее вероятно в кислых растворах. Анионы металлов могут быть получены при анодном растворении в нейтральной и щелочной среде, т.е. при участии ионов гидроксидов OH^- и молекул воды (реакции 5-9 таблицы 2).

Исходя из приведенных данных при анодном растворении свинцово-оловянных сплавов в нейтральной и слабощелочной среде в первую очередь должно начать растворяться олово по реакции 9 таблицы 2 с образованием $HSnO_2^-$ и только при достижении потенциала (+ 0,702 В) может начать растворяться свинец с образованием $HPbO_2^-$ по реакции 7 таблицы 2. То есть

фактически растворение свинца в нейтральной и слабощелочной области маловероятно.

В ходе анодного растворения в этих условиях должно наблюдаться уменьшение pH среды (по реакциям 7 и 9 таблицы 2 образуются катионы водорода). В сильнощелочной среде наиболее вероятно протекание реакций 5, 6, 8 и 9 таблицы 2, причем для олова наиболее вероятной остается реакция 9, а для свинца – реакция 6 таблицы 2, то есть олово и свинец будут переходить в раствор в форме ионов HSnO_2^- и HPbO_2^- .

При анодном растворении свинцово-оловянных сплавов в первую очередь будет переходить в раствор олово и только затем свинец.

Анодное растворение свинца, олова и свинцово-оловянных сплавов в щелочных растворах проводили в течение 0,5-2,5 часов при концентрации гидроксида натрия 100 г/л и потенциале на аноде около минус 0,75 В.

По окончании анодного растворения электролиты фильтровали и проводили анализ на содержание в них свинца и олова. Для получения разбавленных электролитов в них добавляли растворы гидроксида натрия для достижения заданной концентрации.

Результаты процесса анодного растворения металлических и модельных свинцово-оловянных сплавов в растворе едкого натрия в зависимости от продолжительности процесса представлены в таблице 3 и на рисунках 10 и 11.

Таблица 3 – Влияние продолжительности электрохимического растворения анодов на состав получаемых электролитов

Продолжительность электролиза, ч	Содержание металлов в водном растворе, г/л			
	материал анода			
	олово	свинец	свинцово-оловянный сплав	
	[Sn]	[Pb]	[Sn]	[Pb]
0,5	4,2	2,1	3,3	2,6
1,0	8,6	5,4	6,8	6,3
1,5	12,4	10,8	9,6	11,1
2,0	15,8	13,2	11,3	12,8
2,5	16,2	13,6	11,5	13,2

На основании полученных результатов для наработки электролитов была выбрана продолжительность электролиза 2 часа, при которой концентрация металлов в водном растворе составляла 11-16 г/л и являлась достаточной для выполнения исследований по экстракции металлов.

Как видим, при анодном растворении сплава в щелочных растворах продуктом является электролит, в котором свинец и олово в близких концентрациях и разделить свинец и олово при анодном растворении свинцово-оловянного припоя в щелочных растворах не удастся.

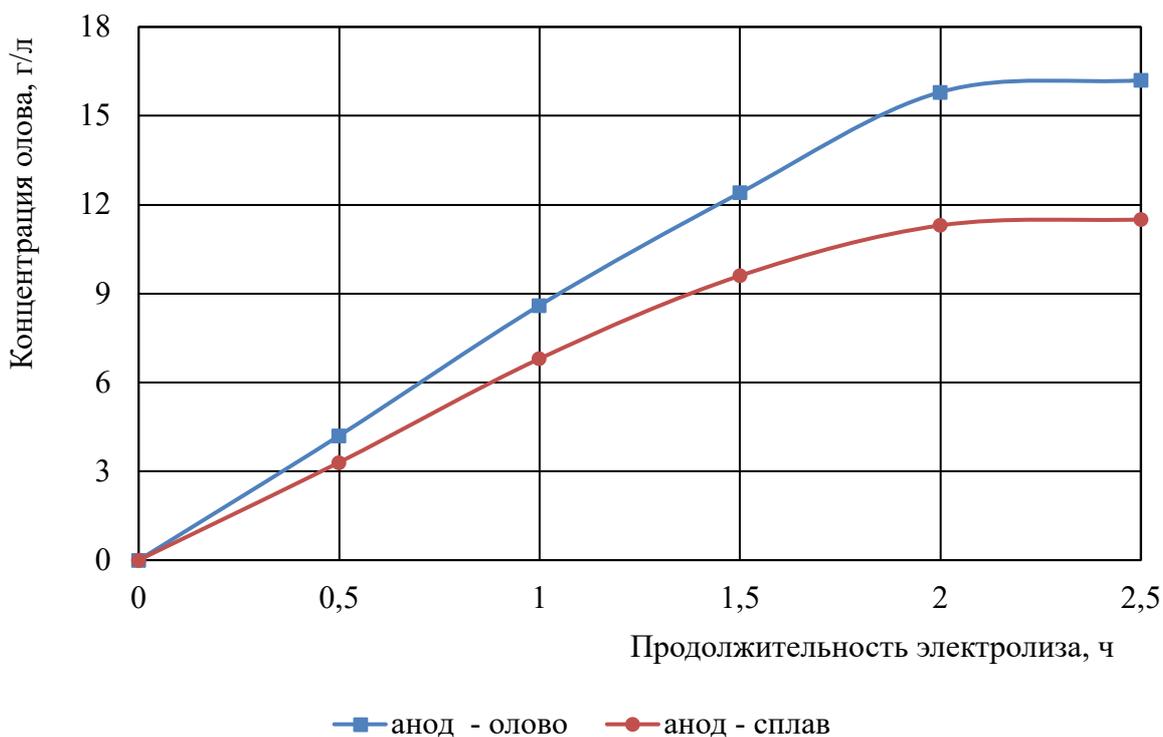


Рисунок 10 – Влияние продолжительности анодного растворения на содержание олова в получаемых щелочных электролитах

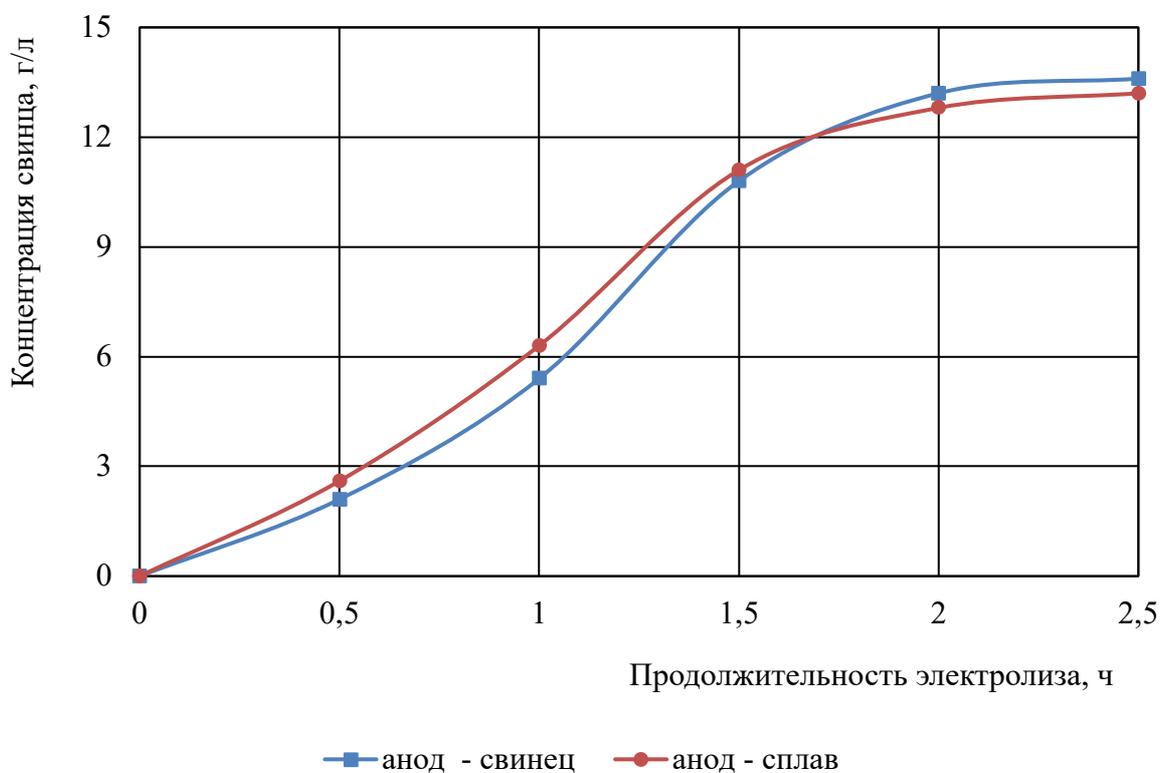


Рисунок 11 – Влияние продолжительности анодного растворения на содержание свинца в получаемых щелочных электролитах

2.5 Экстракционное извлечение олова из щелочных электролитов

Известно, что экстракция относится к массообменным процессам, поэтому для обеспечения необходимой площади контакта органической и водной фаз необходимо перемешивание.

Влияние скорости перемешивания на извлечение олова при его экстракции раствором Яррезина Б в керосине приведено в таблице 4 и на рисунке 12. Условия проведения экстракции: исходная концентрация олова в водном растворе $C_{Sn} = 5,4$ г/л, концентрация гидроксида натрия $C_{NaOH} = 100$ г/л, продолжительность экстракции – 15 мин, соотношение органической и водной фаз $V_o:V_v = 1:1$. Отстаивание фаз для их разделения длилось 10 минут.

