

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология
специальных материалов»

Даулетбакова Аделя Алибековна

Экстракционное извлечение серебра из нитратных растворов экстрагентом на
основе смолы «Октофор-10S»

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

Специальность 5В070900 – Металлургия

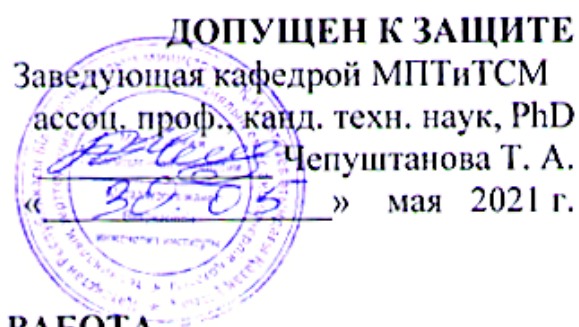
Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология
специальных материалов»



ДИПЛОМНАЯ РАБОТА


На тему: Экстракционное извлечение серебра из нитратных растворов
экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S»

по специальности 5В070900 – Металлургия

Выполнил:

Даулетбакова А.А.

Научный руководитель
ассистент-профессор, канд. техн. наук


Усольцева Г.А.
“31” мая 2021 г.

Алматы 2021

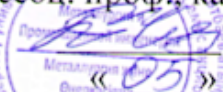
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология
специальных материалов»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой МПТ и ТСМ
Ассоц. проф., канд. техн. наук, PhD

Чепуштанова Т. А.
«05» 01 2021 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение дипломной работы

Обучающемуся Даулетбаковой Аделе Алибековне

Тема: Экстракционное извлечение серебра из нитратных растворов экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S».

Утверждена приказом Ректора Университета № 2131-б от «24» ноября 2020 г.

Срок сдачи законченной работы: «20» мая 2021 г.

Исходные данные к дипломной работе: литературные сведения по экстракции серебра, состав серебросодержащего раствора, экстрагент на основе смолы «Октофор-10S».

Краткое содержание дипломной работы:

а) введение, в котором необходимо отразить актуальность, значимость и новизну работы;

б) критический анализ литературных данных по экстракционному извлечению серебра из водных растворов;

в) экспериментальная часть, в которой отразить экспериментальные данные по экстракции серебра экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S»;

г) экономическая часть, в которой рассчитать затраты на выполнение дипломной работы;

д) безопасность и охрана труда, где показать опасности, вредности и приемы безопасной работы при выполнении исследований;

е) заключение, в котором дать 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	12.02.2021 г.	
Критический анализ литературных данных	27.02.2021 г.	
Экспериментальная часть	30.04.2021 г.	
Экономическая часть	11.05.2021 г.	
Безопасность и охрана труда	14.05.2021 г.	
Заключение	20.05.2021 г.	
Нормоконтроль	25.05.2021 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	18.05.2021 г.	
Охрана труда	Г.А. Усольцева, канд. техн. наук	25.05.2021 г.	
Нормоконтролер	С.С. Коныратбекова, канд. техн. наук	04.06.2021 г.	

Научный руководитель


_____ *подпись*

Усольцева Г.А.

Задание принял к исполнению обучающийся  _____ Даулетбакова А. А.
подпись

Дата

«11» января 2021 г.

АНДАТПА

Дипломдық жұмыс 48 бетте көрсетілген, 4 бөлімнен, 18 суреттен, 14 кестеден, 36 әдебиет көзінен тұрады.

Зерттеу объектілері негізінде «Октофор – 10S» шайыры арқылы экстракция процесіне негізделген құрамында күмісі бар сулы ерітінділер, сығындылар, экстрактар және рафинаттар алынған.

Жұмыстың мақсаты «Октофор-10S» шайыры негізінде экстрагенттің модельді су ерітінділерінен күмісті экстракциялау процесін зерттеу. Жұмыста органикалық реагенттермен әр түрлі шыққан су ерітінділерінен күмісті экстракциялау процестері туралы әдеби мәліметтерге талдау жасалады.

Экстрагент «Октофор-10S» шайыры тазартылған керосинде 25 % өн. бутанол қоспасымен еріту арқылы дайындалды. Құрамында күміс бар сұйылтылған ерітінді экстракция әдісімен қайта өңделілуі мүмкін. Жұмыс барысында экстракция кезінде күмісті алуға бірқатар технологиялық параметрлердің әсері қарастырылды, алынған мәліметтер негізінде «Октофор-10S» шайырына негізделген реагентпен нитрат ерітінділерінен күмісті экстракциялау үшін ұсынылатын жағдайлар таңдалды.

Экстракцияны органикалық және су фазаларының ара қатынасы 1:1, араластыру жылдамдығы кемінде 400 айн/ мин болғанда және рН ~ 8,5, 15 минут бойы жүргізу керек. Алынған ерітінділерден күмісті қайта экстракциялау 50 г/л концентрациясы бар тиомочевина ерітіндісімен мүмкін.

Бұл жұмыста күміс бар ерітінділерді дайындауда және «Октофор-10S» шайыры негізінде экстрагентпен күміс алу кезінде мүмкін болатын зияндар мен қауіптерге талдау жасалады, зерттеу шығындары есептеледі.

АННОТАЦИЯ

Дипломная работа изложена на 48 страницах, содержит 4 раздела, 18 рисунков, 14 таблиц, 36 источников литературы.

Объектами исследований являются модельные водные серебросодержащие растворы, экстракты, реэкстракты и рафинаты, полученные в ходе извлечения серебра экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S».

Цель работы – изучение процесса экстракционного извлечения серебра из модельных водных растворов экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S».

В работе приведен анализ литературных сведений о процессах экстракционного извлечения серебра из водных растворов различного происхождения органическими реагентами.

Экстрагент был приготовлен путем растворения смолы «Октофор-10S» в очищенном керосине с добавкой 25 об. % бутанола. Разбавленный серебросодержащий раствор может быть переработан методом экстракции. В ходе работы рассматривалось влияние ряда технологических параметров на извлечение серебра при экстракции, на основе полученных данных были выбраны рекомендуемые условия для экстракционного извлечения серебра из нитратных растворов реагентом на основе смолы «Октофор-10S».

Экстракцию следует проводить в течение 15 мин при соотношении органической и водной фаз 1:1, скорости перемешивания не менее 400 об./мин и рН ~ 8,5. Реэкстракция серебра из полученных растворов возможна раствором тиомочевины концентрацией 50 г/л. При этом серебро более чем на 95 % переходит в состав экстракта.

В настоящей работе приведен анализ вредностей и опасностей, возможных при приготовлении серебросодержащих растворов и проведении экстракции серебра экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S», выполнены расчеты затрат на выполнение исследований.

ANNOTATION

The thesis is presented on 48 pages, contains 4 sections, 18 figures, 14 tables, 36 sources of literature.

The objects of research are model aqueous silver-containing solutions, extracts, reextracts and raffinates obtained during the extraction of silver by an extractant based on the resin "Oktofor-10S".

The aim of the work is to study the process of extraction of silver from model aqueous solutions by an extractant based on the resin "Oktofor-10S". The paper presents an analysis of the literature data on the processes of extraction of silver from aqueous solutions of various origins by organic reagents.

The extractant was prepared by dissolving the resin "Oktofor-10S" in purified kerosene with the addition of 25 vol. % butanol. Diluted silver-containing solution can be recycled by extraction method. In the course of the work, the influence of a number of technological parameters on the extraction of silver during extraction was considered, and on the basis of the obtained data, the recommended conditions for the extraction of silver from nitrate solutions with a reagent based on the resin "Oktofor-10S" were selected.

Extraction should be carried out for 15 minutes at a ratio of organic and aqueous phases of 1:1, mixing speed of at least 400 rpm and pH ~ 8,5. Reextraction of silver from the obtained solutions is possible with a solution of thiourea concentration of 50 g/l. At the same time, silver is more than 95 % transferred to the composition of the extract.

In this work, an analysis of the hazards and hazards possible in the preparation of silver-containing solutions and the extraction of silver with an extractant based on the resin "Oktofor-10S" is presented, and the cost calculations for the research are performed.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	9
1 Критический анализ литературных данных	11
1.1 Запасы, месторождения и добыча серебра	11
1.2 Основные свойства серебра	13
1.3 Методы получения серебра	14
1.4 Экстракционное извлечение серебра из водных растворов	15
2 Экспериментальная часть	18
2.1 Исходные материалы и реагенты	18
2.2 Приготовление модельных растворов серебра	19
2.3 Приготовление экстрагента на основе смолы «Октофор – 10S»	20
2.4 Методика настройки рН-метра	22
2.5 Методика определения концентрации серебра в исходном растворе	23
2.6 Анализ состояния серебра в водных растворах	25
2.7 Обоснование выполнения исследований по влиянию рН водной фазы на экстракцию серебра экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S»	28
2.8 Экстракция серебра экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S»	29
2.9 Реэкстракция серебра из фазы экстракта	34
3 Экономическая часть	36
4 Безопасность и охрана труда	40
4.1 Организация безопасной работы в лаборатории	40
4.2 Анализ опасных и вредных производственных факторов	40
4.3 Обеспечение безопасности при работе в лаборатории	41
Заключение	44
Список использованной литературы	46

ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние научно-технической проблемы. Известно, что для большинства способов получения серебра из рудной массы используются гидрометаллургические процессы с переводом благородного металла в раствор. Широко известность получил процесс цианирования, основанный на селективном растворении серебра и золота слабо концентрированными растворами цианида (0,03-0,3 %) [1].

Из водных растворов серебро можно извлекать методами цементации, химического осаждения, концентрировать и очищать растворы с привлечением методов сорбции и жидкостной экстракции. В качестве экстрагентов в основном используются серосодержащие и азотсодержащие реагенты. Существуют также фенольные и алкилфенольные серосодержащие реагенты, которые тоже способны извлекать серебро из водных растворов. Хлорсодержащие реагенты в экстракции серебра не используют, так как из-за повышенной концентрации ионов хлора концентрация ионов серебра в органической фазе уменьшается [2].

Актуальность работы. В настоящее время в Республике Казахстан, которая находится среди 20 лучших государств по экспорту серебра, экстракционные методы извлечения серебра не используются. Серебро переводится в раствор вместе с золотом в процессе цианирования рудного сырья и некоторых видов отходов и промпродуктов. Из получаемых растворов серебро вместе с золотом после сорбции получают в результате реализации сложных технологических схем в виде сплава доре и далее отделяют от золота при аффинаже [3]. Одним из методов сокращения технологических операций при получении благородных металлов может быть экстракция, позволяющая разделить золото и серебро до этапа их выделения в общий твердый продукт. Настоящие исследования являются актуальными, так как они позволяют сделать выбор эффективного экстрагента серебра и установить возможность извлечения серебра методом экстракции недорогими органическими реагентами – алкилфенольными смолами, в состав которых входит сера.

Цель работы – изучение процесса экстракционного извлечения серебра из нитратных растворов экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S».

Задачи работы:

- критический анализ литературных данных по экстракционному извлечению серебра из нитратных растворов экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S»;
- освоение методик приготовления водных растворов и раствора экстрагента на основе смолы «Октофор-10S»;
- освоение методики определения серебра в водном растворе методом Фольгарда;
- изучение влияния технологических факторов на процесс экстракционного извлечения серебра из нитратных растворов экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S»;

- выполнение расчета затрат на проведение исследований;
- определение опасностей, вредностей и безопасных приемов работы при выполнении исследований по экстракционному извлечению серебра из нитратных растворов экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S».

Научная новизна работы состоит в том, что установлена возможность экстракционного извлечения серебра из нитратных растворов экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S», основанная на том, что серебро относится к халькофильным элементам и может образовывать хелатные соединения с серусодержащими реагентами.

В ходе исследований получены новые научно-технические результаты:

- серебро на 95 % переходит в состав экстракта при контакте с раствором смолы «Октофор-10S» в очищенном керосине с добавкой 25 об. % бутанола, в следующих технологических условиях: соотношение органической и водной фаз 1:1, скорость перемешивания не менее 400 об./мин, рН водной фазы около 8,5, продолжительность экстракции – 15 минут;

- установлено, что при избытке в водном серебросодержащем растворе ионов аммония происходит снижение извлечения серебра в органическую фазу, которое может быть вызвано двумя причинами: конкурирующей экстракцией иона аммония или высаливающим действием соли аммония;

- реэкстрагентом серебра может являться водный раствор тиомочевины концентрацией 50 г/л.

