

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

Марен Айнур Маренкызы

Сорбционное извлечение серебра из модельных водных растворов

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

Специальность 5В070900 – «Металлургия»

Алматы 2019

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет

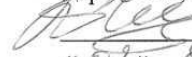
Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии
специальных материалов

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой МПТиТСМ

д-р PhD, ассоц. профессор

 Чепуштанова Т.А.

« 02 » 05 2019 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

На тему: «Сорбционное извлечение серебра из модельных водных растворов»

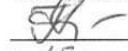
по специальности 5В070900 – «Металлургия»

Выполнил:

Марен А.М.

Научный руководитель:

к.т.н., ассистент-профессор

 Уsoleва Г.А.

« 15 » 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

5В070900 – Металлургия

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой МПТиТСМ

д-р PhD, ассоц. профессор

Чепуштанова Т.А.

2018 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение дипломной работы

Обучающемуся Марен Айну́р Маренкызы

Тема «Сорбционное извлечение серебра из модельных водных растворов».

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): серебросодержащий раствор, ионит КУ-2-8, ионообменная колонка, сорбция.

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

а) введение: отразить актуальность исследований, дать краткое описание современного состояния проблемы извлечения серебра из водных растворов ионообменными методами;

б) основная часть, в которой отразить критический анализ литературных данных по теме исследований, дать характеристику процессам ионообменного извлечения серебра из водных растворов различной природы, представить экспериментальные данные по сорбционному извлечению серебра ионитом КУ-2-8;

в) расчет затрат на выполнение исследований;

г) вредные и опасные факторы, а также приемы безопасной работы при сорбционном извлечении серебра из нитратных растворов.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)
демонстрационный материал 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	7.02.2019 г.	
Критический анализ литературных данных по ионообменному извлечению серебра из водных растворов	16.03.2019 г.	
Экспериментальная часть	15.04.2019 г.	
Расчет затрат на выполнение исследований	20.04.2019 г.	
Анализ вредных и опасных факторов при выполнении работ по сорбции серебра	25.04.2019 г.	
Заключение	30.04.2019 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	02.05.2019	
Анализ вредных и опасных факторов при выполнении работ по сорбции серебра	Г.А. Усольцева, канд. техн. наук, ассистент-профессор	13.05.2019	
Нормоконтроль	С.С. Коныратбекова, канд. техн. наук, сениор-лектор	15.05.2019	

Научный руководитель  Усольцева Г.А.

Задание принял к исполнению обучающийся  Марен А.М.

Дата « 10 » 10 2018 г.

АНДАТПА

Осы дипломдық жұмыстың көлемі – 38 бет. Дипломдық жұмыс құрамында 4 бөлім, 9 сурет, 14 кесте, 29 әдебиеттер көзі.

Зерттеу объектілері: құрамында күміс бар нитратты ерітінділер, күмісті ионит КУ-2-8 сорбциялау және десорбциялау процестері.

Жұмыстың мақсаты-нитратты ерітінділерден КУ-2-8 катионитімен күмісті сорбциялық алу мүмкіндігін анықтау.

Жұмыста түрлі табиғаттағы су ерітінділерінен күмісті ион алмасу және адсорбциялық алу бойынша әдеби деректерге сыни талдау келтірілген, күмісті алу үшін оның формаларына байланысты ерітіндіде түрлі топтағы синтетикалық иониттерді және бейорганикалық адсорбенттерді қолдана отырып, ион алмасу әдістерін пайдалануға болады.

Нитратты су ерітінділерінен күмісті ион алмастырғыш алу бойынша алынған тәжірибелік деректер таңдалған КУ-2-8 ионитін осы мақсаттар үшін пайдалануға болатынын бекітуге мүмкіндік береді. Алу дәрежесі су ерітіндісіндегі РН ерітіндінің және күміс иондарының концентрациясына байланысты екендігі көрсетілген. Температураның әсері шамалы.

Жұмыста құрамында күміс су бар нитратты ерітінділермен жұмыс істеу кезінде мүмкін болатын зияндылықтар мен қауіптерді талдау келтірілген. Зерттеу жұмыстарын орындауға кеткен шығындардың экономикалық есептеулері өзін-өзі ақтаудың болжамды мерзімі 2,5 жыл құрайтынын көрсетті.

АННОТАЦИЯ

Объем настоящей дипломной работы – 38 страниц. В составе дипломной работы 4 раздела, 9 рисунков, 14 таблиц, 29 источников литературы.

Объекты исследований: серебросодержащие нитратные растворы, процессы сорбции и десорбции серебра ионитом КУ-2-8.

Цель работы – выявление возможности сорбционного извлечения серебра катионитом КУ-2-8 из нитратных растворов.

В работе приведен критический анализ литературных данных по ионообменному и адсорбционному извлечению серебра из водных растворов различной природы, показано, что для извлечения серебра в зависимости от его формы в растворе можно использовать методы ионного обмена с применением синтетических ионитов различных групп и неорганических адсорбентов.

Полученные экспериментальные данные по ионообменному извлечению серебра из нитратных водных растворов позволяют утверждать, что выбранный ионит КУ-2-8 можно использовать для этих целей. Показано, что степень извлечения зависит от продолжительности контакта, рН раствора и концентрации ионов серебра в водном растворе. Влияние температуры незначительное.

В работе приведен анализ вредностей и опасностей, возможных при работе с водными серебросодержащими нитратными растворами. Экономические расчеты затрат на выполнение исследований показали, что предполагаемый срок окупаемости составляет 2,5 года.

SUMMARY

The volume of this thesis – 38 pages. In the composition of the thesis 4 section, 9 drawings, 14 tables, 29 references.

The objects of the study: silver nitrate solutions, the processes of sorption and desorption of silver ion exchanger KU-2-8.

The aim of the work is to identify the possibility of sorption extraction of silver by KU-2-8 cationite from nitrate solutions.

The paper presents a critical analysis of the literature data on ion-exchange and adsorption extraction of silver from aqueous solutions of different nature, it is shown that for the extraction of silver depending on its shape in solution you can use the methods of ion exchange with the use of synthetic ion exchangers of various groups and inorganic adsorbents.

