

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»

Нұрқасымов Аслан Бағдатұлы

Анодное растворение модельного свинцово-оловянного сплава с
использованием сульфаминового электролита

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.

« 20 » мая 2020 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

На тему: "Анодное растворение модельного свинцово-оловянного сплава с
использованием сульфаминового электролита"

по специальности 5В070900 – Металлургия

Выполнил:

Нұрқасымов А.Б.

Научный руководитель

Ассистент-профессор, канд. техн. наук

_____ Усольцева Г.А.

“20” 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

Обучающемуся *Нұрқасымову Аслану Бағдатұлы*

Тема: *Анодное растворение модельного свинцово-оловянного сплава с использованием сульфаминового электролита.*

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 переработке вторичного свинцово-оловянного сырья и электрохимических свойствах свинца и олова, модельные свинцово-оловянные сплавы, лабораторный электролизер.*

Краткое содержание дипломной работы:

- а) введение, в котором должны быть отражены актуальность, значимость и новизна работы;*
- б) критический анализ литературных данных по переработке вторичного свинцово-оловянного сырья, в том числе электрохимическими методами;*
- в) экспериментальная часть, в которой должны быть отражены данные об анодном растворении модельных свинцово-оловянных сплавов разного состава в сульфаминовом электролите;*
- г) экономическая часть (расчет расходов на выполнение дипломной работы);*
- д) безопасность и охрана труда (анализ вредностей и опасностей, требования по безопасным приемам работы в химической лаборатории);*
- 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	08.02.2020 г.	
Критический анализ литературных данных по переработке вторичных свинцово-оловянных сплавов	22.02.2020 г.	
Экспериментальная часть	30.04.2020 г.	
Экономическая часть	14.05.2020 г.	
Безопасность и охрана труда	14.05.2020 г.	
Заключение	18.05.2020 г.	
Нормоконтроль	20.05.2020 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.	
Безопасность и охрана труда	Г.А. Усольцева, канд. техн. наук	14.05.2020 г.	
Нормоконтролер	С.С. Коныратбекова, канд. техн. наук	18.05.2020 г.	

Научный руководитель

подпись

Усольцева Г.А.

Задания приняли к исполнению обучающиеся

_____ Нұрқасымов А.Б.

подпись

Дата

«01» февраля 2020 г.

АНДАТПА

Дипломдық жұмыс 46 беттен, 4 бөлімнен, 16 суреттен, 11 кестеден, 42 әдебиет көздерінен тұрады.

Зерттеу нысаны болып әр түрлі құрамдағы модельді қорғасын-қалайы қорытпалары, аталған қорытпаларды сульфамин электролитінде анодтық еру процесі, электролиз кезінде алынатын қорғасын, қалайы құрамды электролиттер және катодты тұнбалар.

Жұмыстың мақсаты – сульфамин қышқылы ерітіндісінде модельді қорғасын-қалайы қорытпаларын анодты еріту процесін зерттеу.

Бұл жұмыста қайталама қорғасын-қалайы шикізатының түрлері және оны қайта өңдеу әдістері, оның ішінде электрохимиялық әдістер туралы әдеби мәліметтерді талдау көрсетілген.

Пурбе диаграммаларын талдау барысында, құрамында қорғасын және қалайы бар жүйелерді анодты еріту процесін қышқылды да, сілтілі электролиттерде де жүргізуге болатынын көрсетті, алайда металдардың аз еритін қосылыстарының пайда болуымен, алынатын қосылыстарды гидролиздеу мүмкіндігі бар. Әдеби көздерге сәйкес, рН қышқыл аймағында қорғасын мен қалайы анодты ерітілген кезде, тотығу (II) және (IV) дәрежелері бар қорғасын мен қалайы катиондарының түзілуі мүмкін, олар одан әрі металл немесе электролиттік қорытпа түрінде алынған электролиттерден тұнбалануы мүмкін.

Зерттеу нәтижелері сульфаминді электролиттерде қорғасын-қалайы қорытпаларын анодты еріту процесінде, металдарды еріту кезектілігі анодты ерітудің таңдалған технологиялық режимдеріне, сульфамин қышқылының концентрациясына және бастапқы қорғасын-қалайы қорытпасындағы металдар құрамына байланысты екенін көрсетті.

Анодты еріту кезінде металдарды бөлу мүмкін емес екені көрсетілген, алайда сульфамин қышқылының концентрациясы шамамен 100 г/л және анодтағы потенциал минус 0,14 В болғанда, құрамында кемінде 98 % қалайы бар катодты тұнбалар алуға болады.

Осы жұмыста сульфамин қышқылы ерітіндісінде қайталама қорғасын-қалайы қорытпаларды анодтық еріту барысында мүмкін болатын зияндылықтар мен қауіптерге талдау келтірілген, зерттеулерді орындауға арналған шығындардың экономикалық есептері орындалды, олар шығыстардың негізгі бөлігі зерттеу барысында пайдаланылатын жабдыққа амортизациялық аударымдар болып табылатынын көрсетті.

АННОТАЦИЯ

Дипломная работа изложена на 46 страницах, содержит 4 раздела, 16 рисунков, 11 таблиц, 42 источника литературы.

Объектами исследований являются модельные свинцово-оловянные сплавы различного состава, процесс анодного растворения указанных сплавов в сульфаминовом электролите, свинец- и оловосодержащие электролиты и катодные осадки, получаемые в ходе электролизе.

Цель работы – изучение процесса анодного растворения модельных свинцово-оловянных сплавов в растворе сульфаминовой кислоты.

В работе приведен анализ литературных сведений о видах вторичного свинцово-оловянного сырья и методам его переработки, в том числе электрохимическими методами.

Анализ диаграмм Пурбе систем, содержащих свинец и олово, показал, что процесс анодного растворения можно проводить как в кислых, так и в щелочных электролитах, однако существует возможность гидролиза получаемых соединений с образованием малорастворимых соединений металлов. При анодном растворении свинца и олова в кислой области рН, согласно литературным источникам, возможно образование катионов свинца и олова со степенями окисления (II) и (IV), которые далее могут осаждаться из полученных электролитов в виде металлов или электролитического сплава.

Результаты исследований показали, что в процессе анодного растворения свинцово-оловянных сплавов в сульфаминовых электролитах, очередность растворения металлов зависит от выбранных технологических режимов анодного растворения, концентрации сульфаминовой кислоты и содержания металлов в исходном свинцово-оловянном сплаве.

Показано, что разделить металлы при анодном растворении невозможно, однако при концентрации сульфаминовой кислоты около 100 г/л и потенциале на аноде минус 0,14 В возможно получение катодных осадков с содержанием в них не менее 98 % олова.

В настоящей работе приведен анализ вредностей и опасностей, возможных в ходе анодного растворения свинцово-оловянных вторичных сплавов в растворах сульфаминовой кислоты, выполнены экономические расчеты затрат на выполнение исследований, которые показали, что основной статьей расходов являются амортизационные отчисления на оборудование, используемое в ходе исследований.

ANNOTATION

The thesis is presented on 46 pages, contains 4 sections, 16 figures, 11 tables, 42 literature sources.

The objects of research are model lead-tin alloys of various compositions, the process of anodic dissolution of these alloys in a sulfamine electrolyte, lead-and tin-containing electrolytes and cathode precipitates obtained during electrolysis.

The purpose of this work is to study the process of anodic dissolution of model lead-tin alloys in a solution of sulfamic acid.

The paper provides an analysis of the literature data on the types of secondary lead-tin raw materials and methods of conversion, including electrochemical methods.

Analysis of Pourbaix diagram of systems containing lead and tin, showed that the process of anodic dissolution can be carried out in both acidic and alkaline electrolytes, but there is a possibility of hydrolysis of the resulting compounds to form poorly soluble metal compounds. According to literature sources, when lead and tin are anodically dissolved in the acidic pH region, it is eventual to form lead and tin cations with oxidation degrees (II) and (IV), then, which can be deposited from the resulting electrolytes in the form of metals or an electrolytic alloy.

The results of research reveal, that in the process of anodic dissolution of lead-tin alloys in sulfamine electrolytes, the order of dissolution of metals depends on the selected technological modes of anodic dissolution, the concentration of sulfamic acid and the content of metals in the initial lead-tin alloy.

It is shown that it is impossible to separate metals during anodic dissolution, but at a concentration of sulfamic acid of about 100 g/l and a potential at the anode of minus 0.14 V, it is possible to obtain cathode precipitation with a content of at least 98 % tin.

In this paper, the analysis of harms and dangers possible during the anodic dissolution of secondary lead-tin alloys in solutions of sulfamic acid, economic calculations of the cost of research are performed, which showed that the main item of expenditure is depreciation charges for equipment used in the course of research.

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	9
1	Критический анализ литературных данных по переработке вторичных свинцово-оловянных сплавов	11
1.1	Химические и электрохимические свойства свинца и олова	11
1.2	Вторичное свинцово-оловянное сырьё и методы его переработки	13
1.3	Электрохимические методы переработки вторичных свинцово-оловянных сплавов	17
2	Экспериментальная часть	19
2.1	Исходные вещества и реагенты	19
2.2	Методика выполнения исследований	20
2.3	Анализ диаграмм Пурбе, построенных для свинец- и оловосодержащих водных растворов	23
2.4	Экспериментальная оценка возможности растворения свинцово-оловянных сплавов в сульфаминовом электролите за счет химического и электро-химического взаимодействия	26
2.5	Механизм анодного растворения свинцово-оловянных сплавов в растворах сульфаминовой кислоты	28
2.6	Влияние состава свинцово-оловянных сплавов на количественные характеристики их анодного растворения в электролите на основе сульфаминовой кислоты	31
2.7	Качество катодных осадков, получаемых при электролизе из сульфаминовых электролитов и использовании анодов, выполненных из свинцово-оловянных сплавов	33
3	Экономическая часть	35
4	Безопасность и охрана труда	38
4.1	Организация безопасной работы в лаборатории	38
4.2	Анализ опасных и вредных производственных факторов	38
4.3	Обеспечение безопасности при работе в лаборатории	39
	Заключение	43
	Список использованной литературы	44

ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние научно-технической проблемы. В настоящее к основным видам вторичного свинцово-оловянного сырья относятся свинцово-оловянные сплавы, в состав которых помимо свинца и олова могут входить различные легирующие металлы, что делает их переработку достаточно сложной и многостадийной. Поэтому предприятия с неохотой берутся за их переработку. В результате значительное количество вторичных сплавов не перерабатывается, либо перерабатывается пирометаллургическими методами с получением черновых металлических сплавов, используемых чаще всего в виде присадок и лигатур [1-3].

Электрохимические методы могут позволить не только перерабатывать одновременно вторичные металлы и сплавы разного состава, но и получить целевые продукты прогнозируемого состава и качества. На характеристики процессов могут оказывать влияние не только технологические режимы, но и выбор природы электролита, обуславливающего скорость и механизм перехода металлов в водный раствор при электролизе. Одним из таких электролитов может быть сульфаминовая кислота, которая в ходе электрохимического растворения способствует переводу свинца и олова в форме сульфаматов в водный раствор. Присутствие поверхностно-активных веществ и ингибиторов в составе электролита позволяет получать компактные осадки целевых металлов [4-7].

Актуальность работы. В настоящее время происходит активное накопление вторичных цветных металлов, к которым относятся свинцово-оловянные сплавы. В связи с токсичным действием свинца их невозможно хранить под открытым небом и требуется своевременная переработка [1, 4]. Содержание свинца и олова в сплавах может находиться в широких пределах, а прямая пирометаллургическая переработка не может обеспечить получение свинца и цинка в виде самостоятельных продуктов [8, 9]. Альтернативной технологией может явиться электрохимическая переработка таких сплавов, которая при оптимальном выборе природы электролита и технологических режимов может обеспечить разделение этих близких по свойствам металлов.

Цель работы – изучение процесса анодного растворения свинцово-оловянных сплавов в сульфаминовом электролите.

Задачи работы:

- критический анализ научной литературы по переработке вторичного свинцово-оловянного сырья;
- термодинамический анализ состояния свинца и олова в водных растворах с использованием диаграмм Пурбе в присутствии в системе азота и серы;
- снятие и анализ поляризационных кривых анодного растворения модельных свинцово-оловянных сплавов;
- изучение влияния технологических факторов на процесс анодного растворения свинцово-оловянных сплавов в сульфаминовом электролите;

– определение опасностей, вредностей и безопасных приемов работы при выполнении исследований по анодному растворению свинцово-оловянных сплавов;

– выполнение расчетов затрат на выполнение исследований.

Научная новизна работы состоит в том, что установлена возможность применения сульфаминовой кислоты в качестве электролита при анодном растворении свинцово-оловянных сплавов с получением оловянных осадков на катоде, что обусловлено электрохимическими свойствами свинца и олова и свойствами сульфаминовой кислоты, определяющими механизм перехода компонентов сплава в состав электролита.