Теоретическая и методологическая основы работы. Настоящая дипломная работа основана на теоретических знаниях о процессе экстракции серебра экстрагентами различного типа. При выполнении исследований по теме дипломной работы были использованы методики: титриметрического анализа серебра роданидом аммония (метод Фольгарда), приготовления водных и органических растворов. При работе с химическими реагентами различного типа соблюдались техника безопасной работы, правила и принципы выполнения экспериментов и обработки экспериментальных данных по экстракции и реэкстракции серебра из водных растворов.

Практическая база выполнения дипломной работы. Дипломная работа выполнена с использованием оборудования и реактивов исследовательских лабораторий кафедры «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» Института металлургии и промышленной инженерии (ГМК, ауд. 302).

Обоснование необходимости выполнения работы. Выполнение работы по извлечению серебра из нитратных растворов экстрагентом на основе смолы «Октофор – 10S» является необходимым, так как могут позволить изменить современные технологические схемы, путем селективного извлечения серебра из продуктивных растворов и десорбатов благородных металлов.

1 Критический анализ литературных данных

1.1 Запасы, месторождения и добыча серебра

Серебро относится к халькофильным элементам, его кларк в земной коре составляет $7 \cdot 10^{-6}$ %. Серебро в природе встречается в самородном виде, а также в форме серебряных и серебряносодержащих минералов, входящих в состав сульфидов, серебряных сульфосолей, галоидов, теллуридов и селенидов. Известно более 60 минералов серебра. Самородное серебро обычно содержит примеси золота, меди, железа, иногда висмута, сурьмы и ртути. Самый большой самородок серебра был найден в 15 веке на территории Рудных гор. Эти горы находятся в Германии и Чехии, самородок, вероятно, находился в германской части гор. Самородок имел массу 20 тонн и состоял из многих скрепленных между собой самородков [1, 2].

Промышленные руды серебра преимущественно комплексные. Среди них различают собственно серебряные и комплексные серебряносодержащие. В собственно серебряных рудах серебро является одним из основных полезных компонентов. В комплексных серебряносодержащих рудах, где основное промышленное значение имеют другие металлы (золото, медь, свинец, цинк, олово и другие), серебро является попутно извлекаемым компонентом [2].

По состоянию на начало 2020 года, запасы серебра в недрах Земли оцениваются в 560 тыс. т. Страны, которые располагают наибольшими запасами серебра: США (5 %), Мексика (7 %), Китай (8 %), Австралия и Польша (по 14 %), Чили (14 %), Перу (23 %). Казахстан по запасам серебра входит в десятку ведущих стран мира [1, 2].

В 2019 году серебро добывалось в 62 странах мира и всеобщими усилиями, было добыто 27 000 тонн этого металла. Львиная доля добычи пришлась на Латинскую Америку. Лидерами по добыче серебра в 2019 году стали [2]:

- Мексика – 6,3 тыс. т;
- Перу – 3,8 тыс. т;
- Китай – 3,6 тыс. т;
- Россия – 2,1 тыс. т;
- Польша – 1,7 тыс. т.

Информация по «чистому» экспорту серебра, из которой видно, что Республика Казахстан на 11 месте в мире, представлена на рисунке 1.

На территории Республики Казахстан расположено примерно 4 % всех мировых запасов золота, немного меньше доля серебра. На территории страны существует более 250 собственно серебряных (с общей удельной ценностью серебра в рудах 70 % и более по отношению к другим полезным компонентам) и комплексных (полиметаллических) серебряных месторождений (с удельной ценностью 30-70 %). Серебро добывается из серебряносодержащих месторождений попутно при комплексной переработке медных, колчеданно-полиметаллических, свинцово-цинковых и золотосеребряных руд.



Рисунок 1 – Чистый экспорт серебра в 2019 г. [2]

Основные запасы серебра в Казахстане сосредоточены:

- 39,5 % в колчеданно-полиметаллических месторождениях Рудного Алтая (Малеевское, Орловское, Тишинское и др.);
- 28,5 % в свинцово-цинковых месторождениях Центрального и Южного Казахстана (Жайрем, Миргалымсай и др.);
- 23,9 % в медных рудах Жезказганского района (Жезказган, Жаманайбат и др.);
- 5,6 % в медно-порфировых месторождениях Центрального Казахстана (Актогай, Бозшаколь и др.);
- 2,5 % в золотосеребряных месторождениях Центрального и Южного Казахстана (Таскора, Архарлы и др.) [3].

Наиболее перспективными и инвестиционно привлекательными для добычи серебра являются месторождения, представленные в таблице 1 [3].

Таблица 1 – Перспективные месторождения серебра Республики Казахстан

Наименование	Геологическая зона	Содержание серебра, г/т	
		минимум	максимум
Алабуга	Токрауская	100	7000
Такырное	Чу-Илийская	130	604,6
Караоба	Северная и Восточная	300	30000
Ботабурум	Чу-Илийская	418	540
Пшуктау	Токрауская	517	1794
Наурасбай	Токрауская	среднее – 364,9	
Павловское	Валерьяновская	248,8	1938,1

1.2 Основные свойства серебра

Серебро – Ag – серебристо-белый металл, имеющий плотность 10,5 г/см³ и температуру плавления 960,5 °С, температура кипения – 2212 °С. Его порядковый номер в таблице Д.И. Менделеева – 47, атомная масса – 107,8682. Распределение электронов - 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p⁶4d¹⁰5s¹. Серебро обладает высокими тепло- и электропроводностью, отражательной способностью и химической стойкостью. Это мягкий и пластичный металл, легко поддающийся обработке давлением [4].

Основные химические свойства серебра [4-6]:

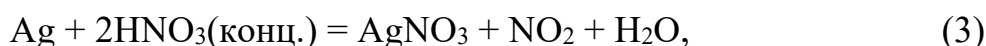
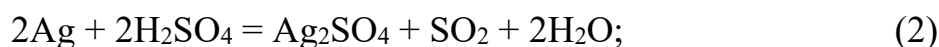
– при нормальных условиях не реагирует с кислородом, при нагревании до 170 °С покрывается оксидной пленкой:



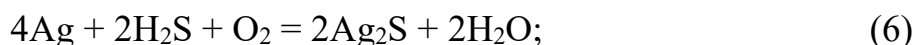
– сохраняет металлический блеск при действии воздуха, влаги и углекислого газа;

– не реагирует с водой, щелочными растворами, с водородом, азотом, углеродом и кремнием, с растворами разбавленной соляной и серной кислот;

– с концентрированной серной кислотой и азотной кислотами реагирует по реакциям:



– при обычных условиях реагирует с серой и сероводородом, образуя сульфид серебра (I):



– при нагревании с галогенами образуются галогениды серебра (I):



– в растворе цианида натрия в присутствии кислорода воздуха серебро и его оксид растворяются с образованием дицианоаргентата (I) натрия [5, 6]:

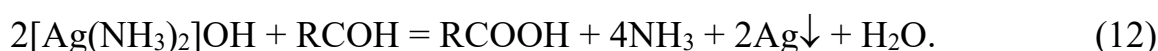




– серебро и его оксид образуют комплексные соединения с аммиаком и роданидами:



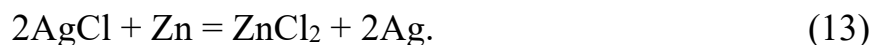
– гидроксид диамминсеребра (I) находит широкое применение как реагент на альдегидную группу (реакция «серебряного зеркала»):



1.3 Методы получения серебра

Сырьем для получения серебра могут быть отходы переработки полиметаллических сульфидных руд и шлак, образующийся при переработке свинцовых руд. К расплаву отходов добавляют металлический цинк, при этом образуются устойчивые интерметаллиды серебра, всплывающие на поверхности расплава в виде «серебристой пленки». Снятую с поверхности расплава пленку нагревают для отгонки цинка и окисления примесного свинца. Окончательную очистку серебра осуществляют электрохимическим методом.

Для получения серебра ранее широко использовали отходы кино- и фотопромышленности. Отходы, содержащие серебро, обрабатывают соляной кислотой. Образовавшийся осадок хлорида серебра отделяют и восстанавливают цинком в солянокислой среде согласно правилу – более активные металлы вытесняют менее активные из их солей [6]:



В качестве восстановителя в щелочной среде часто используют формальдегид:



Другой путь переработки хлорида серебра – это прокалывание с карбонатом натрия:



Образовавшееся серебро многократно промывают водой, высушивают и сплавляют. Затем проводят очистку электрохимическим методом. Серебро

можно получить путем перевода соли серебра в нерастворимый карбонат с последующим разложением при нагревании:



Рассмотренный способ значительно дешевле, поскольку позволяет избежать стадию электролиза.

Коллоидное серебро можно получить химическим способом при взаимодействии растворов нитрата серебра с сульфидом железа (II) в щелочной среде, предложенным американским химиком М. Ли Кэреем в 1889 г. Раствор имеет буро-красный цвет и постепенно выпадает осадок коллоидного серебра – черный зернистый порошок, содержащий примерно 97 % серебра [6].

Наночастицы серебра, широко используемые для получения различных материалов с антисептическими свойствами, – один из наиболее изученных объектов нанотехнологии, но диапазон их применения еще не до конца изучен. Получение наночастиц серебра размером 10–20 нм (рисунок 2) осуществляют методом химического восстановления в водных растворах ионов серебра с помощью глюкозы, аскорбиновой кислоты, гидразина, боргидрида натрия и других восстановителей [7].

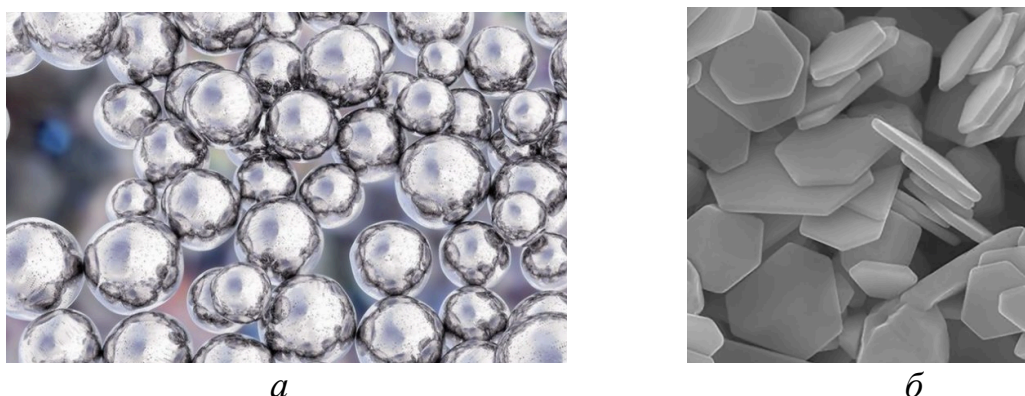
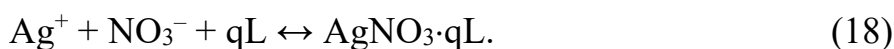


Рисунок 2 – Наночастицы серебра под микроскопом, полученные путем восстановления с глюкозой (а) и боргидридом натрия (б)

1.4 Экстракционное извлечение серебра из водных растворов

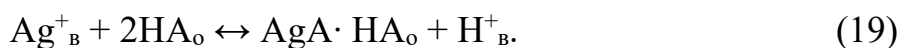
В экстракции выделяют координационно сольватированные, несольватированные, внутрикислотные соединения, ионные ассоциаты (ионные пары). По природе донорного атома экстрагенты можно классифицировать как азот-, фосфор-, кислород- и серусодержащие. В экстракции ионов серебра (I) наибольшее значение имеют серусодержащие и азотсодержащие реагенты.

При экстракции серебра органическими сульфидами наибольший интерес представляют азотнокислые среды, механизм извлечения серебра (I) из которых всесторонне изучен в работах Михайлова, Торгова, Розана и других авторов [8-13]. Его можно описать следующим уравнением:



Особенностью экстракции является то, что в органической фазе могут образовываться сразу несколько сольватов.

Изучены также экстракционные свойства тетрафенилимидотиодифосфата $(\text{PhO})_2\text{PONHPS}(\text{OPh})_2$ по отношению к серебру. Экстракцию осуществляли из водных растворов, а также из перхлоратных сред. Установлено, что коэффициент распределения $\text{Ag}(\text{I})$ с ростом кислотности водной фазы снижается. Предложено следующее уравнение экстракции серебра [13]:



В последние годы интенсивно синтезируются и исследуются краун-эфиры, в которых часть атомов кислорода замещена на азот, серу и другие гетероатомы [14-16]. Серебро достаточно эффективно экстрагируется нейтральными азотсодержащими и алкилфенольными реагентами [17-19].