Таблица 4 – Влияние скорости перемешивания на извлечение олова из щелочного раствора при его экстракции Яррезином Б

Скорость перемешивания, об/мин	Водная фаза C^B_{Sn} , г/л	Органическая фаза C^o_{Sn} , г/л	D	E, %
0	5,2	0,2	0,04	3,70
100	4,4	1,0	0,23	18,51
200	3,2	2,2	0,69	40,74
300	2,1	3,3	1,57	61,11
400	1,1	4,3	3,91	79,63
500	1,0	4,4	4,40	81,48
600	1,6	3,8	2,34	70,37

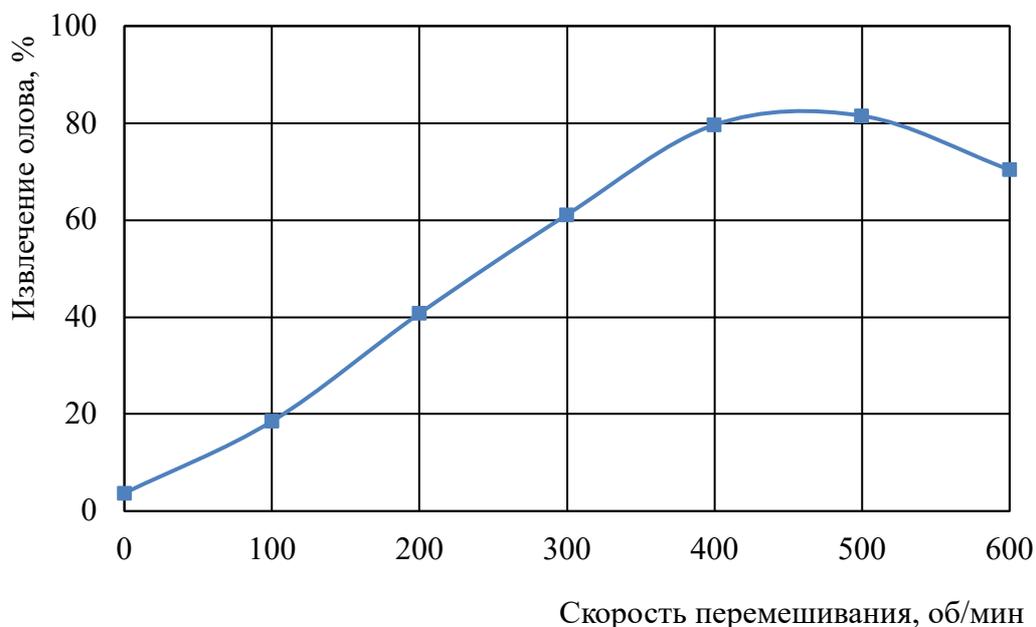


Рисунок 12 – Влияние скорости перемешивания на извлечение олова при его экстракции из щелочного раствора

Полученные данные позволяют утверждать, что достаточно скорости перемешивания мешалки равной 400 об/мин. Рост скорости перемешивания до 600 об/мин снижает извлечение олова из водной фазы в органическую. Это может быть следствием чрезмерного диспергирования органической фазы в водной и нехваткой выбранного времени отстаивания при разделении фаз.

При изучении экстракционных процессов очень важно знать, в течение какой продолжительности контакта органической и водной фаз наступает равновесие. Поэтому фактором, который может оказывать влияние на извлечение металлов из водных растворов и их распределение между фазами, является продолжительность контакта фаз при их перемешивании с постоянной скоростью. Результаты исследований приведены в таблице 5 и на рисунке 13. Условия проведения экстракции: исходная концентрация олова в водном растворе $C_{Sn} = 5,4$ г/л, концентрация гидроксида натрия $C_{NaOH} = 100$ г/л, соотношение органической и водной фаз $V_o:V_v = 1:1$, скорость перемешивания – 400 об/мин. Отстаивание фаз для их разделения длилось 10 минут.

Таблица 5 – Влияние продолжительности контакта фаз на извлечение олова из щелочного раствора при его экстракции Яррезинном Б

Продолжительность контакта фаз, мин	Водная фаза C^B_{Sn} , г/л	Органическая фаза C^o_{Sn} , г/л	D	E, %
0	5,4	0	0	0
5	3,8	1,6	0,42	29,63
15	1,1	4,3	3,91	79,63
20	0,6	4,8	8,00	88,89
30	0,1	5,3	53,00	98,15
40	0,1	5,3	53,00	98,15

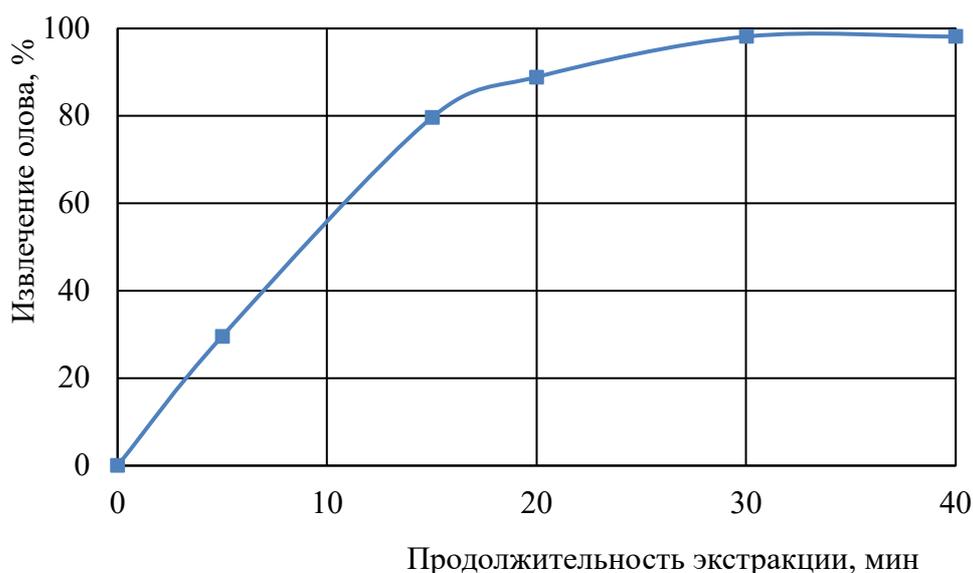


Рисунок 13 – Влияние продолжительности контакта фаз на извлечение олова при его экстракции из щелочного раствора

На основании данных, приведенных в таблице 5 и на рисунке 13 можно сделать вывод, что для извлечения олова более 95 % при его экстракции из щелочных электролитов раствором Яррезина Б в керосине необходимо перемешивать фазы в течение 30 минут.

2.6 Экстракционное извлечение свинца из щелочных электролитов

Влияние скорости перемешивания на извлечение свинца при его экстракции раствором Яррезина Б в керосине приведено в таблице 6 и на рисунке 14. Условия проведения экстракции: исходная концентрация свинца в водном растворе $C_{Pb} = 6,3$ г/л, концентрация гидроксида натрия $C_{NaOH} = 100$ г/л, продолжительность экстракции – 15 мин, соотношение органической и водной фаз $V_o:V_v = 1:1$. Отстаивание фаз для их разделения длилось 10 минут.

Таблица 6 – Влияние скорости перемешивания на извлечение свинца из щелочного раствора при его экстракции Яррезином Б

Скорость перемешивания, об/мин	Водная фаза C_{Pb}^B , г/л	Органическая фаза C_{Pb}^O , г/л	D	E, %
0	6,2	0,1	0,02	1,59
100	5,1	1,2	0,24	19,04
200	3,2	3,1	0,97	49,21
300	1,9	4,4	2,32	69,84
400	1,1	5,2	4,73	82,53
500	1,2	5,1	4,25	80,80
600	2,2	4,1	1,86	65,08

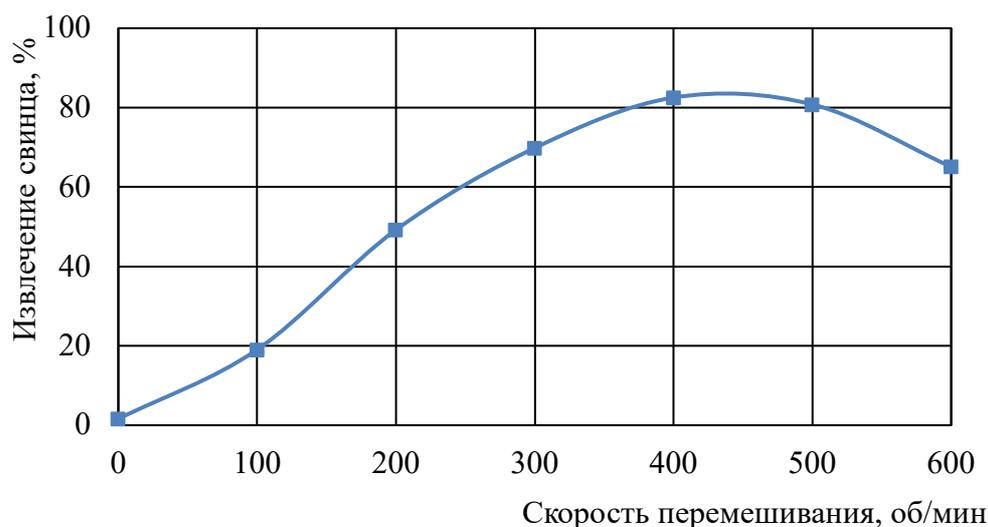


Рисунок 14 – Влияние скорости перемешивания на извлечение свинца при его экстракции из щелочного раствора

Результаты, представленные в таблице 6 и на рисунке 14 позволяют сделать вывод, что скорость перемешивания мешалки при экстракции свинца не должна превышать 400 об/мин.