В ходе исследований получены новые научно-технические результаты:

– установлен механизм анодного растворения свинцово-оловянных сплавов в сульфаминовом электролите в зависимости от содержания металлов в составе сплава – одновременный переход металлов в состав электролита наблюдается в случае переработки сплава состава 60 % олова и 40 : свинца;

– выявлено влияние сульфаминовой кислоты на процесс анодного растворения свинцово-оловянных сплавов, рост ее концентрации способствует увеличению скорости перехода компонентов сплава в состав электролита и достигает максимума при концентрации сульфаминовой кислоты 100 г/л;

– в качестве электролита рекомендована сульфаминовая кислоты, так как при ее использовании можно получить катодные осадки, в которых содержание олова достигает 98 %.

Теоретическая и методологическая основы работы. Настоящая дипломная работа основана на теоретических знаниях электрохимических процессов и поведения свинца и олова при электролизе. При выполнении исследований по теме дипломной работы были разработаны методики исследований, соблюдались техника безопасной работы с химическими реагентами различного типа, правила и принципы выполнения экспериментов по 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 электрохимической переработке свинцово-оловянных сплавов является необходимым, так как этот метод позволяет получать свинец и олово в виде самостоятельных продуктов.

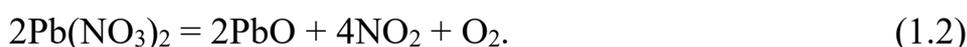
Дипломная работа выполнялась в рамках грантовых исследований по проекту №2018/АР05132725 «Разработка комбинированной электрохимической технологии переработки вторичных многокомпонентных сплавов цветных металлов».

1 Критический анализ литературных данных по переработке вторичных свинцово-оловянных сплавов

1.1 Химические и электрохимические свойства свинца и олова

Свинец и его основные свойства. Свинец – металл синевато-серого цвета с кубической гранцентрированной решеткой с параметром $a = 0,49389$ нм. Свинец относится к тяжелым цветным металлам, его плотность – $11,3415$ кг/дм³. К основным физическим свойствам свинца относятся его температура плавления – $327,50$ °С и кипения – 1715 °С. Свинец мягок, легко прокатывается в тончайшие листы, свинцовую фольгу. Хорошо поглощает рентгеновские и бета-лучи [1- 4].

Химически свинец довольно инертен. Во влажном воздухе поверхность свинца тускнеет, покрываясь сначала оксидной пленкой, которая постепенно переходит в основной карбонат $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. С кислородом свинец образует целый ряд оксидов: PbO , PbO_2 , Pb_3O_4 , Pb_2O_3 , $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$, $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$, из которых первые три существуют в низкотемпературной α -форме и высокотемпературной β -форме. Если гидроксид свинца $\text{Pb}(\text{OH})_2$ кипятить в большом количестве щелочи, образуется красный оксид свинца (II) в α -форме – $\alpha\text{-PbO}$. При недостатке щелочи образуется желтый его оксид (II) в β -форме – $\beta\text{-PbO}$. Если суспензию $\alpha\text{-PbO}$ длительное время кипятить, она переходит в $\beta\text{-PbO}$. Переход $\alpha\text{-PbO}$ в $\beta\text{-PbO}$ при комнатной температуре протекает очень медленно. $\beta\text{-PbO}$ получают термическим разложением PbCO_3 или $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ по реакциям [1- 4]:



Олово и его основные свойства. Олово – мягкий серебристо-белый пластичный металл (может быть прокатан в очень тонкую фольгу – станиоль) с невысокой температурой плавления (легко выплавляется из руд), но высокой температурой кипения. Олово имеет две аллотропные модификации: $\alpha\text{-Sn}$ (серое олово) с гранцентрированной кубической кристаллической решеткой и $\beta\text{-Sn}$ (белое олово) с объемноцентрированной тетрагональной кристаллической решеткой. Фазовый переход из β -модификации в α -модификацию ускоряется при низких температурах (-30°C) и в присутствии зародышей кристаллов серого олова [2-4].

При комнатной температуре олово химически инертно к кислороду и воде. На воздухе олово постепенно покрывается защитной оксидной пленкой, которая повышает его коррозионную стойкость. В соединениях олово проявляет две степени окисления: +2 и +4, причем соединения олова (II) в большинстве своем относительно нестабильны в разбавленных водных растворах и окисляются до соединений олова (IV) (их используют иногда как восстановители, например SnCl_2) [2- 4].

Разбавленные соляная и серная кислоты действуют на олово очень медленно, а концентрированные, особенно при нагревании, растворяют его, причем в соляной кислоте получается хлорид олова (II), а в серной – сульфат олова (IV). С азотной кислотой олово реагирует тем интенсивнее, чем выше концентрация и температура: в разбавленной HNO_3 образуется растворимый нитрат олова (II), а в концентрированной HNO_3 – нерастворимая β -оловянная кислота H_2SnO_3 [2-3].

Концентрированные щелочи растворяют олово с образованием станнитов – солей оловянистой кислоты H_2SnO_2 ; в растворах станниты существуют в гидроксоформе, например, $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ [2- 4].

Оксиды олова амфотерны, проявляют и кислотные, и основные свойства. Оксид олова (IV) встречается в природе в виде минерала касситерита, а чистый SnO_2 получают из чистого металла. Диоксид олова SnO_2 применяется для приготовления белых глазурей и эмалей. Из SnO_2 при взаимодействии со щелочами получают станнаты – соли оловянной кислоты, наиболее важные из которых – станнаты калия и натрия; растворы станнатов находят широкое применение как электролиты для осаждения олова и его сплавов. SnCl_4 – тетрахлорид олова, исходное соединение для многих синтезов других соединений олова, включая и оловоорганические [2- 4].

Электрохимические свойства олова и свинца. По электрохимическим свойствам свинец и олово близки друг к другу.

$$E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126 \text{ В}; \quad (1.3)$$

$$E^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,136 \text{ В}; \quad (1.4)$$

$$E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}} = -0,01 \text{ В}. \quad (1.5)$$

На рисунке 1.1 показаны поляризационные кривые выделения водорода и осаждения олова с высоким катодным выходом по току металла.

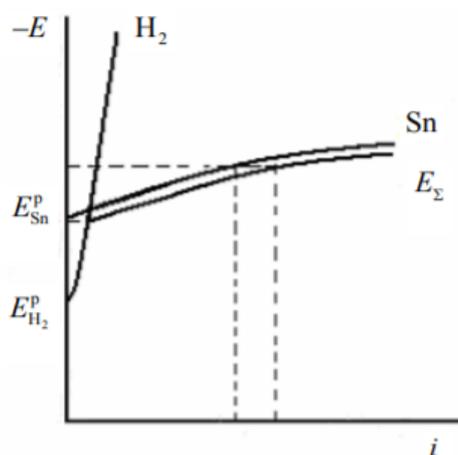


Рисунок 1.1 – Поляризационные кривые выделения олова и водорода [5]

Процесс электрохимического выделения металла имеет высокие плотности тока i_0 , малое перенапряжение выделения металла η_m , высокое значение перенапряжения выделения водорода η_{H_2} . Вольт-амперные характеристики при электролизе довольно высоки. Для получения компактных осадков олова чаще всего требуется введение поверхностно-активных веществ и ингибиторов, препятствующих окислению олова [5].

1.2 Вторичное свинцово-оловянное сырье и методы его переработки

Вторичное свинцовое сырье. До 45 % свинца идет на изготовление пластин кислотных аккумуляторов. 20 % – на изготовление проводов, кабелей и покрытий к ним. Экраны из свинца служат для защиты от радиоактивного и рентгеновского излучения. Из свинца и его сплавов изготавливают контейнеры для хранения радиоактивных веществ. Сплавы свинца с Sb, Sn и Cu используют для изготовления типографских шрифтов, из сплавов свинца с Sb и As изготавливают сердечники пуль, шрапнель, дробь. 5-20 % свинца идет на изготовление тетраэтилсвинца (ТЭС) $Pb(C_2H_5)_4$, который добавляют к бензину для повышения октанового числа. Свинец используется в производстве пигментов, для строительства сейсмостойких фундаментов [1, 6].

Методы переработки вторичного свинца и отходов. Для получения свинца и его сплавов из техногенных отходов, в котором свинец содержится в виде оксидах, сульфатах, сульфидах и других соединениях, в мировой практике используются в основном пирометаллургические методы [7].

Восстановление протекает преимущественно в гетерогенных системах с участием твердой, жидкой и газовой фаз. Известно, что перевод твердых фаз в жидкое состояние на несколько порядков ускоряет диффузию компонентов и существенно увеличивает скорость протекания химических реакций. Технологии жидкофазного восстановления позволяют селективно извлекать полезные компоненты и вовлекать в производство многочисленные техногенные отходы, бедные руды, коллективные концентраты и т.д. [7].

Технологический процесс получения свинца, использующий жидкофазные процессы, отличается от наиболее распространенного метода переработки отходов во вращающихся (роторных) печах тем, что технология получения свинца осуществляется в двухзонной печи из неподготовленного сырья и отходов с применением рядовых углей [7]. Схема технологической установки приведена на рисунке 1.2.

В плавильной зоне происходит горение угля в слое расплава, барботируемого кислородсодержащим дутьем, подаваемым через технологической установки. Присутствие небольших количеств угарного газа (СО) в отходящих из расплава зоны плавления газах позволяет избежать переокисления свинцового расплава и поддерживать свинец в расплаве в двухвалентном состоянии. Для увеличения удельной производительности

целесообразно поддерживать температуру в плавильной зоне на уровне 1000-1050 °С [7].

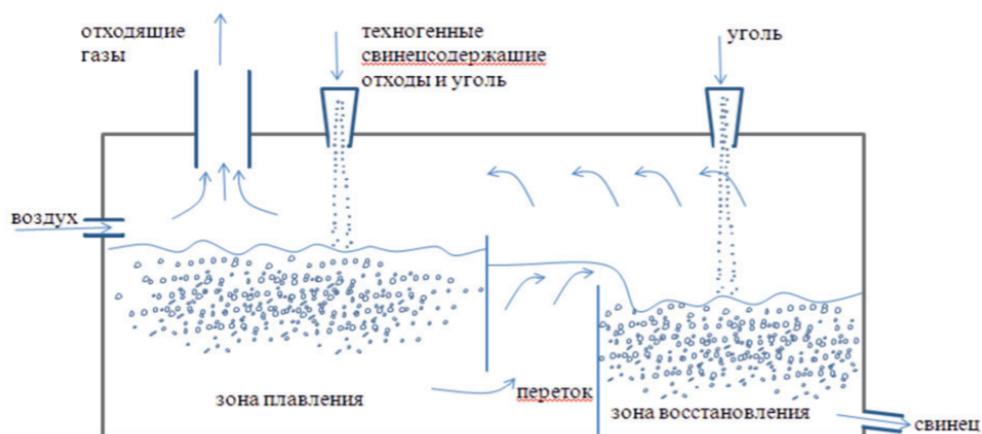


Рисунок 1.2 – Схема технологической установки по переработке рудного свинцового сырья и свинцовых отходов [7]

Влага шихтовых материалов испаряется без разложения на H_2 и CO , диоксид углерода карбонатов удаляется из ванны практически без взаимодействия с углеродом угля, восстановление высших оксидов свинца до PbO идет косвенным путем. Другим важным преимуществом процесса по сравнению с традиционным процессом является полное полезное использование углеводородов горючих углей. Двухзонный процесс позволил устранить противоречие, возникающее в обычных печах при попытках обеспечить выполнение процессов окисления одних компонентов и восстановления других.

Преимуществом технологического процесса является также возможность переработки свинецсодержащих техногенных отходов и углей крупностью свыше 20 мм, шихтовых материалов повышенной влажности, смерзшихся конгломератов шихтовых материалов. В целом, единственным требованием к шихтовым материалам, поступающим в плавильную зону, является возможность дозирования и подачи в рабочую зону печи [7].

Вторичное оловянное сырье. Вторичное олово используется в промышленности главным образом в виде сплавов (бронзы, припоев, баббитов), но некоторая его часть возвращается в виде чистого металла при регенерации из различных отходов [6].

В настоящее время производство и потребление олова в мире достигает значительных размеров. Так, по данным International Tin Association (ИТА), в 2018 г. мировое потребление олова во всех видах составило порядка 455,6 тыс. т. Ежегодный дефицит олова колеблется в пределах 11-17 тыс. т, поэтому возврат вторичного олова в производство имеет особое значение [8, 9]. Структура потребления и баланс мирового рынка олова на момент 2014 года представлены на рисунках 1.3 и 1.4.