Ряд исследований показал, что извлечение золота и серебра из тиоцианатных растворов в растворе, которого экстрагент для извлечения серебра содержит – 1,5-2 моль/л трибутилфосфата и 0,015-0,022 моль/л дифенилтиокарбамида в керосине. Экстракцию проводили при порционной и разовой подаче экстрагента из солянокислых растворов объемом $V_{\text{раст}} = 0,1$ л с концентрациями хлористого натрия $C_{\text{NaCl}} = 240$ г/л, $C_{\text{HCl}} = 2-3$ н, $t_1 = 20$ °С и $t_2 = 60$ °С и разными соотношениями водной и органической фазы. Порционная экстракция (рисунок 3) осуществлялась в 5 стадий, на каждой стадии использовали трибутилфосфат $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$. Условия экстракции: $V_{\text{ТБФ}} = 0,02$ л, соотношение О:В = 1:5, а при разовой подаче экстрагента $V_{\text{ТБФ}} = 0,1$ л, О:В = 1:1, время экстракции на каждой стадии составило $t = 10$ мин [20-22].

При экстракции использовали растворы содержащие комплексные хлориды серебра. Экстракция проводилась при постоянном перемешивании, результаты экстракции определяли по остаточной концентрации иона металла в рафинате. Реэкстракцию серебра из органической фазы осуществляют смесью 8 % раствора тиомочевина $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ и 10 % раствора HCl [20-23].

Для экстракционного извлечения серебра опробованы как индивидуальные экстрагенты (трибутилфосфат (ТБФ), алифатические спирты (1 октанол и 2 октанол), метилгексилкетон – октанон), так и смеси триалкиламина (ТАА) с добавками спирта и кетона в качестве модификатора. При экстракции серебра различными экстрагентами из модельных растворов на фоне хлорида никеля лучшие показатели экстракции были получены при использовании смеси триалкиламина с добавками кетона или спирта, за одну ступень экстракции

удавалось извлечь до остаточной концентрации 0,037 и 0,048 г/л соответственно.

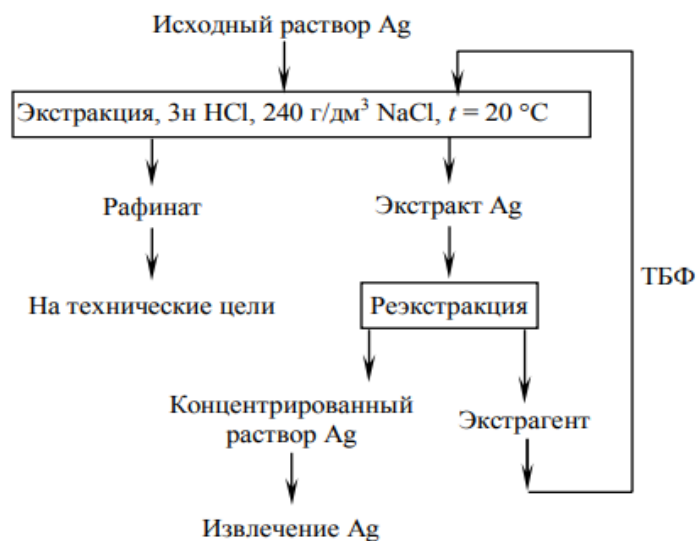


Рисунок 3 – Технологическая схема извлечения ионов серебра из водных растворов их солей

В последующих операциях для извлечения серебра использовалась смесь 30 % ТОА + 40 % 2-октанона в разбавителе «Эскайд». При исследовании влияния хлоридного фона на экстракцию серебра установлено что с увеличением концентрации хлорид ионов коэффициенты распределения серебра уменьшается. Снижение экстракции обусловлено, очевидно, изменением состояния серебра в водном растворе – уменьшается концентрация хорошо экстрагируемого комплекса $[AgCl]$. Максимальная степень извлечения серебра $E = 88,7 \%$ наблюдается при концентрации $C = 2,8$ моль/л. Следовательно, для глубокой количественной экстракции серебра (менее 0,01 мг/л) при невысоком хлоридном фоне необходимо 3 ступени экстракции [21,23].

Выводы по разделу 1:

– серебро – электроположительный металл, однако способно окисляться и вступать во взаимодействие со многими веществами и химическими элементами, в водных растворах часто образует комплексные соединения;

– в основу методов переработки серебрясодержащих отходов и рудных материалов легли свойства металла вступать во взаимодействие с галогенами и их соединениями, использование восстановителей, в числе которых находятся более активные металлы, а также способность карбоната серебра разлагаться при нагревании с образованием металлического серебра;

– к числу эффективных методов извлечения серебра из водных растворов относится экстракция, причем наиболее перспективными экстрагентами являются серусодержащие реагенты.

2 Экспериментальная часть

2.1 Исходные материалы и реагенты

В настоящей дипломной работе в ходе исследований были использованы материалы и химическая посуда, перечень которых и предназначение представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Перечень материалов и химической посуды, использованных при выполнении исследований

Наименование	Назначение
Мерная колба (1000 мл)	Для приготовления раствора нитрата серебра и буферных растворов для рН-метрии
Коническая колба (100 мл)	Для титрования растворов серебра
Стакан (50 и 400 мл)	Для проведения экстракции и реэкстракции и измерения рН водной фазы
Микробюретка	Для титрования растворов серебра
Бутыль (1000 мл)	Для хранения растворов серебра и роданида аммония
Стеклянная палочка	Для приготовления растворов
Коническая воронка	Для фильтрования и переливания растворов
Пипетка Мора (1, 5 и 25 мл)	Для отбора проб на анализ
Ступка с пестиком	Для измельчения смолы Октофор-10S
Делительная воронка	Для разделения органической и водной фаз
Резиновая груша	Для отбора проб на анализ и отбора растворов аммиака для добавки в раствор серебра при регулировке рН водной фазы
Бутыль для воды (20 л)	Для хранения дистиллированной воды
Промывалка	Для промывки химической посуды дистиллированной водой и доведения до метки при приготовлении растворов
Штатив лабораторный с держателем	Для крепления делительной воронки при разделении органической и водной фаз
Банка полиэтиленовая (500 мл)	Для хранения измельченной смолы
Мензурка (50, 500 и 1000 мл)	Для приготовления приблизительных растворов и раствора смолы Октофор-10S в керосине и отбора реагентов на экстракцию и реэкстракцию серебра
Бумага для рН-метрии	Для экспресс-контроля рН водной фазы
Фильтровальная бумага «желтая лента»	Для фильтрования раствора смолы Октофор-10S в керосине и раствора железоаммонийных квасцов

Перечень химических реактивов и веществ, использованных при выполнении дипломной работы представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Перечень химических реактивов и веществ, использованных при выполнении дипломной работы

Наименование	Химическая формула	Соответствие качеству	Назначение
Серебро азотнокислое	AgNO ₃	ГОСТ 1277-75	Для приготовления растворов серебра
Керосин	-	ГОСТ 10227-86	Для приготовления экстрагента
Смола Октофор-10S	-	ТУ-85-05-62-79	
Бутанол-2	C ₄ H ₉ OH	ТУ 2421-018-05766801-94	
Стандарт-титр «Аммоний роданистый»	NH ₄ CNS	ТУ 2642-581-00205087-2007	Для определения содержания серебра в водных растворах
Железоаммонийные квасцы	NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ *12H ₂ O	ТУ 6-09-5359-88	
Буферный раствор 1	-	pH = 1,68	Для настройки и проверки pH-метра
Буферный раствор 2	-	pH = 6,86	
Буферный раствор 3	-	pH = 9,18	
Аммиак водный	NH ₄ OH	ГОСТ 3760-79	Для регулировки pH модельных растворов
Азотная кислота	HNO ₃	ГОСТ 4461-77	
Аммоний хлористый	NH ₄ Cl	ГОСТ 2210-73	Для определения влияния на экстракцию серебра иона аммония NH ₄ ⁺

2.2 Приготовление модельных растворов серебра

Для проведения экспериментов по теме дипломной работы нужно было приготовить раствор нитрата серебра концентрацией в нем серебра 20 г/л. Молярная масса AgNO₃ составляет 169,86 г/моль. Составляем пропорцию для расчета навески на 1 л:

- 169,86 г/моль AgNO₃ содержит 107,86 г/моль серебра;
- X г AgNO₃ – 20 г серебра, откуда

$$x = \frac{20 \cdot 169,86}{107,86} = 31,496 \text{ г/л.} \quad (20)$$

На технических весах взвесили на часовом стекле 31,494 г соли. В мерную колбу объемом 1 л налив некоторое количество воды высыпав AgNO₃

массой 31,494 г с помощью воронки, тщательно промываем горлышко колбы дистиллированной водой и воронку от возможных остатков крупиц соли и доводим до метки дистиллированной водой. Растворение идет быстро, с поглощением тепла. Для повышения кислотности и предотвращения гидролиза соли в раствор добавили 0,2 мл HNO_3 . Полученный раствор являлся исходным для приготовления разбавленных растворов нитрата серебра.

2.3 Приготовление экстрагента на основе смолы «Октофор – 10S»

Оборудование, использованное в ходе приготовления экстрагента:

- магнитная мешалка марки Heidolph MR Hei-Standard;
- мерные стаканы (200 и 80 мл);
- колбы (100 мл);
- делительная воронка;
- лабораторный штатив;
- резиновая груша;
- резиновые подставки;
- пипетки Мора (1, 5 и 25 мл);
- алундовая ступка с пестиком;
- мерная колба (1000 мл).

Измельчение смолы. Смола «Октофор – 10S» произведена в АО «Бальзам» Российской Федерации. Представляет собой аморфные куски, темно-коричневого цвета с неровностями (рисунок 4, а). После раскола с помощью молотка получились острые куски смолы блестящего коричневого цвета, чем-то напоминающие темный янтарь (рисунок 4, а), просвечивающие на свету. Затем смолу измельчили в ступке (рисунок 4, б). Полученный продукт пересыпали в специально подготовленную сухую посуду.

Очистка керосина. Так как в качестве растворителя для смолы был выбран керосин, нужно было провести его очистку. Для очистки керосина использовали серную кислоту (H_2SO_4) концентрацией 1:1 и 20 % раствор гидроксида натрия.

Соотношение фаз при очистке керосина поддерживали $V_0:V_B = 3:1$. Продолжительность очистки составила 1 час. Очистка керосина производится в следующем порядке. Сначала производится обработка раствором серной кислоты, затем – гидроксидом натрия и после этого – промывка водой до нейтрального значения pH водной фазы. При очистке керосина серной кислотой получили водную фазу зелено-желтоватого цвета. После промывки керосина раствором гидроксида натрия – мутный белесый раствор.

Растворение серусодержащей смолы «Октофор-10S» в керосине. Известно, что смола «Октофор 10S», которая является основой для приготовления экстрагента, используемого в работе, имеет структурную формулу, показанную на рисунке 5 [24].



а)



б)

а) образец смолы до и после раскола молотком;
 б) смола после измельчения в ступке

Рисунок 4 – Смола «Октофор – 10S» и процесс ее измельчения

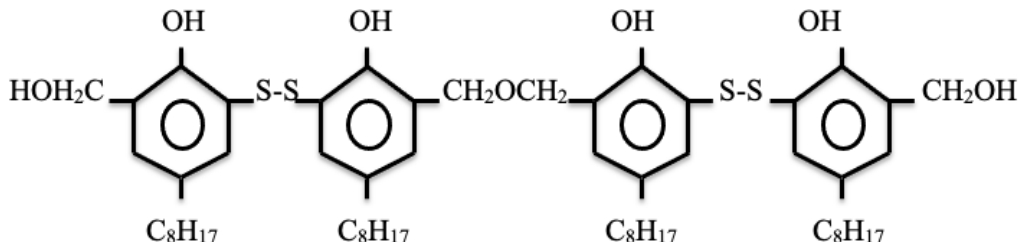


Рисунок 5 – Структурная формула алкилфенольной серусодержащей смолы марки «Октофор-10S»

Перед взвешиванием смолы были проведены расчеты для приготовления раствора смолы в керосине концентрацией 0,25 моль/л. Молекулярная масса смолы «Октофор-10S» – $M(\text{Октофор-10S}) = 1150$ г/моль [24]. Тогда для получения требуемой концентрации смолы в керосине на 1 л потребуется:

$$0,25M = 0,25 \cdot 1150 = 287,5 \text{ г/л.} \quad (21)$$

На технических весах взвесили 287,5 г порошка на основе смолы «Октофор-10S». Для удобства проводили растворение экстрагента в 2-х колбах, объемом 1 л и 2 л. В колбе объемом 2 л растворяли 287,5 г в керосине высокой чистоты, с постепенным добавлением 250 мл раствора бутанола-2 ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$), который добавляли для предотвращения образования третьей фазы [24].

Во второй колбе аналогично растворяли 172,5 г в 600 мл керосина высокой чистоты с последующим добавлением 150 мл раствора бутанол-2 ($C_4H_{10}O$). Растворение проводили на магнитной мешалке, добавляли небольшими порциями, по мере растворения, «Октофор-10S». Полученный раствор был почти черного цвета, и не просвечивался на свету.