Результаты исследований по изучению влияния продолжительности контакта фаз при их перемешивании на экстракцию свинца с постоянной скоростью приведены в таблице 7 и на рисунке 15. Условия проведения экстракции: исходная концентрация олова в водном растворе $C_{Pb}^B = 6,3$ г/л, концентрация гидроксида натрия $C_{NaOH} = 100$ г/л, соотношение органической и водной фаз $V_o:V_v = 1:1$, скорость перемешивания – 400 об/мин. Отстаивание фаз для их разделения длилось 10 минут.

Таблица 7 – Влияние продолжительности контакта фаз на извлечение свинца из щелочного раствора при его экстракции Яррезинном Б

Продолжительность контакта фаз, мин	Водная фаза C_{Pb}^B , г/л	Органическая фаза C_{Pb}^O , г/л	D	E, %
0	6,3	0	0	0
5	4,9	1,4	0,29	22,2
15	1,6	4,7	2,94	74,6
20	0,9	5,4	6,00	85,7
30	0,3	6,0	20,00	95,2
40	0,4	5,9	14,75	93,7

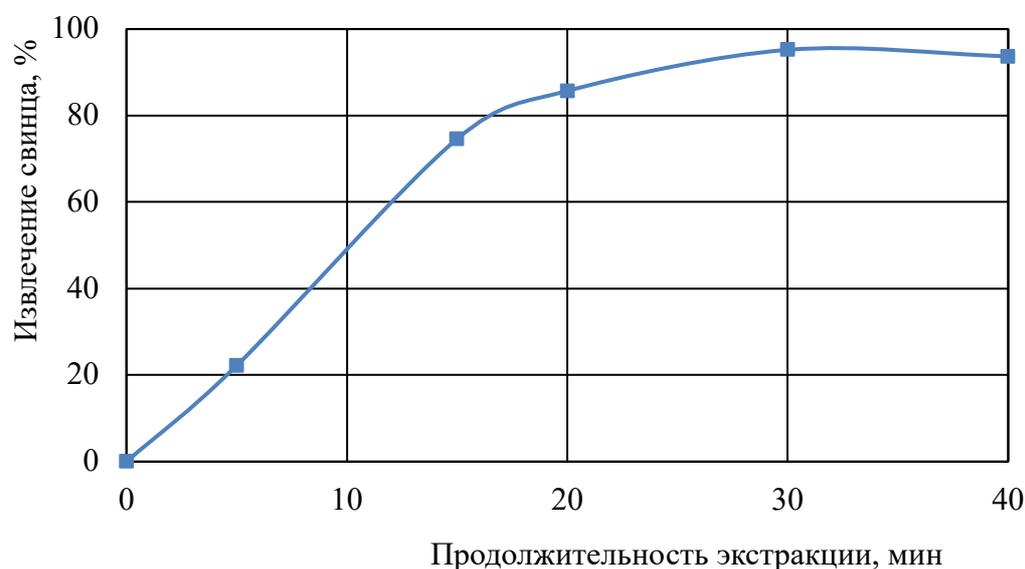


Рисунок 15 – Влияние продолжительности контакта фаз на извлечение свинца при его экстракции из щелочного раствора

Таким образом, экстракционное равновесие при извлечении свинца из щелочных растворов в этих условиях достигается через 30 минут. Извлечение свинца составляет 95,2 %.

2.7 Экстракционное извлечение свинца и олова из щелочных электролитов, полученных путем анодного растворения свинцово-оловянных сплавов

В ходе анодного растворения свинцово-оловянных сплавов могут быть получены электролиты с различной концентрацией в них гидроксида натрия, поэтому было решено проверить возможность экстракции свинца и олова из модельных растворов с варьируемой концентрацией в них гидроксида натрия. Условия проведения экстракции: $V_o : V_v = 1 : 1$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 30 \text{ мин}$, скорость перемешивания – 400 об/мин, $C_{\text{NaOH}} = 50\text{-}180 \text{ г/л}$, $C_{\text{Me исх.}} \sim 13 \text{ г/л}$.

Результаты исследований по экстракции свинца и олова из щелочных растворов представлены в таблице 8 и на рисунке 16.

Таблица 8 – Экстракция свинца и олова из щелочных электролитов, полученных путем анодного растворения свинцово-оловянных сплавов

C_{NaOH} , Г/л	$C_{\text{М раф}}$, Г/л	$C_{\text{М орг}}$, Г/л	$D_{\text{М}}$	$\lg D_{\text{М}}$	$E_{\text{М}}$, %
Экстракция олова					
50	0,0102	12,689	1244,10	3,09	99,52
100	0,0114	12,621	1107,15	3,04	99,46
120	0,1930	11,593	60,07	1,78	90,92
150	0,5653	9,359	16,56	1,22	73,40
180	1,1989	5,557	4,63	0,67	43,58
Экстракция свинца					
50	0,0047	12,350	2627,62	3,42	99,77
100	0,0087	12,326	1416,76	3,15	99,58
120	0,1543	11,452	74,22	1,87	92,52
150	0,4328	9,781	22,60	1,35	79,02
180	1,1309	5,593	4,95	0,69	45,18

Из полученных результатов следует, что экстрагент на основе смолы марки «Яррезин Б» можно с успехом использовать для экстракции свинца и олова из щелочных растворов с концентрацией в них гидроксида натрия не более 100 г/л, а, следовательно, возможно проведение экстракции из растворов после анодного растворения свинцово-оловянных сплавов с использованием в качестве электролита раствора гидроксида натрия концентрацией 100 г/л.

Однако в процессе экстракции разделить элементы оказалось невозможным. Коэффициент разделения при экстракции свинца и олова из растворов гидроксида натрия с концентрацией 100 г/л составлял всего лишь 1,28. Поэтому, опираясь на известные данные по разделению свинца и цинка из подобных растворов [49, 50], было решено исследовать процесс реэкстракции свинца и олова и установить возможность их разделения на этой стадии.

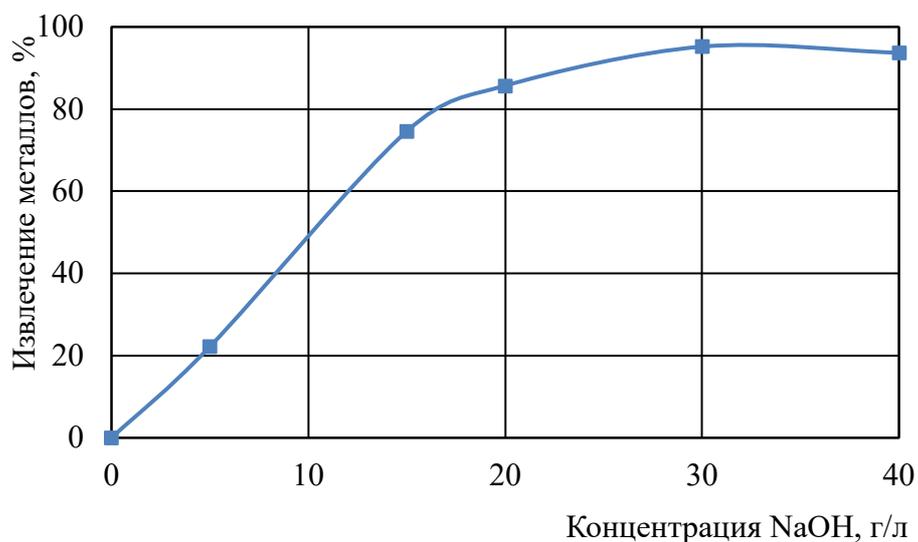
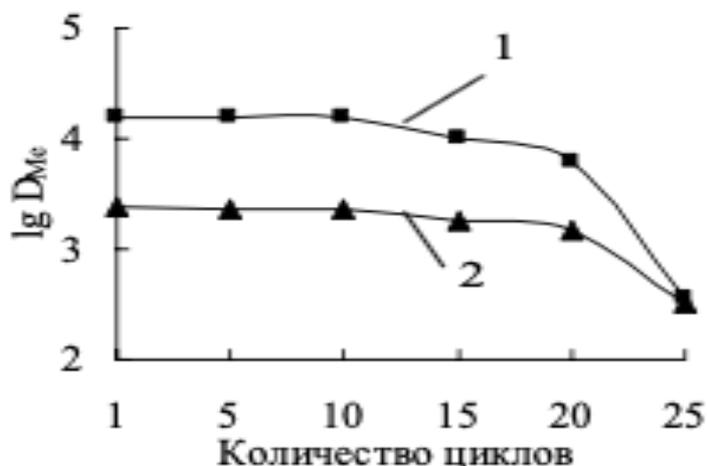


Рисунок 16 – Влияние концентрации гидроксида натрия на извлечение свинца и олова при экстракции из щелочных электролитов анодного растворения свинцово-оловянных сплавов

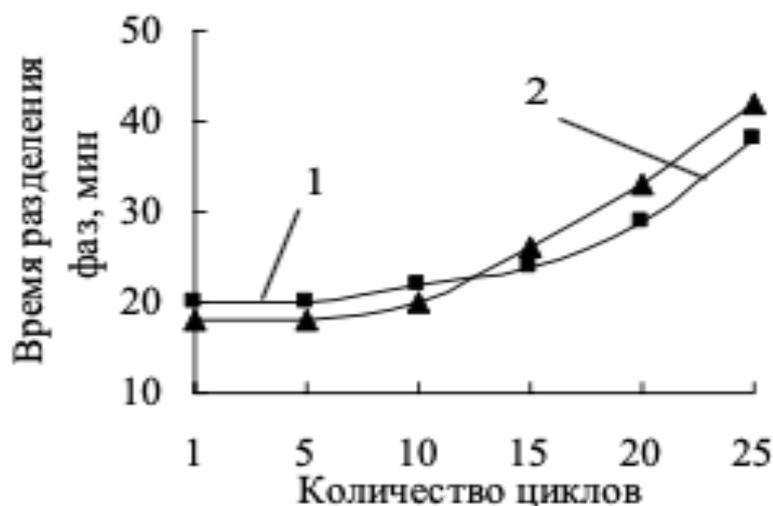
2.8 Установление возможности многократного использования экстрагента Яррезин Б при экстракции свинца и олова из щелочных растворов

Одним из важных показателей экстракции является возможность многократного использования экстрагента. Поэтому были проведены исследования по установлению зависимости показателей экстракции ($\lg D_{Me}$ и время разделения фаз) от количества циклов использования экстрагента (рисунки 17, 18).