The obtained experimental data on the ion exchange extraction of silver from nitrate aqueous solutions suggest that the selected ionite KU-2-8 can be used for these purposes. It is shown that the degree of extraction depends on the duration of contact, the pH of the solution and the concentration of silver ions in the aqueous solution. The effect of temperature is negligible.

The paper presents an analysis of hazards and hazards possible when working with aqueous silver nitrate solutions. Economic calculations of the costs of research have shown that the expected payback period is 2,5 years.

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	9
1	Критический анализ литературных данных по ионообменному извлечению серебра из водных растворов	11
1.1	Промышленные методы получения серебра и его соединений	11
1.2	Сорбция золота и серебра из технологических растворов	13
2	Экспериментальная часть	16
2.1	Исходные материалы и реагенты	16
2.2	Методика выполнения исследований	16
2.3	Анализ состояния серебра в водных растворах	14
2.4	Определение физических характеристик ионита КУ-2-8	20
2.5	Определение продолжительности сорбционного извлечения серебра катионитом КУ-2-8 для достижения равновесия	21
2.6	Влияние pH среды на сорбционное извлечение серебра из нитратных растворов катионитом КУ-2-8	21
2.7	Влияние концентрации ионов серебра в водном растворе на сорбционное извлечение серебра катионитом КУ-2-8	23
2.8	Влияние температуры на сорбционное извлечение серебра из нитратных растворов катионитом КУ-2-8	24
2.9	Сорбция серебра катионитом КУ-2-8 в присутствии примесных ионов	25
3	Расчет затрат на проведение исследований	29
4	Безопасность и охрана труда	33
	Заключение	35
	Список использованной литературы	37

ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние научно-технической проблемы. Серебро, как и другие природные ресурсы не безграничны. По подсчетам геологической службы США на сегодняшний день мировые запасы серебра составляют 512 тысяч тонн. Страны, которые располагают наибольшими запасами серебра, являются: США (5 %), Мексика (7 %), Китай (8 %), Австралия и Польша (по 14 %), Чили (14 %), Перу (23 %). Почти все серебро скоро будет изъято из земли и ученым необходимо будет разрабатывать способы добычи серебра из мирового океана. На сегодняшний день такой способ добычи металла считается очень дорогим и нерентабельным [1].

Перспективными месторождениями, где возможна добыча серебра в Казахстане являются, например, Алабуга (Токрауская), Лачинхана (Западно-Таласская), Такырное (Чу-Илийская), Куязбай (Чу-Илийская), Улькен Караоба, Караоба (Северная и Восточная), Ботабурум (Чу-Илийская), Пшуктау (Токрауская) [2].

Основные методы получения серебра – комбинированные, то есть в технологических схемах переработки сырья, содержащего серебро, присутствуют стадии гидро и пирометаллургии, есть схемы, в которых присутствуют и электрохимические процессы [3-8].

Поскольку серебро чаще всего сопутствует другим металлам и содержание его в рудах не превышает нескольких десятков граммов на 1 тонну, то наиболее востребованными методами его извлечения из руды становятся гидрометаллургические, в число которых входит и ионный обмен [1].

Цель дипломной работы – выявление возможности сорбционного извлечения серебра катионитом КУ-2-8 из нитратных растворов.

Задачи дипломной работы:

- дать критический анализ процессам ионообменного извлечения серебра из водных растворов различной природы;
- представить экспериментальные данные по сорбционному извлечению серебра ионитом КУ-2-8;
- произвести расчет затрат на исследования;
- выполнить анализ возможных вредностей и опасностей и методов безопасной работы, связанных с выполнением исследований.

Объекты дипломной работы:

- растворы азотнокислого серебра;
- процесс сорбции серебра из модельных растворов ионитом КУ-2-8.

Научная новизна работы состоит в том, что показана возможность применения ионита КУ-2-8 для извлечения серебра, основанная на состоянии серебра в водных растворах [4].

Актуальность дипломной работы. Сорбция представляет собой один из наиболее эффективных методов глубокой очистки воды и водных растворов. Эффективность сорбции обусловлена тем, что сорбционные материалы могут

извлекать из воды многие соединения, не удаляемые другими методами. При использовании высокоактивных сорбентов воду можно очистить от загрязняющих веществ практически до нулевых остаточных концентраций. Сорбенты могут извлекать из воды соединения, содержание которых так мало, что другие методы очистки оказываются неэффективными. В качестве сорбентов используют, обычно, твердые пористые материалы. Эффективность сорбции зависит от величины поверхности взаимодействия. Основной характеристикой сорбционной способности материала является «емкость» - определенное количество тех или иных загрязнителей, которые могут быть поглощены данным количеством сорбента [3, 5].

Сорбенты могут иметь различное происхождение – природные и синтетические, органические (полимерные) и неорганические. Особое внимание чаще всего отводится синтетическим органическим сорбентам, так как при их создании можно заранее определить их сорбционные свойства в отношении к ионам металлов [3, 5]. Как известно, синтетические сорбенты находят широкое применение в промышленности для вторичной переработки сырья с целью полного извлечения цветных металлов. Серебро же является металлом, содержание которого в продуктивных растворах очень мало и наиболее эффективно можно его извлекать и концентрировать методом ионного обмена [6-8]. Обширных сведений о применении сорбента КУ-2-8, являющегося одним из наиболее распространенных промышленных сорбентов, в металлургии серебра не найдено, поэтому работа актуальна и практически значима.

Теоретическая и методологическая основа выполнения дипломной работы. Выполнение настоящей дипломной работы основано на теоретических сведениях о применении сорбционных процессов в технологии металлов, в том числе серебра.

Содержание серебра в модельных растворах определяли методом объемного титрования с соляной кислотой (0,1 н). Контроль кислотности водной фазы осуществляли с использованием рН-метра.

Сорбцию серебра из модельных растворов проводили с использованием ионита КУ-2-8 в статических условиях с периодическим перемешиванием по классической методике [9].

Практическая база написания дипломной работы. Настоящая дипломная работа выполнялась в лаборатории спецкурсов кафедры «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» НАО Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, которая обеспечена необходимым оборудованием для проведения сорбционных процессов.

Обоснование необходимости выполнения работы. Выполнение работы необходимо, поскольку ранее сорбция серебра из нитратных растворов катионитом КУ-2-8 не была изучена.

