

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет

имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии  
специальных материалов

Гайнуллиев Асланбек Әнуарбекұлы

Выщелачивание олова из электролитического шлама раствором сульфаминовой  
кислоты

**ДИПЛОМНАЯ РАБОТА**

Специальность 5В070900 – «Металлургия»

Алматы 2019

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет

имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии  
специальных материалов

**ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ:**

Зав. кафедрой МПТиТСМ

д-р PhD, ассоц. профессор

 Чепуштанова Т.А.

« 14 » 05 2019 г.

## ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

на тему: «Выщелачивание олова из электролитического шлама раствором  
сульфаминовой кислоты»


по специальности 5В070900 – «Металлургия»

Выполнил:

Гайнуллиев А.Ә.

Научный руководитель:

к.т.н., ассистент-профессор

 Усольцева Г.А.

« 13 » 05 2019 г.



Алматы 2019

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет  
имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии  
специальных материалов

5B070900 – Металлургия



УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой МПТиТСМ

д-р Ph.D, ассоц. профессор

Чепуштанова Т.А.

25 \_\_\_\_\_ 2019 г.

**ЗАДАНИЕ**

**на выполнение дипломной работы**

Обучающемуся Гайнуллиев Асланбек Энуарбекұлы

Тема «Выщелачивание олова из электролитического шлама раствором сульфаминовой кислоты»,

Утверждена приказом Ректора Университета № 1113-б от 8 октября 2018 г.

Срок сдачи законченной работы (проекта) «30» апреля 2019 г.

Исходные данные к дипломной работе (проекту): олово, выщелачивание, сульфаминовая кислота, раствор, шлам, электролитическое лужение.

Перечень подлежащих разработке в дипломном проекте вопросов или краткое содержание дипломной работы

а) введение, в котором отразить современное состояние вопросов извлечения олова из шлама методом выщелачивание;

б) основная часть, в которой отразить теоретические и экспериментальные данные по выщелачиванию шлама в сульфаминовой кислоте;

в) расчет затрат на выполнение дипломной работы;

г) раздел по безопасности и охране труда, в котором отразить вредные и опасные факторы и приемы безопасной работы при проведении работ по выщелачиванию шлама в сульфаминовой кислоте.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)

демонстрационный материал с результатами исследований на 10-15 слайдах

Рекомендуемая основная литература \_\_\_\_\_ из 20 наименований




## ГРАФИК

подготовки дипломной работы

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю или консультанту	Примечание
Введение	5.02.2019 г.	
Критический анализ литературных данных по теме исследований	19.02.2019 г.	
Экспериментальная часть	9.04.2019 г.	
Расчет затрат на выполнение исследований	15.04.2019 г.	
Безопасность и охрана труда	20.04.2019 г.	
Заключение	23.04.2019 г.	
Нормоконтроль	30.04.2019 г.	

## Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченную дипломную работу с указанием относящихся к ним разделов работы

Наименования разделов	Научный руководитель, консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Расчет затрат на выполнение исследований	Г.А. Усольцева, канд. техн. наук, ассистент-профессор	6.05.2019г.	
Безопасность и охрана труда	Г.А. Усольцева, канд. техн. наук, ассистент-профессор	6.05.2019г.	
Нормоконтроль	С.С. Коныратбекова, канд. техн. наук, сениор-лектор	13.05.2019г.	

Научные руководители  Усольцева Г.А.

Задание принял к исполнению обучающийся  Гайнуллиев А.Ə.

Дата « 5 » 02 2019 г.

## АНДАТПА

Дипломдық жұмыс 37 беттен, 4 бөлімнен, 12 суреттен, 18 кестеден, 30 әдебиеттен тұрады.

Зерттеу объектілері құрамында электролиттік қалайы бар шлам және оны сульфамин қышқылы ерітінділерімен сілтілеу процесі болып табылады.

Жұмыстың мақсаты-электролиттік қалайылау барысында түзілген шламды сульфамин қышқылының ерітінділерімен сілтілеу процесін зерттеу.

Жұмыста қалайы бар қалдықтарды және қалайы өнеркәсібінің өңделген материалдарын өңдеу әдістері бойынша әдеби деректерді сыни талдау қарастырылады, бастапқы материалдардың құрамына байланысты оларды өңдеудің әртүрлі әдістері: пиро -, гидрометаллургиялық, электрохимиялық және аралас әдістер қолданылуы мүмкін.

Зерттеу нәтижелері шлам құрылымы бойынша да, химиялық құрамы бойынша да біртекті емес зат екендігін көрсетті. Шламның негізгі компоненттері қалайы, қорғасын, мыс және темір болып табылады және қалайы 8-14% келеді. Су ерітінділеріндегі қалайы жағдайын термодинамикалық талдау оның рН барлық интервалында көптеген иондық формалар бар екенін анықтады. Жұмыста сілтісіздендірудің технологиялық режимдері бойынша деректер алынды, оларда қалайы су фазасына жоғары бөлінгені байқалады (95% астам): шаймалау температурасы – 55 °С, сульфамин қышқылының концентрациясы – 75 г/л, араластыру жылдамдығы – 300 айн./ мин, фазалардың арақатынасы – 6: 1, шаймалау ұзақтығы – 3 сағаттан кем емес.

Технологиялық зерттеулерден басқа, құрамында қалайы бар шламды сульфамин қышқылы ерітінділерімен сілтілеуді орындау кезінде мүмкін болатын зияндылықтар мен қауіптерге талдау келтірілген, зерттеулерді орындауға арналған шығындардың экономикалық есептері орындалған, өтелімділіктің болжамды мерзімі берілген.

## АННОТАЦИЯ

Дипломная работа изложена на 37 страницах, содержит 4 раздела, 12 рисунков, 18 таблиц, 30 источников литературы.

Объектами исследований является оловосодержащий шлам электролитического лужения и процесс его выщелачивания растворами сульфаминовой кислоты.

Цель работы – изучение процесса выщелачивания шлама, образованного в ходе электролитического лужения, растворами сульфаминовой кислоты.

В работе рассматривается критический анализ литературных данных по методам переработки оловосодержащих отходов и отработанных материалов оловянной промышленности, показано, что в зависимости от составов исходных материалов могут применяться различные методы их переработки: пиро-, гидрометаллургические, электрохимические и комбинированные.

Результаты исследований показали, что шлам представляет собой неоднородное вещество как по структуре, так и по химическому составу. Основными компонентами шлама являются олово, свинец, медь и железо, причем на олово приходится 8-14 %. Термодинамический анализ состояния олова в водных растворах выявил, что оно имеет многочисленные ионные формы во всем интервале рН. В работе получены данные по технологическим режимам выщелачивания, при которых наблюдается высокое извлечение олова в водную фазу (более 95 %): температура выщелачивания – 55 °С, концентрация сульфаминовой кислоты – 75 г/л, скорость перемешивания – 300 об./мин, соотношение фаз – 6:1, продолжительность выщелачивания – не менее 3 часов.

Кроме технологических исследований, приведен анализ вредностей и опасностей, возможных при выполнении выщелачивания оловосодержащего шлама растворами сульфаминовой кислоты, выполнены экономические расчеты затрат на выполнение исследований, дан предполагаемый срок окупаемости.

## ABSTRACT

The thesis is presented on 37 pages, contains 4 sections, 12 figures, 18 tables, 30 sources of literature.

The objects of research is tin-containing sludge electrolytic tinning and the process of leaching sulfamic acid solutions.

The aim of the work is to study the process of sludge leaching formed during electrolytic tinning with sulfamic acid solutions.

The paper deals with a critical analysis of the literature data on the methods of processing of tin-containing waste and waste materials of the tin industry, it is shown that depending on the composition of the raw materials can be used different methods of processing: pyro -, hydrometallurgical, electrochemical and combined.

The results of studies have shown that the sludge is a heterogeneous substance both in structure and in chemical composition. The main components of the sludge are tin, lead, copper and iron, with tin accounting for 8-14 %. Thermodynamic analysis of the state of tin in aqueous solutions revealed that it has numerous ionic forms throughout the pH range. The data on technological leaching regimes, in which there is a high extraction of tin in the aqueous phase (more than 95 %): the leaching temperature – 55 ° C, the concentration of sulfamic acid – 75 g/l, the mixing rate – 300 vol./min, phase ratio – 6:1, leaching duration – at least 3 hours.

In addition to technological research, the analysis of hazards and hazards possible in the performance of leaching of tin-containing sludge sulfamic acid solutions, economic calculations of the cost of research, given the expected payback period.



## СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	9
1	Критический анализ методов переработки оловосодержащих отходов	11
1.1	Потребление олова и классификация отходов олова	11
1.2	Анализ процессов образования шламов электролитического лужения	12
1.3	Методы переработки вторичных оловосодержащих материалов	14
2	Экспериментальная часть	16
2.1	Методика выполнения исследований	16
2.2	Физико-химический анализ электролитного оловосодержащего шлама	17
2.3	Термодинамический анализ состояния олова в водных растворах	21
2.4	Выщелачивание оловосодержащего шлама растворами сульфаминовой кислоты	22
3	Вредные и опасные факторы и безопасные приемы работы при выполнении исследований	29
3.1	Организация безопасной работы в лаборатории	29
3.2	Анализ опасных и вредных производственных факторов	29
3.3	Обеспечение безопасности при работе в лаборатории	30
4	Расчет затрат на выполнение исследований	31
	Заключение	35
	Список использованной литературы	36



## ВВЕДЕНИЕ

*Современное состояние научно-технической проблемы.* В настоящее время производство и потребление олова в мире достигает значительных размеров. Имеются сведения Международного института олова о его потреблении, которые основаны на данных 171 компании мира, обеспечивающих более 47 % потребления рафинированного олова в 2009 г. [1, 2].

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 [2-7].

Переработку изгари и электролитических шламов, в которых наряду с оловом содержится свинец, ряд авторов [8-10] предлагает производить в две основные стадии. Первой стадией является содово-восстановительная плавка, второй – электролиз при использовании кремнефтористоводородных и борфтористоводородных электролитов, при этом на катоде получают сплав с содержанием 60-65 % Pb и 34-39 % Sn, пригодного в качестве лигатуры при изготовлении припоев [8-10].

*Актуальность работы.* В настоящее время производство и потребление олова в мире достигает значительных размеров. Известно, что существует дефицит олова в мире, потому возврат вторичного олова в производство имеет особое значение. Одним из видов отходов, содержащих олово, являются шламы, образующиеся в ходе электролитического лужения, которые до сих пор практически не востребованы, несмотря на то, что содержание олова в них доходит до 10 и более процентов.