1 – экстракция олова; 2 – экстракция свинца

Рисунок 17 – Влияние цикличности использования экстрагента на основе смолы Яррезин Б на распределение металлов между фазами ($\lg D_{Me}$)



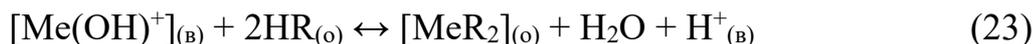
1 – экстракция олова; 2 – экстракция свинца

Рисунок 18 – Влияние цикличности использования экстрагента на основе смолы Яррезин Б на время разделения фаз

Результаты исследований показали, что заметное ухудшение показателей экстракции (коэффициенты распределения металлов и время разделения органической и водной фаз) наблюдается только после использования одной и той же порции экстрагента более 20 раз, таким образом, экстрагент достаточно стойкий и может быть применен в замкнутом экстракционном цикле.

2.9 Реэкстракция свинца и олова из полученных экстрактов

Высокие значения коэффициентов распределения металлов при их извлечении феноламинсодержащим реагентом во всем исследуемом интервале рН и в более концентрированных щелочных растворах позволяют сделать предположение, что экстрагируются все гидроксоформы, начиная с $\text{Me}(\text{OH})^+$. Учитывая, что гидроксильные группы могут входить в состав экстрагируемого комплекса, авторы [42-48] предлагают следующие уравнения экстракции металлов реагентами фенольного типа с участием моно- и тригидроксоформ:



На основании приведенных уравнений (23)-(25) (одним из продуктов экстракции является катион водорода) следует, что эффективными

реэкстрагентами могут явиться кислотные реагенты. В то же время известно, что в зависимости от прочности соединений в экстракте, концентрация и природа кислот, используемых при реэкстракции, может быть разной, кроме того, бывает возможной даже реэкстракция водой [42-48, 56, 57].

При поиске оптимального реагента и возможности разделения металлов реэкстракцию проводили из органической фазы, содержащей один из металлов.

Реэкстракция свинца и олова из их экстрактов дистиллированной водой при соотношении фаз $V_o : V_b = 4 : 1$ показала следующие извлечения в водный раствор за четыре ступени реэкстракции: $E_{Pb} = 1,02 \%$ и $E_{Sn} = 1,05 \%$. Затем были опробованы в качестве реэкстрагентов серная и соляная кислоты.

При реэкстракции серной кислотой выпадали сульфаты свинца и олова, часть которых терялась с органической фазой ввиду их мелкодисперсного состояния, реэкстрагировались оба металла практически одинаково. Это говорит о том, что серная кислота не пригодна для реэкстракции и разделения свинца и олова из получаемых экстрактов.

При реэкстракции соляной кислотой до ее концентрации 1 моль/л выпадения твердой фазы не наблюдалось, в то же время оба металла переходили с высокой степенью извлечения в водный раствор. Это свидетельствует о том, что соляная кислота может быть использована в качестве реэкстрагента олова и свинца, но не позволяет разделить эти элементы при их реэкстракции.

Авторами [47, 48] установлена возможность стадийной реэкстракции свинца и цинка с использованием соляной и уксусной кислот. Поэтому выявили возможность реэкстракции свинца и олова растворами уксусной кислоты. Данные по реэкстракции уксусной кислотой свинца и олова в одну стадию приведены в таблице 9 и на рисунке 19.

Реэкстракцию металлов проводили в течение 5 минут при соотношении фаз 1:1. Концентрацию уксусной кислоты варьировали от 0,5 до 4 моль/л. Исходное содержание металлов в экстрактах, которые были взяты для исследований, было примерно одинаковым – 4,95 г/л свинца и 5,12 г/л олова.

Таблица 9 – Влияние концентрации уксусной кислоты на степень реэкстракции свинца и олова из экстрактов на основе смолы Яррезин Б

Концентрация CH_3COOH , моль/л	Концентрация металла в экстракте, г/л		Остаточная концентрация металла в органической фазе, г/л		Степень извлечения металлов в экстракт, %	
	Sn	Pb	Sn	Pb	Sn	Pb
0	0,03	0,03	5,08	4,92	0,67	0,62
0,5	1,17	4,58	3,95	0,37	22,8	92,6
1,0	2,78	4,62	2,34	0,33	54,3	93,3
2,5	3,69	4,66	1,43	0,29	72,1	94,1
4,0	3,73	4,67	1,39	0,28	72,8	94,3

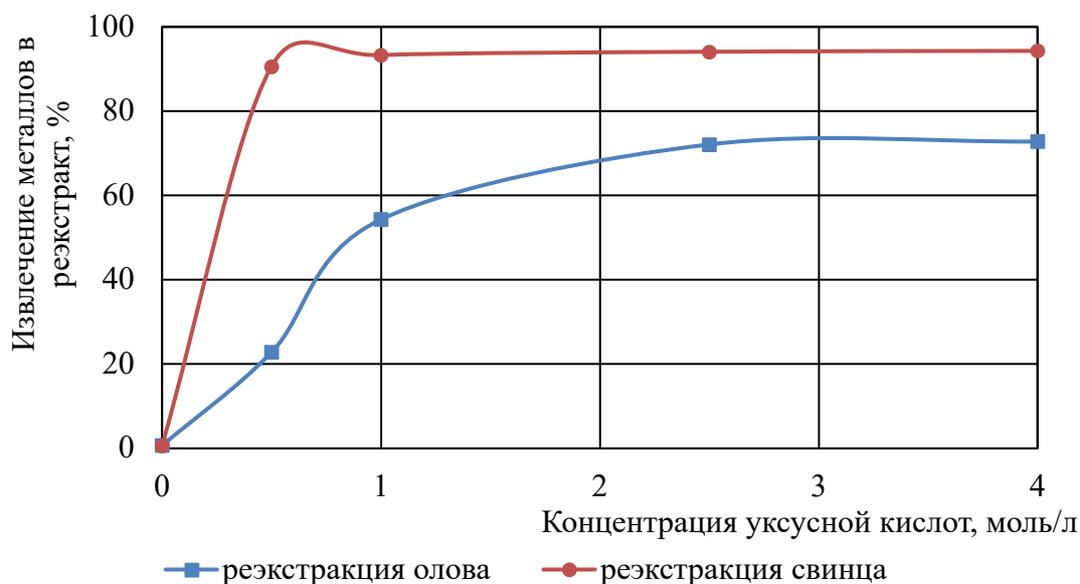


Рисунок 19 – Результаты реэкстракции свинца и олова растворами уксусной кислоты

Как следует из приведенных данных, уксусной кислотой более эффективно реэкстрагируется свинец, причем для реэкстракции 92,6 % свинца в одну ступень достаточно концентрация уксусной кислоты 0,5 моль/л. Такой же раствор уксусной кислоты способен перевести в водный раствор за одну ступень реэкстракции только 22,8 %. Коэффициент разделения металлов в этих условиях составляет 3,67. Это довольно значительная, но недостаточная для разделения металлов величина. Поэтому было решено продолжить поиски реэкстрагентов.

В связи с тем, что сульфаминовая кислота – $(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{H}$ – может быть использована при анодном растворении свинца и олова [58, 59], решили выявить возможность реэкстракции свинца и цинка этим реагентом. Для исследований по реэкстракции металлов выбрали тот же интервал концентраций сульфаминовой кислоты. Полученные данные представлены в таблице 10 и на рисунке 20.