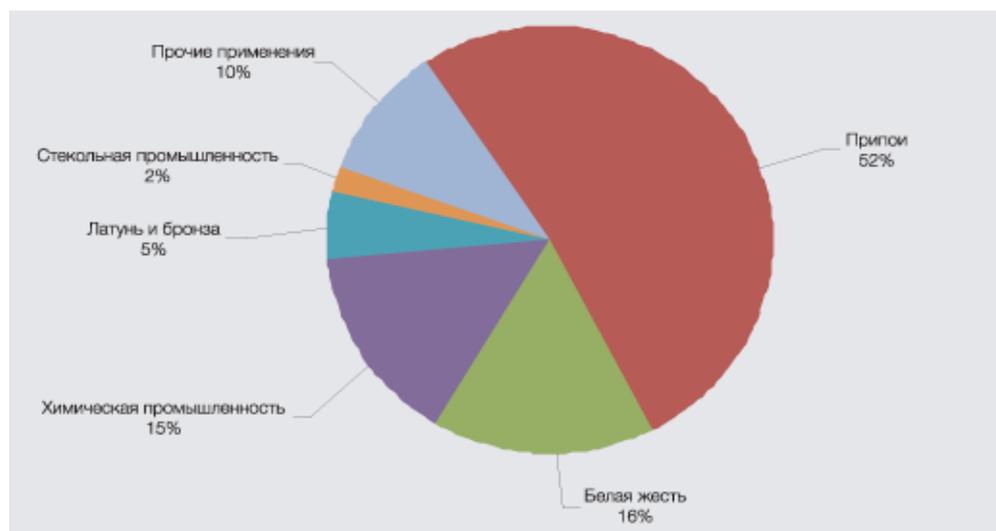


Рисунок 1.3 – Структура потребления олова в мире (июль 2014 г.) [9]

Как видно из представленных на рисунке 1.3 данных, основное количество производимого в мире олова приходится на производство припоев – легкоплавких сплавов олова (52 %). На втором месте стоят химическая промышленность (15 %) и производство белой жести (16 %).

Из данных на рисунке 1.4 можно сделать вывод, что существует некоторый дефицит олова и доля использования вторичного олова при его получении превосходит его добычу и выплавку из руды.

Поскольку основное вторичное сырье олова – сплавы, то остановимся немного подробнее на них. Сплавы, содержащие олово, делятся на 3 группы: оловянные бронзы, оловянные антифрикционные сплавы (оловянистые баббиты) и легкоплавкие оловянные сплавы – припои. Припои в свою очередь делятся на два вида – свинцово-оловянные и оловянно-свинцовые [10-12].

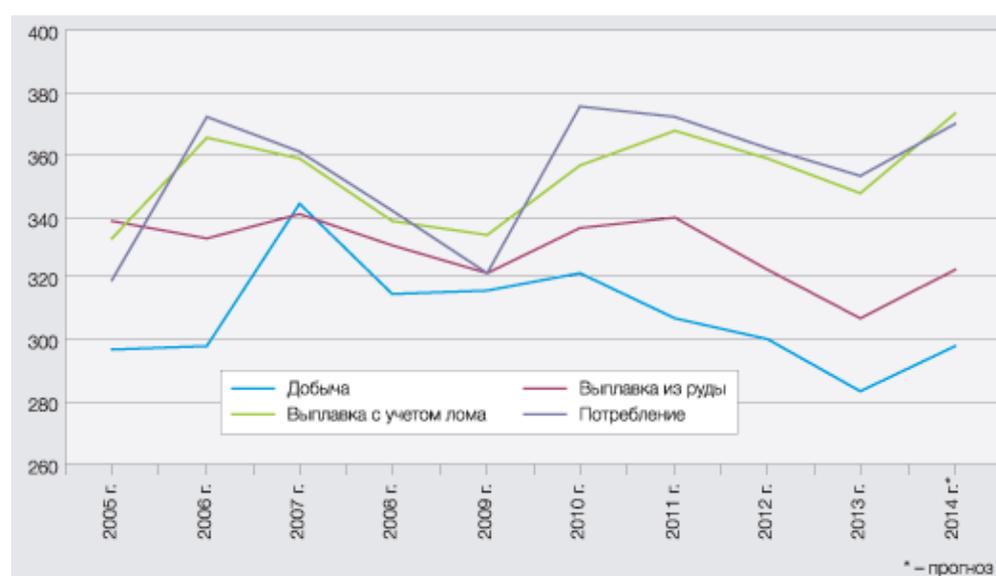


Рисунок 1.4 – Баланс мирового рынка олова на момент 2014 г., тыс. т [9]

Легкоплавкие припои представляют собой главным образом сплавы на основе олова и свинца с содержанием в них олова в пределах от 1 до 95 %. В число легирующих элементов входят Sb, Cu, Cd, Zn, Ag, In и др. Припои отличаются низкой твердостью и прочностью, высокой пластичностью и коррозионной стойкостью, хорошо смачивают поверхности большинства металлов. При пайке меди, медных сплавов и сталей прочное соединение деталей достигается вследствие образования оловом твердого раствора (или интерметаллидов) с металлом изделия. Именно этот факт используется, например, при пайке автомобильных радиаторов. Наиболее часто в составе отработанных сплавов встречаются припои марки ПОС 46 и припои с содержанием свинца до 99 %. В то же время в качестве радиаторных припоев часто используют припои с содержанием олова до 60 % [10-12].

Методы переработки вторичного олова и отходов. Спектр методов переработки оловосодержащих отходов и отработанных сплавов довольно широк. Переработка оловосодержащего лома и припоев чаще всего производится путем их переплавки с получением другого оловосодержащего продукта (припоев, бронзы, чистого олова), обрезки жести и бронзу довольно часто перерабатывают с применением электрохимических технологий, а для переработки изгари, сора и электролитических шламов такой преимущественной технологии в настоящее время не существует [13-16].

Изобретение [17] относится к способам переработки металлических отходов и может быть использовано для извлечения олова из жестяного скрапа и других отходов, содержащих металлическое олово. По этому методу отходы обрабатывают хлором в среде четыреххлористого углерода при температуре 20-60°C. Затем проводят осаждение олова раствором гидроксида аммония. В частности, 160 г жести помещали в колбу, содержащую 200 мл CCl_4 , подавали хлор и перемешивали при 25°C в течение 30 мин. После растворения олова органическую фазу отделяли от скрапа, скрап промывали CCl_4 и высушивали. Масса скрапа 157,5 г. К органической фазе приливали 50 мл 12,5% раствора гидроксида аммония и перемешивали в течение 15 минут. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали и высушивали при 120°C. Масса осадка 3,2 г. Соединений железа в осадке не обнаружено.

Авторами [18] предложен способ регенерации оловянно-свинцового припоя, включающий расплавление шихты при температуре 245-260 °C, обработку расплава флюсом, содержащим канифоль, перемешивание в течение 0,3-0,4 часа и удаление съёмов с поверхности расплава, в котором во флюс дополнительно вводят аминокислоту, при этом флюс используют в количестве 5-8% от веса очищаемой шихты. В процессе обеспечивается повышение выхода готового продукта.

Другим способом, также использующим органическое соединение, является изобретение [19], которое может быть использовано для регенерации олова из технических отходов электронной и электротехнической промышленности. Способ предусматривает растворение оловосодержащего припоя на печатных платах при температуре 70-90°C раствором

метансульфоновой кислоты с добавкой окислителя. Затем проводят коагуляцию метаоловянной кислоты из полученной суспензии в присутствии коагулянта при постоянном перемешивании и отделение оловосодержащего осадка. В качестве коагулянта используют кубовые остатки оксиэтилирования синтетических жирных кислот фракции C₁₀-C₂₂, причем перед растворением печатные платы подвергают термообработке при температуре плавления оловосодержащего припоя. Подробные технологии переработки вторичного олова и отходов описаны в изданиях авторов 20 века [20-23], в которых рассмотрены практически все существующие и в настоящее время методы переработки отработанных оловосодержащих сплавов, технического олова и отходов его производства.

1.3 Электрохимические методы переработки вторичных свинцово-оловянных сплавов

Предотвращение загрязнения окружающей среды свинцом и его соединениями является одной из важнейших экологических проблем современности. Легкоплавкий, удобный в переработке свинец находит широкое применение. Из свинца изготавливают оболочки кабелей, электроды аккумуляторов, боеприпасы. Он входит в состав многих сплавов, например сплавов для подшипников, типографского метал

Свинец хорошо поглощает рентгеновские и радиоактивное излучение, поэтому его используют для защиты от излучения при работе с радиоактивными веществами. При процессах производства свинца и его сплавов в атмосферу выбрасывается значительное количество свинцовой пыли. Свинец, содержащийся в этой пыли вовлекается в биологический круговорот, негативно воздействуя при этом на все живое.

Большую роль в загрязнении свинцом играют отработанные аккумуляторы, отравляющие почву и воду соединениями свинца. Главное требование к возможным схемам переработки аккумуляторного лома - максимальная экологическая безопасность при минимальных капитальных вложениях. С этой точки зрения интересны электрохимические методы, не связанные с выделением диоксида серы и других газообразных веществ.

Ниже приведен пример электрохимического получения гидроксида свинца при переработке отработанных свинцовых пластин аккумуляторного лома (рисунок 1.5). Схема предполагает выщелачивание вторичного свинца растворами сульфаминовой кислоты, отделение сульфатно-оксидной фракции, которая получается при этом, и переработку фильтра совместно со свинцовыми решетками методом электролиза. Схема довольно простая, но такая переработка возможна только для аккумуляторного лома [24].

Электролитический метод довольно часто используется в технологии переработки отработанных свинца и олова, но преимущественно пользуются щелочные, кремнефтористоводородные и борфтористоводородные электролиты. Так, при использовании кремнефтористоводородных и

борфтористоводородных электролитов электролиз ведут в следующих условиях: плотность тока – 200-250 А/м², время наращивания катодного осадка – 80-96 часов при организации циркуляции электролита. При этом на катоде получают сплав с содержанием 60-65 % Pb и 34-39 % Sn, который является пригодным в качестве лигатуры при изготовлении припоев [25-27].

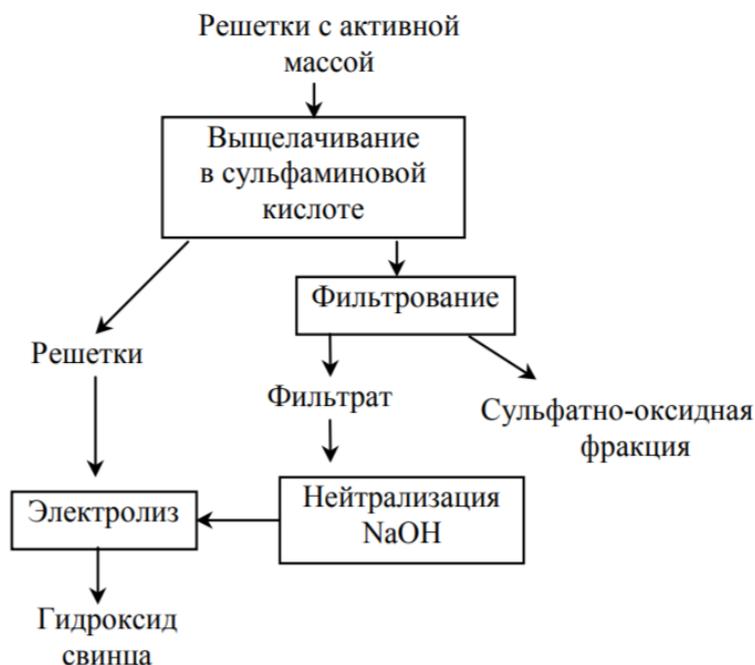


Рисунок 1.5 – Технологическая схема получения гидроксида свинца при утилизации отработанного аккумулятора [24]

Выводы по разделу 1:

– свойства свинца и олова определяют во многом их потребление и применение: металлы применяют в виде сплавов, покрытий, химических соединений в разных отраслях промышленности, сельском хозяйстве и быту;

– спектр вторичного свинцово-оловянного сырья очень разнообразен, но основной его вид – сплавы. Причем во вторичной металлургии олова на первом месте по переработке стоят легкоплавкие свинцово-оловянные сплавы – припой, отличающиеся большим разбросом содержания в них свинца и олова и наличием легирующих элементов;

– чаще всего свинцово-оловянные сплавы перерабатывают методом прямой пирометаллургической технологии, но она не позволяет получить свинец и олово в виде самостоятельных продуктов. Альтернативой могут стать электрохимические и комбинированные методы, с помощью которых можно разделять свинец и олово при переработке их сплавов.

2 Экспериментальная часть

2.1 Исходные вещества и реагенты

Объектами исследований в дипломной работе являлись модельные свинцово-оловянные сплавы различного состава, процесс анодного растворения указанных сплавов в сульфаминовом электролите, свинец- и оловосодержащие электролиты и катодные осадки, получаемые в ходе электролизе.

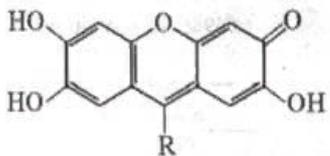
Модельные свинцово-оловянные сплавы, используемые в исследованиях, были получены методом сплавления чистых металлов – свинца и олова (оба металла соответствовали по чистоте марке «чда»).

Для проведения анодного растворения свинцово-оловянных сплавов использовали растворы сульфаминовой кислоты концентрацией 10-150 г/л. Для приготовления сульфаминовых электролитов брали сульфаминовую кислоту $(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{H}$ чистотой, соответствующей марке «х.ч.» (ГОСТ 5821-78).

Для фильтрования полученных электролитов использовали бумажный фильтр с маркировкой «красная лента».