В Республике Казахстан существует дефицит олова ввиду того, что нет собственного производства, поэтому переработка таких отходов, как шламы электролитического лужения становится актуальной задачей.

*Цель работы* – изучение процесса выщелачивания шлама, образованного в ходе электролитического лужения, растворами сульфаминовой кислоты.

*Задачи работы:*

- критический анализ методов переработки оловосодержащих отходов;
- анализ процессов образования шламов электролитического лужения
- физико-химический анализ шлама, образованного в ходе электролитического лужения;
- выявление влияния технологических факторов на извлечение олова при выщелачивании шлама электролитического лужения;
- оценка производственных опасностей и вредностей, а также безопасных приемов работы;
- выполнение необходимых экономических расчетов затрат на исследования и срока окупаемости.

*Научная новизна работы* заключается в выявлении возможности выщелачивания оловосодержащего шлама, образованного в ходе электролитического лужения раствором сульфаминовой кислоты.

В ходе исследований получены новые научно-технические результаты:

– установлено, что на процесс выщелачивания олова влияет концентрация сульфаминовой кислоты;

– выявлено, что повышение температуры выщелачивания выше 55 °С производить нельзя ввиду возможного разложения сульфаминовой кислоты;

– в ходе исследований получены данные по технологическим режимам выщелачивания, при которых наблюдается высокое извлечение олова в водную фазу (более 95 %): температура выщелачивания – 55 °С, концентрация сульфаминовой кислоты – 75 г/л, скорость перемешивания – 300 об./мин, соотношение фаз – 6:1, продолжительность выщелачивания – не менее 3 часов.

*Теоретическая и методологическая основы работы.* Выполнение дипломной работы основано на теоретических знаниях о процессе выщелачивания растворами кислот, свойствах олова и его соединений, а также на знаниях данных о состоянии олова в водных растворах. При выполнении работы соблюдены техника, методики исследований, правила и принципы выполнения экспериментальных работ в области гидрометаллургической переработки вторичного металлосодержащего сырья.

*Практическая база выполнения дипломной работы.* Цели и задачи настоящей дипломной работы реализованы благодаря наличию в исследовательских лабораториях кафедры «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» Горно-металлургического института КазНТУ имени К.И. Сатпаева необходимого аналитического и технологического оборудования и приборов, обеспечивающих исследования по выщелачиванию оловосодержащего шлама растворами сульфаминовой кислоты.

*Обоснование необходимости выполнения работы.* Выполнение работы является необходимым, так как вторичные оловосодержащие материалы могут служить дополнительным сырьевым источником олова, что является актуальным для Республики Казахстан, не имеющей собственного его промышленного производства.

# 1 Критический анализ методов переработки оловосодержащих отходов

## 1.1 Потребление олова и классификация отходов олова

По данным Международного института олова о потреблении олова в мире (рисунок 1.1) следует, что более 50 % потребления олова приходится на припой, значительное количество – на производство белой жести, химикалии и сплавов. Причем, следует заметить, потребление олова в виде припоев имеет тенденцию увеличиваться (рисунок 1.2).

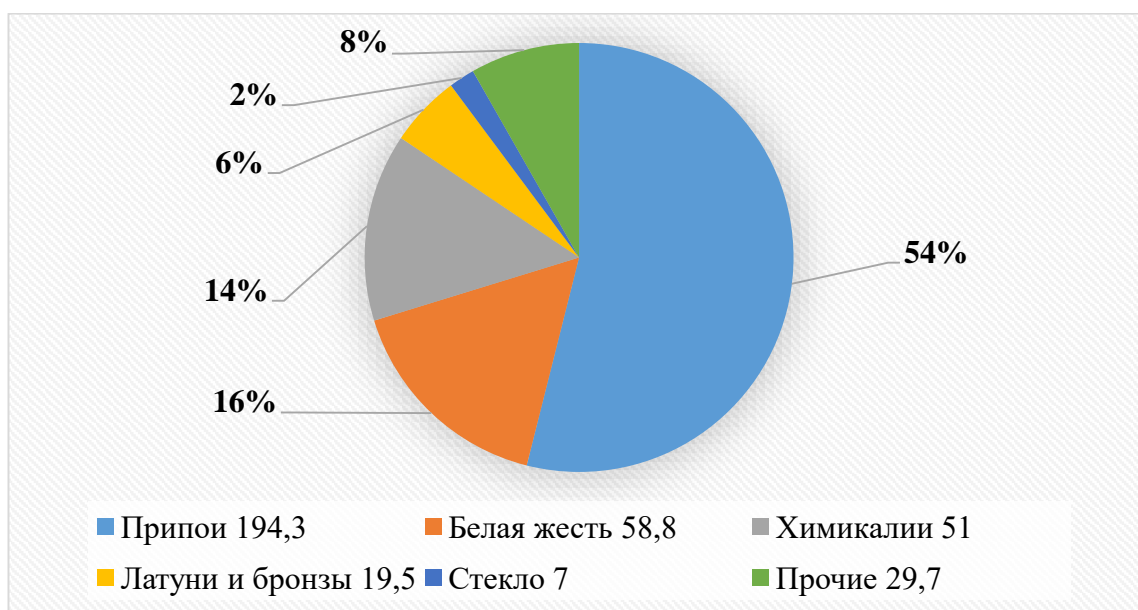


Рисунок 1.1 – Распределение потребления олова в 2010 г., тыс. т.

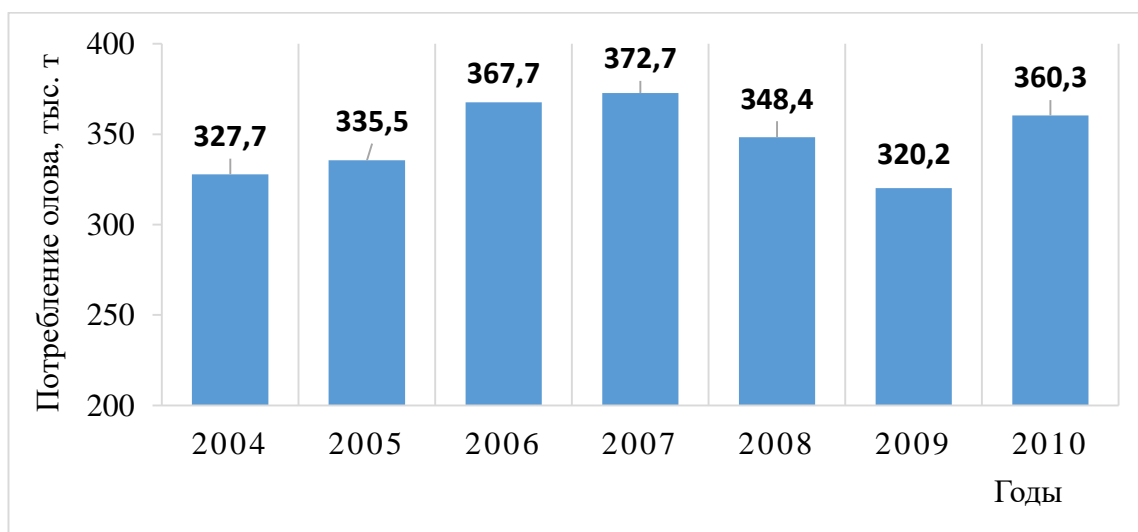


Рисунок 1.2 – Потребление первичного рафинированного олова в мире, тыс. т.

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.

Классификация оловосодержащих отходов промышленности [2, 11], поступающих в переработку для получения вторичных сплавов или чистого олова, приведена в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Классификация основных видов оловосодержащих отходов

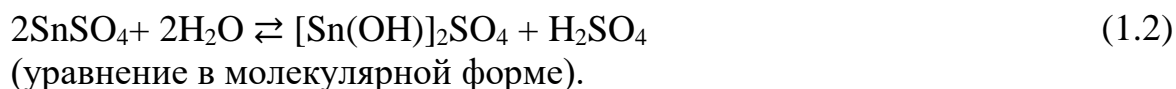
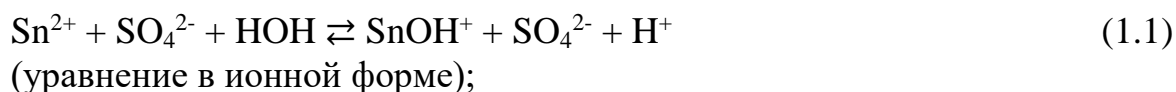
Вид оловосодержащих отходов	Содержание олова, %
1. Лом колокольной бронзы	≥6,0
2. Лом пушечной бронзы	≥6,0
3. Стружка и лом высокооловянистых бронз	≥6,0
4. Сетка писчебумажных фабрик	≥2,0
5. Стружка и лом оловянистых бронз	2-6
6. Фольга оловянная	≥ 98,5
7. Лом и стружка высокооловянистых баббитов	83,0
8. Лом типографских оловянистых силазов, баббитов, высечка, стружка свинцово-оловянистых баббитов	≥ 5,0
9. Обрезки жести, использованные консервные банки и прочее	1-2
10. Свинцово-сурьмяно-оловянистые припои (в зависимости от марки припоя)	1-95
11. Изгарь, электролитический шлам и т.д.	≥1,0

Особый интерес, ввиду меняющегося состава в зависимости от типа электролита, представляет собой электролитический шлам, который был выбран в качестве объекта исследований.

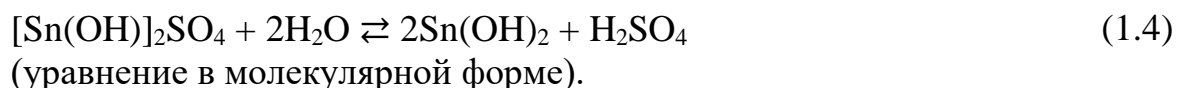
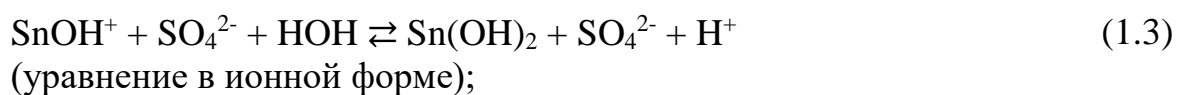
## 1.2 Анализ процессов образования шламов электролитического лужения

В кислых и слабокислых сернокислотных электролитах оловосодержащий шлам чаще всего образуется в результате гидролиза, протекающего по нижеследующим реакциям в две стадии [12,13].