Начальная стадия растворения смолы в смеси керосина и бутанола-2 и готовый экстрагент показаны на рисунке 6.



а



б

Рисунок 6 – Начальная стадия растворения смолы «Октофор-10S» в органической фазе (керосин + бутанол-2) (а) и готовый экстрагент (б)

2.4 Методика настройки рН-метра

рН-метр используется для определения активности H^+ в растворах или агрессивных средах. Для подготовки измерительного электрода необходим насыщенный раствор KCl . Методика приготовления насыщенного раствора хлорида калия: в стакане с дистиллированной водой, постепенно растворяли соль хлорида калия до тех пор, пока соль не перестала растворяться.

Тщательно промыв электрод дистиллированной водой, с помощью пипетки Мора залили нужное количество полученного раствора. Для проверки исправности рН-метра приготовили из стандарт-титров буферные растворы со значением рН 1,68; 6,86 и 9,18. С помощью полученных буферных растворов был подготовлен к работе рН-метр.

При первичной проверке рН-метра были получены следующие значения:

- раствор 1,68; рН = $1,56 \div 2,35$; среднее значение 1,94; Δ рН = 0,26;
- раствор 6,86; рН = $7,32 \div 7,47$; среднее значение 7,39; Δ рН = 0,53;

– раствор 9,18; рН = 9,6÷9,78; среднее значение 9,69; ΔрН = 0,51.
Расчет относительного расхождения исходя из шкалы рН от 0 до 14:

$$x = \frac{0,43}{14} * 100 = 3,07 \%. \quad (22)$$

После настройки рН-метра были получены значения рН, отклонения которых от нормативных были уже приемлемыми:

- раствор 1,68; рН = 1,54÷1,63; среднее значение 1,59; ΔрН = -0,08;
- раствор 6,86; рН = 6,84÷6,87; среднее значение 6,86; ΔрН = 0;
- раствор 9,18; рН = 9,12÷9,19; среднее значение 9,15; ΔрН = - 0,03.

2.5 Методика определения концентрации серебра в исходном растворе

Сущность метода Фольгарда для определения концентрации серебра в водных растворах. Для определения содержания серебра в водных растворах используются следующие методы: методы осаждения, объемные методы, колориметрические методы, а также специальные методы анализа. Важнейший метод определения концентрации серебра в исходном растворе – метод Фольгарда [25]. Метод основан на образовании окрашенного комплекса FeCNS^{2+} , который образуется в присутствии железоаммонийных квасцов при титровании растворов серебра раствором роданида калия или аммония в точке эквивалентности. Исходный раствор, в который добавлено определенное количество раствора железоаммонийных квасцов, титруют заранее подготовленным раствором роданида калия или аммония, до появления розового цвета (рисунок 7).

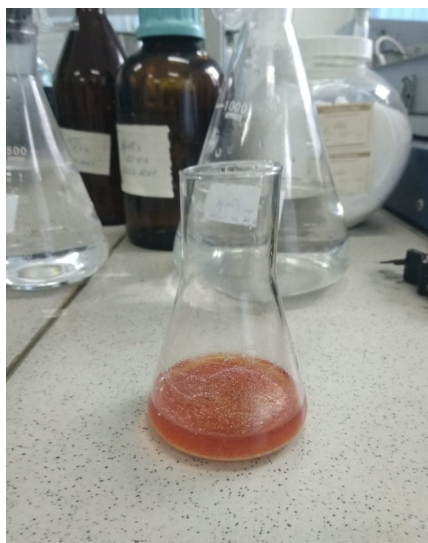
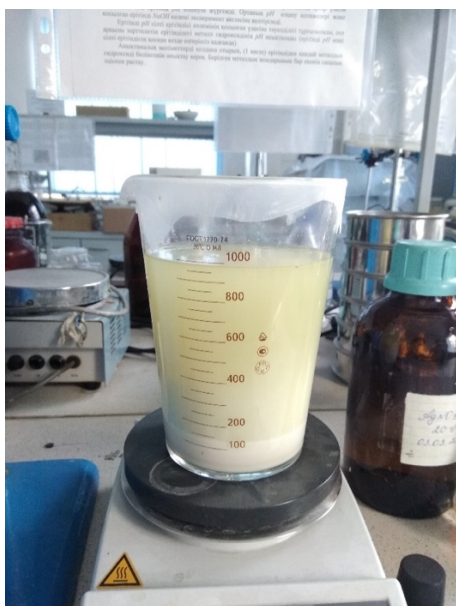


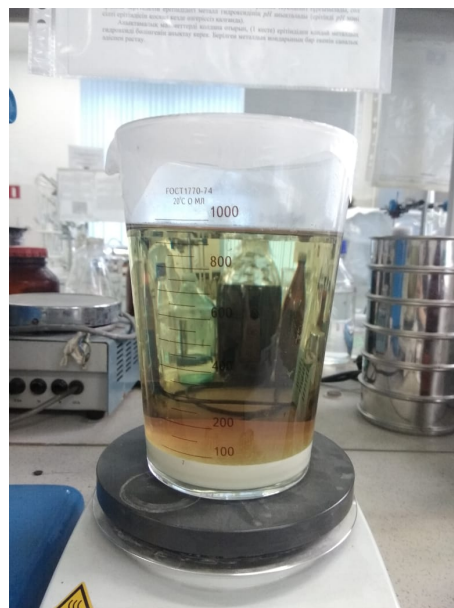
Рисунок 7 – Проба серебросодержащего раствора после титрования раствором роданида аммония в присутствии железоаммонийных квасцов

Приготовление раствора железоммонийных квасцов. Для приготовления раствора железоммонийных квасцов взвесили на аналитических весах 140 г соли данного реагента, и начали растворять в стакане объемом 1 л, с небольшим количеством дистиллированной воды. Так как растворение проходило медленно, довели отметку воды до 700 мл и поставили на магнитную мешалку. По методическим рекомендациям [25] для повышения скорости растворения добавили 300 мл концентрированной HNO₃. Продолжительность растворения на магнитной мешалке составила 2 часа.

Готовый раствор был мутным, светло-зеленого цвета (рисунок 8, а). Отстоявшийся раствор имел фисташковый цвет (рисунок 8, б), его отфильтровали и перелили в колбу с притертой пробкой.



а



б

Рисунок 8 – Раствор железоммонийных квасцов до (а) и после (б) отстаивания

Анализ модельного раствора нитрата серебра. Взяли для анализа 5 мл аликвоты разбавленного раствора разбавили дистиллированной водой. Затем по методике определения серебра в исходном растворе добавили 5 мл HNO₃ 6 г-экв/л и 1 мл раствора железоммонийных квасцов. Полученный раствор отправили на титрование. В качестве титранта использовали раствор роданистого аммония 0,1 н на 1 л. Титрование производилось медленно, по каплям, до появления розового оттенка. Объем роданистого аммония, пошедшего на титрование – 1,4 мл.

Расчет концентрации серебра C(Ag) в г-экв/л проводится по формуле:

$$C(\text{Ag}) = C(\text{PA}) * V(\text{PA}) / V(\text{Ag}), \quad (23)$$

где C(PA) – концентрация роданида аммония, г-экв/л;

$V(\text{PA})$ – объем роданида аммония, пошедшего на титрование, мл;
 $V(\text{Ag})$ – объем раствора, содержащего серебро, взятого для анализа, мл,

$$C(\text{Ag}) = 0,1 * 1,4/5 = 0,028 \text{ г-экв/л.} \quad (24)$$

Расчет концентрации раствора в г/л производится путем пересчета по пропорции:

- 1 г-экв AgNO_3 равноценен 107,86 г/л Ag;
- 0,028 г-экв AgNO_3 – x г/л Ag:

$$X = \frac{0,028 * 107,86}{1} = 3,02 \text{ г/л.} \quad (25)$$

Таким образом, концентрация серебра в исходном разбавленном растворе составила 3,02 г/л.

2.6 Анализ состояния серебра в водных растворах

Экстракционное извлечение ионов серебра во многом зависит от pH и состояния серебра в водных растворах. Для установления форм существования серебра в водных растворах выполнили термодинамический анализ с помощью диаграмм Eh-pH, построенных в программе HSC Chemistry 5.11 компании Outokumpu Technology Engineering Research.

Концентрацию серебра для построения диаграмм выбрали исходя из среднестатистической при проведении экстракционных процессов 1-5 г/л, что близко к 0,001 моль/л для серебра. Поскольку экстракцию проводили при комнатной температуре, то рассмотрим диаграмму Eh-pH для системы Ag-H₂O (без влияния примесных ионов) при 25 °C (рисунок 9).

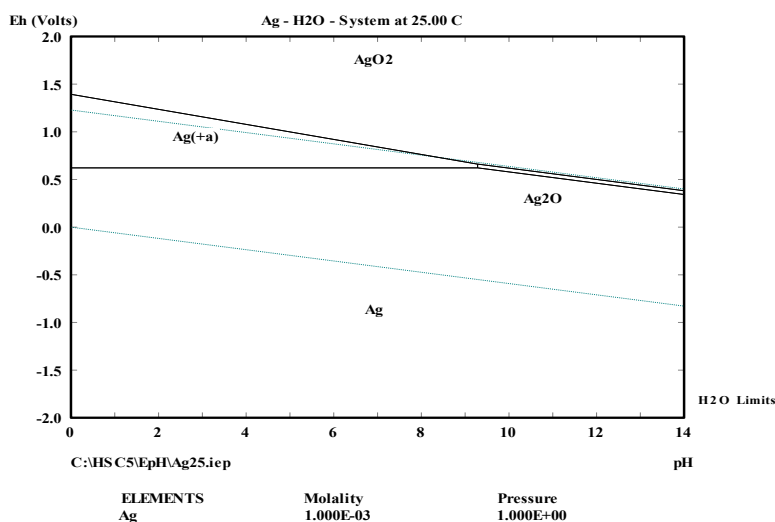


Рисунок 9 – Диаграмма Eh-pH для системы Ag – H₂O

Как следует из представленной диаграммы, серебро в системе в виде Ag^+ может присутствовать в области окислительных потенциалов в интервале рН от 0 до 9,7, причем область существования сужается в сторону щелочных значений рН. Это говорит о том, что возможная экстракция серебра органическими реагентами в широком интервале рН, причем наиболее вероятно его экстракция катионообменными экстрагентами.

В число анионов в серебросодержащих водных растворах очень часто входят серу-, азот- и хлорсодержащие ионы, которые могут влиять на состояние серебра и формы его нахождения в водных растворах. Системы, содержащие хлор, как известно, приводят к образованию нерастворимого хлорида серебра ($\text{PP}_{\text{AgCl}} = 1,78 \cdot 10^{-10}$) [26], поэтому серебросодержащие системы с участием хлорид-иона не рассматривали.

В дипломной работе готовили модельный раствор из нитрата серебра, поэтому наиболее важными являются системы с участием ионов азота. Диаграммы Eh-рН для системы $\text{Ag} - \text{N} - \text{H}_2\text{O}$ показаны на рисунке 10.