Для выполнения фотоколориметрического анализа сульфаминовых свинцово-оловянных электролитов, получаемых в ходе анодного растворения сплавов, использовали реагенты и материалы, представленные в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Реагенты и материалы, применяемые для фотоколориметрического анализа электролитов, содержащих свинец и олово

Наименование реагента	Химическая формула соединения	Контролируемые параметры		
		агрегатное состояние	концентрация	pH
Водный раствор гидроксида аммония	NH_4OH	Жидкость	1:1	14
Буферный раствор	-	Жидкость	-	1-2
Аммиачный буферный раствор	-	Жидкость	-	около 8
Перекись водорода	H_2O_2	Жидкость	30 %	
Водный раствор серной кислоты	H_2SO_4	Жидкость	2 г-экв/л	2
Водный раствор щавелевокислого аммония	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	Жидкость	50 г/л	-
Спирт этиловый	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Жидкость	70 об. %	-
Раствор фенилфлуорона в этаноле		Жидкость	0,3 г/л	-

Продолжение таблицы 2.1

Наименование реагента	Химическая формула соединения	Контролируемые параметры		
		агрегатное состояние	концентрация	pH
Водный раствор желатины	-	Жидкость	5 г/л	-
Раствор фенолфталеина в этаноле	C ₂₀ H ₁₄ O ₁₀	Жидкость	0,1 %	-
Стандартный оловосодержащий раствор	-	Жидкость	1 мг/мл	-
Стандартный свинецсодержащий раствор	-	Жидкость	1 мг/мл	-
Рубеановодородная кислота	NH ₂ C(S)C(S)NH ₂	Твердое	1:10 с NaCl	-

2.2 Методика выполнения исследований

Для получения сплавов определенного состава сначала рассчитывали количество чистых металлов с учетом угара свинца, как более летучего металла (около 5 %) [28].

Приведем пример расчета для сплава 40 % олова и 60 % свинца. Исходя из состава сплава, для получения 100 граммом сплава необходимы 40 г олова и 60 г свинца без учета угара свинца. С учетом угара масса свинца, необходимого для получения 100 г сплава составит:

$$60 \cdot 1,05 = 63 \text{ г.}$$

Плавку проводили в чугунном тигле, так как его смачиваемость сплавом была небольшой. Предварительно тигель нагревали до 220-250 °С, затем помещали в него рассчитанное количество свинца, засыпали его поверхность древесным углем (толщина насыпанного древесного угля была примерно 0,5 см) и плавил до полного расплавления с постепенным повышением температуры до 420-450 °С (скорость нагрева печи составляла 10 градусов в минуту).

После этого в полученный расплав свинца осторожно вводили рассчитанное количество олова и при периодическом перемешивании расплава железным прутом достигали полного расплавления металлов.

Для удаления возможных примесей в полученный свинцово-оловянный расплав добавляли 0,1 % порошкообразного хлорида аммония от исходной суммарной массы металлов.

Во время плавки образовывался слой шлака, который снимали специальным железным съемником. Количество шлака и выход получаемого сплава фиксировали (таблица 2.2).

Разливку полученного сплава осуществляли в изложницы, сделанные в виде противней площадью около 15 см² с бортиками в 1,5 см из пищевой алюминиевой фольги, сложенной в 5 слоев.

Дебаланс исходных материалов и полученных продуктов плавки объясняется угаром свинца, улетучиванием хлоридов примесных металлов и механическими потерями при разливке сплава. Внешний вид полученных сплавов представлен на рисунке 2.1

Таблица 2.2 – Состав и выход получаемых модельных свинцово-оловянных сплавов

Состав сплава	Масса металлов для плавки, г		Масса сплава, г	Масса шлака, г	Выход сплава, г
	Sn	Pb			
10 % Sn, 90 % Pb	10	94,50	90,6	16,3	86,7
40 % Sn, 60 % Pb	40	63,00	92,1	13,9	89,4
45 % Sn, 50 % Pb	45	57,75	94,5	12,2	91,9
50 % Sn, 50 % Pb	50	52,50	95,3	10,8	93,0
60 % Sn, 40 % Pb	60	42,00	97,6	8,9	95,7
90 % Sn, 10 % Pb	90	10,50	98,4	5,1	97,9



Рисунок 2.1 – Внешний вид модельных свинцово-оловянных сплавов, полученных путем сплавления чистых металлов

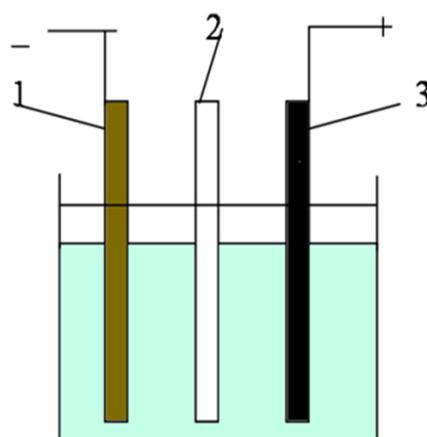
Химический состав получаемых модельных свинцово-оловянных сплавов определяли с помощью аналитического прибора «Спектрометр волнодисперсионный «Venus 200 Axios PAN analytical B.V.» (производство Голландия) рентген-флуоресцентным методом.

Анодное растворение полученных модельных сплавов проводили в лабораторном электролизере в интервале температур 18-42 °С. В состав электролизера входили:

- электролитическая ячейка;
- источник постоянного тока марки НУКС-20А;
- иономер марки И-160 для измерения потенциалов на катоде и аноде;
- цифровой мультиметр марки DT832 для контроля силы тока и напряжения на ванне.

Электрохимическая ячейка (рисунок 2.2) представляла собой стеклянный стакан из термостойкого стекла, в который помещались 3 электрода:

- катод, выполненный из титана марки ВТ1-0, являющийся вспомогательным электродом;
- хлоридсеребряный электрод, играющий роль электрода сравнения и используемый для измерения потенциалов на электродах;
- анод из модельного свинцово-оловянного сплава, выполняющий роль рабочего электрода.



1 – вспомогательный электрод; 2 – электрод сравнения; 3 – рабочий электрод

Рисунок 2.2 – Электрохимическая ячейка для проведения анодного растворения свинцово-оловянных сплавов

Размеры катода и анода были равными, активные площади их поверхности составляли 15 см². Поляризационные кривые снимали с помощью электрохимического комплекса ЭХК-1012 (ООО ИП "Тетран", РФ). Во время снятия анодных поляризационных кривых перемешивание электролита не осуществляли. В ходе технологических экспериментов по анодному растворению свинцово-оловянных сплавов измеряли силу тока, напряжение на

ванне и периодически с помощью иономера и хлоридсеребряного электрода контролировали потенциалы катода и анода. Основной режим анодного растворения свинцово-оловянных сплавов – гальваностатический. Продолжительность анодного растворения варьировали от 10 до 150 минут.

Скорость анодного растворения свинцово-оловянного сплава (W) оценивали по изменению массы анода во времени по формуле:

$$W = (m_1 - m_2) / (S * t), \text{ [г/(см}^2\text{*мин)]}, \quad (2.1)$$

где m_1 – масса анода перед проведением анодного растворения сплава;

m_2 – масса анода по окончании анодного растворения сплава;

t – время проведения опыта;

S – рабочая площадь электрода.

Выход металлов по току рассчитывали, пользуясь объединенным законом Фарадея, количество осажденных металлов при этом рассчитывали косвенно, исходя из баланса массы сплава и концентрации металлов в электролите.

Анализ получаемых свинец- и оловосодержащих электролитов проводили фотоколориметрическим методом с помощью спектрофотометра марки ПЭ-5300ВИ с применением светофильтра на 450-520 нм. Комплексообразователями, обеспечивающими обнаруживаемую фотоколориметрическим методом окраску анализируемых растворов, служили фенилфлуорон (для олова) и рубеоановодородная кислота (для свинца) [29, 30].

2.3 Анализ диаграмм Пурбе, построенных для свинец- и оловосодержащих водных растворов

Для определения возможных областей проведения анодного растворения и последующего электрохимического осаждения свинца и олова из их водных растворов применяли диаграммы Пурбе, построенные с помощью программы термодинамических расчетов HSC Chemistry 5.11 компании Outokumpu Technology Engineering Research Stainless Steel Copper Zinc Metals. Диаграммы Eh-pH интересующих нас водных растворов были получены для концентраций 0,1 и 0,01 моль/л свинца и олова в водном растворе. Поскольку в качестве реагента для получения электролита была выбрана сульфаминовая кислота, то нас интересовала область диаграмм, относящаяся к кислым средам, то есть область pH < 7. В состав сульфаминовой кислоты – $(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{H}$ – входят сера и азот, поэтому рассмотрению подлежали системы Sn-N-S-H₂O и Pb-N-S-H₂O (рисунки 2.3-2.5).

Диаграммы Пурбе для системы Sn-N-S-H₂O (рисунки 2.3, 2.4) были выполнены при температуре 35 °С для концентраций олова – 0,01 и 0,001 моль/л. При концентрации олова 0,01 моль/л в кислой области pH не наблюдается наличия устойчивых ионов олова, олово в ионной форме находится только в щелочной области, при pH > 13 (рисунок 2.3).

При меньшей концентрации олова в системе появляется область устойчивого существования катиона олова Sn^{+2} , ограниченная значениями рН среды ($\text{pH} < 2$) и потенциала ($0 \text{ В} > \text{Eh} > -0,1 \text{ В}$) (рисунок 2.4).

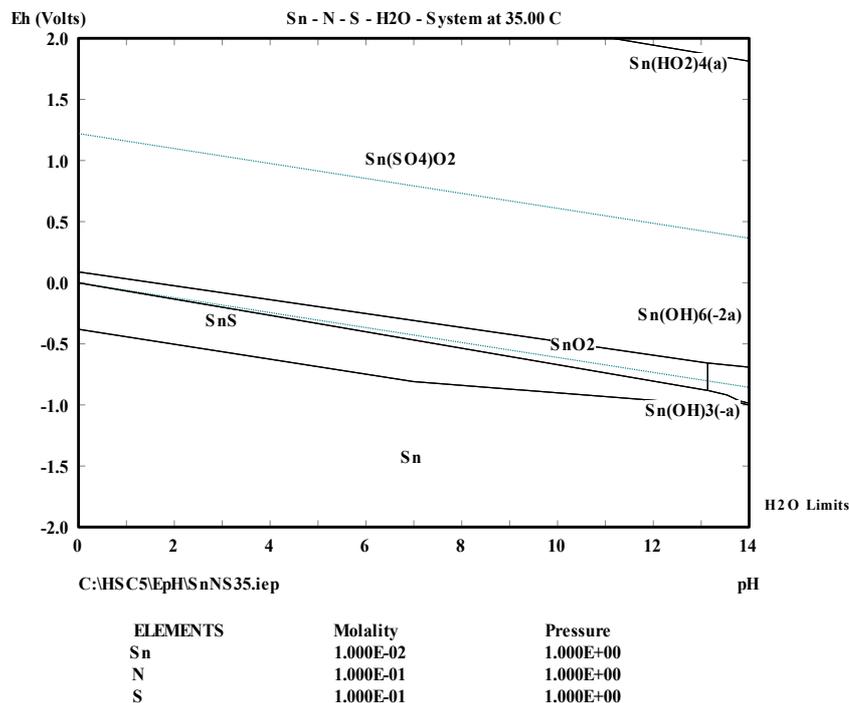


Рисунок 2.3 – Диаграмма Пурбе системы Sn-S-N-H₂O ($t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{Sn}} = 0,01 \text{ моль/л}$)

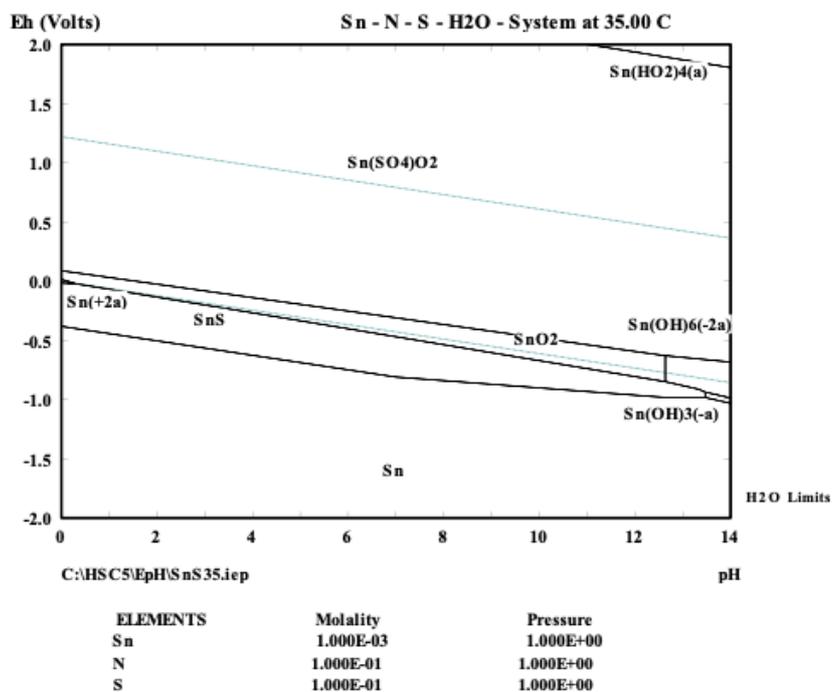


Рисунок 2.4 – Диаграмма Пурбе системы Sn-S-N-H₂O ($t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{Sn}} = 0,001 \text{ моль/л}$)

В кислой области рН отмечено, кроме того, наличие нерастворимых соединений олова: SnS ($0 \text{ В} > \text{Eh} > -1,0 \text{ В}$), SnO_2 ($+0,1 \text{ В} > \text{Eh} > -0,7 \text{ В}$), $\text{Sn}(\text{SO}_4)\text{O}_2$ ($+2,0 \text{ В} > \text{Eh} > -0,4 \text{ В}$).