Первая стадия гидролиза:

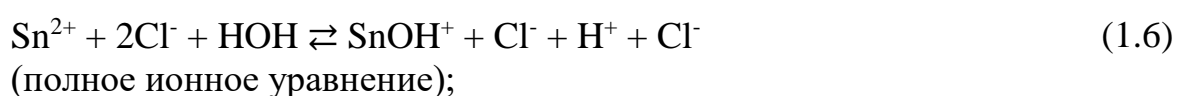


Вторая стадия гидролиза:

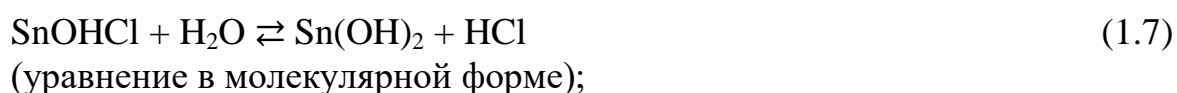


В случае солянокислых оловосодержащих электролитов, которые используются значительно реже сернокислотных, гидролиз также протекает в 2 стадии [12, 13].

Первая стадия гидролиза:



Вторая стадия гидролиза:



При растворении солей олова может возникнуть так называемый совместный гидролиз, который возникает в двух случаях: при растворении соли олова, анион которой является анионом слабой кислоты и при смешении растворов двух солей, которые содержат гидролизующиеся катионы и анионы. Часто гидролиз такого типа является даже практически необратимой реакцией.

То есть в составе электролитных шламов, полученных при лужении из кислых и нейтральных электролитов, могут быть обнаружены как основные серу- и хлорсодержащие соли олова, так и гидроксиды олова.

При электролитическом лужении из щелочных электролитов в шламе могут присутствовать помимо гидроксидов и основных солей олова и примесных металлов карбонаты, сульфаты, сульфиты и губчатое олово, осаждающееся на катоде. Наличие в шламе сульфатных и сульфитных соединений обусловлено тем, что для стабилизации и увеличения ионной силы электролита добавляют сульфат и сульфит натрия.

В некотором количестве в результате окисления соединений олова и губчатого олова могут обнаруживаться оксиды олова – еще один вероятный компонент электролитических шламов, образующихся при лужении из щелочных электролитов [11, 15-16]. Выбор метода переработки оловосодержащих шламов зависит, прежде всего, от их природы и состава.

### 1.3 Методы переработки вторичных оловосодержащих материалов

*Общая характеристика методов переработки по видам вторичных материалов.* Переработка лома и сплавов на основе олова обычно производится переплавкой с получением припоев, бронзы и чистого олова. Обрезки жести и отработанную оловянную бронзу чаще перерабатывают с применением электрохимических технологий [2-7].

Изгарь и электролитические шламы, в которых наряду с оловом содержится свинец, разные авторы [9-11] предлагают производить в две основные стадии:

– 1 стадия – содово-восстановительная плавка с основными технологическими параметрами: температура –  $1523 \pm 50$  К, расход восстановителя – 8,5 %, расход соды – 3 %, выходом сплава до 48-52 % с извлечением олова в сплав до 95 %;

– 2 стадия – электролиз при использовании кремнефтористоводородных и борфтористоводородных электролитов и условиях ведения процесса: плотность тока –  $200 \text{ А/м}^2$ , время наращивания катодного осадка – 96 часов, циркуляция электролита –  $0,9 \text{ м}^3/\text{ч}$ , корректирование электролита по свинцу. При этом на катоде получают сплав с содержанием 60-65 % Pb и 34-39 % Sn, пригодного в качестве лигатуры при изготовлении припоев [9-11].

*Комбинированные методы переработки оловосодержащих материалов.* Согласно исследованиям института ЦНИИОлово предварительно восстановленный оловосодержащий материал подвергался выщелачиванию щелочными растворами в присутствии окислителя. В качестве окислителя использовали нитро-бензойную кислоту, которая применяется с успехом в процессе регенерации олова из отходов жести.

Опытные работы по выщелачиванию, предварительно восстановленного материала щелочными растворами в присутствии нитробензойной кислоты, производились со шламами состава: 7,98-11,85 % Sn; 0,19-0,29 % Pb; 16,85 % Fe; 0,24-0,27 % Cu; 2,23-2,26 % As; 16,08-25,74 %  $\text{SiO}_2$ ; 11,37-13,15 % S.

Полученные после выщелачивания растворы подвергались электролизу с нерастворимыми анодами со средним выходом по току около 60 % [17].

Другой метод извлечения олова из бедного сырья - применение для выщелачивания растворов солей железа, который разрабатывался в Ленинградском политехническом институте и ЦНИИОлово [18, 19].

Опытные работы проводились с шламами следующего состава: 4,73 % Sn; 24,88 % Fe; 1,64 % S; 0,45 % Pb; 0,24 % Cu; 0,99 % Zn; 0,57 % As; 0,48 % Sb; 0,02 % Bi; 33,84 %  $\text{SiO}_2$ ; 14,06 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3,27 % CaO; 1,02 % MgO и гартлингами, содержащими ~3 % Sn, 67 % Fe и 24 % Si. Шлам предварительно подвергался обжигу, а затем восстановлению при  $850\text{-}980$  °С, при этом восстанавливалось до 90-92 % Sn.

Выщелачивание огарка производилось растворами, содержащими до 25 %  $\text{FeCl}_3$ . На основе полученных данных, для обеспечения максимального извлечения олова, расход  $\text{FeCl}_3$  составляет примерно 10 кг/ 1 кг олова. В кеках

после выщелачивания содержалось до 1 % Sn, извлечение олова в растворы было невысоким (75-80 %). Растворы от выщелачивания содержали до 10 г/л Sn и примерно 50-70 г/л Fe. Извлечение олова из таких растворов электролизом нецелесообразно, поэтому выделение из них олова производилось цементацией с помощью алюминия.

При переработке гартлингов последние измельчались до крупности от - 20 меш до +200 меш. Выщелачивание олова производилось растворами хлорного и сернокислого железа. При выщелачивании достигалось высокое извлечение олова в раствор – около 90 %. Время выщелачивания составляло 2-2,5 часа. Содержание олова в остатках от выщелачивания колебалось в пределах от 0,11 до 0,41 %. Концентрация олова в растворах от выщелачивания была невысокой, что осложняло дальнейшую их переработку. Наиболее существенный недостаток метода - необходимость измельчения гартлингов, что связано с большими трудностями [20].

Одним из распространенных методов переработки оловосодержащих материалов является метод хлорирования, основанный на различии давлении паров хлоридов металлов, что весьма существенно для технологического процесса обработки материалов, содержащих, кроме олова, ряд других элементов.

Хлорирование оловосодержащих материалов целесообразно проводить после восстановительного обжига с целью восстановления олова до металла, который будет легче взаимодействовать с хлором. Этот процесс можно реализовать в двух вариантах: при отдельном осуществлении восстановления и хлорирования или при совместном протекании обеих операций.

Улавливание хлоридов производится в конденсаторах, орошаемых водой, в результате чего получают водные растворы хлоридов. Согласно имеющимся данным [21] в конденсате, уловленном после хлорирования при высоких температурах, около 98 % Sn находилось в виде  $\text{SnCl}$  и остальное в виде  $\text{SnCl}_2$ .

Олово из этих растворов после очистки можно выделить цементацией с помощью алюминия или цинка. Цементное олово получается в губчатом виде, что требует дополнительной его обработки. Олово из растворов можно также выделить электролитическим методом с применением нерастворимых анодов.

#### *Выводы:*

– в настоящее время становится очевидно, что потребность в олове возрастает, и удовлетворить потребности можно не только путем переработки рудного сырья – все больше в переработку вовлекается вторичного олова;

– переработка вторичного олова возможна пирометаллургическими и гидрометаллургическими способами, путем электрохимической переработки как щелочных, так и кислых электролитов, комбинированными методами, которые являются наиболее привлекательными и перспективными;

– одним из богатых вторичных источников олова могут явиться шламы гальванического лужения и электролитического производства, в которых содержание олова может достигать 8-14 %.



## 2 Экспериментальная часть

### 2.1 Методика выполнения исследований

*Исходные материалы и реагенты.* Объектами исследований в рамках настоящей дипломной работы являлись электролитный оловосодержащий шлам, растворы сульфаминовой кислоты и процесс выщелачивания.

Растворы сульфаминовой кислоты готовили из ее реагента марки «х.ч.». Для выщелачивания использовали растворы концентрацией 20, 50, 75 и 100 г/л. Выбор сульфаминовой кислоты был основан на том, что данный реагент часто используется для выделения олова из водных растворов методом электролиза.

Электролитный оловосодержащий шлам был предоставлен для исследований представителями ТОО «Кастинг». Он представляет собой продукт электролитического лужения с применением щелочных электролитов и в его составе могут присутствовать оксиды, гидроксиды, основные соли олова и примесных металлов, губчатое олово, а также станнаты металлов [10, 15-16].

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

- раствор серной кислоты (2 н);
- раствор индикатора фенолфталеин в этиловом спирте (0,3 г/л);
- раствор щавелевокислого аммония (50 г/л);
- пероксид водорода (30 %);
- фенолфталеин (0,1 %);
- аммиак (1:1);
- раствор желатины (5 г/л);
- этиловый спирт;
- буферный раствор с рН 1-2;
- стандартный оловосодержащий раствор (1 мг/мл).

*Методы анализа и исследований.* Физико-химический анализ электролитного оловосодержащего шлама проводили с использованием ряда методов. Так, микрофотографии и элементный состав шлама были выполнены с помощью сканирующего электронного микроскопа Phenom XL компании «Phenom-World» (Thermo Scientific™, Нидерланды) в условиях FOV:50,7 μm, Mode: 15kV - Point, Detector: BSD Full.

Элементный состав шлама установили методом рентгенофлуоресцентного анализа на волнодисперсном спектрометре Venus 200 Axios PANalytical B.V. (Голландия).

Рентгенофазовый анализ шлама выполняли на дифрактометре D8 Advance (BRUKER) (излучение α-Cu).

Групповой анализ выполняли на ИК-спектрофотометре BrukerAlpha в диапазоне волновых чисел от 4000 до 500 см<sup>-1</sup>.

Анализ водных растворов производили фотоколориметрическим методом с использованием спектрофотометра марки ПЭ-5300ВИ.

## 2.2 Физико-химический анализ электролитного оловосодержащего шлама

Исследования, выполненные на микроскопе Phenom XL, показали, что шлам является неоднородным как по структуре (рисунок 2.1) (имеются фазы различной природы и крупности), так и по составу (таблица 2.1).