Таблица 10 – Влияние концентрации сульфаминовой кислоты на степень реэкстракции свинца и олова из экстрактов на основе смолы Яррезин Б

Концентрация CH_3COOH , моль/л	Концентрация металла в экстракте, г/л		Остаточная концентрация металла в органической фазе, г/л		Степень извлечения металлов в экстракт, %	
	Sn	Pb	Sn	Pb	Sn	Pb
0	0,03	0,03	5,08	4,92	0,67	0,62
0,5	4,84	0,36	0,28	4,59	94,62	7,20
1,0	4,86	0,91	0,26	4,04	94,86	18,40
2,5	4,63	2,60	0,49	2,35	90,43	52,62
4,0	4,52	4,23	0,60	0,72	88,30	85,48

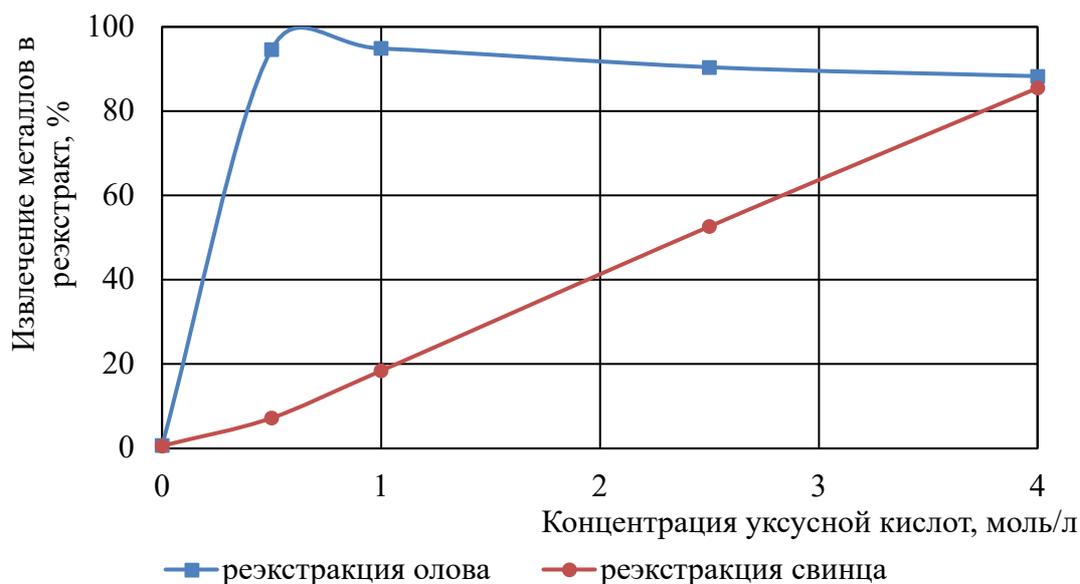


Рисунок 20 – Результаты реэкстракции свинца и олова растворами сульфаминовой кислоты

Как видим из полученных результатов, для реэкстракции свинца нужна высокая концентрация сульфаминовой кислоты, в то время как для извлечения 94,62 % олова в водный раствор за одну ступень реэкстракции достаточно концентрация раствора сульфаминовой кислоты – 0,5 моль/л, причем повышение концентрации сульфаминовой кислоты даже вызывает некоторое снижение извлечения олова в водный раствор. Коэффициент разделения металлов при использовании в качестве реэкстрагента сульфаминовой кислоты концентрацией 0,5 моль/л составил 217,4.

Таким образом, можно разделить свинец и олово на стадии реэкстракции, если на первой ее ступени реэкстрагировать олово сульфаминовой кислотой концентрацией 0,5 моль/л, а на второй ее ступени извлекать в водный раствор свинец раствором уксусной кислоты такой же концентрации.

2.10 Распределение свинца и олова между фазами в ходе их экстракции из щелочных растворов и последующей реэкстракции растворами сульфаминовой и уксусной кислот

Исследования по изучению распределения металлов по продуктам процесса экстракции были рассмотрены на электролитах, полученных при анодном растворении двух свинцово-оловянных сплавов – с содержанием: 60 % Sn, 40 % Pb (электролит 1) и 30 % Sn, 70 % Pb (электролит 2). Концентрация гидроксида натрия в электролитах составила 95 и 97 г/л соответственно. Продолжительность экстракции составляла 30 минут, скорость перемешивания – 400 об/мин, соотношение органической и водной фаз при экстракции было равным 1:1. Реэкстракцию металлов проводили в две стадии, как это было

установлено в разделе 2.9 при соотношении фаз 1 : 1 растворами сульфаминовой и уксусной кислот концентрацией 0,5 моль/л. Скорость перемешивания была той же, продолжительность реэкстракции составляла 5 минут на каждой стадии. На первой стадии проводили реэкстракцию олова раствором сульфаминовой кислоты, на второй стадии реэкстрагировали свинец раствором уксусной кислоты. Полученные в ходе экстракции и реэкстракции металлов результаты представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Распределение свинца и олова по продуктам экстракции и реэкстракции

Элементы	Содержание, г / л					Сквозное извлечение в реэкстракт, %	
	исходный электролит	экстракт	рафинат	реэкстракт			
				1	2	1	2
Электролит 1							
Sn	11,51	11,42	0,08	11,36	0,04	98,78	0,17
Pb	13,70	13,63	0,07	2,77	10,77	20,22	78,61
Электролит 2							
Sn	9,25	9,21	0,04	9,18	0,01	99,24	0,11
Pb	11,13	11,10	0,03	1,90	9,23	17,07	82,93
Примечания: 1 – сульфаминовокислый реэкстракт, 2 – уксуснокислый реэкстракт.							

Как видно из таблицы 11, при экстракции разделения металлов не происходит. Разделить свинец и олово удастся на стадии реэкстракции: на первой ступени реэкстракции в составе сульфаминовокислого реэкстракта в основном содержится олово, на второй стадии реэкстракции в составе уксуснокислого реэкстракта – свинец.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что в качестве экстрагента свинца и олова из щелочных электролитов анодного растворения свинцово-оловянных сплавов можно рекомендовать олигомер Яррезин Б, а в качестве реэкстрагентов металлов – сульфаминовую и уксусную кислоты.

Выводы по разделу 2:

1) на основании выполненного термодинамического анализа состояния свинца и олова в водных растворах установлено, что в зависимости от условий эти металлы могут присутствовать в растворах как в катионных, так и в анионных формах, но в отличие от свинца, олово может присутствовать в растворе в виде растворимого не диссоциирующего соединения $\text{Sn}(\text{HO}_2)_4$, что может быть использовано при изучении процесса экстракционного извлечения этого металла. Наличие катионных и анионных форм металлов в водных растворах является основанием для извлечения свинца и олова из водных растворов экстрагентами различного типа: катионообменными, нейтральными, анионообменными и хелатообразующими;

2) на основании литературных и поисковых опытов в качестве экстрагента свинца и олова из водных растворов выбран раствор феноламинсодержащей смолы марки «Яррезин Б» в керосине;

3) изучение влияния скорости перемешивания и продолжительности экстракции показали, что скорость перемешивания не должна превышать 400 об/мин, а продолжительность экстракции – 30 минут;

4) при экстракции свинца и олова из щелочных растворов установлено влияние концентрации гидроксида натрия в водном растворе на процесс извлечения металлов: при достижении концентрации более 100 г/л показатели экстракции значительно снижаются, рекомендовано использовать щелочные электролиты с концентрацией гидроксида натрия не превышающей 100 г/л;

5) установлено, что экстрагент на основе Яррезина Б является достаточно стойким и может использоваться в замкнутом экстракционном цикле. Ухудшение показателей экстракции свинца и олова наблюдается после использования одной и той же порции экстрагента более 20 раз.

6) экстрагент на основе Яррезин Б можно будет с успехом использовать для извлечения свинца и олова из растворов после анодного растворения свинцово-оловянных сплавов с использованием щелочных электролитов. Однако при экстракции разделения металлов не происходит;

7) разделение свинца и олова возможно на стадии реэкстракции: на первой ступени реэкстракции в составе сульфаминовокислого реэкстракта в основном содержится олово, на второй стадии реэкстракции в составе уксуснокислого реэкстракта – свинец.

8) выявленные закономерности по экстракционному извлечению металлов из электролитов анодного растворения свинцово-оловянных сплавов, позволили установить распределение компонентов электролита по продуктам экстракции и реэкстракции.

3 Экономическая часть

В состав экономической части настоящей дипломной работы входит расчет затрат на проведение исследований производится по формуле [60]:

$$З = З_1 + З_2 + З_3 + З_4 + З_5, \quad (26)$$

где Z – затраты на проведение исследований

Z_1 – затраты на основные и вспомогательные материалы;

Z_2 – затраты на электроэнергию;

Z_3 – затраты на холодную воду;

Z_4 - заработная плата;

Z_5 - амортизационные отчисления.

Затраты на основные и вспомогательные материалы приведены в таблице 12, в их числе – затраты на химические реагенты, химическую посуду и материалы для исследований.

Таблица 12 – Затраты на основные и вспомогательные материалы

Наименование материалов	Расход материалов	Стоимость единицы, тг	Общая стоимость, тг
Гидроксид натрия, кг	2,0	1200	2400
Сульфаминовая кислота, кг	0,5	2600	1300
Мерная колба (1000 мл), шт.	3	800	2400
Коническая колба, шт.	10	800	8000
Стакан, шт.	3	800	2400
Микробюретка, шт.	1	3000	3000
Бутыль (1000 мл), шт.	3	400	1200
Стеклянная палочка, шт.	2	50	100
Коническая воронка, шт.	5	400	2000
Олово металлическое, кг	0,5	5500	2750
Свинец металлический, кг	0,5	4700	2350
Свинцово-оловянный припой, кг	0,5	3800	1900
Уксусная кислота, л	0,5	1800	900
Рубеановодородная кислота, г	2	530	1060
Фенилфлуорон, г	2	370	740
Фенолфталеин, г	10	270	2700
Спирт этиловый, л	1,0	2800	2800
Титан, кг	0,1	7000	700
Буферный раствор 1	0,5	2300	1150
Буферный раствор 2	0,5	1700	850
Яррезин Б, кг	1,0	2700	2700
Керосин, л	2,0	350	700
Октанол, л	0,5	3200	1600

Продолжение таблицы 12

Наименование материалов	Расход материалов	Стоимость единицы, тг	Общая стоимость, тг
Делительная воронка, шт.	4	4500	18000
Соединительные провода, шт	3	800	2400
Итого З ₁ :			66100

Расчет затрат на электроэнергию. В данной работе электричество потребляют механическая мешалка, электролизер, фотоколориметр и дистиллятор. Работа выполнялась в дневное время, поэтому затрат электроэнергии на освещение не было.