При рассмотрении диаграммы Пурбе для системы $\text{Pb-N-S-H}_2\text{O}$ (рисунок 2.5) ограничились только одной концентрацией свинца, равной 0,1 моль/л, так как такая концентрация по имеющимся литературным сведениям [5, 31] является максимальной при анодном растворении свинца.

В интересующей нас кислой области рН существует 3 устойчивых ионных формы свинца – Pb^{2+} , $\text{Pb}(\text{HS})_3^-$ и $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{+4}$. Из указанных ионов минимальную площадь на диаграмме занимает ион $\text{Pb}(\text{HS})_3^-$, который существует при $\text{pH} < 1$ в узкой области потенциалов – от минус 0,5 В до минус 0,25 В.

Кроме того, в кислой области рН следует отметить наличие малорастворимых соединений свинца, таких как сульфид, сульфат, нитрат, оксидные формы свинца и непосредственно сам металлический свинец.

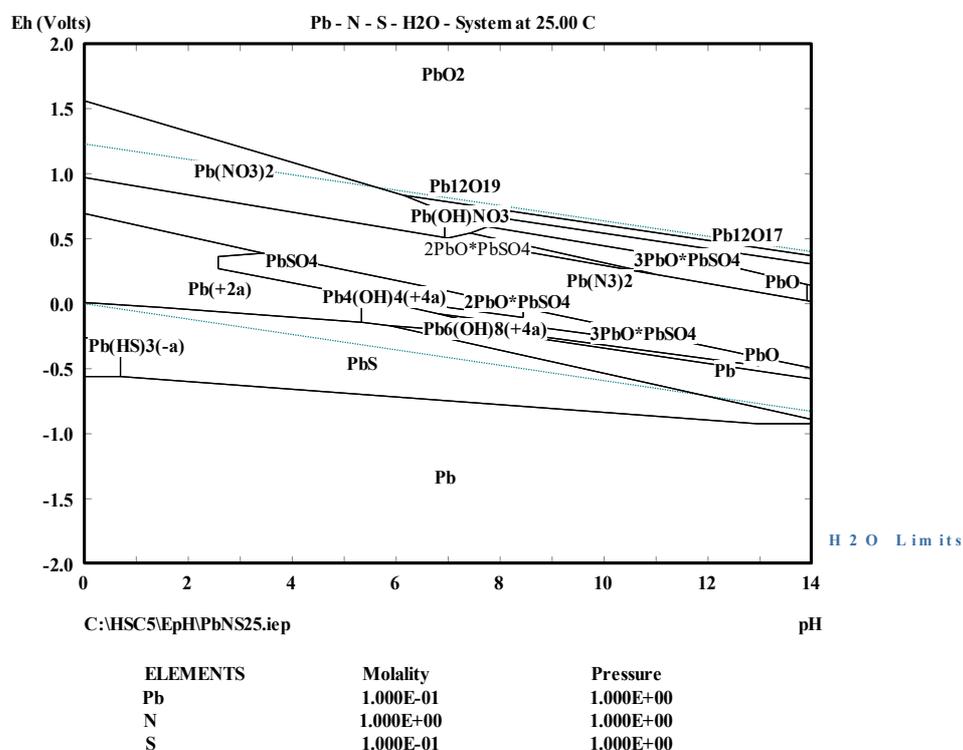


Рисунок 2.5 – Диаграмма Пурбе системы $\text{Pb-S-N-H}_2\text{O}$
($t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{Pb}} = 0,001 \text{ моль/л}$)

Таким образом, анализ диаграмм Пурбе для водных растворов свинца и олова показал, что проведение анодного растворения свинцово-оловянных сплавов возможно в кислой и щелочной областях рН, при этом в кислой области рН образуются в основном катионные формы металлов, которые могут подвергаться гидролизу и окислению и выпадать в осадок в виде шламов, содержащих сульфидные и окисленные соединения свинца и олова (сульфиды, сульфаты, окисульфаты, оксиды, нитраты).

2.4 Экспериментальная оценка возможности растворения свинцово-оловянных сплавов в сульфаминовом электролите за счет химического и электро-химического взаимодействия

Анодное растворение сплавов всегда необходимо рассматривать с двух точек зрения:

- 1) растворения за счет протекания химического растворения при взаимодействии материала анода с активным веществом электролита;
- 2) электрохимическое растворение компонентов сплава, протекающее под воздействием постоянного электрического тока.

Рассмотрим возможность каждого процесса в отдельности при использовании в качестве электролита сульфаминовой кислоты.

Химическое растворение свинцово-оловянного сплава в растворах сульфаминовой кислоты. Для реализации химического растворения кусочек образца сплава с содержанием 50 % олова и 50 % свинца измельчили путем резания ножницами по металлу (получилась стружка сплава). Общая масса стружки составила 8,32 г. Из этого количества для установления факта химического растворения отобрали в стеклянный термостойкий стакан объемом 100 мл 3 пробы массой около 1,00 г и залили на 1 сутки водными растворами сульфаминовой кислоты с концентрациями 10, 50 и 100 г/л, объем сульфаминового электролита во всех случаях составлял 50 мл. Чтобы исключить установить, оказывает ли какое-либо влияние вода на растворение компонентов сплава, в качестве холостого эксперимента проводили контакт такого же количества с водой в тех же условиях.

Контакт сульфаминового электролита и образцов сплава в течение 24 часов осуществляли при комнатной температуре (18-22 °С) следующим образом: в дневное время (первые 8 часов и последние 4 часа – всего 12 часов) осуществлялось перемешивание с использованием магнитной мешалки марки ММ-2М, в вечернее и ночное время (12 часов) контакт образцов сплава с растворами сульфаминовой кислоты происходил без перемешивания.

По окончании экспериментов, электролит и стружку сплава разделяли путем фильтрования через бумажный фильтр с маркировкой «красная лента», электролит отправляли на определение свинца и олова, стружку промывали дистиллированной водой, высушивали на воздухе в течение 24 часов и взвешивали.

Результаты экспериментов по выявлению химической активности сульфаминового электролита по отношению к свинцово-оловянному сплаву представлены в таблице 2.3.

Таким образом, растворение сплава за счет химического взаимодействия компонентов не превышает 1 % даже при использовании раствора сульфаминовой кислоты концентрацией 100 г/л. Растворение компонентов сплава в воде и слабом растворе сульфаминовой кислоты зафиксировано не было. Следует отметить, что олово несколько больше подвержено растворению в сульфаминовой кислоте. Это может быть связано с образованием менее

растворимых сульфатов и оксидов свинца, чем малорастворимых соединений олова, которые образовывались на поверхности сплава во время выщелачивания.

Таблица 2.3 – Результаты химического растворения свинцово-оловянного сплава в растворах сульфаминовой кислоты

Концентрация сульфаминовой кислоты, г/л	Масса сплава, г		Концентрация металлов в растворе после контакта, мг/л		Степень извлечения металлов из сплава, %	
	исходная	конечная	олова	свинца	олова	свинца
0	1,0028	1,0028	0	0	0	0
10	1,0023	1,0021	н/о	н/о	0	0
50	1,0018	1,0009	13,0	4,8	0,13	0,05
100	1,0037	0,9994	53,2	32,5	0,53	0,32

Примечание: состав сплава – 50 % Sn, 50 % Pb; продолжительность растворения – 24 часа, температура – 18-22 °С, объем раствора сульфаминовой кислоты – 50 мл.

Электро-химическое растворение свинцово-оловянного сплава в растворах сульфаминовой кислоты. Как известно, при электрохимическом растворении сплавов скорость перевода металлов в раствор значительно возрастает [5, 31]. Начало растворения сплава зависит от его состава и определяется стандартными потенциалами компонентов, когда в первую очередь начинает растворяться более электроотрицательный элемент. В ходе анодного растворения двухкомпонентных сплавов возникает поляризация электродов и в поверхностном слое сплава увеличивается содержание более электроположительного компонента, тогда создаются условия для начала растворения этого более электроположительного металла. При анодном растворении свинцово-оловянных сплавов в кислой области рН могут проходить 2 основные электрохимические реакции:



Стандартные потенциалы этих реакций: при окислении олова до Sn^{2+} стандартный потенциал составляет минус 0,140 В, а при окислении свинца до Pb^{2+} – минус 0,126 В [32, 33]. Значения стандартных потенциалов свидетельствуют о том, что в первую очередь при анодном растворении свинцово-оловянных сплавов в кислых электролитах в раствор должно переходить олово.

Для подтверждения этих рассуждений было проведено анодное растворение сплава состава 50 % олова и 50 % свинца в сульфаминовом электролите с такими же концентрациями сульфаминовой кислоты. Для оценки

возможности электрохимического растворения свинцово-оловянных сплавов его осуществляли в гальваностатическом режиме в течение 10 минут. Анодом служила пластинка с активной площадью поверхности около 15 см², выполненная из сплава состава 50 % Sn, 50 % Pb. Объем электролита составлял 300 мл. В ходе эксперимента поддерживали силу тока 0,5 А и потенциал на аноде около минус 0,1 В. Через 10 минут эксперимент прекращали, анод извлекали из электролита, промывали сначала дистиллированной водой, затем ацетоном, высушивали на воздухе в течение 30 минут и фиксировали изменение его массы. Температура электролита в течение 10 минут повышалась на 1-3 градуса и составляла не более 25 °С. Результаты, полученные в ходе электрохимического растворения свинцово-оловянного сплава (50 % олова и 50 % свинца) приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Результаты анодного растворения свинцово-оловянного сплава в растворах сульфаминовой кислоты

Концентрация сульфаминовой кислоты, г/л	Масса сплава, г		Концентрация металлов в электролите после электролиза, г/л		Скорость растворения сплава, г/(см ² *мин)
	исходная	конечная	олова	свинца	
10	8,5692	7,8575	1,36	0,98	0,0047
50	8,2961	6,8088	2,64	2,32	0,0099
100	8,6224	6,4661	3,75	3,44	0,0144

Примечание: состав сплава – 50 % Sn, 50 % Pb; продолжительность электролиза – 10 минут; температура – 18-25 °С, объем раствора сульфаминовой кислоты – 300 мл; сила тока – 0,5 А; потенциал на аноде – минус 0,1 В.

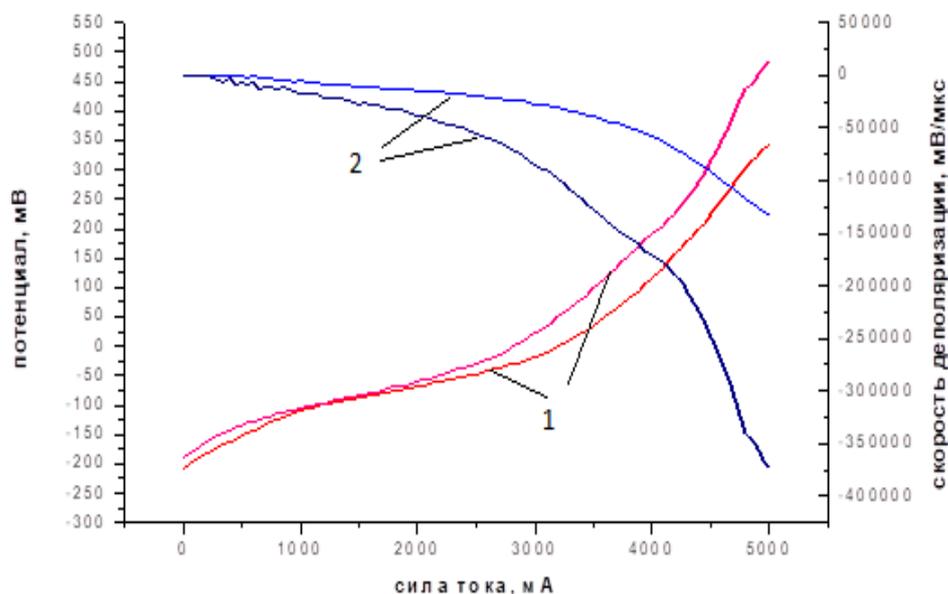
На основании полученных данных следует, что анодное растворение свинцово-оловянных сплавов при использовании растворов сульфаминовой кислоты возможно даже при ее концентрации 10 г/л. Замечено, что скорость растворения сплава и содержание металлов в получаемом электролите зависит от концентрации сульфаминовой кислоты – с ее ростом увеличиваются указанные показатели электролиза.