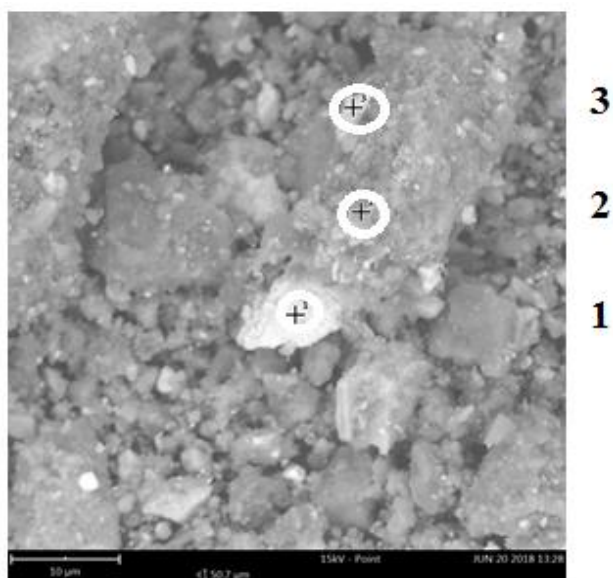


Рисунок 2.1 – Микрофотография оловосодержащего шлама, полученная с помощью микроскопа Phenom XL с указанием точек, в которых был произведен его элементный анализ

Таблица 2.1 – Элементный анализ оловосодержащего шлама, полученный на электронном микроскопе Phenom XL

Элемент	Содержание, масс. %		
	Точка на микрофотографии (рисунок 2.1)		
	1	2	3
Sn	-	7,61	7,33
Sb	31,49	-	-
Na	20,22	22,65	20,54
Pb	11,30	10,65	8,66
Al	0,72	1,27	0,70
Ca	-	1,98	0,88
Fe	-	1,10	3,19
Cu	-	-	8,92
S	1,08	1,33	1,62
Si	1,33	2,67	1,86
C	1,16	0,66	1,38
O	32,70	50,08	44,90

В составе шлама, помимо олова, обнаружены медь, свинец, сурьма, алюминий и железо, то есть шлак является многокомпонентным и может оказаться сложным для переработки.

Для выполнения дальнейших исследований было произведено более тщательное усреднение шлама методами квартования и перекатывания.

Затем выполнен рентгенофлуоресцентный анализ на волнодисперсном спектрометре Venus 200 Axios PANalytical B.V. (Голландия), результаты которого представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Результаты рентгенофлуоресцентного анализа электролитного шлама

Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
Sn	10,450	Ni	0,210	Se	0,099
Pb	6,244	Sr	0,011	As	0,431
Sb	1,103	Mn	0,040	S	3,673
Na	18,776	Cr	0,131	Cl	0,148
Ca	0,718	Zn	0,550	O	46,711
Ag	0,144	Mg	0,376	Si	3,309
Cu	3,047	Ba	0,328	Nb	0,026
Fe	1,963	Ti	0,117	P	0,036
Al	1,242	K	0,115	Прочие	0,002
Всего					100,0

Как следует из полученных результатов, значимыми для переработки шлама могут быть олово, свинец, медь и серебро.

Наличие в пробах шлама большого количества кислорода, серы и кремния позволяет предполагать, что в ходе фазового анализа могут обнаруживаться сульфаты, оксиды, гидроксиды, основные соли металлов, возможно силикаты или кремнезем разных модификаций.

Рентгенофазовый анализ шлама на дифрактометре D8 Advance (BRUKER) позволил установить качественный состав шлама. Количественный анализ оказался невозможным из-за наложения дифракционных рефлексов и наличия не идентифицированных пиков. Результаты качественного рентгенофазового анализа оловосодержащего шлама представлены на рисунке 2.2 и в таблице 2.3.

Как следует из приведенных результатов (рисунок 2.2, табл. 2.3), в составе оловосодержащего шлама преобладают окисленные соединения – оксиды, гидроксиды, карбонаты и гидратированные соединения.

В составе шлама обнаружены также кремнезем, соли железа, сульфат и гидрокарбонат натрия, которые могут влиять на процессы гидрометаллургической переработки исследуемого шлама.

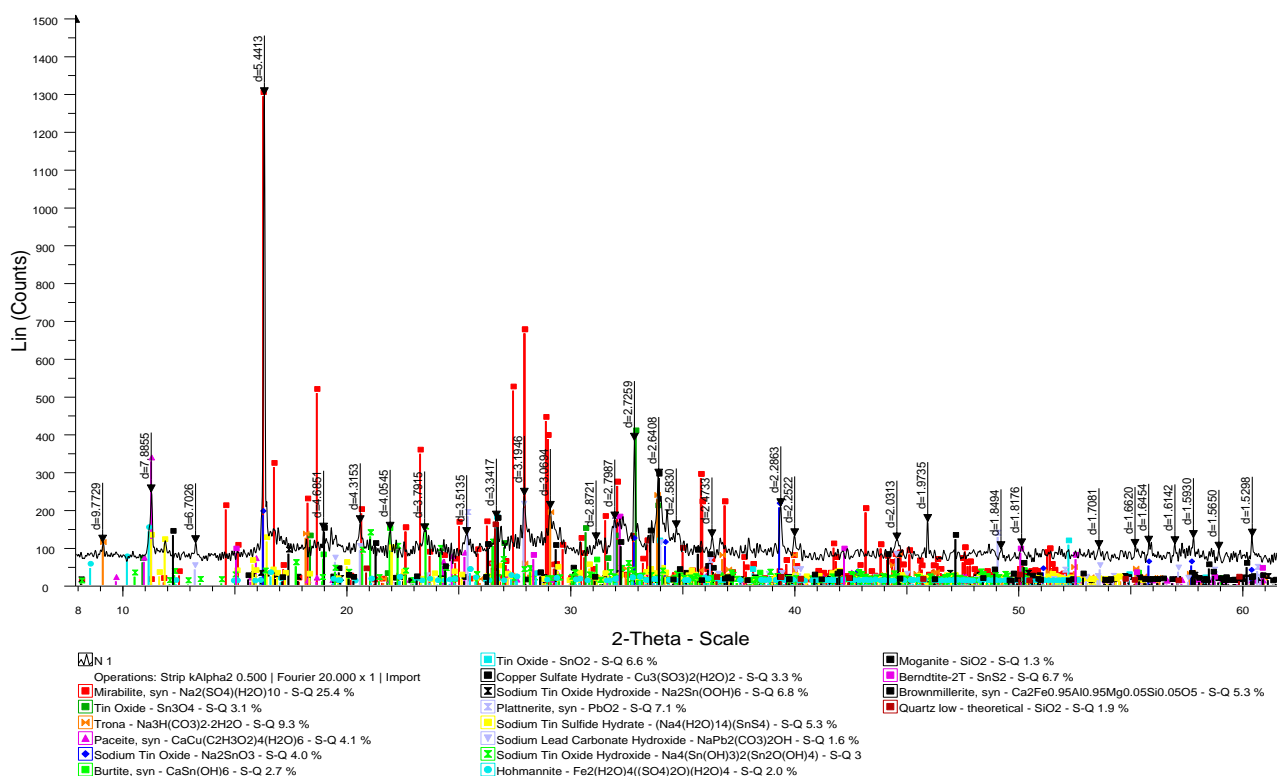


Рисунок 2.2 – Дифрактограмма оловосодержащего шлама

Таблица 2.3 – Результаты рентгенофазового анализа оловосодержащего шлама

Оловосодержащие фазы	Фазы, содержащие цветные и черные металлы	Прочие фазы
$\text{Sn}_3\text{O}_4$	$\text{Cu}_3(\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	$\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{SnO}_2$	$\text{PbO}_2$	$\text{Na}_2(\text{SO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
$\text{SnS}_2$	$\text{Ca}_2(\text{Fe,Al})_2\text{O}_5$	$\text{SiO}_2$ разных модификаций
$\text{Na}_2\text{SnO}_3$	$\text{CaCu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
$\text{CaSn}(\text{OH})_6$	$\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$	
$\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OOH})_6$	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Na}_4(\text{Sn}(\text{OH})_3)_2(\text{Sn}_2\text{O}(\text{OH})_4)$		
$(\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})_{14})(\text{SnS}_4)$		

Для уточнения картины фазового анализа оловосодержащего шлама был выполнен его групповой анализ на ИК-спектрофотометре BrukerAlpha в диапазоне волновых чисел от 4000 до 500  $\text{см}^{-1}$ , спектрограмма которого представлена на рисунке 2.3.

Данные ИК-спектроскопического анализа (рисунок 2.3) показывают, что в соединениях, присутствующих в шламе, основными функциональными группами являются следующие:  $[\text{CO}_3]^{2-}$ ,  $[\text{OH}]^-$ ,  $[\text{SO}_3]^{2-}$ ,  $[\text{HSO}_3]^-$ , и  $[\text{SO}_4]^{2-}$ .