1 Критический анализ литературных данных по ионообменному извлечению серебра из водных растворов

1.1 Промышленные методы получения серебра и его соединений

Примерно 80 % от общего мирового количества добываемого серебра получается, как побочный продукт переработки сульфидов тяжелых цветных металлов, содержащих аргентит – Ag_2S . При пирометаллургической переработке полиметаллических сульфидов цветных металлов аргентит извлекается вместе с основным металлом в виде твёрдых растворов, из которых затем извлекают серебро. Так, для обогащения серебросодержащего свинца серебром применяют процесс Паркеса или Паттисона .

Способ Паттисона. Серебро хорошо растворимо в свинце, эвтектика этой системы соответствует 2,6 % серебра. Температура плавления эвтектического сплава – 303 °С, свинец же плавится при 326 °С). Основываясь на разнице в температурах плавления Паттисон в 1833 году предложил медленно охлаждать расплавленный свинец, содержащий серебро. В результате первым кристаллизуется чистый свинец, который отделяется до тех пор, пока расплав не достигнет состава эвтектики с содержанием 2,6 % серебра. Эвтектика затвердевает и служит затем для получения серебра [10].

Метод Купелирования. Метод основан на свойстве расплавленного свинца окисляться в присутствии воздуха. Свинцовый глет плавится при температуре 888°С, растворяет окислы других металлов и впитывается пористой массой пробирного тигля, освобождая серебро. Часть свинца испаряется вместе с небольшим количеством серебра, которое тем больше, чем выше температура печи и чем больше количество свинца в сплаве. В серебре, находящемся в тигле, остается немного свинца, то есть купелирование не может дать полной очистки серебра от примесей свинца [11].

Процесс Паркеса. По процессу Паркеса серебросодержащий свинец плавится вместе с металлическим цинком. При охлаждении тройного сплава свинец - серебро - цинк ниже 400 °С отделяется нижний слой, состоящий из жидкого свинца, который содержит небольшое количество цинка и серебра, и верхний твердый слой, состоящий из смешанных кристаллов цинк – серебро с небольшим количеством свинца. Образование смешанных кристаллов цинк – серебро основано на более высокой растворимости серебра в цинке, чем в свинце, и на разделении при охлаждении серебросодержащего цинка и свинца на 2 слоя. При отгонке цинка (точка кипения которого 907 °С) из сплава свинец - цинк - серебро остается свинец, который содержит 8-12 % серебра и служит для получения сырого серебра путем купелирования. Из тройного сплава свинец – цинк – серебро цинк может быть удален в виде Na_2ZnO_3 при сплавлении сплава с содой – Na_2CO_3 [12].

Отделение серебра от серебросодержащего свинца возможно также электролитическим путем, с применением анодов из серебросодержащего

свинца, а в качестве электролита – гексафтокремниевую кислоту SiF_6 с гексафторосиликатом свинца PbSiF_6 .

При электролизе свинец осаждается на катоде, а серебро вместе с золотом, платиной и платиновыми металлами переходят в анодный шлак. Аналогично при электролитическом рафинировании серебросодержащей меди, которую используют в качестве анодов (применяя при этом разбавленную серную кислоту как электролит), на катоде электролитически осаждают медь, а серебро, золото и платиновые металлы также переводят в анодный шлак.

Извлечение серебра, золота и платиновых металлов из анодного шлама легко осуществляется химическим путем. В отличие от золота и платиновых металлов серебро легко растворяется в азотной кислоте.

Из нитрата серебра металлическое серебро можно осадить сульфатом железа (II), металлическим цинком, формальдегидом в аммиачной среде или нитратом марганца (II) в щелочной среде.

Примерно 20 % мирового серебра получают переработкой собственно серебряных руд и рекупеляцией серебра из монет, изделий или серебряного лома. Измельченную, размолотую и обогащенную (в случае низкого содержания серебра) серебряную руду перерабатывают методами цианирования, амальгамирования, хлорирования и др. [13].

В случае переработки методом цианирования тонко измельченную руду (природное серебро, аргентит или кераргирит), смешивают с 0,4%-ным раствором NaCN и перемешивают струей воздуха. В водном растворе цианида натрия в присутствии кислорода воздуха серебро и аргентит растворяются медленнее, чем кераргирит.

Можно также извлечь комплексный цианидный анион серебра с помощью анионообменных смол. Применяют анионообменные сульфированные смолы (предварительно обработанные 5 % водным раствором серной кислоты). Чтобы реакция ионного обмена протекала с большей скоростью, создают кислую среду ($\text{pH} = 3,5$). Комплексные цианиды затем вымывают из анионообменной смолы селективным элюентом, например, растворами цианида калия или натрия.

Существует еще метод выделения серебра из серебряного лома (лом серебряных ювелирных изделий). Так как изделия содержат сплав серебра с медью, то дело сводится к разделению этих двух металлов. Для этого такой лом растворяют в азотной кислоте, получается раствор смеси солей серебра и меди AgNO_3 и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Такой раствор выпаривают до удаления избытка азотной кислоты, разбавляют и осаждают раствором хлористого натрия или соляной кислотой, хлористое серебро почти не растворимо в разведенной азотной кислоте и выпадает в осадок.

Из растворов серебро может быть осаждено в виде металла тонко измельченным металлическим цинком или алюминием. Сырое серебро плавится, отливается в виде брусков и затем рафинируется электрохимическим или химическим методом [14].

1.2 Сорбция золота и серебра из технологических растворов

Сорбция золота и серебра широко используется на золотодобывающих предприятиях с применением цианистой технологии для растворов:

- продуктивные растворы кучного и подземного выщелачивания;
- сливы сгустителей, содержащие цианистые комплексы золота и серебра;
- маточные растворы после электролиза золота;
- фильтраты после фильтрации цианосодержащих хвостов сорбции;
- растворы производственной канализации фабрик после предварительного отделения твердой фазы.

Сорбция золота и серебра из технологических растворов в промышленных условиях осуществляется в динамике пропускания растворов через слой сорбента с определенной скоростью в сорбционных колоннах. Процесс динамического насыщения сорбента состоит из двух стадий, отличающихся друг от друга законами распределения сорбируемого элемента как во времени сорбции, так и по высоте слоя сорбента.