Затраты на электроэнергию приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Затраты на электроэнергию

Наименование оборудования	Мощность, кВт/ч	Время работы, ч	Количество затраченной электроэнергии, кВт	Тариф на электроэнергию, тг	Затраты на электроэнергию, тг
Механическая мешалка	0,5	70	35	19,17	670,95
Электролизер	1,0	10	10		191,70
Дистиллятор	1,0	30	30		575,10
Фотоколориметр	0,5	20	10		191,70
Итого З ₂ :					1629,45

Расход холодной воды. Расходы воды на мытье химической посуды и приготовление растворов составили 5 м³. Тариф на холодную воду и канализацию составляет 161,13 тенге, тогда потребление холодной воды с учетом затрат на канализацию будет составлять

$$Z_3 = 5 \cdot 161,13 = 805,65 \text{ тг.} \quad (27)$$

Расчет амортизационных отчислений. Норму (Н_а) определяют по сроку службы оборудования согласно формуле [60-62]:

$$N_a = \frac{100}{B}, \quad (28)$$

где B – срок службы оборудования.

Расчет стоимости оборудования и амортизационных отчислений приведен в таблице 14.

Таблица 14 - Амортизационные отчисления на оборудование (З₄)

Наименование оборудования	Срок службы, лет	Количество	Цена, тыс. тг	Годовая стоимость, тг	Н _а , %	Годовая сумма амортизации (А), тг
Механическая мешалка	10	1	380000	380000	10	38000
Электролизер	10	1	900000	900000	10	90000
Дистиллятор	10	1	350000	350000	10	35000
Фотоколориметр	10	1	1200000	1200000	10	120000
Итого за год:				2830000		283000

Из таблицы 14 следует, что общая стоимость оборудования составляет 2830000 тенге, за год сумма амортизационных отчислений за оборудование составит 283000 тг. Поскольку работа выполнялась в течение 3 месяцев, то за этот период амортизационные отчисления составили:

$$283000:12*3 = 70750 \text{ тенге.} \quad (29)$$

Расчет заработной платы и социальных отчислений произведен для научного руководителя дипломной работы и представлен в таблице 15.

Таблица 15 – Расходы на заработную плату и начисления (З₅)

Количество работающих	Заработная плата на 1 дипломную работу, тг	Социальные отчисления (21 %), тг	Начисления в фонд занятости (2 %), тг	Всего, тг
1	3000,0	630,0	60,0	3690,0

Общие затраты на исследования рассчитаны по формуле (26) и сведены в таблицу 16.

Таблица 16 – Общие затраты на научно-исследовательскую работу

Наименование затрат	Сумма затрат, тг	Доля затрат, %
Основные и вспомогательные материалы (З ₁)	66100,00	46,23
Электричество (З ₂)	1629,45	1,14
Холодная вода и канализация (З ₃)	806,50	0,56
Амортизационные отчисления за 3 месяца работы (З ₄)	70750,00	49,49
Заработная плата (З ₅)	3690,00	2,58
Итого затрат (З):	142975,95	100,00

Таким образом, расчеты экономических затрат показали, что основную часть затрат в исследованиях составляют амортизационные отчисления – 70750,00 тг (49,49 %) и расходы на основные и вспомогательные материалы – 66100,00 тг (46,23 %).

Выводы по разделу 3:

– основным видом затрат на выполнение исследований являются амортизационные отчисления, их доля в общей сумме составляет 49,49 %, и расходы на основные и вспомогательные материалы, их доля в сумме затрат – 46,23 %;

– снижение амортизационных затрат возможно, если аналитическое оборудование, применяемое в настоящих исследованиях, использовать для выполнения анализов объектов других исследований;

– затраты на основные и вспомогательные материалы могут быть снижены при аккуратной работе (тогда стеклянная посуда будет использована в последующих исследованиях) и при внедрении в исследования математического планирования экспериментов, при котором сократится число опытов и анализов.

4 Безопасность и охрана труда

4.1 Организация безопасной работы в лаборатории

Дипломная работа выполнялась в лаборатории спецкурсов кафедры «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» Горно-металлургического института имени О.А. Байконурова. (ГМК, ауд. 302). В ходе выполнения исследований были соблюдены требования Трудового Кодекса Республики Казахстан и нормативной базы по технике безопасности и охране труда [63-65]. Лаборатория, в которой выполнялась работа, отвечала всем требованиям безопасности, в лаборатории имеется приточно-вытяжная вентиляция, освещение днем обеспечивается за счет наличия 4 больших окон, вечером – с помощью люминисцентных ламп, количество которых достаточно, чтобы проводить исследования. Оборудование находится в исправном состоянии и по своему функциональному назначению соответствует теме дипломной работы.

Перед выполнением исследований студенты и сотрудники проходят вводный и текущий инструктажи по технике безопасности. И только затем допускаются работать с электрическим током, химическими реактивами, электронагревательным оборудованием. При выполнении настоящей дипломной работы имеются средства индивидуальной защиты: хлопчатобумажный халат для обеспечения защиты работающего от попадания химических реактивов на одежду и кожу, резиновые перчатки для защиты кожи рук, резиновые груши для отбора проб водных растворов, щипцы для работы с нагретыми предметами [66].

4.2 Анализ опасных и вредных производственных факторов

При выполнении данной работы возможно получение следующих производственных травм: получение химических ожогов и отравлений при работе с растворами кислот, органических соединений, солей олова, свинца и щелочей; поражение электрическим током при контакте с неисправным электрооборудованием и воздействии на оборудование химически активной среды.

Для профилактики профессиональных заболеваний большое значение имеет установление предельно допустимых концентраций вредных веществ. Предельно-допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны, которой считается согласно ГОСТ 12.1.005-2004 пространство высотой до 2 метров от уровня или площадки, на которой находится место постоянного пребывания работающих [66], а также характеристика используемых в работе химических реактивов представлены в таблице 17.

Как следует из приведенных данных, наиболее опасными веществами, применяемыми в настоящих исследованиях являются гидроксид натрия и фенолфталеин, которые относятся ко второму классу опасности.

Таблица 17 – Токсикологическая характеристика химических реактивов, используемых в работе

Наименование вещества, его характеристика	Класс опасности	Характеристика воздействия на организм	Агрегатное состояние	ПДК, мг/м ³
Гидроксид натрия (NaOH)	2	При попадании на кожу, слизистые оболочки и в глаза образуются химические ожоги	Твердое	0,5
Сульфаминовая кислота (NH ₂ SO ₃ H)	3	Вызывает ожоги кожных покровов и слизистых оболочек	Твердое	2
Уксусная кислота (CH ₃ COOH)	3	Пары уксусной кислоты раздражают слизистые оболочки верхних дыхательных путей	Жидкое	5
Рубеановодородная кислота (NH ₂ C(S)C(S)NH ₂)	4	Вызывает раздражение глаз, дыхательных путей	Твердое	0,01
Фенолфталеин (C ₂₀ H ₁₄ O ₄)	2	Провоцирует аллергические кожные реакции	Твердое	4
Спирт этиловый (C ₂ H ₅ OH)	4	В зависимости от дозы, концентрации, пути попадания в организм и длительности воздействия обладает наркотическим и токсическим действием	Жидкое	1
Керосин	4	Приводит к ожогам слизистых оболочек и органов, потемнению кожи	Жидкое	300
Октанол-1 (C ₈ H ₁₈ O)	4	Раздражает слизистые оболочки, поражает зрение и паренхиматозные органы	Жидкое	10

4.3 Обеспечение безопасности при работе в лаборатории

Противопожарные мероприятия. В лаборатории имеются в наличии все необходимые средства для тушения пожара: огнетушители, песок, инвентарь. Обеспечен доступ к действующим водопроводным раковинам и гидрантам. В

КазНИТУ имени К.И. Сатпаева действуют следующие организационные противопожарные мероприятия: запрещение курения, запрещение пользования открытым огнем, разработка планов эвакуации людей и имущества из помещений, обучение персонала мерам пожарной безопасности.

При возникновении пожара необходимо выключить вентиляцию и электроприборы, обеспечить прекращение подачи в помещение горючих газов и кислорода, удалить из помещения горючие вещества, ценные бумаги и оборудование; немедленно сообщить в пожарную охрану по телефону 101; одновременно с принятием всех мер, приступить к ликвидации пожара имеющимися первичными средствами пожаротушения [67].

Обеспечение безопасности при работе с химическими реактивами. Вещества, способные вызвать отравление относятся к токсичным. Токсичные вещества проникают в организм тремя путями: через дыхательные пути, через пищеварительный тракт и через кожу [66]. Предотвратить их проникновение можно, если работать в вытяжном шкафу при включенной вентиляции. Едкие растворы и твердые отходы собирали в специальные емкости, к которым их потом нейтрализовали. При работе с кислотами и щелочами соблюдали специальные правила. Растворы в пипетки набирали с помощью специальных груш.