Из диаграммы видно, что область существования Ag^+ в присутствии азота уменьшается ввиду возможности образования нитрида серебра AgN_3 при Eh от 0,5 до 1,0 В. При рассмотрении диаграммы с неустойчивыми ионными соединениями серебра (рисунок 10, б) видно, что кроме иона Ag^+ в системе имеются в наличии катион Ag^{+2} , комплексный катион $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ и анион AgO^- . Это говорит о возможности экстракции в области существования и неустойчивых ионов, следовательно, практически во всем интервале рН. Области существования неустойчивых ионов:

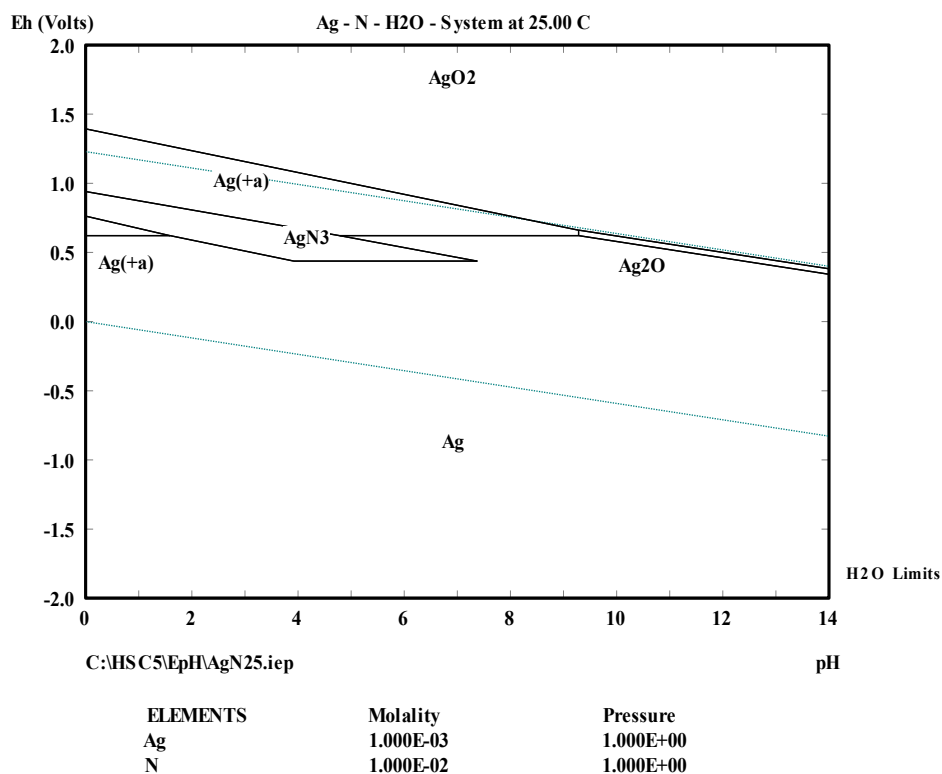
- Ag^{+2} : Eh > -0,4 В, рН > 12;
- $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$: Eh < 0 В, рН > 7,7;
- AgO^- : во всей области существования металлического серебра, вплоть до области существования комплексного иона $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

Наличие в системе комплексного иона $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ может привести к тому, что для экстракции серебра наиболее эффективными будут хелатообразующие экстрагенты, которые обладают высокими селективными свойствами и обычно имеют большой коэффициент распределения металлов.

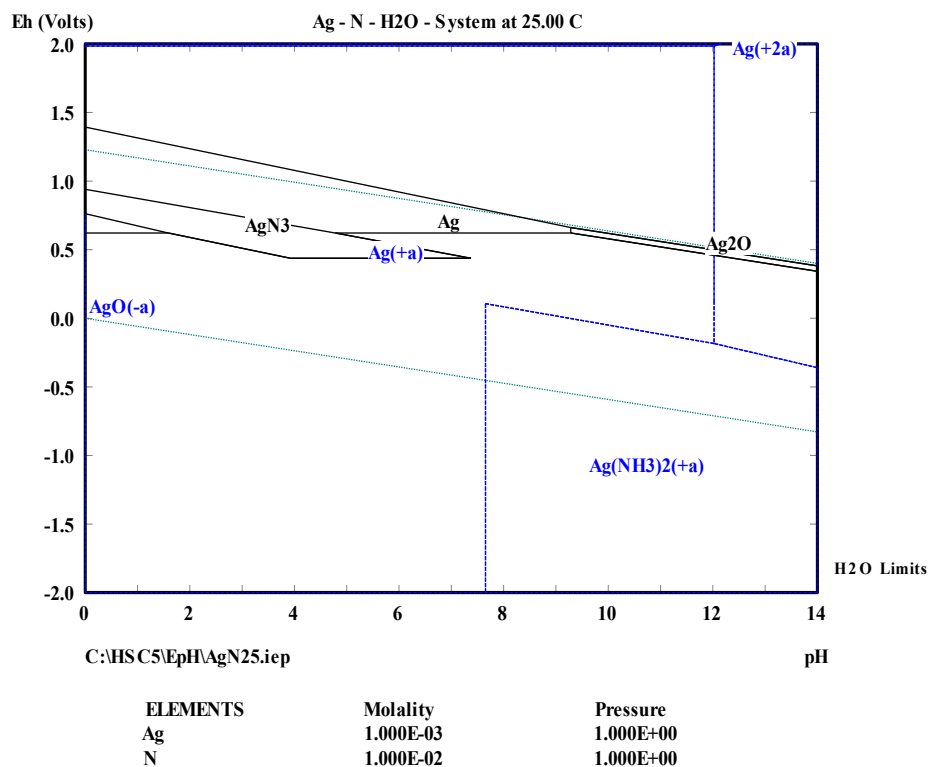
Введение в систему серы (рисунок 11) приводит к появлению в системе нового аниона $\text{Ag}(\text{HS})_2^-$, который образуется в интервале Eh от минус 0,5 до минус 0,3 В и рН < 3. Поскольку серебро относится к халькофильным элементам, то вполне возможно, что экстрагент на основе смолы «октофор-10S» будет эффективным для извлечения серебра и в кислой области рН.

Диаграмма Eh-рН системы, в которой присутствуют азот и сера представлено на рисунке 12.

Как видим, новых ионов в системе не появляется, все рассмотренные выше ионы сохраняются. Следовательно, экстракция серебра возможна во всем интервале рН водной фазы в присутствии как окислителей, так и восстановителей. Выбор экстрагента будет зависеть от его типа, экстракционной способности и вида ионов серебра.



a



б

Рисунок 10 – Диаграмма Eh-pH для системы Ag – N – H₂O при 25 °C для устойчивых (*a*) и неустойчивых ионных форм (*б*) серебра

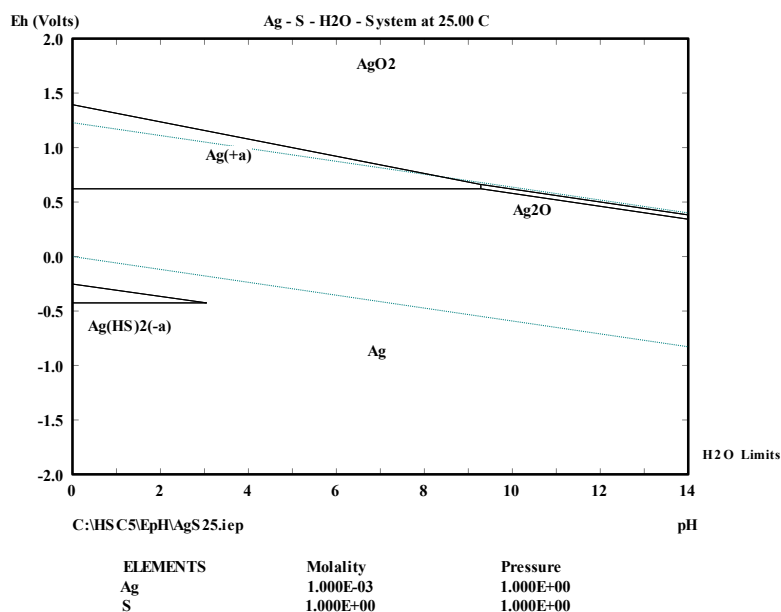


Рисунок 11 – Диаграмма Eh-pH для системы Ag – S – H₂O при 25 °С

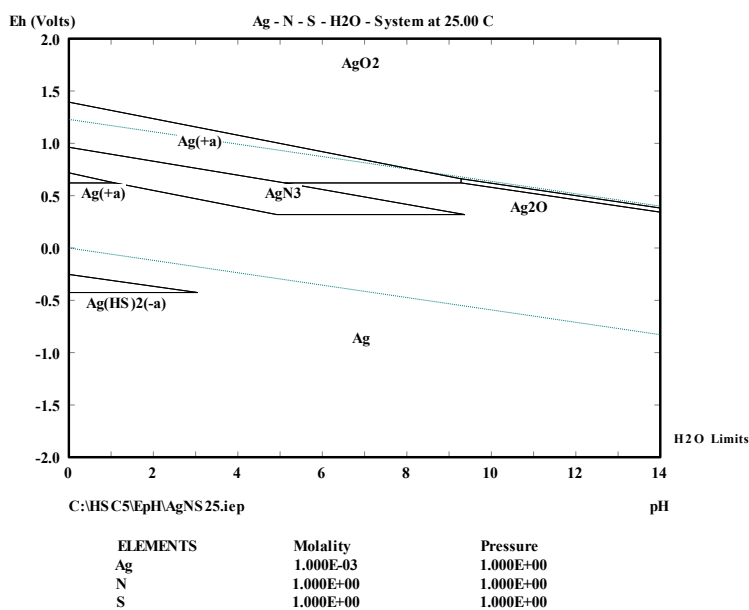
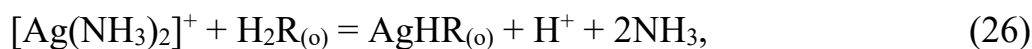


Рисунок 12 – Диаграмма Eh-pH для системы Ag – N – S – H₂O при 25 °С

2.7 Обоснование выполнения исследований по влиянию pH водной фазы на экстракцию серебра экстрагентом на основе смолы «октофор-10S»

Для серебра и платиновых металлов наиболее характерна координация с серосодержащими реагентами, к которым и относится смола «Октофор-10S» (в ее структуре присутствует донорный атом серы) [24, 27, 28].

Принимая во внимание литературные данные по экстракции серебра хелатообразующими реагентами, а также то, что в водных растворах серебро присутствует в виде катионов диамина серебра, уравнение его экстракции ДСФБ можно представить в следующем виде [24, 28]:



где, H_2R – ДСФБ.

pH водной фазы двояко влияет на процесс экстракции: с одной стороны, при возрастании pH равновесие смещается в сторону образования экстрагируемого комплекса за счет связывания протонов, с другой стороны, увеличение pH приводит к возрастанию в водной фазе концентрации свободного аммиака, что смещает реакцию (26) влево.

Константу экстракции в соответствии с уравнением (26) можно записать в следующем виде:

$$K_3 = \frac{[\text{AgHR}][\text{H}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{H}_2\text{R}]} \quad (27)$$

Выражение для коэффициента распределения серебра в данном случае имеет вид:

$$D_{\text{Ag}} = \frac{[\text{AgHR}_o]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = \frac{K_3[\text{H}_2\text{R}]\alpha_3}{[\text{H}^+][\text{NH}_3]^2}, \quad (28)$$

где, α_3 – доля $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ в водной фазе.

Логарифмируя выражение (28) получаем уравнение прямой линии:

$$\lg D_{\text{Ag}} = \lg K_3 + \lg [\text{H}_2\text{R}] + \text{pH} - 2\lg[\text{NH}_3] + \lg\alpha_3. \quad (29)$$

Подставляя в (29) вместо концентрации аммиака концентрацию иона аммония и pH получим:

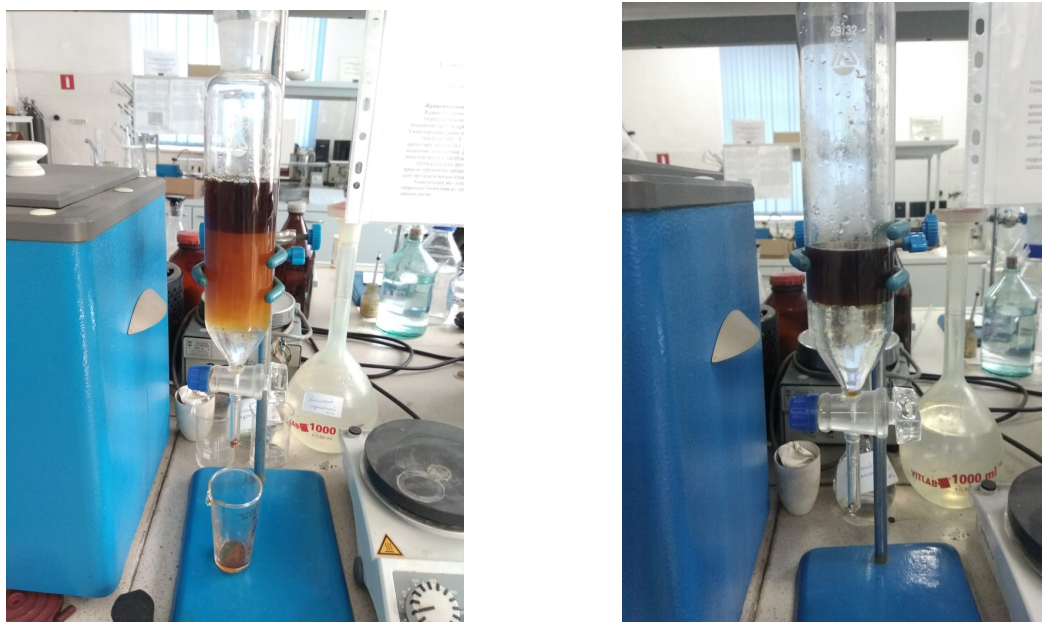
$$\lg D_{\text{Ag}} = \lg K_3 + \lg [\text{H}_2\text{R}] - \text{pH} - 2\lg K_{\text{NH}_4^+} + 2\lg[\text{NH}_4^+] + \lg\alpha_3. \quad (30)$$

Это выражение подтверждает высказанное предположение о неоднозначности влияния pH и наличия в системе иона аммония на экстракцию серебра.