В золотой промышленности на предприятиях кучного выщелачивания большей частью применяются безнапорные сорбционные колонны с нижним дренажем или без него (рисунок 1) [5].

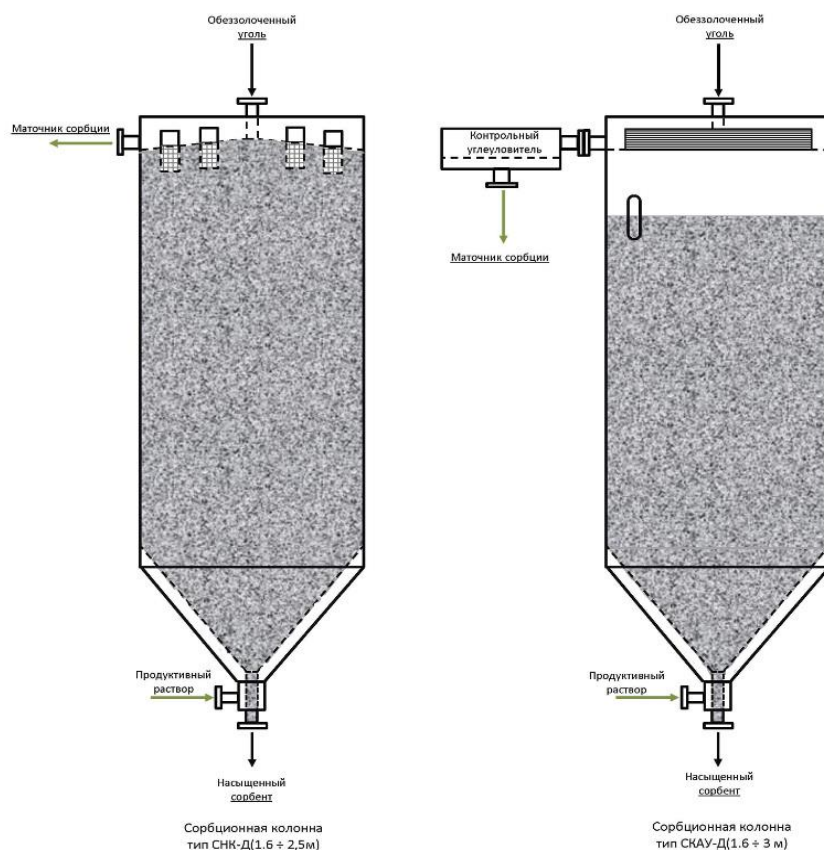


Рисунок 1 – Сорбционные колонны, применяемые для извлечения благородных металлов

В такие колонны сорбент загружается на $2/3$ ее высоты, подача раствора происходит снизу-вверх. Выходной раствор свободно сливается через сливной порог и поступает на сито для улавливания сорбента. Насыщенный сорбент периодически откачивается насосом на десорбцию и регенерацию. Иногда вместо насоса для откачки насыщенного угля применяют внутренний транспортный аэролифт.

Колонны СНК устанавливаются и работают параллельно друг другу. Если в выходном растворе концентрация СЭ превышает заданную ($C_{\text{вых.}} > 0,02$ мг/л), подачу исходного раствора останавливают, откачивают аэролифтом партию насыщенного угля на десорбцию, загружают из бункера регенерированный уголь и начинают следующий цикл сорбции. Таким образом, каждая колонна СНК работает независимо от других колонн [15].

Трубопровод подачи исходного раствора каждой колонны должен быть оснащен расходомером, чтобы осуществлять контроль объема поданных в колонну растворов и количество сорбированного на уголь золота.

Если на всех технологических магистралях колонны установить запорную арматуру с электро- или пневмоприводами, то работу каждой колонны легко автоматизировать, что позволит свести к минимуму техобслуживание колонн СНК.

Поскольку слой сорбента по высоте всей колонны оказывает существенное гидравлическое сопротивление, исходный раствор подается в колонну СНК насосом. Напор насоса определяют по перепаду давления по высоте слоя сорбента в колонне.

Конструктивные размеры колонн СНК (диаметр, общая высота) и их число определяются расчетом по методике. Исходными данными для расчета должны быть следующие параметры:

- производительность по растворам V , м³/час;
- концентрация СЭ в исходном технологическом растворе $C_{\text{исх}}$; г/л (кг/м³);
- концентрация СЭ в выходном растворе после сорбции $C_{\text{сбр}}$; г/л (кг/м³);
- максимальная емкость сорбента $E_{\text{макс}}$; г/л (кг/м³);
- время установления ФРК t_0 , час;
- кинетический коэффициент сорбции β , час;
- период времени выгрузки насыщенного сорбента T , час.

Сорбция из растворов может быть полу непрерывной или периодической. При полунепрерывной сорбции [16] в колонну снизу-вверх в течение заданного времени T непрерывно подается раствор, содержащий извлекаемый элемент. Через время T подачу раствора прекращают и из нижней части колонны выгружают некоторое количество насыщенного сорбента, в верхнюю часть колонны загружают такую же порцию регенерированного или свежего сорбента.

В периодическом режиме подачу раствора в колонну осуществляют до максимального насыщения всего слоя сорбента. Для обеспечения заданного минимального сброса сорбируемого элемента система сорбции состоит из двух и более последовательно установленных колонн. В отличие от полу

непрерывного способа, при котором насыщенный сорбент отправляют на регенерацию в другие колонны, при периодическом режиме регенерация сорбента происходит в той же сорбционной колонне, где закончилось насыщение сорбент.

Периодический режим сорбции используется в основном на операциях водоподготовки и при сорбционном разделении близких по свойствам элементов, когда недопустимо даже минимальное смешивание близлежащих слоев сорбента (например, при сорбционном разделении редкоземельных элементов) [17].

На одном из золотодобывающих предприятий Забайкальского края для переработки продуктивных растворов объемом 350 м³/час используются 8 безнапорных сорбционных колонн диаметром $D = 2,2$ м и 4 колонны диаметром $D = 1,5$ м.

Как показывают выполненные автором расчеты конструктивных параметров сорбционных напорных колонн типа СНК, для переработки такого объема золотосодержащих продуктивных растворов с аналогичными технологическими параметрами ($C_{исх}$, $C_{сбр}$, t_0 и др.) необходимо всего 4 колонны СНК-2200 диаметром $D = 2,2$ м.