Обеспечение безопасности при работе с электроприборами. Безопасная работа с электрооборудованием может быть обеспечена при соблюдении следующих правил его подготовки и эксплуатации:

- устройство и условия эксплуатации электрооборудования в химических лабораториях должны соответствовать требованиям действующих Правил устройства электроустановок;

- питание электроприборов кабинета (лаборантской) химии должно осуществляться от щита с разделительными трансформаторами, подсоединенного к электрическому вводу через защитное - отключающее устройство;

- химические лаборатории должны быть оснащены оборудованием промышленного производства. Запрещается использовать самодельные приборы;

- все электрооборудование, электроинструменты при напряжении свыше 42 В, а также оборудование и механизмы, которые могут оказаться под напряжением, должны быть надежно занулены. Строго запрещается заземлять приборы на батареи парового отопления или водяные трубы;

- в случае перебоев подачи электроэнергии все электроприборы должны быть немедленно выключены;

- штепсельные розетки, вилки, применяемые для напряжения 42 В, по конструктивному исполнению должны отличаться от обычных штепсельных соединений, предназначенных для напряжения 220 В, и исключать возможность включения вилок на 42 В в штепсельные розетки на 220 В;

- все розетки в химической лаборатории должны быть промаркированы с указанием подаваемого напряжения;

- запрещается подавать на лабораторные столы напряжение переменного тока выше 42 В и постоянного – выше 110 В;
- все токоведущие элементы электрических приборов должны быть надежно защищены от случайных прикосновений;
- запрещается использовать выключатели, штепсельные розетки для подвешивания плакатов;
- при эксплуатации электронагревательных приборов необходимо следить за тем, чтобы их установка исключала непосредственную близость легковоспламеняющихся веществ, материалов, предметов и конструкций;
- запрещается работать на неисправных электрических приборах и установках. О всех обнаруженных дефектах в изоляции проводов, о неисправности штепсельных вилок, розеток и т.п., а также занулении следует немедленно сообщить администрации. Все неисправности должен устранять квалифицированный специалист;
- запрещается переносить включенные электроприборы и оставлять их без надзора;
- запрещается загромождать подходы к электрическим устройствам;
- осмотр и чистка электроприбора производятся при его отключении от сети (особенно в опытах по электролизу);
- после подготовки прибора к опыту и сборки электрической схемы она должна быть проверена учителем, и только после этого можно включить прибор в сеть;
- перед включением прибора в сеть необходимо убедиться, соответствует ли напряжение, на которое рассчитан прибор, напряжению сети;
- нельзя пользоваться для включения прибора аппаратным шнуром без вилки, т.к. при этом можно легко получить электрический удар;
- при получении нового электроприбора необходимо прежде всего внимательно изучить инструкцию и, в случае неясности некоторых вопросов, получить консультацию у электрика;
- все электронагревательные приборы должны иметь теплоизолирующие ножки, и их нужно устанавливать на жаростойкие подставки;
- все электроприборы необходимо оберегать от сырости и особенно от наличия в атмосфере, где они хранятся, паров соляной и других кислот;
- запрещается брать электрические приборы голыми руками! В случае попадания на электрический прибор влаги его необходимо немедленно обесточить. Возобновить эксплуатацию прибора возможно лишь после его полного высыхания.

Выводы по разделу 4:

- в работе рассмотрены анализ опасных и вредных производственных факторов и безопасные приемы работы при условии обеспечения пожаробезопасности, соблюдении правил техники безопасности при работе с химическими реагентами и электроприборами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

– критический анализ литературных данных показал, что:

а) методом перевода свинца и олова в водный раствор могут быть выщелачивание или анодное растворение в растворах щелочных реагентов;

б) свинец и олово могут находиться в кислых водных растворах в основном в виде катионов, в щелочных растворах олово – в виде станнитов и станнатов, свинец – в виде плюмбитов и плюмбатов имея степень окисления (+2) или (+4);

в) для экстракции свинца и олова теоретически могут быть использованы любые типы экстрагентов в зависимости от условий экстракции;

– исследования по экстракционному извлечению свинца и олова из водных растворов, показали, что:

а) в качестве экстрагента может быть использован фенолсодержащий реагент марки «Яррезин Б»;

б) скорость перемешивания при экстракции свинца и олова экстрагентом на основе Яррезина Б не должна превышать 400 об/мин, а продолжительность экстракции – 30 минут;

в) при концентрации гидроксида натрия в водном растворе более 100 г/л показатели экстракции свинца и олова значительно снижаются;

в) экстрагент на основе Яррезина Б достаточно стойкий и может использоваться в замкнутом экстракционном цикле при извлечении свинца и олова из щелочных растворов;

г) при экстракции экстрагентом на основе Яррезина Б разделения металлов не наблюдается;

д) разделение свинца и олова возможно на стадии реэкстракции. При этом на первой стадии следует реэкстрагировать олово раствором сульфаминовой кислоты концентрацией 0,5 моль/л, на второй стадии – свинец раствором уксусной кислоты такой же концентрации.

– анализ вредных и опасных факторов при выполнении исследований показал, что возможно получение химических ожогов и отравлений при работе с растворами кислот, солей олова и щелочей, а также поражение электрическим током при контакте с неисправным электрооборудованием и воздействии на оборудование химически активной среды;

– выполненные экономические расчеты показали, что основную долю в затратах на исследования имеют амортизационные отчисления, снижение которых возможно в случае использования оборудования для выполнения не одного вида исследований, а нескольких.

Научная и познавательная ценность выполненной дипломной работы состоит в том, что показана возможность экстракционного извлечения и разделения свинца и олова из отработанных щелочных электролитов с получением растворов, из которых в дальнейшем можно выделить свинец и олово в самостоятельные продукты.

Социальная ценность исследований заключается в возможности переработки вторичных свинцово-оловянных сплавов и снижении нагрузки на окружающую среду.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Колодин С.М. Вторичное олово и переработка бедного оловянного сырья. – М.: Металлургия, 1970. – 240 с.
- 2 Карелов С. В., Мамяченков С. В., Кирпиков А. С., Анисимова О. С. Исследование электролитического рафинирования свинцово-оловянных сплавов во фтористоводородных электролитах. // Цветные металлы. – 2004. – №4. – С. 41-45.
- 3 Валуев Д.В., Гизатулин Р.А. Технологии переработки металлургических отходов: учебное пособие. / Д.В. Валуев; Юргинский технологический институт. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 196 с.
- 4 Preston J.S. Solvent extraction of metals by carboxylic acids // Chemistry and Industry. – 1985. – P. 322–325.
- 5 Сухан В.В. Экстракция и применение в анализе разнолигандных комплексов металлов с алифатическими монокарбоновыми кислотами и органическими азотсодержащими основаниями: Автореферат дис... д-ра хим. наук. – Киев. – 1990. – 48 с.
- 6 Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. – М.: Наука, 1973. – 379 с.
- 7 Смирнова М.Н. Экстракция ионов олова (II) и свинца (II) в расслаивающейся системе, содержащей диантипирилметаны и салициловую кислоту // Менделеев-2012 - Тез. докл. VI Всерос. конф. мол. ученых, аспирантов и студентов с международ. участием. Аналитическая химия. - СПб.: Изд-во Соло, 2012. - С. 262-264.
- 8 Букин В.И., Резник А.М., Васильченко С.В., Гранат Н.А. Современное состояние и перспективы использования экстракции при аммиачной переработке никель- и кобальтсодержащего сырья // Обзорная информация: Сер. Производство тяжелых цветных металлов. – М.: М-во цветной металлургии СССР, ЦНИИЦветМет экономики и информации, 1983. – Вып. 3. – 60 с.
- 9 Пятницкий И.В., Сухан В.В. и др. Экстракционная емкость растворов капроновой кислоты с аминами // Украинский химический журнал – 1979. – Т. 45. – № 5. – С. 460–463.
- 10 Monthemius J. Hydrometallurgical processing of complex materials // Chemistry and Industry. – 1981. – P. 410–420.
- 11 Loredo M. G. S.; Roman-Moguel G. J.; Romo F. de J. C. Recovering metals from hydrometallurgical residues // JOM: J. Miner., Metals and Mater. Soc. – 1995. – V. 47. – С. 46-47.
- 12 Khodov N., Smirnov M., Kouznetsov O., Smirnov K. New method for recovering lead from lead-containing raw materials // Развитие на мет. на Балканите към начало на 21 в.: 1 Балкан. конф. по мет., Варна, 28-30 май, 1996. – С. 114-116.
- 13 Большаков К.А., Федоров П.И. Химия и технология малых металлов: учебное пособие. – М.: МИХМ, 1984. – 86 с.