2.8 Экстракция серебра экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S»

Влияние pH водной фазы на извлечение серебра при экстракции экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S». Исследования проводили в следующих условиях: соотношение водной и органической фаз был 1:1,

продолжительность экстракции – 15 минут, концентрация серебра в исходном растворе была равной 3,02 г/л. Экстракцию осуществляли при перемешивании экстракционной смеси на магнитной мешалке при скорости перемешивания 600 об./мин. рН водной фазы варьировали в интервале от 1,5 до 11. По окончании экстракции, экстракционную смесь перелили в делительную воронку и оставили расслаиваться. Процесс расслаивания показан на рисунке 13.



а

б

Рисунок 13 – Разделение органической и водной фазы после экстракции в начальный момент (а) и по завершении расслоения (б)

Количественные показатели экстракции серебра в зависимости от рН водной фазы представлены в таблице 4 и на рисунке 14.

Таблица 4 – Результаты экстракции серебра при варьировании рН водной фазы

рН	$V_{РА}$, мл	$C_{Ag\text{ раф}}$, г/л	Е, %	$C_{Ag\text{ орг}}$, г/л	D	lgD
1,5	0,8	0,34	88,74	2,68	7,88	0,903
4,2	0,7	0,28	90,73	2,74	9,79	0,991
7,5	0,55	0,23	92,38	2,79	12,13	1,084
8,6	0,4	0,17	94,37	2,85	16,76	1,224
9,4	0,5	0,21	93,05	2,81	13,38	1,126
11,0	0,6	0,26	91,39	2,76	10,62	1,026

На основании полученных данных можно утверждать, что экстракция серебра протекает во всем интервале рН водной фазы, но зависимость имеет экстремальный характер с выраженным максимумом в области рН от 7,5 до 9,4.

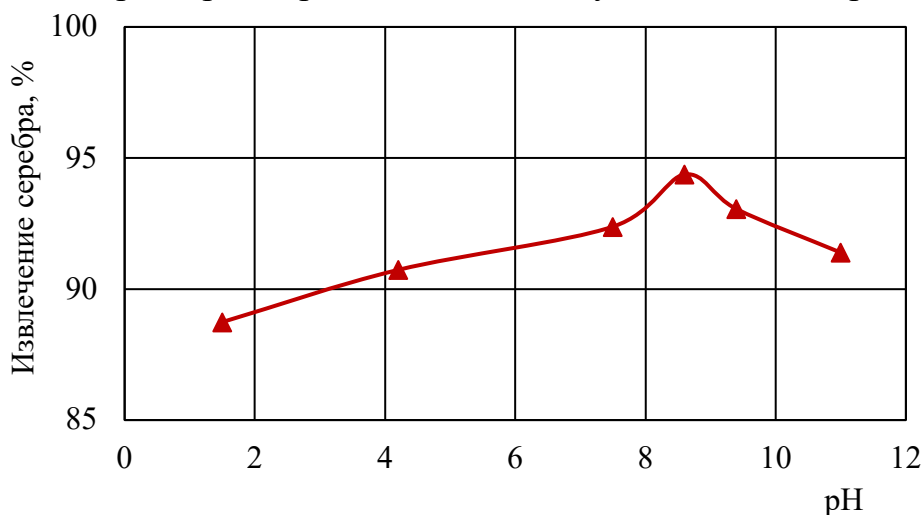


Рисунок 14 – Влияние рН модельного раствора нитрата серебра на его извлечение в фазу экстрагента на основе смолы «Октофор-10S»

Влияние добавки в состав раствора нитрата аммония на извлечение серебра при его экстракции экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S». Снижение извлечения серебра при рН более 9 может быть вызвано не только состоянием ионов серебра в водном растворе, но и конкурирующей экстракцией иона аммония. Поэтому было решено выяснить влияние этого иона на процесс экстракции серебра путем добавки в состав модельного раствора нитрата аммония, концентрация которого варьировалась в пределах от 0 до 200 г/л. Экстракцию проводили в следующих условиях: $C_{Ag\text{ исх.}} = 3,02$ г/л; $V_o:V_v = 1:1$; $pH_p = 8,4$; $t = 30$ мин; $C_{H_2R} = 0,25$ моль/л; скорость перемешивания – 600 об./мин. Полученные результаты представлены в таблице 5 и на рисунке 15.

Таблица 5 – Влияние концентрации нитрата аммония на извлечение серебра в органическую фазу при экстракции

$C_{NH_4NO_3}$, г/л	Концентрация серебра в равновесных фазах, г/л		E, %	D_{Ag}
	водная	органическая		
0	0,15	2,87	95,03	19,33
25	0,18	2,84	94,04	15,78
50	0,26	2,76	91,39	10,62
100	0,28	2,74	90,73	9,79
150	0,34	2,68	88,74	7,88
200	0,47	2,55	84,44	5,42

Из полученных данных следует, что с ростом концентрации нитрата аммония в модельном растворе серебра извлечение серебра падает. Такое явление может быть вызвано и высаливающим действием нитрата аммония.

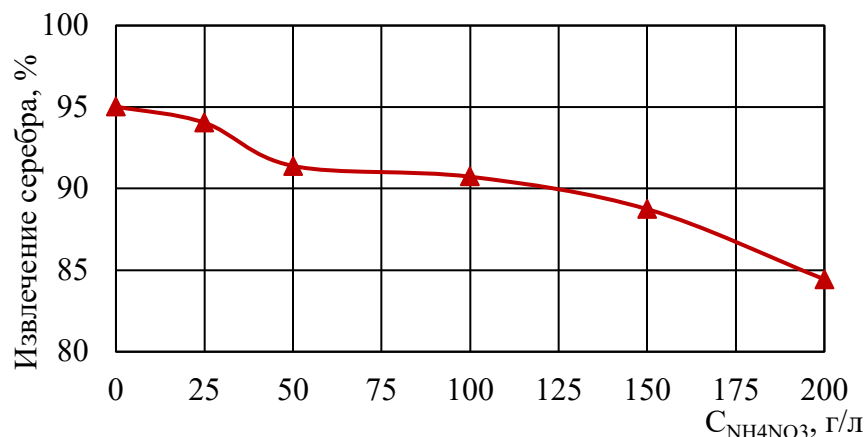


Рисунок 15 – Влияние концентрации нитрата аммония на извлечение серебра при экстракции в фазу экстрагента

Изучение влияния продолжительности экстракции на извлечение серебра в органическую фазу. Продолжительность экстракции является фактором, показывающим момент установления равновесия в экстракционной системе. Поэтому предстояло изучить влияние продолжительности экстракции на извлечение серебра в органическую фазу. Экстракцию проводили в следующих условиях: $C_{\text{Ag исх.}} = 3,02$ г/л; $V_o:V_v = 1:1$; $pH_p = 8,7$; $C_{\text{H}_2\text{R}} = 0,25$ моль/л; скорость перемешивания – 600 об./мин. Продолжительность экстракции варьировали в пределах от 5 минут до 1 часа. Полученные результаты представлены в таблице 6 и на рисунке 16.

Таблица 6 – Влияние продолжительности экстракции на извлечение серебра в органическую фазу

Продолжительность экстракции, мин	Концентрация серебра в равновесных фазах, г/л		E, %	D_{Ag}
	водная	органическая		
5	1,38	1,64	54,30	1,18
10	0,86	2,16	71,52	2,51
15	0,17	2,85	94,37	16,76
30	0,15	2,87	95,03	19,33
45	0,13	2,89	95,70	22,23
60	0,13	2,89	95,70	22,23

Полученные данные говорят о том, что для достижения равновесия достаточно 15-30 минут. Дальнейшее увеличение продолжительности экстракции практически не отражается на извлечении серебра.

Изучение влияния скорости перемешивания экстракционной смеси на извлечение серебра в органическую фазу. Экстракция относится к массообменным процессам, поэтому скорость перемешивания фаз сильно влияет на извлечение металлов в органическую фазу.



Рисунок 16 – Зависимость извлечения серебра в органическую фазу от продолжительности экстракции

При проведении экспериментов этот фактор изменяли в пределах от 100 до 700 об./мин. Условия проведения экстракции серебра: $C_{Ag\text{ исх.}} = 3,02$ г/л; $V_o:V_v = 1:1$; $pH_p = 8,37$; $C_{H_2R} = 0,25$ моль/л; продолжительность – 30 минут. Результаты исследований приведены в таблице 7 и на рисунке 17. Как видим, скорость перемешивания оказалась очень существенным фактором при извлечении серебра в фазу экстрагента на основе олигомера «октофор-10S». В то же время, высокое извлечение серебра – 95,03 % – достигалось уже при скорости перемешивания 300 об./мин. Считаем, что этой скорости перемешивания достаточно для достижения необходимой степени извлечения серебра в экстракт.

Таблица 7 – Влияние скорости перемешивания экстракционной смеси на извлечение серебра в органическую фазу

Скорость перемешивания фаз, об./мин	Концентрация серебра в равновесных фазах, г/л		E, %	D_{Ag}
	водная	органическая		
100	1,98	1,04	34,43	0,52
200	0,75	2,27	75,16	3,02
300	0,15	2,87	95,03	19,13
400	0,11	2,91	96,35	26,45
600	0,13	2,89	95,70	22,23
700	0,18	2,84	94,40	15,77

Следующим этапом исследований был поиск эффективного реэкстрагента. На основании состояния серебра в водных растворах, влиянии высаливателя – нитрата аммония – и литературных данных [23, 24, 27, 28] было решено опробовать в качестве реэкстрагентов растворы тиомочевины и нитрата аммония. Концентрацию выбрали на основании тех же литературных данных.

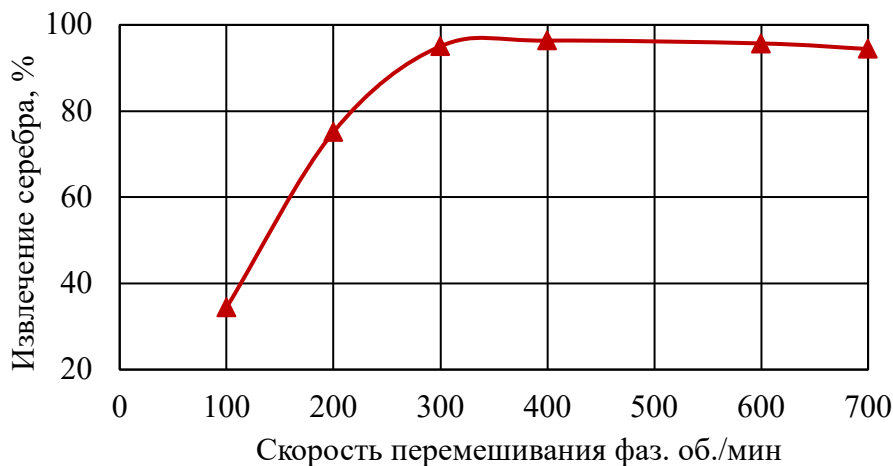


Рисунок 17 – Зависимость извлечения серебра в органическую фазу от скорости перемешивания фаз

2.9 Реэкстракция серебра из фазы экстракта

Для проведения реэкстракции серебра сначала наработали экстракт, содержащий серебро. Средняя концентрация серебра в экстракте – 2,93 г/л. Были проведены поисковые опыты по реэкстракции серебра растворами тиомочевины (50 г/л при растворимости 11,35 г на 100 г воды) и нитрата аммония концентрацией (50 г/л при растворимости 391 г на 100 г воды). Концентрации реагентов были взяты одинаковыми для сравнительного анализа.

Условия проведения реэкстракции: соотношение фаз 1:1, скорость перемешивания фаз – 300 об./мин, продолжительность – 30 минут. Реэкстракцию проводили в одну ступень. Результаты поисковых опытов по реэкстракции серебра представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Результаты поисковых опытов по реэкстракции серебра из фазы экстракта

Реэкстрагент	Концентрация серебра в равновесных фазах, г/л		E, %
	водная	органическая	
Раствор тиомочевины (50 г/л)	2,50	0,43	85,43
Раствор нитрата аммония (50 г/л)	1,88	1,05	63,64

Как видно из таблицы 8, более эффективным реэкстрагентом при равных концентрациях реэкстрагентов и прочих условиях является раствор тиомочевины. В ходе поисковых исследований в водную фазу за 1 ступень реэкстракции раствором тиомочевины было переведено 85,43 % серебра.