Для строящейся в Забайкальском крае Кирченновской ЗИФ в проекте для извлечения серебра и попутно золота из слива сгустителя было предусмотрено 3 нитки колонн по 3 шт. в каждой – всего 9 колонн диаметром $D = 1000$ мм. Расчет показал, что для гарантированного извлечения серебра и золота достаточно 4 колонны СНК-1400 диаметром $D = 1400$ мм [18].

Поскольку технологические растворы являются более благоприятным объектом для сорбции, чем цианистая пульпа, необходимо проводить процесс с максимально полным извлечением и максимальным насыщением сорбента золотом и серебром, используя для этого наиболее производительное и эффективное оборудование, к которому автор относит сорбционные напорные колонны СНК [13].

В качестве сорбентов для благородных металлов в основном выступают амфолиты и анионообменники, поскольку в промышленности чаще всего используют цианистые и тиомочевинные растворы, в которых благородные металлы, в том числе серебро, находятся в виде анионных комплексов [7, 8, 11].

Имеются сведения о применении природных сорбентов для сорбции серебра, в качестве которых выступают цеолиты [6, 11, 14].

Выводы:

- серебро присутствует в рудах в небольшом количестве, потому наиболее рациональными для переработки руд являются гидрометаллургические методы;
- для извлечения серебра из водных растворов применяют в основном амфолиты и анионообменники;
- из кислых и нитратных растворов возможна сорбция серебра катионитами.

2 Экспериментальная часть

2.1 Исходные материалы и реагенты

Исходным реагентом для приготовления растворов, содержащих катионы серебра, был взят нитрат серебра марки «ч.д.а.» с содержанием в нем серебра 63,47 %.

Исходный крепкий раствор серебра по заданию должен иметь концентрацию в нем ионов серебра 0,5 г/л. Для приготовления такого раствора произвели расчет количества соли, необходимой для приготовления 1 л крепкого раствора, по пропорции:

в 169,8 г/моль реагента (AgNO_3) содержится 107,8 г/моль серебра,
в X г реагента (AgNO_3) содержится 0,5 г серебра, откуда

$$X = 0,5 \cdot 169,8 / 107,8 = 0,7876 \text{ г.} \quad (1)$$

Методом разбавления из полученного крепкого раствора нитрата серебра были приготовлены модельные растворы с содержанием катионов серебра от 50 до 1500 мг/л.

2.2 Методика выполнения исследований

Определение концентрации ионов серебра в водных растворах. Содержание ионов серебра определяли методом объемного титрования раствором соляной кислоты, приготовленной из стандарт-титра; концентрация соляной кислоты для титрования составляла 0,1 н. Анализы проводили каждые 2 часа. Расчет концентраций серебра в водном растворе производили по методике, приведенной в следующих примерах:

– анализ раствора №1 (18 часов), полученного после сорбции ионитом, обработанным 0,1 н раствором NaOH. Объем раствора для титрования - 15 мл.

$$0,1\text{н} \cdot 1,9 = 15 \cdot C_x \quad / \cdot 107,8 \text{ г/моль}, \quad (2)$$

$$C_x = 0,1 \cdot 1,9 / 15 = 0,01263 \cdot 107,8 = 1,36 \text{ г/л}, \quad (3)$$

– анализ раствора №2 (18 часов), полученного после сорбции ионитом, обработанным 0,1 н раствором HCl. Объем раствора для титрования - 15 мл.

$$0,1\text{н} \cdot 1,7 = 15 \cdot C_x \quad / \cdot 107,8 \text{ г/моль}, \quad (4)$$

$$C_x = 0,1 \cdot 1,7 / 15 = 0,0113 \cdot 107,8 = 1,22 \text{ г/л}. \quad (5)$$

Методика сорбции ионов серебра на катионите КУ-2-8. Сорбцию катионов серебра из нитратных водных растворов проводили при комнатной температуре в статическом режиме. Для этого брали 1 г катионита КУ-2-8, помещали катионит в стеклянный стакан соответствующего объема и добавляли по 400 мл раствора нитрата серебра заданной концентрации по серебру. Растворы оставляли в контакте с ионитом при периодическом помешивании для установления равновесия при данной температуре. Время установления равновесия определяли по изменению концентрации ионов серебра в водном растворе.

Расчет обменной емкости катионита КУ-2-8 по ионам серебра. Статическую обменную емкость ионита (А, мг/г) по ионам серебра рассчитывали по формуле [5, 19]:

$$A = \frac{(C_0 - C_{\text{равн}})}{m} \cdot V, \quad (6)$$

где C_0 – исходная концентрация ионов серебра, мг/л;

$C_{\text{равн}}$ – равновесная (конечная) концентрация ионов серебра, мг/л;

m – количество ионита КУ-2-8, г;

V – объем водного раствора, л.

Извлечение серебра из водных растворов катионитом КУ-2-8 рассчитывали по формуле [5, 19]:

$$E = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}}{C_{\text{исх}}} * 100 \%. \quad (7)$$

2.3 Анализ состояния серебра в водных растворах

Анализ поведения серебра в водных нитратных растворах выполняли с помощью программы термодинамических расчетов HSC Chemistry 5.11 Technology Engineering Research Stainless Steel Copper Zinc Metals компании Outokumpu. Диаграммы Е-рН, полученные с использованием этой программы представлены на рисунках 2-5.

На рисунке 2 приведена диаграмма Е-рН для системы Ag-N-H₂O, построенная для температуры 25 °С и концентрации серебра 0,001 моль/ 1000 г раствора. Как видим, область устойчивого существования катиона серебра простирается до рН = 9,8, сужаясь в щелочной области рН, что означает, что в этих условиях возможна сорбция серебра на катионитах, следовательно, в качестве катионита можно выбрать широко применяемый в промышленности катионит КУ-2-8. С ростом концентрации серебра при той же температуре (рисунок 3) область устойчивого существования серебра уменьшается и простирается до рН = 6,5.