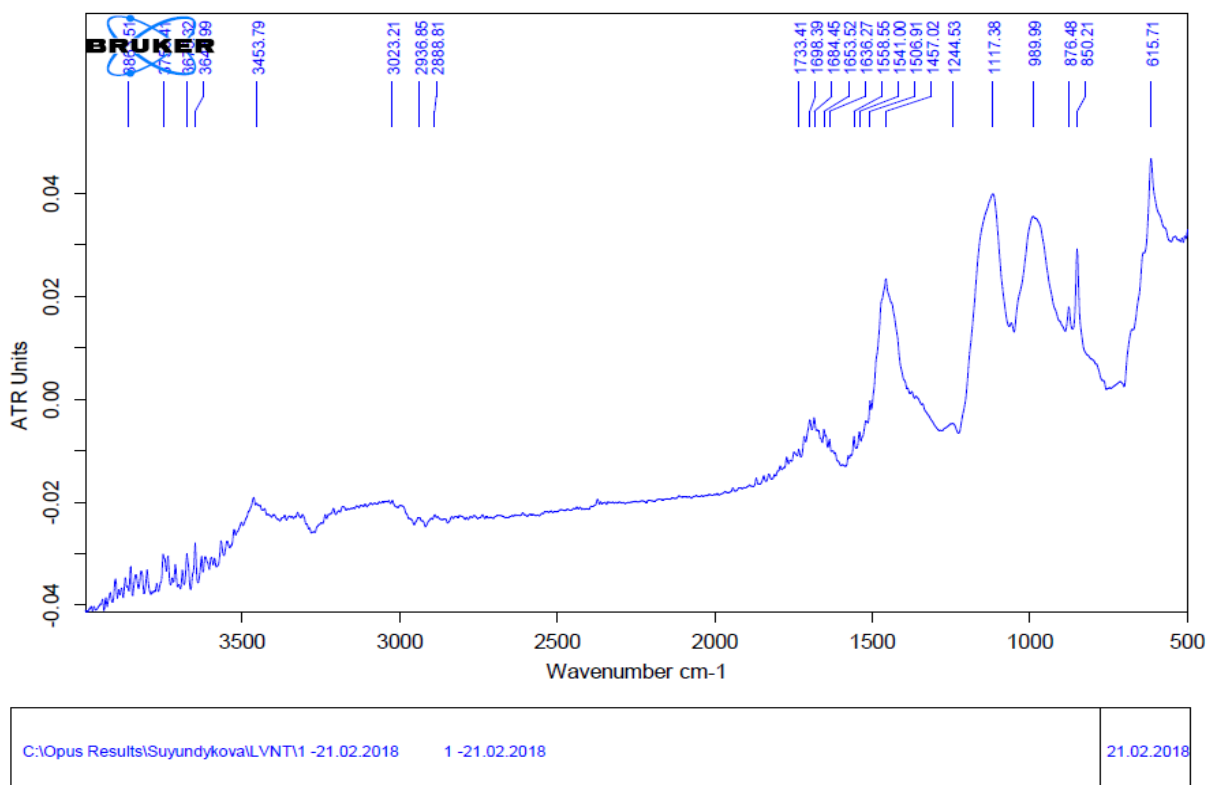


Рисунок 2.3 – ИК-спектр оловосодержащего шлама

Так, в высокочастотной области спектра наблюдаются полосы поглощения с волновыми числами 3023 и 3454  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к валентному колебанию  $[\text{OH}]^-$ -группы. Полосы поглощения с волновым числом 1698  $\text{см}^{-1}$  соответствуют деформационным колебаниям  $[\text{OH}]^-$  – группы.

Полосы поглощения с волновым числом 1457  $\text{см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям  $[\text{CO}_3]^{2-}$ -группы.

Полосы поглощения с волновыми числами 1117  $\text{см}^{-1}$  и 990  $\text{см}^{-1}$  отвечают валентным колебаниям групп  $[\text{HSO}_3]^-$  и  $[\text{SO}_3]^-$ , а полосы поглощения с волновыми числами 876 и 850  $\text{см}^{-1}$  – деформационным колебаниям этих же групп.

Выявлена также полоса поглощения с волновым числом 617  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям групп  $[\text{SO}_4]^{2-}$ .

Таким образом, ИК-спектроскопическим методом анализа было подтверждено наличие в составе электролитического оловосодержащего шлама гидроксидов, карбонатов, сульфатов и сульфитов.

Выполненные исследования позволили сделать вывод, что оловосодержащие электролитические шламы могут являться богатым сырьевым источником вторичного олова, что является актуальным для Республики Казахстан, не имеющей собственного его промышленного производства.

## 2.3 Термодинамический анализ состояния олова в водных растворах

Термодинамический анализ состояния олова в водных растворах сульфаминовой кислоты выполняли с использованием программы термодинамических расчетов HSC Chemistry 5.11 компании Outokumpu Technology Engineering Research Stainless Steel Copper Zinc Metals. Диаграммы Пурбе, полученные с использованием этой программы представлены на рисунках 2.4, 2.5.

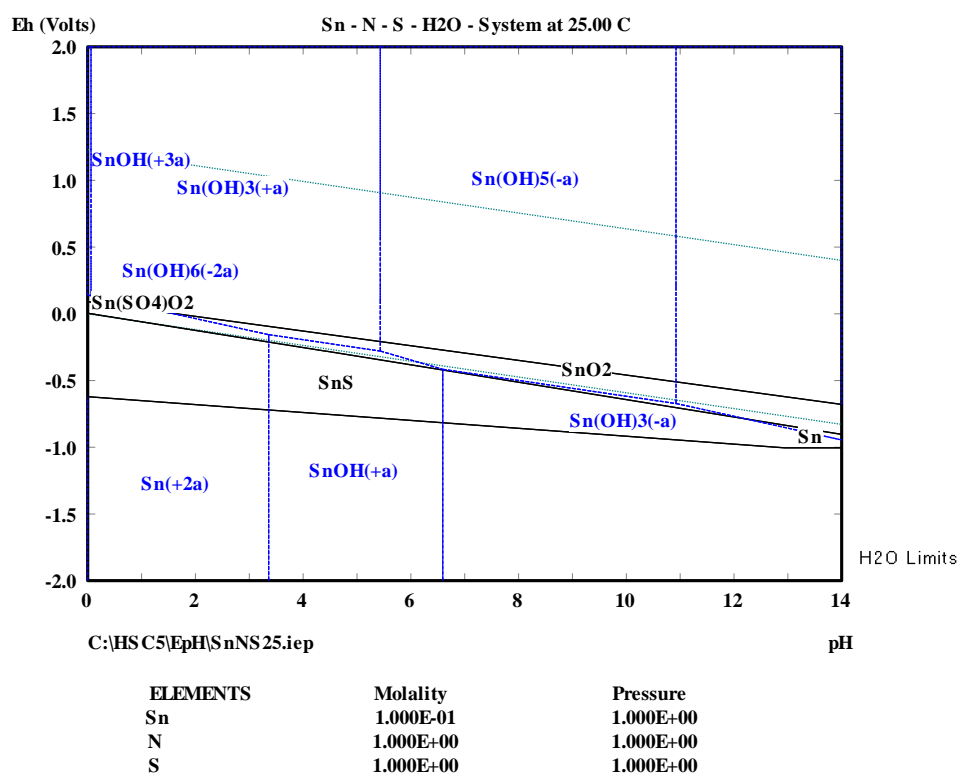


Рисунок 2.4 – Диаграмма E-pH для системы Sn-N-S-H<sub>2</sub>O при температуре 25 °C

Как видно из представленных диаграмм Пурбе, олово имеет многочисленные ионные формы во всем интервале pH. Большинство ионов являются гидратированными и представляют собой анионные гидроксокомплексы олова. Катионы олова в водной фазе присутствуют только в кислой и нейтральной области pH в условиях восстановительного потенциала. Если проводить выщелачивание без использования восстановителя, то олово может выпадать из растворов в виде сульфатов, сульфидов и в оксидной форме.

С ростом температуры (рисунок 2.5) область существования катионных форм сокращается, также изменяются границы существования анионных гидроксокомплексов олова и конденсированных соединений.

К сожалению, в базе данных программы не найдена сульфаминовая кислота, поэтому возможно, что не все ионные формы и соединения олова отражены на диаграммах.

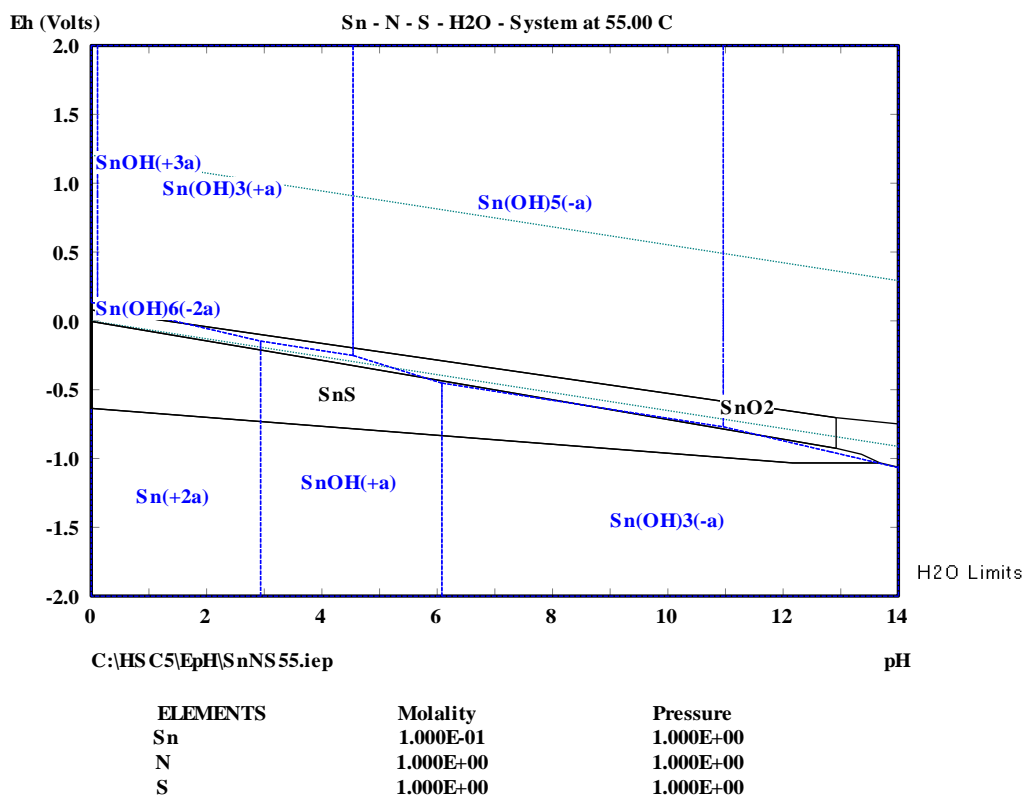


Рисунок 2.5 – Диаграмма E-pH для системы Sn-N-S-H<sub>2</sub>O при температуре 55 °C

Тем не менее известны данные об образовании сульфаматов олова и цветных металлов, поэтому принято решение провести исследования по выщелачиванию олова из электролитного шлама раствором на основе сульфаминовой кислоты.

#### 2.4 Выщелачивание оловосодержащего шлама растворами сульфаминовой кислоты

Известно, что сульфаминовая кислота вступает в реакцию со многими соединениями металлов, в том числе с соединениями олова. Так, например, взаимодействие сульфаминовой кислоты с оксидами металлов [22] запишется в виде:







Кроме того, сульфаминовые электролиты используются в металлургии олова и в гальванотехнике. В то же время сульфаминовая кислота является довольно дорогим реагентом, поэтому сначала установили возможность растворения оловосодержащего шлама дистиллированной водой.

Условия выщелачивания: продолжительность – 30 и 60 минут, температура – 25 и 60 °С, соотношение Ж:Т = 4:1, скорость вращения мешалки – 300 об/мин. Выщелачивание проводили в стеклянном стакане, используя перемешивание с помощью механической мешалки RW16.