Выводы по экспериментальной части:

– в ходе выполнения дипломной работы были освоены методики приготовления различных водных растворов и раствора смолы «Октофор-10S» в керосине, определения содержания серебра в водных растворах роданидным методом (Фольгарда), проведения экстракции и реэкстракции и обработки экспериментальных данных;

– анализ диаграмм Eh-pH для систем, содержащих серебро, показал, что в системах присутствуют ионы Ag^+ , Ag^{+2} , $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, AgO^- и $\text{Ag}(\text{HS})_2^-$, область существования которых охватывает практически всю область pH и потенциалов, что говорит о возможности проведения экстракции в широком интервале pH;

– получено уравнение, отражающее зависимость коэффициента распределения серебра от значения pH и наличия в системе ионов аммония;

– экстракция серебра протекает во всем интервале pH водной фазы, но зависимость имеет экстремальный характер с выраженным максимумом в области pH от 7,5 до 9,4;

– для достижения экстракционного равновесия в системе серебросодержащий раствор – экстрагент на основе смолы «Октофор-10S» достаточно 15-30 минут, дальнейшее увеличение продолжительности экстракции практически не отражается на извлечении серебра;

– скорость перемешивания оказалась очень существенным фактором при извлечении серебра в фазу экстрагента на основе олигомера «Октофор-10S». В то же время, высокое извлечение серебра – 95,03 % – достигалось уже при скорости перемешивания 300 об./мин;

– поисковые опыты по реэкстракции серебра из фазы экстракта показали, что эффективным реэкстрагентом может быть раствор тиомочевины. В ходе поисковых исследований в водную фазу за 1 ступень реэкстракции раствором тиомочевины было переведено 85,43 % серебра.

3 Экономическая часть

В состав экономической части настоящей дипломной работы входит расчет затрат на проведение исследований, который складывается из следующих статей затрат [29]:

$$З = З_1 + З_2 + З_3 + З_4 + З_5, \quad (31)$$

где $З$ – затраты на проведение исследований

$З_1$ – затраты на основные и вспомогательные материалы;

$З_2$ – затраты на электроэнергию;

$З_3$ – затраты на холодную воду;

$З_4$ - заработная плата;

$З_5$ - амортизационные отчисления.

Затраты на основные и вспомогательные материалы приведены в таблице 9, в их числе – затраты на химические реагенты, химическую посуду и материалы для исследований.

Таблица 9 – Затраты на основные и вспомогательные материалы

Наименование материалов	Расход	Стоимость единицы, тг	Общая стоимость, тг
Нитрат серебра, кг	0,1	8800	880
Соляная кислота, л	0,5	900	450
Мерная колба (1000 мл), шт.	4	800	3200
Коническая колба (100 мл), шт.	5	800	4000
Стакан, шт.	2	800	1600
Микробюретка, шт.	1	3000	3000
Бутыль (1000 мл), шт.	3	400	1200
Стеклянная палочка, шт.	1	50	50
Коническая воронка, шт.	3	400	1200
Пипетка Мора, V = 1 мл, шт.	2	200	400
Пипетка Мора, V = 5 мл, шт.	2	500	1000
Пипетка Мора, V = 25 мл, шт.	1	1000	1000
Ступка с пестиком, шт.	1	6200	6200
Делительная воронка, шт.	1	4500	4500
Бумага для рН-метрии, шт.	1	1500	1500
Керосин, л	2	650	1300
Смола «Октофор – 10S», кг	0,5	3000	1500
Стандарт-титр «Аммоний роданистый», шт.	1	1707	1707
Буферный раствор 1 (рН = 1,68), л	0,5	2300	1150
Буферный раствор 2 (рН = 6,86), л	0,5	1700	850
Буферный раствор 3 (рН = 9,18), л	0,5	2700	1350

Продолжение таблицы 9

Наименование материалов	Расход	Стоимость единицы, тг	Общая стоимость, тг
Водный аммиак, л	0,1	800	80
Железоаммонийные квасцы, кг	0,2	4100	820
Фильтровальная бумага «желтая лента», уп.	2	1000	2000
Бутанол-2, л	0,5	3000	1500
Азотная кислота, л	0,1	1700	170
Резиновая груша, шт.	1	150	150
Бутыль для воды (20 л), шт.	1	1000	1000
Промывалка, шт.	1	450	450
Штатив лабораторный, шт.	1	2500	2500
Банка полиэтиленовая (500 мл) для хранения смолы, шт,	5	350	1650
Мензурка (500 мл), шт.	2	750	1500
Мензурка (1000 мл), шт.	1	850	850
Мензурка (50 мл), шт.	2	550	1100
Хлорид аммония, кг	0,2	1000	200
Стакан (50 мл), шт.	5	300	1500
Итого З ₁ :			53507

Расчет затрат на электроэнергию. В данной работе электричество потребляют механическая мешалка, рН-метр, аналитические весы и дистиллятор. Работа выполнялась в дневное время, поэтому затрат электроэнергии на освещение не было. Затраты на электроэнергию приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Затраты на электроэнергию

Наименование оборудования	Мощность, кВт/ч	Время работы, ч	Количество затраченной электроэнергии, кВт	Тариф на электроэнергию, тг	Затраты на электроэнергию, тг
Механическая мешалка	0,5	40	20	19,17	383,4
Аналитические весы	0,01	20	0,2		3,83
рН-метр	0,01	40	0,4		7,67
Дистиллятор	1,0	30	30		575,1
Итого З ₂ :					970,0

Расход холодной воды. Количество израсходованной воды на мытье

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

$$Z_3 = 5 \cdot 161,13 = 805,65 \text{ тг.} \quad (31)$$

Расчет амортизационных отчислений. Норму (N_a) определяют по сроку службы оборудования согласно формуле [29-31]:

$$N_a = \frac{100}{B}, \quad (32)$$

где B – срок службы оборудования.

Расчет стоимости оборудования и амортизационных отчислений приведен в таблице 11.

Таблица 11 – Амортизационные отчисления на оборудование

Наименование оборудования	Срок службы, лет	Количество	Цена, тыс. тг	Годовая стоимость, тг	N_a , %	Годовая сумма амортизации (А), тг
Магнитная мешалка	10	1	400000	400000	10	40000
pH-метр	10	1	160000	160000	10	16000
Аналитические часы	10	1	500000	500000	10	50000
Дистиллятор	10	1	350000	350000	10	35000
Итого за год Z_4 :				1410000		141000

Из таблицы 11 следует, что общая стоимость оборудования составляет 1410000 тенге, за год сумма амортизационных отчислений за оборудование составит 141000 тг.

Поскольку работа выполнялась в течение 3 месяцев, то за этот период амортизационные отчисления составили:

$$141000 : 12 \cdot 3 = 35250 \text{ тенге.} \quad (33)$$

Расчет заработной платы и социальных отчислений произведен для научного руководителя дипломной работы и представлен в таблице 12.

Общие затраты на исследования рассчитаны по формуле (31) и представлены в таблице 13 и на рисунке 18.

Таблица 12 – 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

Таблица 13 – Общие затраты на научно-исследовательскую работу

Наименование затрат	Сумма затрат, тг	Доля затрат, %
Основные и вспомогательные материалы (З ₁)	53507,00	56,79
Электричество (З ₂)	970,00	1,03
Холодная вода и канализация (З ₃)	805,65	0,85
Амортизационные отчисления за 3 месяца работы (З ₄)	35250,00	37,41
Заработная плата (З ₅)	3690,00	3,92
Итого затрат (З):	94222,65	100

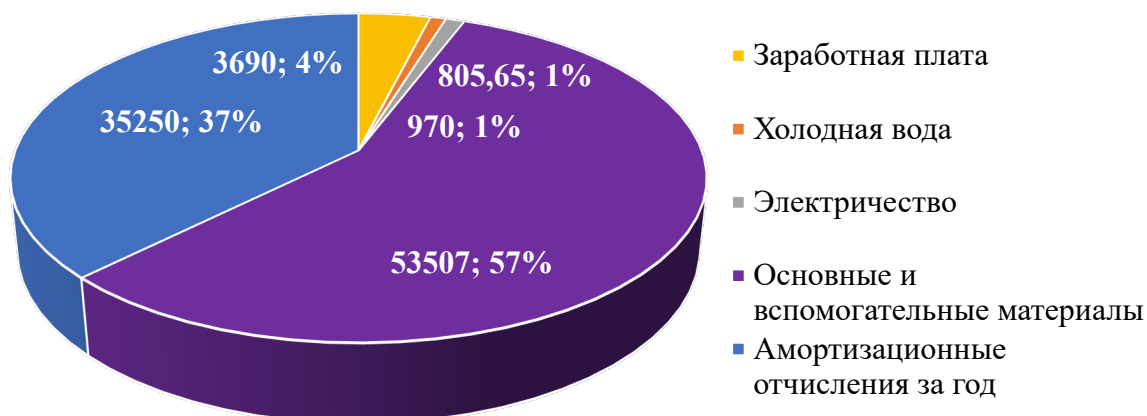


Рисунок 18 – Затраты на выполнение дипломной работы

Таким образом, расчеты экономических затрат показали, что основную часть затрат в исследованиях составляют расходы на основные и вспомогательные материалы – 53507,00 тг (56,79 %) и амортизационные отчисления 35250,00 тг (37,41 %).

Выводы по разделу 3:

– основным видом затрат на выполнение исследований являются расходы на основные и вспомогательные материалы, их доля в общей сумме составляет 56,79 %, они могут быть снижены при аккуратной работе, рациональном использовании реактивов и при использовании математического планирования экспериментов, при котором сократится число опытов и анализов.

4 Безопасность и охрана труда

4.1 Организация безопасной работы в лаборатории

Экспериментальная часть дипломной работы выполнялась в лаборатории спецкурсов кафедры «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» Института металлургии и промышленной инженерии (ГМК, ауд. 302). В ходе выполнения исследований были выполнены требования Трудового Кодекса Республики Казахстан и нормативной базы по технике безопасности и охране труда [32-34].

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 выполнение исследований по дипломной работе не проводилось. Оборудование находится в исправном состоянии и по своему функциональному назначению соответствует теме дипломной работы.

Перед выполнением исследований студенты и сотрудники проходят вводный и текущий инструктажи по технике безопасности. И только затем допускаются работать с электрическим током, химическими реактивами, электронагревательным оборудованием. При выполнении настоящей дипломной работы имеются средства индивидуальной защиты: хлопчатобумажный халат для обеспечения защиты работающего от попадания химических реактивов на одежду и кожу, резиновые перчатки для защиты кожи рук, резиновые груши для отбора проб водных растворов, щипцы для работы с нагретыми предметами [35].

4.2 Анализ опасных и вредных производственных факторов

При выполнении данной работы возможно получение следующих производственных травм: поражение электрическим током при работе с неисправным электрооборудованием, получение химических ожогов и отравлений при работе с растворами кислот, раствором концентрированного аммиака, органических соединений, солей серебра.

Для профилактики профессиональных заболеваний большое значение имеет установление предельно допустимых концентраций вредных веществ. Предельно-допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны, которой считается согласно ГОСТ 12.1.005-2004 пространство высотой до 2 метров от уровня или площадки, на которой находится место постоянного пребывания работающих [35], а также характеристика используемых в работе химических реактивов представлены в таблице 14.

Как следует из приведенных данных, наиболее опасными веществами по воздействию на организм, применяемыми в настоящих исследованиях,

являются соли серебра, концентрированный раствор аммиака и бутанол-2, которые относятся ко второму, третьему и четвертому классам опасности.

Таблица 14 – Токсикологическая характеристика химических реактивов, используемых в работе

Наименование вещества, его характеристика	Класс опасности	Характеристика воздействия на организм	Агрегатное состояние	ПДК, мг/м ³
Раствор аммиака (NH ₄ OH)	4	Вызывает ожог кожных покровов и слизистых оболочек рта и носа, раздражает дыхательные пути	Жидкость	20
Серная кислота (H ₂ SO ₄)	4		Жидкость	5
Соляная кислота (HCl)	4		Жидкость	5
Керосин	4	Приводит к ожогам слизистых оболочек и органов, потемнению кожи	Жидкость	300
Серебросодержащие водные растворы	2	Сильный окислитель, вызывает ожог кожных покровов и потемнению кожи	Жидкость	50
Соль нитрата серебра AgNO ₃	2	Сильный окислитель, вызывает ожог кожных покровов и потемнение кожи	Твердое	0,5
Смола Октофор-10S	4	Нагревание и вдыхание измельченной смолы приводит к выделению вредных летучих веществ, отрицательно влияющих на дыхательную систему	Твердое	10
Бутанол-2	3	Раздражает дыхательные пути, может вызвать отравление при попадании внутрь, аллерген	Жидкость	5

4.3 Обеспечение безопасности при работе в лаборатории

Противопожарные мероприятия. В лаборатории имеются в наличии все необходимые средства для тушения пожара: огнетушители, песок, инвентарь. Обеспечен доступ к действующим водопроводным раковинам и гидрантам. В КазНИТУ имени К.И. Сатпаева действуют следующие организационные противопожарные мероприятия: запрещение курения, запрещение пользования открытым огнем, разработка планов эвакуации людей и имущества из помещений, обучение персонала мерам пожарной безопасности.