2.5 Механизм анодного растворения свинцово-оловянных сплавов в растворах сульфаминовой кислоты

Для уточнения механизма анодного растворения свинцово-оловянных сплавов в сульфаминовом электролите и для определения областей протекания возможных электрохимических реакций были сняты поляризационные кривые при использовании разных составов сплавов до значения силы тока 5 А.

Для исследований были выбраны 2 сплава (сплав №1 – 60 % Sn, 40 % Pb, сплав №2 – 45 % Sn, 55 % Pb) и электролит с содержанием в нем 100 г/л

сульфаминовой кислоты. Полученные в указанных условиях поляризационные кривые представлены на рисунках 2.6 и 2.7.



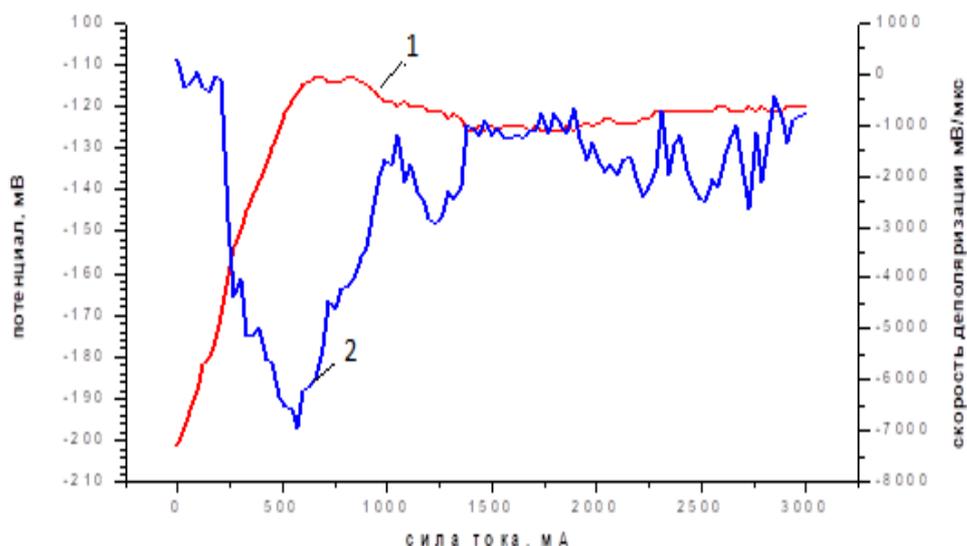
1 – Поляризационные кривые; 2 – депольризационные кривые

Рисунок 2.6 – Результаты анодного растворения свинцово-оловянного сплава состава 60 % Sn, 40 % Pb в электролите на основе сульфаминовой кислоты концентрацией 100 г/л

Предварительные исследования и анализ электрохимических реакций (2.2) и (2.3) указывали на то, что первым в ходе анодного растворения должно переходить в раствор олово. Но анализ поляризационных кривых, представленных на рисунке 2.6 показывает, что в раствор, скорее всего, оба металла переходят одновременно, так как на кривых не имеется переломов и экстремальных точек. Плавный рост потенциала и вогнутая поляризационная кривая также говорят о совместном растворении компонентов сплава и постепенном нарастании поляризационных явлений.

Следует отметить, что начало растворения сплава зафиксировано при значениях потенциала около минус 200 мВ, то есть по сравнению со стандартными потенциалами, соответствующих указанному электрохимическим реакциям, начало растворения сдвинуто в электроотрицательную область, что может быть связано с изменением состояния поверхности анода в начальный момент времени. Кроме того, такой характер растворения может быть связан с близостью состава сплава к эвтектическому – 62 % Sn, 38 % Pb (рисунок 2.8), когда структура сплава мелкозернистая и однородная.

При рассмотрении поляризационной кривой для сплава №2 (рисунок 2.7) видим, что на ней имеется перегиб, а депольризационная кривая представляет собой ломаную линию с множеством перегибов и экстремумов.



1 – Поляризационная кривая; 2 – деполяризационная кривая

Рисунок 2.7 – Результаты анодного растворения свинцово-оловянного сплава состава 45 % Sn, 55 % Pb в электролите на основе сульфаминовой кислоты концентрацией 100 г/л

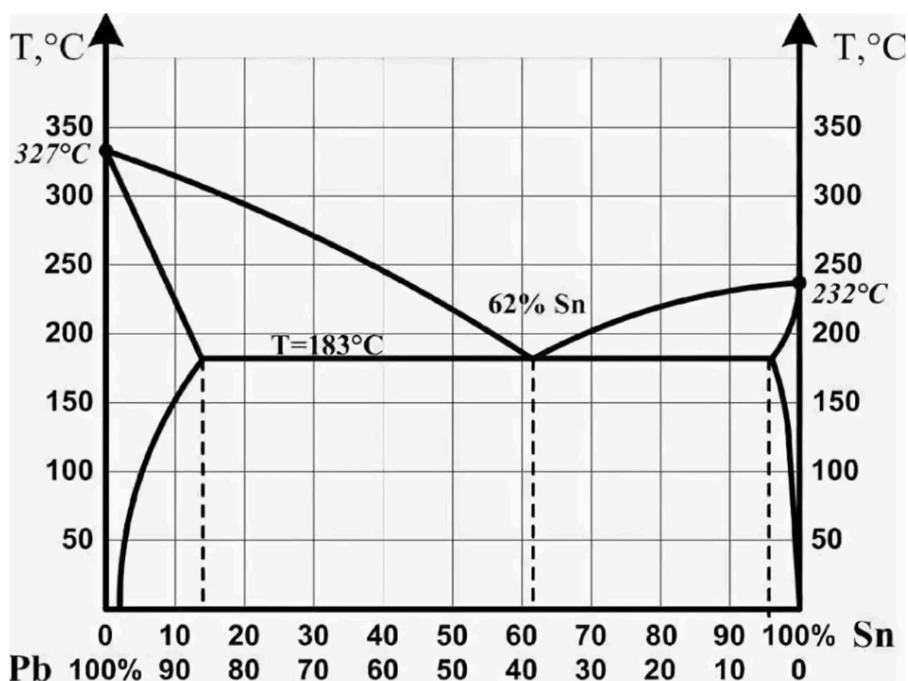


Рисунок 2.8 – Двойная диаграмма состояния системы Pb-Sn [34]

Начало растворения приходится на значение потенциала электрода также около 200 мВ. В отличие от поляризационной кривой, характеризующей анодное растворение сплава, представленной на рисунке 2.6, при растворении сплава состава 45 % Sn, 55 % Pb сначала происходит активное растворение олова, при потенциале около минус 120-122 мВ начинает растворяться свинец и при

достижении потенциала минус 111-112 мВ на аноде начинает выделяться кислород, что отвечает резкому перелому поляризационной кривой и дальнейшему колебанию потенциала анода в области значений от минус 128 мВ до минус 110 мВ. Ломаная форма деполяризационной кривой указывает на то, что растворение металлов чередуется по мере того, как поверхность анода обогащается то одним, то другим металлом.

Таким образом, механизм анодного растворения свинцово-оловянных сплавов при использовании в качестве электролита раствора сульфаминовой кислоты зависит от содержания олова в сплаве и близости состава сплава к эвтектическому:

- при содержании олова в сплаве 60 масс. %, когда структура сплава близка к эвтектической, анодное растворение свинца и олова происходит одновременно с быстрым ростом потенциала и развитием поляризационных явлений;

- при содержании олова в сплаве 45 масс. %, когда структура сплава отвечает доэвтектической, сначала происходит растворение олова, а затем растворяется свинец. Рост и нарастание поляризационных явлений в этом случае постепенны.

2.6 Влияние состава свинцово-оловянных сплавов на количественные характеристики их анодного растворения в электролите на основе сульфаминовой кислоты

Для количественной оценки анодного растворения свинцово-оловянных сплавов в электролитах сульфаминовой кислоты концентрацией 100 г/л проводили процесс в течение одинакового времени, равного 2 часам, по окончании анализировали полученный электролит на содержание в нем олова и свинца. Для анодного растворения использовали модельные сплавы с варьируемым содержанием металлов в их составе. Результаты электролиза для сплава состава 40 % Sn, 60 % Pb (по три параллельных опыта при разных значениях потенциала анода) представлены в таблице 2.5.

Как видим, незначительное колебание потенциалов анода не отражается на конечном результате – концентрации свинца и олова в водном растворе, то есть продолжительность электролиза достаточна для достижения состояния равновесной концентрации металлов. Изменение массы анода и постоянная концентрация металлов в растворе говорят о том, что происходит не только растворение, но и осаждение металлов на катоде.

Чтобы уточнить влияние состава свинцово-оловянных сплавов на процесс анодного растворения, решили провести количественную оценку электролиза и построить соответствующие зависимости концентрации металлов от состава сплава. Процесс вели аналогично описанному выше для сплава состава 40 % Sn, 60 % Pb. Результаты исследований и полученные зависимости представлены на рисунках 2.9 и 2.10.

Таблица 2.5 – Результаты анодного растворения свинцово-оловянного сплава состава 40 % Sn, 60 % Pb в растворе сульфаминовой кислоты концентрацией 100 г / л

Этап	Q, А * сек	E, В	$\Delta m_{\text{анода}}$, Г	Концентрация олова, г / л	Концентрация свинца, г / л
1	121,188	- 0,18	0,183	5,2	9,9
2	121,253	- 0,18			
3	121,272	- 0,18			
4	121,195	- 0,14	0,338		
5	121,174	- 0,14			
6	121,207	- 0,14			
7	121,152	- 0,11	0,332		
8	121,209	- 0,11			
9	121,205	- 0,11			

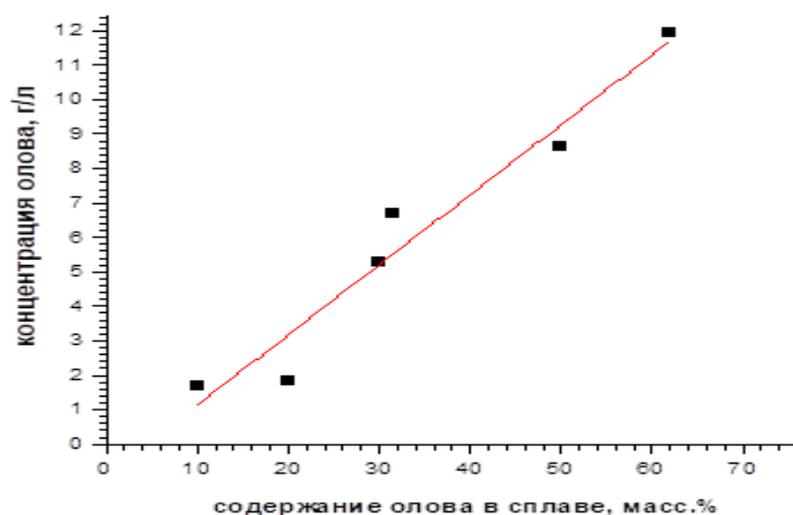


Рисунок 2.9 – Влияние содержания олова в составе сплавов на его концентрацию в электролите при анодном растворении с использованием электролита на основе сульфаминовой кислоты ($C_{(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{H}} = 100$ г / л)

Видно, что с ростом содержания олова в сплаве его концентрация в электролите повышается прямопропорционально, зависимость представляет собой прямую линию (рисунок 2.9). Содержание свинца в составе сплава влияет на процесс анодного растворения и содержание свинца в получаемом электролите иначе, зависимость имеет вид кривой линии с максимумом, отвечающим содержанию свинца в сплаве около 60 % (рисунок 2.10).

Таким образом, проведение анодного растворения свинцово-оловянных сплавов в электролите на основе сульфаминовой кислоты (100 г/л) обеспечивает преимущественное растворение свинца лишь для сплавов с содержанием свинца около 60 %, в этом случае концентрация свинца в составе электролита достигает более 11 г/л.

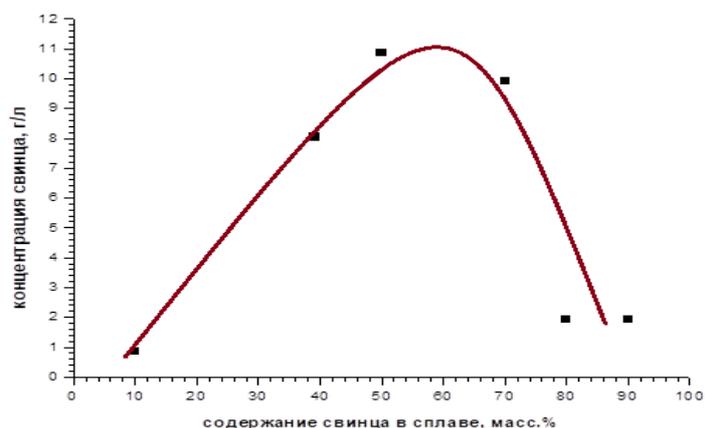


Рисунок 2.10 – Влияние содержания свинца в составе сплавов на его концентрацию в электролите при анодном растворении с использованием электролита на основе сульфаминовой кислоты ($C_{(NH_2)SO_3H} = 100$ г / л)

2.7 Качество катодных осадков, получаемых при электролизе из сульфаминовых электролитов и использовании анодов, выполненных из свинцово-оловянных сплавов

Процесс катодного осаждения свинца и олова изучали только для одного состава сплава – близкого к эвтектическому 60 % Sn, 40 % Pb. Цель данных исследований заключалась в оценке качества получаемого осадка, для чего проводили его рентгенофазовый анализ. Результаты РФА катодного осадка при электролизе ($E = -0,14$ В) с использованием в качестве анода свинцово-оловянного сплава в растворе сульфаминовой кислоты (100 г/л) приведены на рисунке 2.11.