На выщелачивание брали навеску усредненного методом квартования оловосодержащего шлама массой 50 г. Результаты экспериментов представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Результаты выщелачивания оловосодержащего шлама дистиллированной водой

Опыт	t, °С	τ, мин	C <sub>Sn</sub> , г/л	E, %
1	25	30	0,80	3,1
2	25	60	1,25	4,8
3	60	30	3,50	13,4
4	60	60	4,75	18,2

Как следует из полученных результатов, выщелачивание олова водой происходит с малой степенью извлечения. К тому же было замечено, что через некоторое время в фильтрате после выщелачивания появляется сначала опалесценция, а затем выпадает осадок бежевого цвета. Качественная реакция сульфидом натрия с этим осадком показала, что выпадает соединение олова – осадок окрашивался в желтый цвет, присущий сульфиду олова (IV).

Дальнейшие исследования проводили с использованием растворов сульфаминовой кислоты различной концентрации, в частности, для выщелачивания брали растворы сульфаминовой кислоты с концентрацией 10, 25, 50, 75 и 100 г/л.

Условия выщелачивания: продолжительность – 60 минут, температура – 25 °С, скорость вращения мешалки – 300 об/мин, соотношение Ж:Т = 4:1, масса шлама – 50 г.

Влияние концентрации сульфаминовой кислоты на степень извлечения олова из электролитного шлама приведено в таблице 2.5 и на рисунке 2.6.

Таким образом, при комнатной температуре и соотношении фаз 4:1 можно достичь более 50 % извлечения олова из электролитного шлама в водную фазу. Из представленных данных следует, что минимальной концентрацией сульфаминовой кислоты для высокого извлечения олова должно быть ее содержание не менее 75 г/л.

Таблица 2.5 – Влияние концентрации сульфаминовой кислоты при 25 °С на выщелачивание олова из электролитного шлама

Опыт	Концентрация сульфаминовой кислоты, г/л	$C_{Sn}$ , г/л	E, %
1	0	1,25	4,8
2	10	4,5	17,3
3	25	7,21	27,6
4	50	10,37	39,7
5	75	12,7	48,6
6	100	13,64	52,2

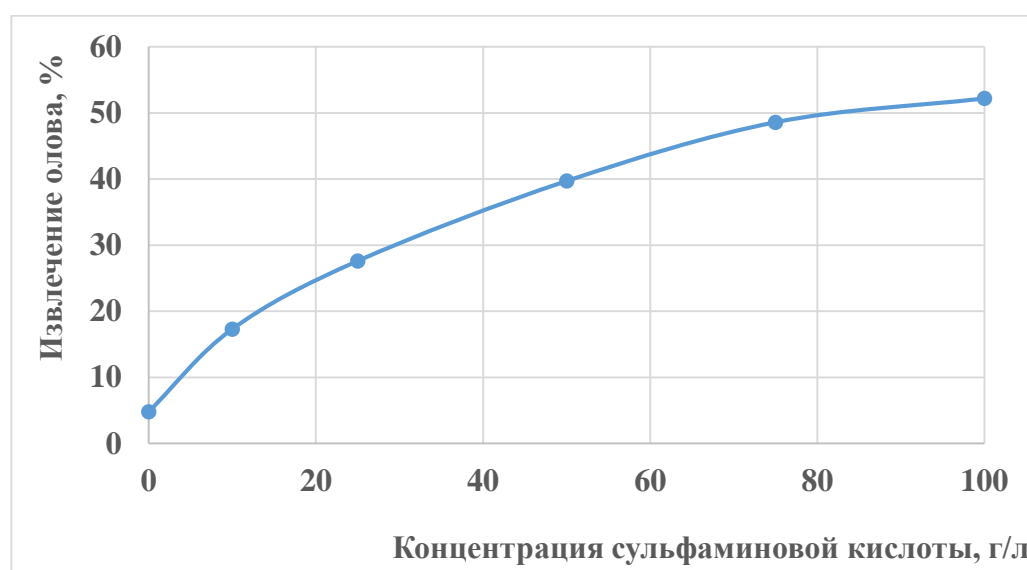


Рисунок 2.6 – Зависимость извлечения олова из электролитного шлама от концентрации сульфаминовой кислоты при температуре 25 °С

Следующим шагом в изучении процесса выщелачивания сульфаминовой кислоты является определение влияния температуры выщелачивания на степень извлечения олова в водную фазу. Для исследований брали сульфаминовую кислоту концентрацией 75 г/л. Поскольку известно, что при температуре 60 °С сульфаминовая кислота начинает разлагаться, то максимальная температура в исследованиях составляла 55 °С.

Условия выщелачивания: продолжительность – 60 минут, температура – 25-55 °С, скорость вращения мешалки – 300 об/мин, концентрация сульфаминовой кислоты – 75 г/л, соотношение Ж:Т = 4:1, масса шлама – 50 г.

Влияние температуры выщелачивания на степень извлечения олова из электролитного шлама приведено в таблице 2.6 и на рисунке 2.7.

Таким образом, рекомендуемая температура выщелачивания олова из электролитного шлама составляет 55 °С.

Таблица 2.6 – Влияние температуры на степень извлечения олова из электролитного шлама при выщелачивании раствором сульфаминовой кислоты

Опыт	Температура выщелачивания, °С	$C_{Sn}$ , г/л	E, %
1	25	12,7	48,6
2	30	14,0	53,6
3	40	16,1	61,6
4	50	17,1	65,4
5	55	17,7	67,7

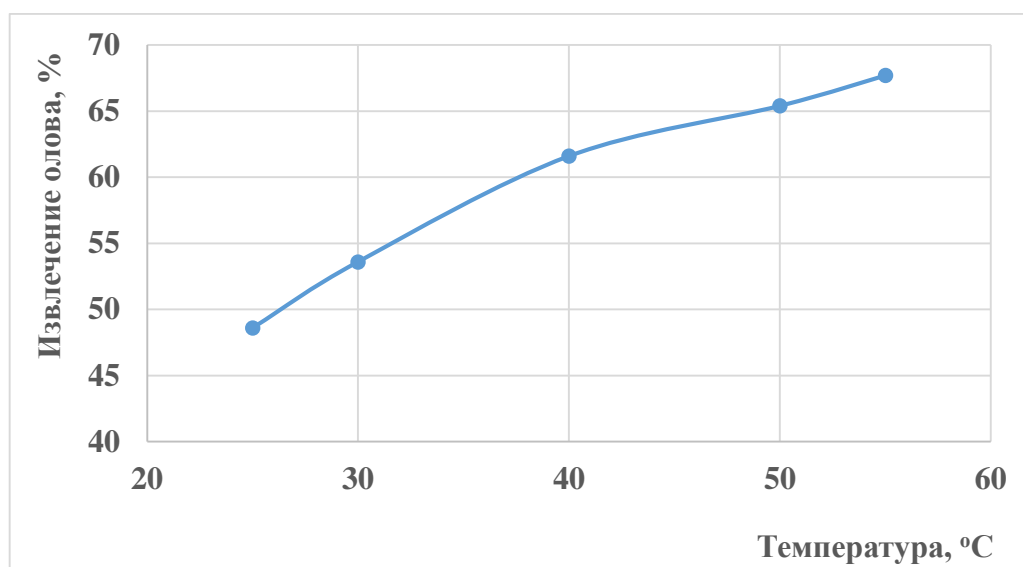


Рисунок 2.7 – Зависимость извлечения олова из электролитного шлама раствором сульфаминовой кислоты от температуры выщелачивания

Представляло интерес установить влияние скорости перемешивания на степень извлечения олова.

Процесс выщелачивания проводили при следующих условиях: продолжительность – 60 минут, температура – 55 °С, концентрация сульфаминовой кислоты – 75 г/л, соотношение Ж:Т = 4:1, масса шлама – 50 г.

Результаты экспериментов представлены в таблице 2.7 и на рисунке 2.8.

Исходя из полученных данных, выщелачивание следует проводить при скорости перемешивания не менее 300 об/мин.

Известно, что соотношение фаз существенно влияет на извлечение металлов при выщелачивании водными растворами. Поэтому следующей задачей исследований явилось установление влияния соотношения фаз на степень извлечения олова из электролитного шлама.

Условия выщелачивания: продолжительность – 60 минут, температура – 55 °С, концентрация сульфаминовой кислоты – 75 г/л, скорость перемешивания

– 300 об./мин, масса шлама – 50 г. Результаты экспериментов представлены в таблице 2.8 и на рисунке 2.9.

Таблица 2.7 – Влияние скорости перемешивания на степень извлечения олова из электролитного шлама при выщелачивании раствором сульфаминовой кислоты

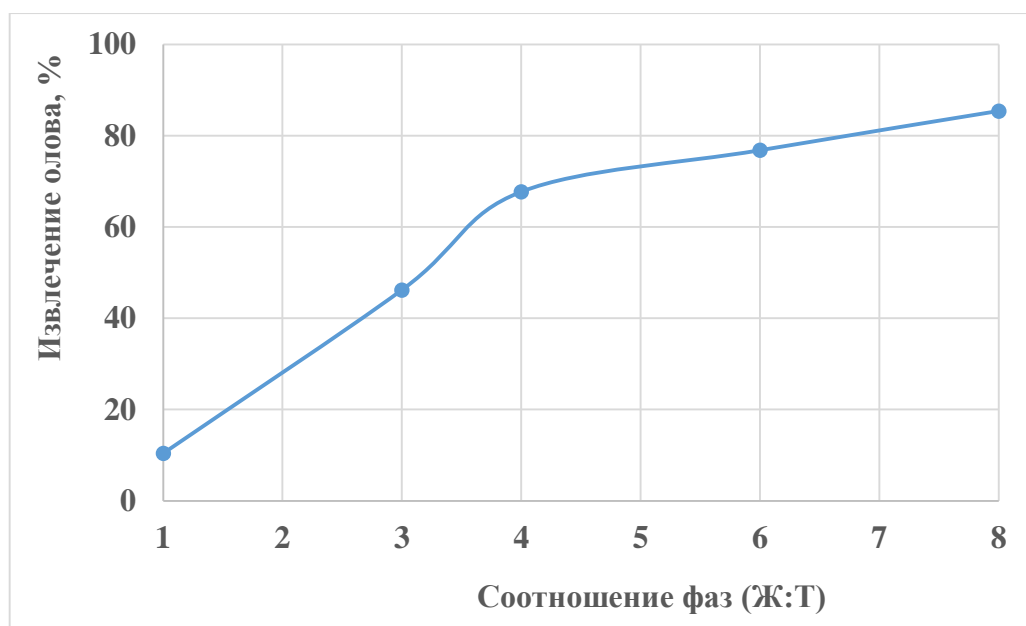
Опыт	Скорость перемешивания, об./мин	$C_{Sn}$ , г/л	E, %
1	50	4,75	18,2
2	100	6,24	23,9
3	200	15,57	59,6
4	300	17,70	67,7
5	500	19,28	73,8



Рисунок 2.8 – Зависимость извлечения олова из электролитного шлама раствором сульфаминовой кислоты от скорости перемешивания

Таблица 2.8 – Влияние соотношения фаз (Ж:Т) на степень извлечения олова из электролитного шлама при выщелачивании раствором сульфаминовой кислоты

Опыт	Соотношение фаз (Ж:Т)	$C_{Sn}$ , г/л	E, %
1	1:1	10,87	10,4
2	3:1	16,1	46,2
3	4:1	17,7	67,7
4	6:1	13,41	77,8
5	8:1	11,28	86,4



Обозначение соотношения фаз: 1 – 1:1, 3 – 3:1, 4 – 4:1, 6 – 6:1, 8 – 8:1

Рисунок 2.9 – Зависимость извлечения олова из электролитного шлама раствором сульфаминовой кислоты от скорости перемешивания

Как следует из представленных данных, для получения высокого извлечения олова (более 60 %) следует проводить выщелачивание при соотношении фаз не менее 1:4, причем отмечено, что при этом соотношении фаз достигается в условиях настоящего эксперимента максимальная концентрация олова в водной фазе – 17,7 г/л.