При возникновении пожара необходимо выключить вентиляцию и электроприборы, обеспечить прекращение подачи в помещение горючих газов и кислорода, удалить из помещения горючие вещества, ценные бумаги и оборудование; немедленно сообщить в пожарную охрану по телефону 101; одновременно с принятием всех мер, приступить к ликвидации пожара имеющимися первичными средствами пожаротушения [36].

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 [35]. 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.

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

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

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

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

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

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

- штепсельные розетки, вилки, применяемые для напряжения 42 В, по

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

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

- запрещается подавать на лабораторные столы напряжение переменного тока выше 42 В и постоянного – выше 110 В;

- все токоведущие элементы электрических приборов должны быть надежно защищены от случайных прикосновений;

- запрещается использовать выключатели, штепсельные розетки для подвешивания плакатов;

- при эксплуатации электронагревательных приборов необходимо следить за тем, чтобы их установка исключала непосредственную близость легковоспламеняющихся веществ, материалов, предметов и конструкций;

- запрещается работать на неисправных электрических приборах и установках. О всех обнаруженных дефектах в изоляции проводов, о неисправности штепсельных вилок, розеток и т.п., а также занулении следует немедленно сообщить администрации. Все неисправности должен устранять квалифицированный специалист;

- запрещается переносить включенные электроприборы и оставлять их без надзора, загромождать подходы к электрическим устройствам;

- осмотр и чистка электроприбора производятся при его отключении от сети (особенно в опытах по электролизу);

- перед включением прибора в сеть необходимо убедиться, соответствует ли напряжение, на которое рассчитан прибор, напряжению сети;

- нельзя пользоваться для включения прибора аппаратным шнуром без вилки, т.к. при этом можно легко получить электрический удар;

- при получении нового электроприбора необходимо прежде всего внимательно изучить инструкцию и, в случае неясности некоторых вопросов, получить консультацию у электрика;

- все электронагревательные приборы должны иметь теплоизолирующие ножки, и их нужно устанавливать на жаростойкие подставки;

- все электроприборы необходимо оберегать от сырости и особенно от наличия в атмосфере, где они хранятся, паров соляной и других кислот;

- запрещается брать электрические приборы голыми руками! В случае попадания на электрический прибор влаги его необходимо немедленно обесточить. Возобновить эксплуатацию прибора возможно лишь после его полного высыхания.

Выводы по разделу 4:

- анализ вредных и опасных факторов при выполнении исследований показал, что возможно получение химических ожогов и отравлений при работе с растворами кислот, концентрированного аммиака, керосина и солей серебра, а также поражение электрическим током при контакте с неисправным электрооборудованием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

1) критический анализ литературных данных показал, что:

– серебро – электроположительный металл, однако способно окисляться и вступать во взаимодействие со многими веществами и химическими элементами, в водных растворах часто образует комплексные соединения;

– в основу методов переработки серебросодержащих отходов и рудных материалов легли свойства металла вступать во взаимодействие с галогенами и их соединениями, использование восстановителей, в числе которых находятся более активные металлы, а также способность карбоната серебра разлагаться при нагревании с образованием металлического серебра;

– к числу эффективных методов извлечения серебра из водных растворов относится экстракция, причем наиболее перспективными экстрагентами являются серусодержащие реагенты.

2) в результате выполнения исследований по экстракции серебра экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S» сделаны следующие выводы:

– анализ диаграмм Eh-pH для систем, содержащих серебро, показал, что в системах присутствуют ионы Ag^+ , Ag^{+2} , $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, AgO^- и $\text{Ag}(\text{HS})_2^-$, область существования которых охватывает практически всю область pH и потенциалов, что говорит о возможности проведения экстракции в широком интервале pH;

– экстракция серебра протекает во всем интервале pH водной фазы, но зависимость имеет экстремальный характер с выраженным максимумом в области pH от 7,5 до 9,4;

– для достижения экстракционного равновесия в системе серебросодержащий раствор – экстрагент на основе смолы «Октофор-10S» достаточно 15-30 минут, дальнейшее увеличение продолжительности экстракции практически не отражается на извлечении серебра;

– скорость перемешивания является существенным фактором при извлечении серебра в фазу экстрагента на основе олигомера «Октофор-10S». В то же время, высокое извлечение серебра – 95,03 % – достигалось уже при скорости перемешивания 300 об./мин;

– поисковые опыты по реэкстракции серебра из фазы экстракта показали, что эффективным реэкстрагентом может быть раствор тиомочевины. В ходе поисковых исследований в водную фазу за 1 ступень реэкстракции раствором тиомочевины было переведено 85,43 % серебра.

3) основным видом затрат на выполнение исследований являются расходы на основные и вспомогательные материалы, их доля в общей сумме составляет 56,79 %, они могут быть снижены при аккуратной работе, рациональном использовании реактивов и при использовании математического планирования экспериментов, при котором сократится число опытов и анализов;

4) анализ вредных и опасных факторов при выполнении исследований показал, что возможно получение химических ожогов и отравлений при работе с растворами кислот, концентрированного аммиака, керосина и солей серебра, а также поражение электрическим током при контакте с неисправным электрооборудованием.

Научная и познавательная ценность выполненной дипломной работы состоит в том, что показана возможность экстракционного извлечения серебра из нитратных растворов. Это может быть использовано при разработке технологий, связанных с переработкой рудного серебрясодержащего сырья и при извлечении серебра из промышленных растворов и стоков.

Социальная ценность исследований заключается в возможности извлечения серебра из сточных вод различных предприятий и снижении нагрузки на окружающую среду.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Приказ и.о. министра энергетики и минеральных ресурсов Республики Казахстан от 05.12.2006 г. №321. – Электронный ресурс: https://base.spinform.ru/show_doc.fwx?rgn=48404 Дата обращения к сайту: 15.02.2021.
- 2 Серебро. Кто и сколько добывает, продаёт и покупает? – Электронный ресурс: <https://zen.yandex.ru/media/statistica/serebro-kto-i-skolko-dobyvaet-prodaet-i-pokupaet-5ec6f9022c0fea2ffe9589bd> Дата обращения к сайту: 02.02.2021.
- 3 Серебряные месторождения Казахстана. – Электронный ресурс: <http://kazspecgeo.com/article/serebryanyie-mestorozhdenie-kazaxstana.html> Дата обращения к сайту: 22.01.2021.
- 4 Химия – это просто. Серебро. – Электронный ресурс: https://prosto-o-slognom.ru/chimia/512_serebro_Ag.html Дата обращения к сайту: 25.01.2021.
- 5 Химические свойства серебра. – Электронный ресурс: https://ido.tsu.ru/schools/chem/data/res/neorg/uchpos/text/g4_6_3.html Дата обращения к сайту: 27.01.2021.
- 6 Кожина Л.Ф., Акмаева Т.А. Серебро, золото и их соединения. Учебно-методическое пособие. – Саратов. – [Электронный ресурс], 2017. – 50 с.
- 7 Станишевская И.Е., Стойнова А.М., Марахова А.И., Станишевский Я.М. Наночастицы серебра: получение и применения в медицинских целях. // Фармацевтическая технология и нанотехнологии. Разработка и регистрация лекарственных средств. – 2016. – №1 (14). – С. 66-69.
- 8 Никитин Ю.Е., Муринов Ю.И., Хисамутдинов Р.А. и др. Экстракция серебра некоторыми кетосульфидами // Журн. неорганической химии. – 1977. – Т. 23. – Вып. 11. – С. 3084.
- 9 Никитин Ю.Е., Муринов Ю.И., Хисамутдинов Р.А. и др. Экстракция серебра индивидуальными кетосульфидами: В сб. Гидрометаллургия золота – М.: Наука, 1980. – С. 143.
- 10 Торгов В.Г. Шацкая С.С., Михайлов В.А. и др. Экстракция нитрата серебра индивидуальными органическими сульфидами и сульфоксидами // Известия АН СССР: Серия химич. – 1973. – Вып. 3. – №7. – С.70.
- 11 Торгов В.Г. Шацкая С.С., Михайлов В.А. и др. Экстракция нитрата серебра сульфидами нефти // Известия АН СССР: Серия химич. – 1973. – Вып. 3. – №7. – С. 79.
- 12 Майстренко В.Н., Зорин В.В., Метлина Н.Ю., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Н. Экстракция серебра 2-алкил-1,3-оксатиоланами // Журн. неорганической химии. – 1985. – Т. 30. – Вып. 4. – С. 1017.
- 13 Гибало И.М., Раковский Э.Е., Шкиль А.Н., Рухадзе Е.Г. Экстракция соединений палладия и серебра тиобензанилидом и N-замещенными 2-тиопиколинамида из солянокислых сред // Журн. неорганической химии. – 1982. – Т.27. – Вып. 4. – С. 1005.
- 14 Серякова И.В., Воробьева Г.А., Золотов Ю.А. Избирательная экстракция серебра с помощью дифенилтиомочевины // Журн. аналитической химии. – 1972. – Т. 27. – №9. – С. 1840.

- 15 Золотов Ю.А., Серякова И.В., Воробьева Г.А., Глембоцкий А.В. Об экстракции металлов нейтральными серусодержащими экстрагентами // Док. АН СССР. – 1973. – Т. 209. - №4. – С. 909.
- 16 Золотов, Ю.А., Ванифатова Н.Г. Экстракция серебра и ртути дифенилтиомочевинной и О-изопропил-N-этилтиокарбаматом // Журн. неорган. химии. – 1978. –Т. 23. – Вып. 10. – С. 2788.
- 17 Золотов Ю.А., Ионов В.П., Рыбаков Е.В., Кнутов В.И., Воронков М.Г. Экстракция металлов некоторыми сероазотсодержащими макроциклическими соединениями // Журн. неорг. химии. – 1987. –Т. 32. – Вып. 9. – С. 2228.
- 18 Бобрева А.С. Петрухин О., Шавня Ю.В., Чикин Ю.М. Экстракция комплексов серебра с тиомочевинной // Журн. неорг. химии. – 1980. – Т. 25. - № 6. – С. 1600.
- 19 Хуанг Ж.Ц., Янг Г.Ю., Ху К.Ф., Ин Ц.Ю. Твердофазная экстракция и спектрофотометрическое определение серебра с помощью 2-(2-хинолилазо)-5-диметиламинофенола // Журн. аналит. химии. – 2005. – Т. 60. - № 6. – С. 566.
- 20 Воропанова Л.А. Экстракция серебра из солянокислых растворов трибутилфосфатом: Дис... д-ра хим. наук. – Санкт-Петербург. – 2016. – 224 с.
- 21 Касиков А. Г., Волчек М. К., Михеева И. А. Получение концентратов серебра из промежуточных продуктов АО «Кольская ГМК». // Химия и материаловедение. – 2015. – Т.31. – С. 134.
- 22 Вольдман Г. М. Основы экстракционных и ионообменных процессов в гидрометаллургии. – М.: Metallurgia, 1982. – 376 с.
- 23 Патент № 2385958 РФ. Способ отдельного извлечения золота и серебра из тиоцианатных растворах / Н. В. Даниленко, О. Н. Кононова, А. Г. Холмогоров, С. В. Качин. – Оpubл. 20.12.2005.
- 24 Букин В.И. Экстракция редких и цветных металлов олигомерами алкилфенолов и ее использование для извлечения, концентрирования и разделения элементов из нейтральных и щелочных сред: Автореф. дис... д-ра хим. наук – М.: МИТХТ им. М.В.Ломоносова, 1990. – 37 с.
- 25 Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Часть 2. Определение различных элементов (Важнейшие методы). – М.: Химия, 1969. - 1206 с.
- 26 Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
- 27 Торгов В.Г., Шацкая С.С., Михайлов В.А., Бондаренко М.Ф., Пайс М.А., Насонова Л.И. Экстракция нитрата серебра сульфидами нефти // Известия СО АН СССР серия хим. наук. - 1973. - Вып. 3. - № 7. - С. 79-84.
- 28 Смольков А.А., Белобелецкая М.В., Медков М.А. и др. Экстракция золота смесью трибутилфосфата и дифенилтиомочевинной из тиокарбамидных растворов // Химическая технология. – 2003. – № 3. – С. 22-26.
- 29 Чернышева Ю.Г., Чернышев Э.А. Анализ финансово-хозяйственной деятельности предприятия. – Ростов на Дону: Экономика, 2003. – 304 с.
- 30 Немцев В.Н. Экономический анализ эффективности промышленного предприятия. – Магнитогорск: Наука, 2004.

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

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

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

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

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

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