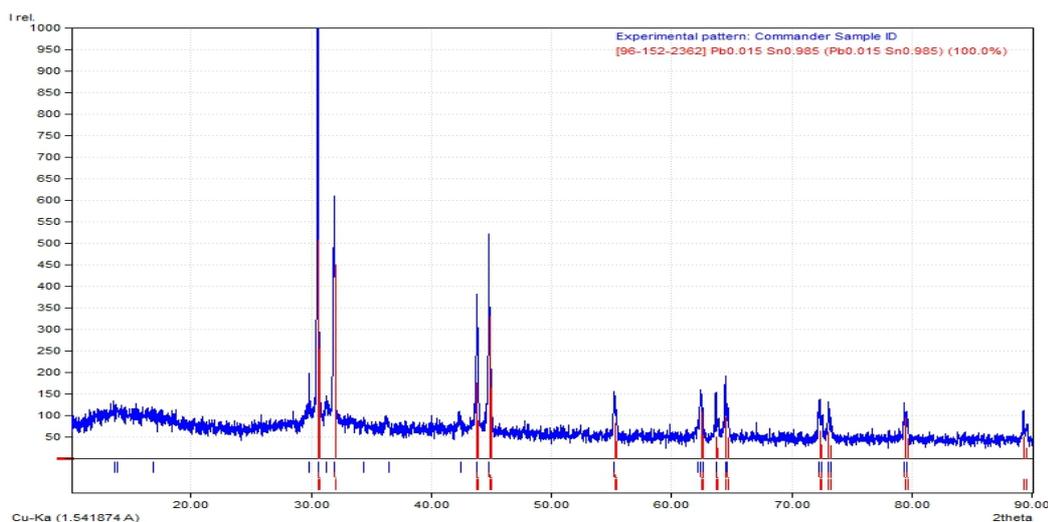


Рисунок 2.11 – Рентгенограмма катодного осадка, полученного при электролизе с использованием в качестве электролита сульфаминовой кислоты концентрацией 100 г/л и в качестве анода свинцово-оловянного сплава состава 60 % Sn, 40 % Pb

Результаты РФА показывают, что катодный осадок содержит металлическое олово 98,5-99,0 % и незначительное количество свинца, то есть использование сульфаминовокислого электролита позволяет получать достаточно чистый катодный продукт, представляющий собой металлическое олово чистотой не менее 98 %, при этом скорость растворения сплава ограничивается скоростью растворения свинца, склонного к образованию оксидов переменного состава, затрудняющего протекание анодного процесса растворения.

Таким образом, в ходе анодного растворения свинцово-оловянных сплавов при использовании сульфаминового электролита получают катодные осадки с содержанием в них не менее 98 % олова. Это говорит о том, что при использовании сульфаминового электролита возможна электрохимическая переработка свинцово-оловянных сплавов с получением свинца и олова в виде самостоятельных продуктов.

Выводы по разделу 2:

1) анализ диаграмм Пурбе для водных растворов свинца и олова показал, что проведение анодного растворения свинцово-оловянных сплавов возможно в кислой и щелочной областях рН, при этом в кислой области рН образуются в основном катионные формы металлов;

2) анодное растворение свинцово-оловянных сплавов при использовании растворов сульфаминовой кислоты возможно даже при ее концентрации 10 г/л. Замечено, что скорость растворения сплава и содержание металлов в получаемом электролите зависит от концентрации сульфаминовой;

3) механизм анодного растворения свинцово-оловянных сплавов при использовании в качестве электролита раствора сульфаминовой кислоты зависит от содержания олова в сплаве и близости состава сплава к эвтектическому:

– при содержании олова в сплаве 60 масс. %, когда структура сплава близка к эвтектической, анодное растворение свинца и олова происходит одновременно с быстрым ростом потенциала и развитием поляризационных явлений;

– при содержании олова в сплаве 45 масс. %, когда структура сплава отвечает доэвтектической, сначала происходит растворение олова, а затем растворяется свинец. Рост и нарастание поляризационных явлений в этом случае постепенны.

4) в ходе анодного растворения свинцово-оловянных сплавов при использовании сульфаминового электролита получают катодные осадки с содержанием в них не менее 98 % олова. Это говорит о том, что при использовании сульфаминового электролита возможна электрохимическая переработка свинцово-оловянных сплавов с получением свинца и олова в виде самостоятельных продуктов.

3 Экономическая часть

В состав экономической части настоящей дипломной работы входит расчет затрат на проведение исследований производится по формуле [35]:

$$З = З_1 + З_2 + З_3 + З_4 + З_5, \quad (3.1)$$

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 3.1, в их числе – затраты на химические реагенты, химическую посуду и материалы для исследований.

Таблица 3.1 – Затраты на основные и вспомогательные материалы

Наименование материалов	Расход материалов	Стоимость единицы, тг	Общая стоимость, тг
Сульфаминовая кислота, кг	1,0	2600	2600
Мерная колба (1000 мл), шт.	2	800	1600
Коническая колба, шт.	10	800	8000
Стакан, шт.	2	800	1600
Микробюретка, шт.	1	3000	3000
Бутыль (1000 мл), шт.	2	400	800
Стеклянная палочка, шт.	2	50	100
Коническая воронка, шт.	5	400	2000
Олово металлическое, кг	1,0	5500	5500
Свинец металлический, кг	1,0	4700	4700
Свинцово-оловянный припой, кг	1,0	3800	3800
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	0,2	7000	1400
Буферный раствор 1, л	1,0	2300	2300
Буферный раствор 2, л	1,0	1700	1700
Соединительные провода, шт.	6	800	4800
Итого Z_1 :			51200

В работе электричество потребляют электролизер, фотоколориметр и дистиллятор. Затраты на электроэнергию приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Затраты на электроэнергию

Наименование оборудования	Мощность, кВт/ч	Время работы, ч	Количество затраченной электроэнергии, кВт	Тариф на электроэнергию, тг	Затраты на электроэнергию, тг
Электролизер	1,0	70	70	19,17	1341,9
Дистиллятор	1,0	50	50		959,5
Фотоколориметр	0,5	30	15		287,55
Электронный микроскоп	0,5	10	5		95,85
Итого Z_2 :					2684,8

Расход холодной воды. Расход воды на мытье химической посуды и приготовление растворов составили 4 м³. Тариф на холодную воду и канализацию составляет 161,13 тенге, тогда потребление холодной воды с учетом затрат на канализацию будет составлять

$$Z_3 = 4 \cdot 161,13 = 644,52 \text{ тг.} \quad (3.2)$$

Расчет амортизационных отчислений. Норму (N_a) определяют по сроку службы оборудования согласно формуле [35-37]:

$$N_a = \frac{100}{B}, \quad (3.3)$$

где B – срок службы оборудования.

Расчет стоимости оборудования и амортизационных отчислений приведен в таблице 3.4.

Таблица 3.4 - Амортизационные отчисления на оборудование (Z_4)

Наименование оборудования	Срок службы, лет	Количество	Цена, тыс. тг	Годовая стоимость, тг	N_a , %	Годовая сумма амортизации (А), тг
Электронный микроскоп	10	1	6400000	6400000	10	640000
Электролизер	10	1	900000	900000	10	90000
Дистиллятор	10	1	350000	350000	10	35000
Фотоколориметр	10	1	1200000	1200000	10	120000
Итого за год:				8850000		885000

Из таблицы 3.4 следует, что общая стоимость оборудования составляет 8850000 тенге, за год сумма амортизационных отчислений за оборудование составит 885000 тг. Поскольку работа выполнялась в течение 3 месяцев, то за этот период амортизационные отчисления составили:

$$885000:12*3 = 221250 \text{ тенге.} \quad (3.4)$$

Расчет заработной платы и социальных отчислений произведен для научного руководителя дипломной работы и представлен в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – 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 (3.1) и сведены в таблицу 3.6. Как видно из представленных данных, амортизационные отчисления являются основной статьей затрат на исследования.

Таблица 3.6 – Общие затраты на научно-исследовательскую работу

Наименование затрат	Сумма затрат, тг	Доля затрат, %
Основные и вспомогательные материалы (З ₁)	51200,00	18,32
Электричество (З ₂)	2684,80	0,96
Холодная вода и канализация (З ₃)	644,52	0,23
Заработная плата (З ₄)	3690,00	1,32
Амортизационные отчисления за 2 месяца работы (З ₅)	221250,00	79,17
Итого затрат (З):	279469,32	100

Таким образом, расчеты экономических затрат показали, что основную часть затрат в исследованиях составляют 221250 амортизационные отчисления.

Выводы по разделу 3:

- основным видом затрат на выполнение исследований являются амортизационные отчисления, их доля в общей сумме составляет 79,17 %;
- снижение затрат возможно, если аналитическое оборудование, применяемое в настоящих исследованиях, использовать для выполнения анализов объектов других исследований.

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 [38-40]. 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 12 люминисцентных ламп, количество которых достаточно, чтобы проводить исследования. Оборудование находится в исправном состоянии и по своему функциональному назначению соответствует исследованиям по теме дипломной работы.

Перед выполнением экспериментов студенты и сотрудники проходят вводный и текущий инструктажи по технике безопасности, сдают тест и только тогда допускаются заведующим учебными лабораториями к работе с электрическим током, химическими реактивами и электронагревательным оборудованием.

Для выполнения экспериментальных работ по теме данной дипломной работы использовались 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, очки для защиты глаз от случайных брызг и пыли при распилке куска вторичного свинцово-оловянного сплава [41].

4.2 Анализ опасных и вредных производственных факторов

При выполнении настоящих исследований возможно получение следующих производственных травм: получение химических ожогов и отравлений при работе с растворами кислот, органических соединений, солей олова, свинца и щелочей; термические ожоги при работе с сушильным шкафом, поражение электрическим током при контакте с узлами электролизера в ходе его работы, неисправным электрооборудованием и воздействию 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. К рабочей зоне в лаборатории, в которой

выполнялась настоящая дипломная работа, является рабочий стол, где установлены электролизер, фотоколориметр, место под вытяжным шкафом при розливе концентрированных кислот, а также стол, на котором установлен сушильный шкаф. То есть рабочая зона – это место в лаборатории, которой проводятся экспериментальные работы и находятся студенты и сотрудники [41].

Характеристика используемых в работе веществ по предельно-допустимым концентрациям и токсичности приведена в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Токсикологическая характеристика химических реактивов, используемых в работе

Наименование вещества, его характеристика	Класс опасности	Характеристика воздействия на организм	Агрегатное состояние	ПДК, мг/м ³
Сульфаминовая кислота (NH ₂ SO ₂ OH)	3	Оказывает сильное раздражающее действие на кожу и слизистые оболочки глаз	Твёрдое	2
Рубеановодородная кислота (C ₂ H ₄ N ₂ S ₂)	4	Оказывает раздражение слизистые оболочки глаз и дыхательных путей	Твёрдое	0,1
Фенолфталеин (C ₂₀ H ₁₄ O ₄)	2	Раздражение дыхательных путей, при контакте с кожей и попадании в глаза	Твёрдое	4
Спирт этиловый (C ₂ H ₅ OH)	4	Часто наблюдается понижение вкусовых ощущений и зрения, слабость и дрожание мышц, потеря сна и памяти, галлюцинации.	Жидкость	1000

4.3 Обеспечение безопасности при работе в лаборатории

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 [41]. Предотвратить их проникновение можно, если работать в вытяжном шкафу при включенной вентиляции. Едкие растворы и твердые отходы собирали в специальные емкости, к которых их потом нейтрализовали. При работе с кислотами и щелочами соблюдали специальные правила. Растворы в пипетки набирали с помощью специальных груш. Отбор проб при работе с электролитом производили в перчатках. При

определении запаха химических веществ следует нюхать осторожно, направляя к себе пары или газы движением руки.

Работы, при которых возможно повышение давления, перегрев стеклянного прибора или его поломка с разбрызгиванием горячих или едких продуктов, также выполняются в вытяжных шкафах. Работающий надевает защитные очки (маску), перчатки и фартук. При работах в вытяжном шкафу створки шкафа поднимают на высоту не более 20 - 30 см так, чтобы в шкафу находились только руки, а наблюдение за ходом процесса вести через стекла шкафа. При работе с химическими реактивами включается и выключается вытяжная вентиляция не менее чем за 30 минут до начала и после окончания работ [41].