Продолжительность процесса выщелачивания всегда является одним из основных технологических факторов, поэтому было решено проверить влияние времени контакта фаз на степень извлечения олова в водную фазу. Результаты экспериментов представлены в таблице 2.9 и на рисунке 2.10.

Таблица 2.9 – Влияние продолжительности выщелачивания раствором сульфаминовой кислоты на степень извлечения олова из электролитного шлама

Опыт	Продолжительность выщелачивания, мин	$C_{Sn}$ , г/л	E, %
1	30	8,50	49,4
2	60	13,41	77,8
3	90	15,07	87,4
4	120	15,39	89,3
5	180	16,05	93,1
6	300	16,41	95,2
7	420	16,48	95,6

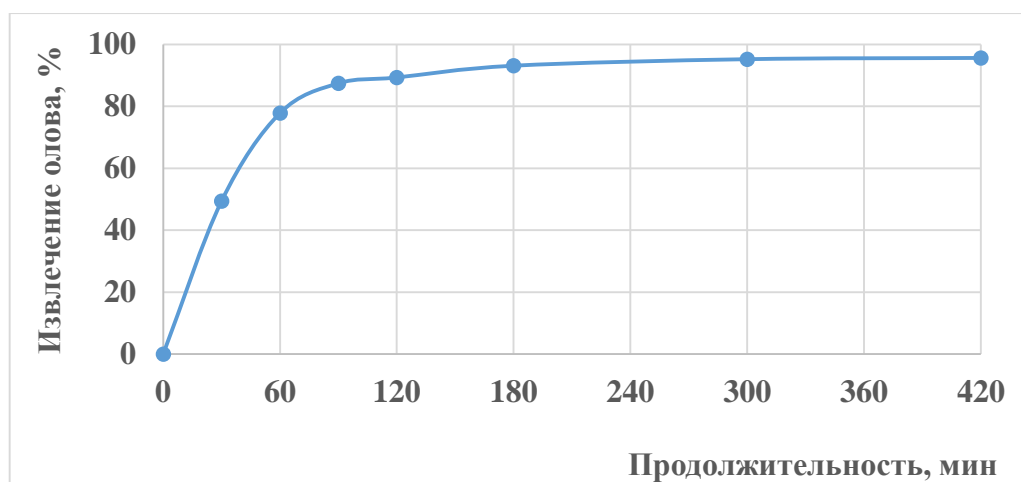


Рисунок 2.10 – Зависимость извлечения олова из электролитного шлама раствором сульфаминовой кислоты от скорости перемешивания

Условия выщелачивания были следующими: температура – 55 °С, концентрация сульфаминовой кислоты – 75 г/л, скорость перемешивания – 300 об./мин, масса шлама – 50 г, соотношение фаз – 6:1. Полученные результаты позволяют утверждать, что 60 минут для извлечения олова из электролитного шлама не достаточно, для достижения извлечения олова выше 90 % следует проводить выщелачивание в течение не менее 3 часов.

*Выводы:*

- в ходе изучения элементного, фазового и группового состава оловосодержащего шлама установлено, что шлам представляет собой неоднородное вещество как по структуре, так и по химическому составу. Основными компонентами шлама являются олово, свинец, медь и железо, причем на олово приходится 8-14 %;

- по данным рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализа в составе оловосодержащего шлама преобладают окисленные соединения – оксиды, гидроксиды, карбонаты, сульфаты, сульфиты и гидратированные соединения;

- из представленных диаграмм Пурбе следует, что олово имеет многочисленные ионные формы во всем интервале рН. Большинство ионов являются гидратированными и представляют гидроксокомплексы олова. Катионы олова в водной фазе присутствуют только в кислой и нейтральной области рН в условиях восстановительного потенциала. Если проводить выщелачивание без использования восстановителя, то олово может выпадать из растворов в виде сульфатов, сульфидов и в оксидной форме;

- выщелачивание оловосодержащего электролитного шлама возможно растворами сульфаминовой кислоты в следующих технологических условиях: продолжительность процесса – не менее 3 часов; соотношение Ж:Т должно быть не менее 4:1; концентрация сульфаминовой кислоты – 75 г/л; температура процесса – 55 °С; скорость перемешивания – 300 об./мин.

### **3 Вредные и опасные факторы и безопасные приемы работы при выполнении исследований**

#### **3.1 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 Трудового Кодекса Республики Казахстан и нормативной базы по технике безопасности и охране труда [23-25]. Лаборатория, в которой выполнялась работа, отвечала всем требованиям безопасности, в лаборатории имеется приточно-вытяжная вентиляция, освещение днем обеспечивается за счет наличия 4 больших окон, вечером – с помощью люминисцентных ламп, количество которых достаточно, чтобы проводить исследования. Оборудование находится в исправном состоянии и по своему функциональному назначению соответствует теме дипломной работы.

Перед выполнением исследований студенты и сотрудники проходят вводный и текущий инструктажи по технике безопасности. И только затем допускаются работать с электрическим током, химическими реактивами, электронагревательным оборудованием. При выполнении настоящей дипломной работы имеются средства индивидуальной защиты: хлопчатобумажный халат для обеспечения защиты работающего от попадания химических реактивов на одежду и кожу, резиновые перчатки для защиты кожи рук, резиновые груши для отбора проб водных растворов, щипцы для работы с нагретыми предметами [26].

#### **3.2 Анализ опасных и вредных производственных факторов**

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

Для профилактики профессиональных заболеваний большое значение имеет установление предельно допустимых концентраций вредных веществ. Предельно – допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны, которой считается согласно ГОСТ 12.1.005-2004 пространство высотой до 2 метров от уровня или площадки, на которой находится место постоянного пребывания работающих [26].

Характеристика используемых в работе веществ по предельно-допустимым концентрациям и токсичности приведена в таблице 3.1.



Таблица 3.1 – Токсикологическая характеристика химических реактивов, используемых в работе

Наименование вещества, его характеристика	Класс опасности	Характеристика воздействия на организм	Агрегатное состояние	ПДК, мг/м <sup>3</sup>
Серная кислота и ее растворы (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	2	Раздражение дыхательных путей, возможен ожог кожи и слизистых оболочек носа и рта	Жидкость	3
Растворы сульфаминовой кислоты (NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H)	2		Жидкость	5
Электролитный шлам	2	Раздражение дыхательных путей при измельчении шлама	Твердое	4,5 (по соединениям олова)

### 3.3 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 [27].

*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 [26]. 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.

*Выводы:* в работе рассмотрены анализ опасных и вредных производственных факторов и безопасные приемы работы при условии обеспечения пожаробезопасности и соблюдении правил работы с химическими реагентами.

#### 4 Расчет затрат на выполнение исследований

Расчет затрат на проведение исследований производится по формуле [28]:

$$Z_{\text{НИР}} = Z_{\text{О.В.М.}} + Z_{\text{Э/Э}} + Z_{\text{З.П.}} + Z_{\text{Х.В.}} + Z_{\text{А.О.}}, \quad (4.1)$$

где  $Z_{\text{НИР}}$  – затраты на проведение исследований

$Z_{\text{О.В.М.}}$  – затраты на основные и вспомогательные материалы;

$Z_{\text{Э/Э}}$  – затраты на электроэнергию;

$Z_{\text{Х.В.}}$  – затраты на холодную воду;

$Z_{\text{З.П.}}$  – заработная плата;

$Z_{\text{А.О.}}$  – амортизационные отчисления.

Затраты на основные и вспомогательные материалы приведены в таблице 4.1, в их числе – затраты на химические реагенты, химическую посуду и материалы для исследований.

Таблица 4.1 - Затраты на основные и вспомогательные материалы

Наименование материалов	Расход материалов	Стоимость единицы, тг	Общая стоимость, тг
Электролитный шлам	1,0	1550	1550
Сульфаминовая кислота, кг	0,5	2600	1300
Мерная колба, 1000 мл	1	500	500
Коническая колба	10	800	8000
Стакан	5	800	4000
Микробюретка	1	3000	3000
Бутыль, 1000 мл	2	400	800
Стеклянная палочка	1	50	50
Коническая воронка	5	400	2000
Итого $Z_{\text{О.В.М.}}$ :			21200

*Расход холодной воды.* Расход воды на мытье химической посуды и приготовление растворов составили 3 м<sup>3</sup>. Тариф на холодную воду и канализацию составляет 51,84 тенге, тогда потребление холодной воды с учетом затрат на канализацию будет составлять

$$Z_{\text{Х.В.}} = 3 \cdot 51,84 = 155,52 \text{ тг.} \quad (4.2)$$

*Расчет затрат на электроэнергию.* В данной работе электричество потребляют механическая мешалка, электронный микроскоп Phenom World и дистиллятор ДЭ-20. Работа выполнялась в дневное время, поэтому затрат электроэнергии на освещение не было.

Затраты на электроэнергию приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – 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	50	25	16,83	420,75
Электронный микроскоп Phenom World	0,5	10	5		84,15
Дистиллятор ДЭ-20	1	30	30		504,90
Итого $\Sigma_{3/3}$ :					1009,80

*Расчет амортизационных отчислений.* Норму ( $H_a$ ) определяют по сроку службы оборудования согласно формуле [27-30]:

$$H_a = \frac{100}{B}, \quad (4.3)$$

где  $B$  – срок службы оборудования.