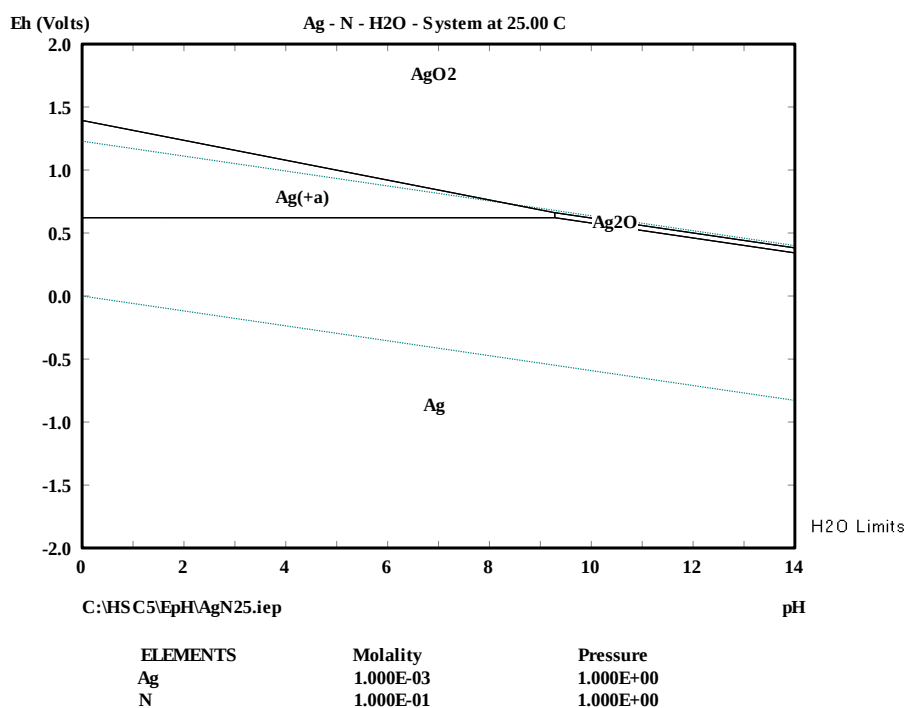


Рисунок 2 – Диаграмма Е-рН для системы Ag-N-H₂O, построенная для температуры 25 °С и концентрации серебра 0,001 моль/ 1000 г раствора

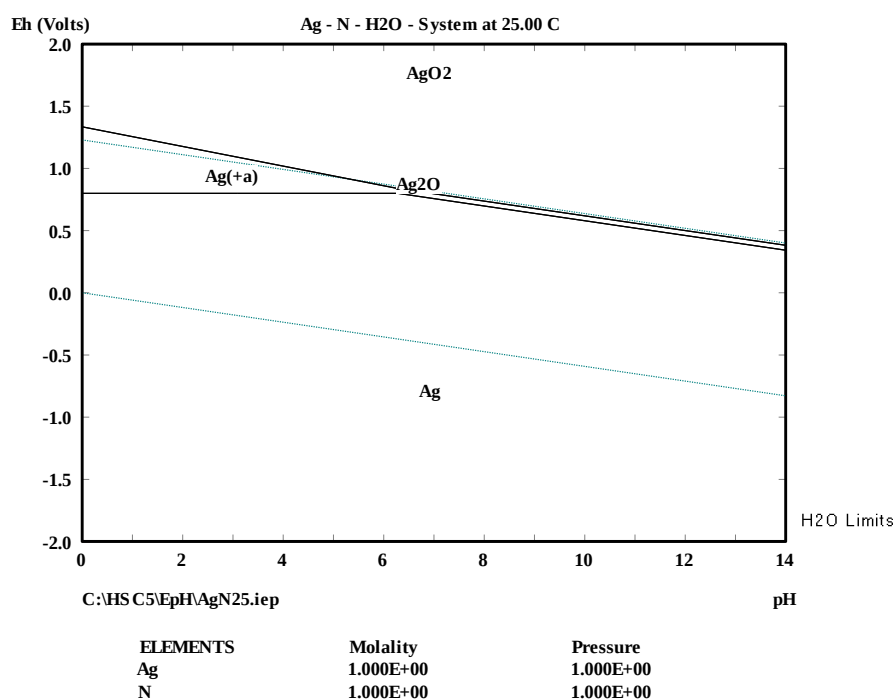


Рисунок 3 – Диаграмма Е-рН для системы Ag-N-H₂O, построенная для температуры 25 °С и концентрации серебра 1,0 моль/ 1000 г раствора

Влияние температуры на состояние серебра в водных растворах отражено на рисунках 4 и 5, из которых видно, что при тех же концентрациях серебра при

температуре 50 °С область устойчивого существования катионов серебра несколько сужается, что может отразиться на извлечении серебра катионитами. Причем такое поведение серебра отмечено для обеих концентраций серебра в водном растворе.

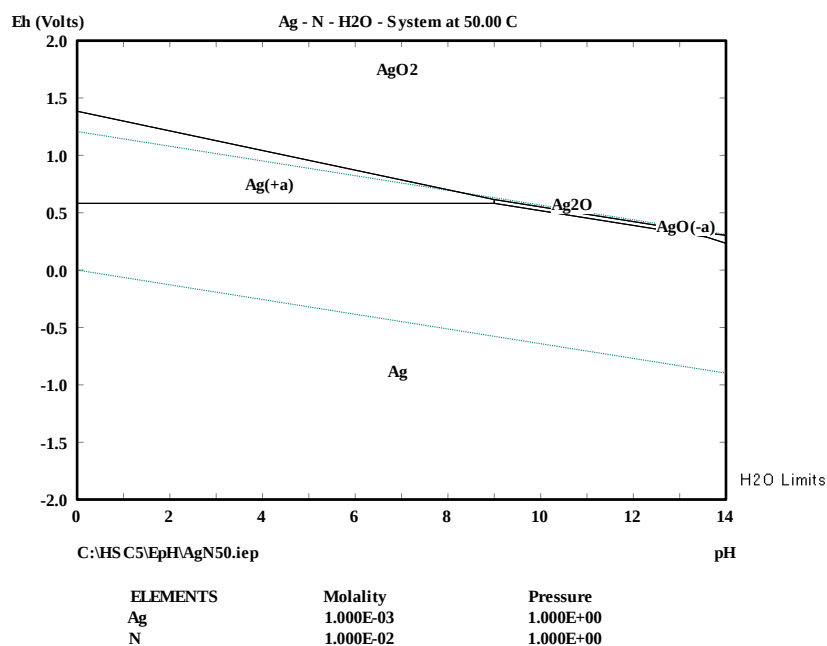


Рисунок 4 – Диаграмма Е-рН для системы Ag-N-H₂O, построенная для температуры 50 °С и концентрации серебра 0,001 моль/ 1000 г раствора