Смешивание или разбавление химических веществ, сопровождающееся выделением тепла, проводится в термостойкой или фарфоровой посуде. При упаривании в стаканах растворов их тщательно перемешивают, так как нижний и верхний слои растворов имеют различную плотность, вследствие чего может произойти выбрасывание жидкости. Во избежание ожогов, поражений от брызг и выбросов нельзя наклоняться над посудой, в которой кипит какая-либо жидкость. Нагревание посуды из обычного стекла на открытом огне без асбестированной сетки запрещено. При нагревании жидкости в пробирке держат ее отверстием в сторону от себя и от остальных сотрудников. Ни при каких обстоятельствах не допускается нагревание жидкостей в колбах или приборах, не сообщающихся с атмосферой. Нагретый сосуд не закрывается притертой пробкой до тех пор, пока он не охладится до температуры окружающей среды.

Обеспечение безопасности при работе с электроприборами. В лаборатории должен быть общий рубильник для включения и выключения лабораторной сети. Следует использовать приборы заводского изготовления, либо нестандартные, на которые имеются инструкции по их эксплуатации и гарантия предприятия-изготовителя. При их эксплуатации необходимо строго руководствоваться паспортом на оборудование и инструкцией завода-изготовителя.

Электроприборы в лаборатории должны быть обязательно заземлены. Целостность заземления проверяется ответственным за лабораторию. Не следует пользоваться неисправными приборами, приборами с нарушенной изоляцией, с расшатанными штепсельными вилками.

Электрические приборы (особенно электронагревательные) нельзя оставлять без присмотра. Все электронагревательные приборы независимо от мощности должны иметь достаточную тепловую изоляцию со всех сторон. Рядом с нагревательными приборами ни в коем случае не должно находиться горючих веществ и материалов, способных к воспламенению [41].

Необходимо сразу же прекращать работу с применением электрооборудования в следующих случаях:

- при появлении постороннего шума, запаха гари, прекращении подачи электроэнергии;
- при отсутствии или неисправности защитного заземления;

- при нечеткой работе выключателя;
- при неисправности предохранительных и блокировочных устройств, крепежных устройств, ограждения и других средств защиты;
- при повреждении штепсельного соединения, изоляции кабеля;
- при наличии открытых токоведущих частей;
- при появлении на корпусе оборудования ощутимого электрического тока;
- при поломке или появлении трещин в корпусе машины (прибора) [41].

Противопожарные мероприятия. В лаборатории имеются в наличии все необходимые средства для тушения пожара: огнетушители, песок, инвентарь. Обеспечен доступ к действующим водопроводным раковинам и гидрантам. Для тушения органических перекисей применяют воду, для неорганических – сухой песок, порошковые составы и углекислотные огнетушители.

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 [42].

Первая помощь при травмах и отравлениях. Каждый работающий в лаборатории должен знать, где находится аптечка с медикаментами, и уметь оказать первую помощь при различных травмах. В лаборатории необходимо наличие аптечки с обязательным наличием в ней следующих материалов и веществ: 3 % раствора перекиси водорода, 2 % раствора борной кислоты, 5 % раствора натрия углекислого, 20 % раствора хлорида железа (III), стерильной ваты, стерильного бинта, жгута, лейкопластыря, зеленки, 1 % раствора йода.

При термических ожогах обожженные места обильно смачивают раствором перманганата калия или этиловым спиртом. При попадании кислот пораженное место промывают проточной водой в течение 10-15 минут, затем смачивают 3% раствором гидрокарбоната натрия снова промывают водой. При ожогах щелочами после промывания водой кожу смачивают 3% раствором уксусной кислоты и затем опять промывают водой. Попавшие на тело органические вещества, не растворимые в воде, смывают большим количеством растворителя данного вещества, а затем промывают спиртом и смазывают кремом [41].

При ушибах, для уменьшения боли и предотвращения подкожного кровоизлияния, накладывают давящую повязку, а поверх нее лед. При повреждении тканей, особенно при порезах осколками стеклянной лабораторной посуды, помощь оказать как можно быстрее. Для этого удаляют, насколько можно полно, осколки, останавливают кровотечение, очищают поверхность

кожи вокруг раны от грязи и обрабатывают края раны антисептиком, не допуская попадания этих средств внутрь раны.

При внезапном возобновлении кровотечения применяют 3 % раствор пероксида водорода, водный раствор хлорида железа (III), которые вносят непосредственно в рану. Затем накладывают стерильную салфетку или тампон и плотно прибинтовывают, после чего пострадавшего отправляют в медпункт.

При электротравмах до прихода врача пострадавшему обеспечивают полный покой и приток свежего воздуха. Пострадавший не должен делать лишних движений. Если нарушены дыхание и сердечная деятельность, то необходимо немедленно прибегнуть к искусственному дыханию и непрямому массажу сердца и не прекращать эти операции до полного восстановления функций или до прибытия медицинских работников. Искусственное дыхание делается только в том случае, если человек дышит неритмично или не дышит совсем [41].

Выводы по разделу 4:

- в работе рассмотрены анализ опасных и вредных производственных факторов и безопасные приемы работы;
- даны основные правила работы с химическими реактивами, электроприборами и электрооборудованием;
- оценены условия обеспечения пожаробезопасности в лаборатории;
- приведены основные приемы первой помощи при травмах и отравлениях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

1) критический анализ литературных данных показал, что:

– спектр вторичного свинцово-оловянного сырья очень разнообразен, основной его вид – сплавы. На первом месте по переработке стоят легкоплавкие свинцово-оловянные сплавы – припои, отличающиеся большим разбросом содержания в них свинца и олова и наличием легирующих элементов;

– чаще всего свинцово-оловянные сплавы перерабатывают методом прямой пирометаллургической технологии, но она не позволяет получить свинец и олово в виде самостоятельных продуктов. Альтернативой могут стать электрохимические и комбинированные методы, с помощью которых можно разделять свинец и олово при переработке их сплавов.

2) в результате проведенных исследований по анодному растворению свинцово-оловянных сплавов с использованием сульфаминового электролита установлено, что:

– механизм анодного растворения свинцово-оловянных сплавов при использовании в качестве электролита раствора сульфаминовой кислоты зависит от содержания олова в сплаве и близости состава сплава к эвтектическому: при содержании олова в сплаве 60 масс. % анодное растворение свинца и олова происходит одновременно с быстрым ростом потенциала и развитием поляризационных явлений; при содержании олова в сплаве 45 масс. % сначала происходит растворение олова, а затем растворяется свинец. Рост и нарастание поляризационных явлений в этом случае постепенны;

– в ходе анодного растворения свинцово-оловянных сплавов при использовании сульфаминового электролита получают катодные осадки с содержанием в них не менее 98 % олова; что позволяет сделать вывод о перспективности использования сульфаминового электролита при электрохимической переработке свинцово-оловянных сплавов;

3) 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;

4) 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 .

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

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Бердоносков С.С., Бердоносков П.С. Универсальная энциклопедия. Свинец. – М.: Megabook, 2008-2020. – Электронный ресурс на сайте: <https://megabook.ru/article/%D0%A1%D0%B2%D0%B8%D0%BD%D0%B5%D1%86> Дата обращения: 25.01.2020.
- 2 Спиваковский В.Б. Аналитическая химия олова. М.: Химия. – 1975. – 104 с.
- 3 Большаков К.А., Федоров П.И. Химия и технология малых металлов: учебное пособие. – М.: МИХМ, 1984. – 86 с.
- 4 Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ: Учебное пособие для вузов. - 3 - е изд. / Р.А. Лидин. - М.: Химия, 2000. - 480 с.
- 5 Иванова Н.П., Великанова И.А. Гидроэлектрометаллургия : электронный конспект лекций для студентов специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств». – Минск: БГТУ, 2010. – 103 с. – Электронный ресурс на сайте: <https://elib.belstu.by/bitstream/123456789/18581/1/gidroehtrometallurgiya-n.p.-ivanova-i.a.-velikanova.pdf> Дата обращения: 03.02.2020.
- 6 Свинецсодержащее сырье и способы его переработки. – Электронный ресурс на сайте: <https://libmetal.ru/svinec/sirjosvinec.htm> Дата обращения: 12.02.2020.
- 7 Ташполотов Ы., Садыков Э., Турдубаева Ж.А., Матисаков Т.К. Технология переработки техногенных отходов свинца на основе инновационных технологий // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 5-2. – С. 177-179. – Электронный ресурс на сайте: <https://applied-research.ru/ru/article/view?id=9218> Дата обращения: 22.02.2020.
- 8 Купрякова Ю.П. Вторичные материальные ресурсы цветной металлургии. Лом и отходы цветных металлов. Справ./ Под ред.– М.: Экономика, 1984. – 150 с.
- 9 Мировой рынок олова. / Электронный ресурс на сайте <https://www.cmmarket.ru/markets/snworld.htm> Дата обращения 12.03.2020.
- 10 Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. – М.: Металлургия, 1986. – 359 с.
- 11 Россошинский А.А., Лапшов Ю.К., Яценко Б.П. Олово в процессах пайки. – Киев: Наукова думка, 1985. – 197 с.
- 12 Буше Н.А. Подшипниковые сплавы для подвижного состава. – М.: Транспорт, 1967. – 222 с.
- 13 Купряков Ю.П. Производство тяжелых цветных металлов из лома и отходов. – Харьков: Основа, 1992. – 399 с.
- 14 Худяков И.Ф., Дорошкевич А.П., Кляйн С.Э. Технология вторичных цветных металлов. Свердловск: УПИ, 1980. – 76 с.
- 15 Худяков И.Ф., Дорошкевич А.П., Карелов С.В. Металлургия вторичных цветных металлов. – Москва: Металлургия, 1987. – 528 с.

16 Manis Kumar Jha, Pankaj Kumar Chjuble, Amrita Kumari Jha, Archana kumari, Jae-chun Lee, Vinay Kumar, Jinki Jeong. Leaching studies for tin recovery from waste e-scrap // Waste management. – 2012. -№ 32 – P. 1919-1925.

17 Пат. RU22245935 (РФ). Способ извлечения олова из отходов. / Е.П. Бучихин, А.Ю. Кузнецов, В.В. Шаталов. – Электронный ресурс на сайте: <http://www.findpatent.ru/patent/224/2245935.html>

18 Пат. RU2230126 (РФ). Способ регенерации оловянно-свинцового припоя. / А.Н. Парфенов. – Электронный ресурс на сайте: <http://www.findpatent.ru/patent/223/2230126.html>

19 Пат. RU2625156 (РФ). Способ извлечения олова из отходов электронной и электротехнической промышленности. / А.П. Денисенко, М.А. Лучко, С.А. Редькин, Л.А. Штода, К.А. Кривулько, М.В. Семин, В.Б. Салов, Е.В. Черкасов, Н.И. Беззубов. – Электронный ресурс на сайте: <http://www.findpatent.ru/patent/262/2625156.html>

20 Беляев Д.В. Металлургия олова. / Учебник. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1960. – 97 с.

21 Колодин С.М. Вторичное олово. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1963. – 222 с.

22 Колодин С.М. Получение вторичного олова из отходов жести. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1951. – 117 с.

23 Колодин С.М. Вторичное олово и переработка бедного оловянного сырья. – М.: Металлургия, 1970. – 240 с.

24 Ахмадова Г.Ф., Гасанова Ф.Г.. Технология электрохимического получения гидроксида свинца из решётки отработанного свинцового аккумулятора. – 2008. - С. 50-51. Электронный ресурс на сайте: <https://cyberleninka.ru/article/n/tehnologiya-elektrohimicheskogo-polucheniya-gidroksida-svintsa-iz-reshyotki-otrabotannogo-svintsovogo-akkumulyatora/viewer>
Дата обращения: 18.03.2020.

25 Tianxiang Nan, Jianguangyang, Bing Chen. Electrochemical mechanism of tin membrane electrode position under ultrasonic waves // Ultrasonics – Sonochemistry. – 2018. - № 42. – P. 731-737.

26 Yang Jian-guang, Lei Jie, Peng Si-yao, Lv Yuan-lu, Shi Wei-qiang. A new membrane electro-deposition based process for tin recovery from waste printed circuit boards // Journal of Hazardous Materials. – 2016. - № 304. – P. 409-416.

27 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.

28 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.

29 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.

28 Особенности сплавов на основе олова и свинца – Электронный ресурс на сайте: <https://zen.yandex.ru/media/metalloy/osobennosti-splavov-na-osnove-olova-i-svinca-5d1cea9eedee3600ad200cc7> Дата обращения 23.03.2020.

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

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

31 Томилов, А. П. Прикладная электрохимия: учебник для вузов / А. П. Томилов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1984. – 520 с.

32 Фетисов Г.П. Материаловедение и технология металлов: Учебник. – М.: Высшая школа, 2006. – 862 с.

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

34 Диаграммы состояния систем двухкомпонентных сплавов. – Электронный ресурс на сайте: <https://helpiks.org/1-42635.html> Дата обращения 18.02.2020.

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

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

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

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

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

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

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

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