Расчет стоимости оборудования и амортизационных отчислений приведен в таблице 4.4.

Таблица 4.4 - Амортизационные отчисления на оборудование (за.о.)

Наименование оборудования	Срок службы, лет	Количество	Цена, тыс. тг	Годовая стоимость, тг	$H_a$ , %	Годовая сумма амортизации ( $A$ ), тг
Механическая мешалка	10	1	260000	260000	10	26000
Электронный микроскоп Phenom World	10	1	5400000	5400000	10	540000
Дистиллятор ДЭ-20	10	1	300000	300000	10	30000
Итого за год:				5960000		596000
Амортизационные отчисления за 2 месяца:						99333,33

Из таблицы 4.4 следует, что общая стоимость оборудования составляет 5960000 тенге, за год сумма амортизационных отчислений за оборудование составит 596000 тг. Поскольку работа выполнялась в течение 2 месяцев, то за

этот период амортизационные отчисления составили:

$$596000:12*2 = 99333,33 \text{ тенге.} \quad (4.4)$$

Расчет заработной платы и социальных отчислений произведен для научного руководителя дипломной работы и представлен в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Расходы на заработную плату и начисления (З<sub>4</sub>)

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 (4.1) и сведены в таблицу 4.6. Как видно из представленных данных, амортизационные отчисления являются основной статьей затрат на исследования.

Таблица 4.6 – Общие затраты на научно-исследовательскую работу

Наименование затрат	Сумма затрат, тг	Доля затрат, %
Основные и вспомогательные материалы (З <sub>о.в.м.</sub> )	21200,00	16,90
Электричество (З <sub>э/э</sub> )	1009,80	0,81
Холодная вода и канализация (З <sub>х.в.</sub> )	155,52	0,12
Заработная плата (З <sub>з.п.</sub> )	3690,00	2,94
Амортизационные отчисления за 2 месяца работы (З <sub>а.о</sub> )	99333,33	79,22
Итого затрат (З):	125388,65	100

Извлечение олова при выщелачивании его из электролитного шлама сульфаминовой кислотой приводит к росту извлечения целевого металла, поэтому снижение себестоимости может быть определено по формуле:

$$U = 3 \cdot \frac{(E_1 - E_2)}{E_1}, \quad (4.5)$$

где З – затраты на исследования;

$E_1$  – средняя степень извлечения олова при выщелачивании раствором гидроксида натрия, %;  $E_1 = 85,5$ ;

$E_2$  – степень извлечения олова при выщелачивании сульфаминовой кислотой, %;  $E_2 = 95,1$ .

$$U = 125388,65 \cdot (95,1 - 85,5) / 85,5 = 14078,73 \text{ тенге.} \quad (4.6)$$

Срок окупаемости проекта на единицу продукции рассчитываем по формуле:

$$T = \frac{K}{U}, \quad (4.7)$$

где  $K$  – единовременные затраты;  
 $U$  – изменение себестоимости.

$$T = 125388,65 / 14078,73 = 8,9 \text{ лет.} \quad (4.8)$$

На основании рассчитанных данных составим таблицу основных технико-экономических показателей (таблица 4.7), характеризующих настоящую дипломную работу.

Таблица 4.7 - Техничко-экономические показатели дипломной работы

Показатели	Значения
Содержание олова в шламе, масс. %	10,45
Концентрация олова в продуктивном растворе, г/л	16,5
Извлечение олова при выщелачивании, %	95,1
Капитальные затраты на оборудование, тг	5960000
Затраты на исследования, тг	125388,65
Заработная плата и начисления, тг	3690,0
Снижение себестоимости, тг	14078,73
Срок окупаемости, лет	8,9

Таким образом, расчеты экономических затрат показали, что основную часть затрат в исследованиях составляют амортизационные отчисления. Срок окупаемости научно-исследовательской работы в этих условиях составит 8,9 лет.

*Выводы:*

- основным видом затрат на выполнение исследований являются амортизационные отчисления, их доля в общей сумме составляет 79,22 %;
- снижение затрат возможно, если аналитическое оборудование, применяемое в настоящих исследованиях, использовать и для выполнения анализов объектов других исследований;
- срок окупаемости – 8,9 лет, что говорит о малой рентабельности исследований.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

– критический анализ литературных данных показал, что оловосодержащие электролитные шламы могут являться богатым вторичным сырьем олова, что для Республики Казахстан является значимым и актуальным;

– исследования по изучению физико-химического состава и выщелачиванию электролитного оловосодержащего шлама, показали, что:

а) шлам представляет собой неоднородное вещество как по структуре, так и по химическому составу; основными компонентами шлама являются олово, свинец, медь и железо, причем на олово приходится 8-14 %;

б) в составе оловосодержащего шлама преобладают окисленные соединения – оксиды, гидроксиды, карбонаты, сульфаты, сульфиты и гидратированные соединения;

в) анализ состояния олова в водных растворах, который был выполнен с использованием диаграмм Пурбе, показал, что олово имеет многочисленные ионные формы во всем интервале рН. Большинство ионов являются гидратированными и представляют гидросокомплексы олова. Катионы олова в водной фазе присутствуют только в кислой и нейтральной области рН в условиях восстановительного потенциала;

г) выщелачивание оловосодержащего электролитного шлама возможно растворами сульфаминовой кислоты в следующих технологических условиях: продолжительность процесса – не менее 3 часов; соотношение Ж:Т должно быть не менее 4:1; концентрация сульфаминовой кислоты – 75 г/л; температура процесса – 55 °С; скорость перемешивания – 300 об./мин;

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

– выполненные экономические расчеты показали, что основную долю в затратах на исследования имеют амортизационные отчисления, а срок окупаемости исследований составит 8,9 лет.

Научная и познавательная ценность выполненной дипломной работы состоит в том, что показана возможность выщелачивания электролитного оловосодержащего шлама сульфаминовой кислотой, причем полученные оловосодержащие растворы могут быть использованы в дальнейшем в процессе электролитического получения олова.

Социальная ценность исследований заключается в возможности переработки вторичного оловосодержащего сырья и снижении нагрузки на окружающую среду.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Луняшин П. Структура потребления олова / Информационно-аналитический горнопромышленный портал России. – 18.07.2011. – Электронный ресурс на сайте: <http://www.miningexpo.ru/news/17107>
- 2 Колодин С.М. Вторичное олово и переработка бедного оловянного сырья. – М.: Металлургия, 1970. – 240 с.
- 3 Купряков Ю.П. Производство тяжелых цветных металлов из лома и отходов. – Харьков: Основа, 1992. – 399 с.
- 4 Худяков И.Ф., Дорошкевич А.П., Кляйн С.Э. Технология вторичных цветных металлов. Свердловск: УПИ, 1980. – 76 с.
- 5 Худяков И.Ф., Дорошкевич А.П., Карелов С.В. Металлургия вторичных цветных металлов. – Москва: Металлургия, 1987. – 528 с.
- 6 Худяков И.Ф., Дорошкевич А.П., Кляйн С.Э. Производство меди, никеля и олова из вторичного сырья. – Свердловск, 1981. – 88 с.
- 7 Manis Kumar Jha, Pankaj Kumar Chjublej, Amrita Kumari Jha, Archanakumari, Jae-chun Lee, Vinay Kumar, Jinki Jeong. Leaching studies for tin recovery from waste e-scrap // Waste management. – 2012. -№ 32 – P. 1919-1925. doi.org/10.1016/j.wasman.2012.05.006.
- 8 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.
- 9 Большаков К.А., Федоров П.И. Химия и технология малых металлов: учебное пособие. – М.: МИХМ, 1984. – 86 с.
- 10 Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ: Учебное пособие для вузов. - 3 - е изд. / Р.А. Лидин. - М.: Химия, 2000. - 480 с.
- 11 Купрякова Ю.П. Вторичные материальные ресурсы цветной металлургии. Лом и отходы цветных металлов. Справ./ Под ред.– М.: Экономика, 1984. – 150 с.
- 12 Апарнев А.И. Химия. – Новосибирск: НГТУ, 2017. – 231 с.
- 13 Ильин В.А. Цинкование, кадмирование, лужение и свинцевание. – Л.: Машиностроение (Ленинградское отделение), 1977. - 96 с.
- 14 Алабышев А.Ф., Вячеславов П.М., Гальнбек Л.А. и др. Прикладная электрохимия. – Л.: Химия, 1974. - 535 с.
- 15 Tianxiang Nan, Jianguangyang, Bing Chen. Electrochemical mechanism of tin membrane electrode position under ultrasonic waves // Ultrasonics – Sonochemistry. – 2018. - № 42. – P. 731-737. doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.12.044.
- 16 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. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.11.007.



- 17 Колодин С.М. Вторичное олово и переработка бедного оловянного сырья. – М.: Metallurgy, 1970. – 240 с.
- 18 Валуев Д.В., Гизатулин Р.А. Технологии переработки металлургических отходов: учебное пособие. / Д.В. Валуев; Юргинский технологический институт. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 196 с.
- 19 Беляев Д.В. Металлургия олова. / Учебник. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1960. – 97 с.
- 20 Филин Н.А., Кузнецов И.С. и др. Переработка гартлинга и других оловосодержащих материалов. / Труды Ленинградского Политехнического института, 1956. – С. 70-82.
- 21 Чижииков Д. М. и Френц Г. С. Хлорный метод переработки оловянных руд и концентратов. / Акад. наук СССР, 1941.
- 22 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>
- 23 Закон РК «О безопасности и охране труда» от 28 февраля 2004 г. // Электронная версия на сайте [www.government.kz](http://www.government.kz)
- 24 Закон РК «О труде в Республике Казахстан» от 10 декабря 1999 г. // Электронная версия на сайте <http://www.government.kz>
- 25 Закон «О промышленной безопасности на опасных производственных объектах» от 03 апреля 2002 г. // Электронная версия на сайте <http://www.government.kz>
- 26 Горшкова С.И. Производственная эргономика. – М.: Медицина, 1979. – 312 с.
- 27 Закон «О пожарной безопасности» от 26 мая 2008 г. // Электронная версия на сайте <http://www.government.kz>
- 28 Чернышева Ю.Г., Чернышев Э.А. Анализ финансово-хозяйственной деятельности предприятия. – Ростов на Дону: Экономика, 2003. – 304 с.
- 29 Немцев В.Н. Экономический анализ эффективности промышленного предприятия. – Магнитогорск: Наука, 2004.
- 30 Прусакова М. Ю. Оценка финансового состояния предприятия. Методики и приемы. – М.: Вершина, 2008. – 80 с.