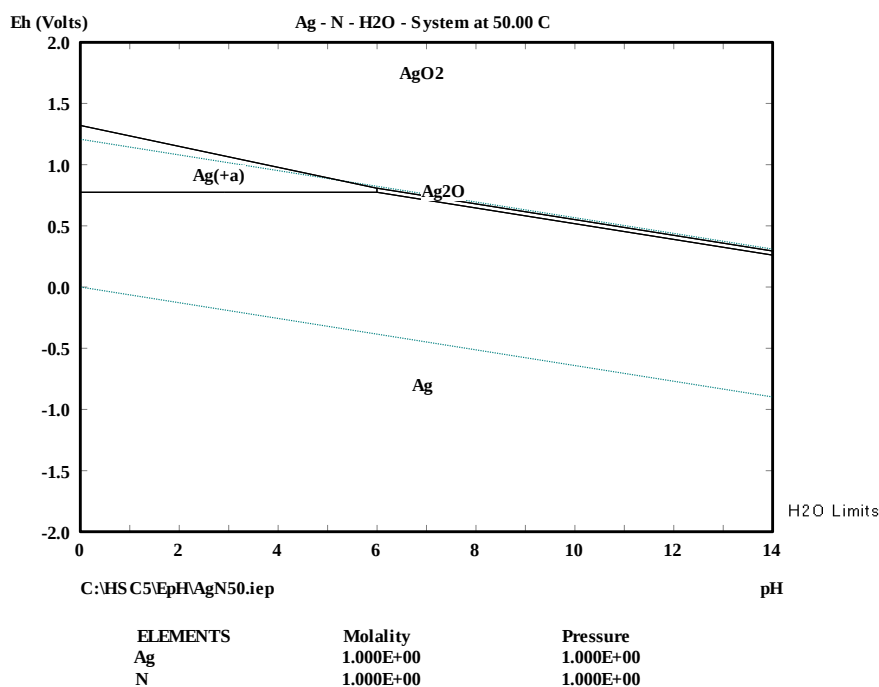


Рисунок 5 – Диаграмма Е-рН для системы Ag-N-H₂O, построенная для температуры 50 °С и концентрации серебра 1,0 моль/ 1000 г раствора

2.4 Определение физических характеристик ионита КУ-2-8

Основными физико-механическими свойствами ионообменных материалов являются: насыпная масса, влажность, набухаемость и химическая стойкость. В дипломной работе определяли насыпную массу и удельный объем набухшего обработанного ионита.

Обработку ионита производили 0,1 н раствором NaOH и 0,1 н раствором HCl, затем промывали обработанный ионит дистиллированной водой и оставляли для удаления лишней влаги при комнатной температуре на 24 часа на фильтровальной бумаге.

Насыпную массу ионитов вычисляли в соответствии с выражением [5, 19]:

$$B_n = \frac{P}{V}, \quad (6)$$

где B – насыпная масса ионита, г/см³;

P – масса ионита, г;

V – объем ионита, см³.

Удельный объем набухшего ионита вычисляли следующим образом [5, 19]:

$$q = \frac{V}{P_c}, \quad (7)$$

где q – удельный объем набухшего ионита, см³/г;

V – объем набухшего ионита, см³;

P_c – масса сухого ионита, г.

Характеристики ионита КУ-2-8, полученные после обработки растворами соляной кислоты и гидроксида натрия, приведены в таблице 1, откуда следует, что катионит больше набухает в растворе соляной кислоты.

Таблица 1 – Физические свойства ионита КУ-2-8, полученные при обработке растворами соляной кислоты и гидроксида натрия

Раствор для обработки ионита	m ионита до набухания, г	m ионита после набухания, г		V до обработки, см ³	V после обработки, см ³	Удельный объем набухшего ионита (q), см ³ /г
		$m_{\text{сух}}$	$m_{\text{влаж}}$			
0,1н NaOH	50	48,1	67,2	70	72	1,4371
0,1н HCl	50	51,7	79,6	70	75	1,4506

2.5 Определение продолжительности сорбционного извлечения серебра катионитом КУ-2-8 для достижения равновесия

Для выполнения исследований брали водный раствор нитрата серебра с концентрацией 1500 мг/л.

Согласно описанной выше методике проводили сорбцию серебра в статических условиях и отбирали пробы раствора на определение содержания серебра через определенные интервалы времени. Полученные результаты приведены в таблице 2 и на рисунке 6.

Таблица 2 – Установление времени, необходимого для достижения равновесия в ходе сорбции серебра катионитом КУ-2-8