- 14 Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ: Учебное пособие для вузов. - 3 - е изд. / Р.А. Лидин. - М.: Химия, 2000. - 480 с.
- 15 Апарнев А.И. Химия. – Новосибирск: НГТУ, 2017. – 231 с.
- 16 Олово (Stannum) – Электронный ресурс: <https://znaesh-kak.com/x/x/олово-stannum>. – Дата обращения к материалам сайта 14.05.2020.
- 17 Song X.C. Tin Metallurgy. – Beijing, China: Metallurgical Industry Publishing Company, 2011. – P.P. 214-232.
- 18 Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
- 19 Пономарев В.Д., Соловьева В.Д., Пономарева Е.И. Растворимость в системе PbO–ZnO–Na₂O–H₂O / Избранные тр. Т.Ш. Химия и технология тяжелых цветных металлов. – Алма-Ата: Наука, 1975. – С. 233–237.
- 20 Соколова Э.И., Чижиков Д.М. Диаграмма состояния системы PbO–Na₂O–H₂O // Ж. неорг. химии. – 1957. – Т. 2. – № 7. – С. 1663–1666.
- 21 Коровин Н.В. Общая химия. – М.: Высшая школа, 2002. – 558 с.
- 22 Коттон Ф, Улкинсон Дж. Основы неорганической химии. – М.: Мир, 1979. – 677 с.
- 23 Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. – Л.: Химия, 1971. – 632 с.
- 24 Валиев Х.Х., Романтеев Ю.П. Металлургия свинца, цинка и сопутствующих металлов. – Алматы: ИИА «Айкос», 2000. – 441 с.
- 25 Тыныбеков Н.И., Алмагамбетов Б.М., Кенжалиев Б.К. Опытные промышленные испытания перколяционного выщелачивания свинца из сульфидной руды // Комплексное использование минерального сырья. – 1981. – № 4. – С. 27–30.
- 26 Бейсембаев Б.Б. Переработка забалансовых сульфидных свинцово-цинковых руд методом перколяционного выщелачивания // Комплексное использование минерального сырья. – 1983. – № 11. – С. 26–30.
- 27 Мурач Н.Н., Поведская Л.Г. К вопросу переработки комплексных оловянно-свинцово-медно-цинковых концентратов / Сб. науч. тр.: Металлургия цветных металлов. – М.: Гос. науч.-техн. изд-во лит-ры по черной и цветной металлургии, 1957. – № 26. – С. 193–199.
- 28 Allegretti Zivcic Vlasta, Herak Marko J. Monoocetyl- α -anilinobenzylphosphonic acid as reagent for extraction and separation of bismuth (III) and lead (II) // Croat. chem. acta. – 1992. – V. 65. – С. 901–906.
- 29 Осипов Н.Н., Чарыков А.К., Паничев Н.А. Экстракция микроколичеств иона свинца (II) пеларгоновой кислотой из водных растворов // Известия ВУЗов. Сер. Химия и химическая технология, 1982. – Т.25. – № 7. – С. 830–833.
- 30 Sanuki S., Yzaki T., Majiama H. Extraction of Pb²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ from sodium chloride Solutions with Versatic Acid 10 // Нихон Киндзоку Гаккайси, Y. Yarp. Yust. Metals. – 1983. – V. 47. – № 4. – P. 301–307.
- 31 Sato T., Nakamura T., Oishi H. The extraction of zinc (II), lead (II) and gallium (III) from alkalines solutions by alkylated hydroxyquinoline // Solv. Extr. and Ion. Exch. – 1984. – V. 2. – № 1. – P. 45–60.

32 Букин В.И. Экстракция редких и цветных металлов олигомерами алкилфенолов и ее использование для извлечения, концентрирования и разделения элементов из нейтральных и щелочных сред: Автореф. дис... д-ра хим. наук – М.: МИТХТ им. М.В.Ломоносова, 1990. – 37 с.

33 Inoue S., Maesaki N., Matsubara M. Solvent extraction of copper (II) and lead (II) with N-P-allyloxybenzoyl-N-phenylhydroxylamine // *Solv. Extr. and Ion. Exch.* – 1990. – V. 8. – № 2. – P. 257–269.

34 Пат. RU2181779 (РФ). Способ экстракции олова из водных растворов. / Л.А. Воропанова, Ю.Е. Крутских, В.Н. Титухина. / Опубликовано: 27.04.2002. – Электронный ресурс: https://yandex.ru/patents/doc/RU2181779C1_20020427. Дата обращения к сайту 20.04.2020.

35 Дегтев М.И., Попова О.Н., Аликина Е.Н. Экстракция хлоридных комплексов ионов олова (II) диантипирилалканами в расслаивающейся системе с салициловой кислотой // *Фундаментальные исследования.* - 2011. - Вып. 8. - С.198-201.

35 Попова О.Н., Дегтев М.И. Новый вариант экстракционно-флуориметрического определения ионов олова (IV) // *Вода: химия и экология.* - 2013. - №4. - С.78-83.

36 Пат. 2475548 Российская Федерация, МПК С22В 3/26, С22В 25/00, G01N 31/22. Способ количественного определения ионов олова (II) и (IV) в водных растворах // Попова О.Н., Дегтев М.И., Аликина Е.Н.; заявл, 29.07.11; опубл. 20.02.2013, БИ № 5.

37 Пат. RU 2509167 (РФ). Способ определения олова (IV). / О.М. Попова, М.И. Дегтев, С.И. Рогожников. Опубликовано: 10.03.2014. – Электронный ресурс: <http://www.freepatent.ru/patents/2509167> Дата обращения к сайту 20.04.2020.

38 Дегтев М.И., Порошина Н.В. Новый вариант экстракционно-фотометрического определения олова (II) без применения органического растворителя // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* - 2011. - Т.77. - № 5. - С.9-11.

39 Попова О.М. Закономерности распределения олова (II, IV) и свинца (II) в расслаивающихся системах антипирина, его производных, салициловой и сульфосалициловой кислот. /Автореферат дисс. – Пермь: ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», 2013. – 22 с.

40 Narayanan S., Rao G.N. Application of regular solution theory to extraction of salicylaldehyde oxime chelates // *Bull. Chem. Soc. Jap.* – 1982. – V. 55. – № 6. – P. 1943–1946.

41 Ильин В.А. Цинкование, кадмирование, лужение и свинцевание. – Л.: Машиностроение (Ленинградское отделение), 1977. - 96 с.

42 Трубников С.В. Экстракция кадмия и цинка олигомерными реагентами фенольного типа из аммиачных и щелочных растворов: Автореф. дис... канд. хим. наук – М.: МИТХТ им. М.В.Ломоносова, 1988. – 22 с.

43 Агаев З.З. Экстракция Zn и Cd алкилированными аминофенолами и их синергетической смесью с нафтеновыми кислотами из аммиачных растворов: Автореферат дис... канд. хим. наук. – Баку: АН АзССР и НФХ, 1983. – 26 с.

44 Резник А.М., Букин В.И., Романов Л.Г., Байконурова А.О. Использование методов экстракции для попутного извлечения некоторых рассеянных элементов из алюминиевого сырья // ICSOBA Symposium Alumina Production Until 2000.– Zagreb, 1982. – S. 63-66.

45 Едильбаева Г.И. Извлечение ванадия из промпродуктов производства глинозема с применением экстракции феноламиноформальдегидным олигомером ЯРБ / Дис... канд. техн. наук. – Алма-Ата, 1987. – 135 с.

46 Нуркин Б.К., Усольцева Г.А., Байконурова А.О. Применение хелатообразующих реагентов в гидрометаллургии цветных и редких металлов // Тр. Междунар. конф.: Молодые ученые – 10-летию независимости Казахстана. – Алматы: КазНТУ, 2001. – Ч. II. – С. 461–465.

47 Байконурова А.О., Букин В.И., Усольцева Г.А., Нуркин Б.К. Экстракционное извлечение свинца и цинка из растворов гидрощелочной технологии // Материалы Всерос. науч.-практ. конф. Эколого-безопасные технологии освоения недр Байкальского региона: современное состояние и перспективы. – Улан-Удэ: изд-во БНЦ СО РАН, 29–31 марта, 2000. – С. 141–145.

48 Усольцева Г.А., Байконурова А.О., Букин В.И., Романов Л.Г. О разделении 45 Усольцева Г.А., Резник А.М., Букин В.И., Байконурова А.О. Экстракция цветных и редких металлов из сложных по составу водных растворов фенолсодержащими реагентами // Вестник КазНТУ. – 2002.– № 5 (33).–С. 144–147.

49 Bukin V.I., Romanov L.G., Baikonurova A.O., Usoltseva G.A. Study of the Separation Possibility of Zinc and Lead on the Stage of Reextraction from Phenol-formaldehyde Resins // Программа и тез. Междунар. науч. конф. Научные проблемы комплексной переработки минерального сырья цветных и черных металлов. – Алматы: ИМиО НАН РК, 2000. – С. 61.

50 Pb и Zn на стадии реэкстракции из органической фазы олигомеров алкилфенолов // Комплексное использование минерального сырья, 2001. – № 5 (218). – С. 64–67.

51 Анализ минерального сырья / Под ред. Книпович Ю.Н., Морочевского Ю.В. – Л.: Госхимиздат, 1959. – 1053 с.

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

53 Вольдман Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии. – М.: Metallurgia, 1982. – 376 с.

54 Меретуков М.А. Процессы жидкостной экстракции в цветной металлургии. – М.: Metallurgia, 1985. – 222 с.

55 Турьян Я.И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 248 с.

56 Золотов Ю.А. Экстракция внутрикомплексных соединений. – М.: Недра, 1968. – 314 с.

57 Основы жидкостной экстракции / Под ред Ягодина Г.А. –М.: Металлургия, 1981. – 400 с.

58 Akbarov M, Chernyshova O., Ussoltceva G., Akchil A. Electrochemical Processing of Tin-containing Solders with the use of Electrolyte Based on Potassium Hydroxide // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a №1., 2019. - С. 68-73.

59 Акбаров М.С, Чернышова О.В., Усольцева Г.А., А. Акчил, Буранов Т. Изучение электрохимических процессов при переработке оловосодержащих припоев с использованием электролита на основе едкого кали // Труды Международных Сатпаевских чтений «Инновационные технологии – ключ к успешному решению фундаментальных и прикладных задач в рудном и нефтегазовом секторах» – Алматы: КазНИТУ, 2019. – Т.1. – С. 721-725.

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

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

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

63 Закон РК «О безопасности и охране труда» от 28 февраля 2004 г. // Электронная версия на сайте www.government.kz

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

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

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

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