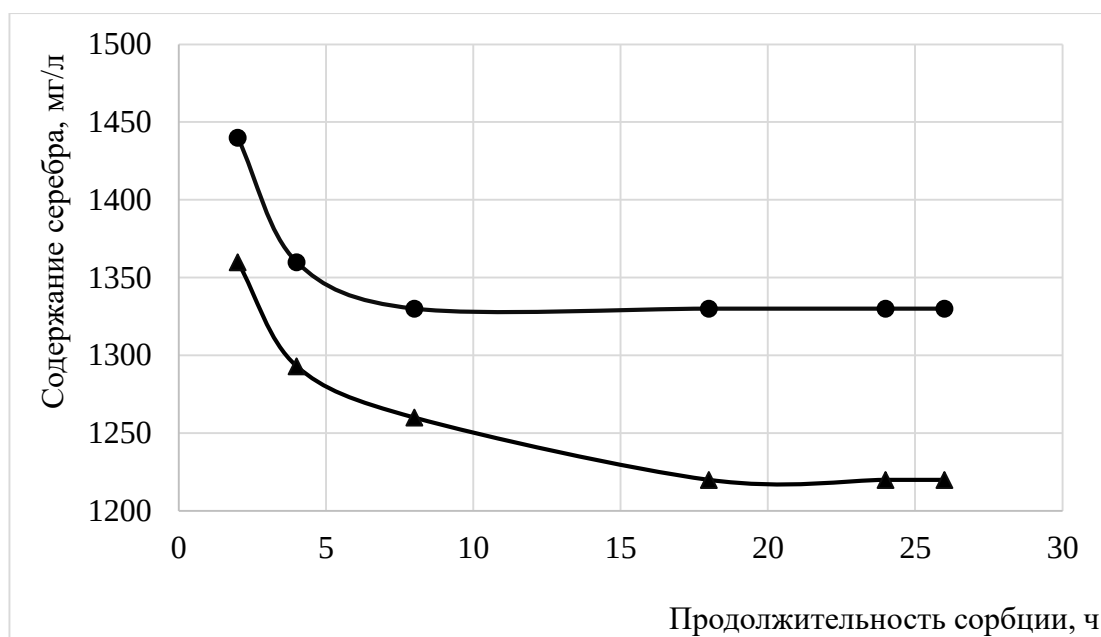
τ, ч	С _{исх} , г/л	С _{кон} , мг/л	m _{кон}	СОЕ, мг/г	Е, %
Ионит, обработанный в HCl (0,1н)					
2	1,49 г/л	1360	0,9972 г	130,37	8,72
4		1290		197,55	13,22
8		1260		230,65	15,43
18		1220		270,76	18,12
24		1220		270,76	18,12
26		1220		270,76	18,12
Ионит, обработанный NaOH (0,1н)					
2	1,48 г/л	1440	1,0012 г	39,95	2,70
4		1360		121,85	8,24
8		1330		149,82	10,13
18		1330		149,82	10,13
24		1330		149,82	10,13
26		1330		149,82	10,13

Как следует из рисунка 6, для достижения сорбционного равновесия необходимо 18 часов контакта раствора нитрата серебра с катионитом КУ-2-8, обработанным раствором соляной кислоты и 8 часов с катионитом, обработанным раствором гидроксида натрия.

Для выполнения дальнейших исследований были приготовлены растворы с различным pH среды и меньшей концентрацией в них серебра.

2.6 Влияние pH среды на сорбционное извлечение серебра из нитратных растворов катионитом КУ-2-8

Для выполнения исследований брали водный раствор нитрата серебра с концентрацией 1500 мг/л, pH водной фазы регулировали с помощью раствора азотной кислоты концентрацией 0,5 н.



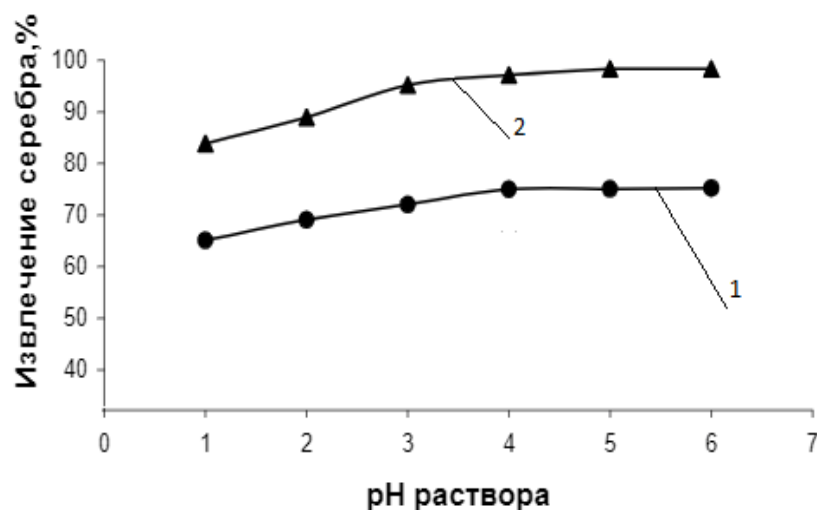
- ● - – катионит КУ-2-8 обработан 0,1 н раствором NaOH,
- ▲ - – катионит КУ-2-8 обработан 0,1 н раствором HCl

Рисунок 6 – Определение времени контакта катионита КУ-2-8 с водным раствором нитрата серебра, необходимого для достижения сорбционного равновесия

Согласно описанной выше методики проводили сорбцию серебра в статических условиях, продолжительность сорбции составляла во всех случаях 18 часов. Полученные результаты приведены в таблице 3 и на рисунке 7.

Таблица 3 – Влияние pH водной фазы на сорбционное извлечение серебра катионитом КУ-2-8

pH _{исх.}	C _{р.в.ф.} , мг/л	COE, мг/г	E, %	pH _{исх.}	C _{р.в.ф.} , мг/л	COE, мг/г	E, %
КУ-2-8 обработан 0,1 н NaOH							
0,9	44,16	30,33	63,2	3,98	31,56	35,37	73,7
2,03	37,92	32,83	68,4	5,02	31,08	35,56	74,1
3,01	35,04	33,98	70,8	6,05	31,08	35,56	74,1
КУ-2-8 обработан 0,1 н HCl							
0,9	21,00	39,60	82,5	3,98	5,16	45,93	95,7
2,03	14,88	46,04	87,6	5,02	4,44	46,22	96,3
3,01	7,92	44,83	93,4	6,05	3,84	46,46	96,8
Примечания: масса ионита – 1,0000 г; C _{исх.} = 120,0 мг/л; V _{в.ф.} = 0,4 л; р.в.ф. – равновесная водная фаза; τ = 18 ч.							



Концентрация серебра в исходном растворе – 120 мг/л.

1 – ионит КУ-2-8 обработан 0,1 н NaOH; 2 – ионит КУ-2-8 обработан 0,1 н HCl

Рисунок 7 – Влияние pH водной фазы на степень извлечения серебра из водного раствора азотнокислого серебра ионитом КУ-2-8

Как следует из приведенных данных, pH водной фазы влияет на степень извлечения серебра и оптимум приходится на слабокислую область pH = 4-6. Следует отметить, что лучшее извлечение серебра наблюдается ионитом, предварительно обработанным раствором соляной кислоты.

2.7 Влияние концентрации ионов серебра в водном растворе на сорбционное извлечение серебра катионитом КУ-2-8

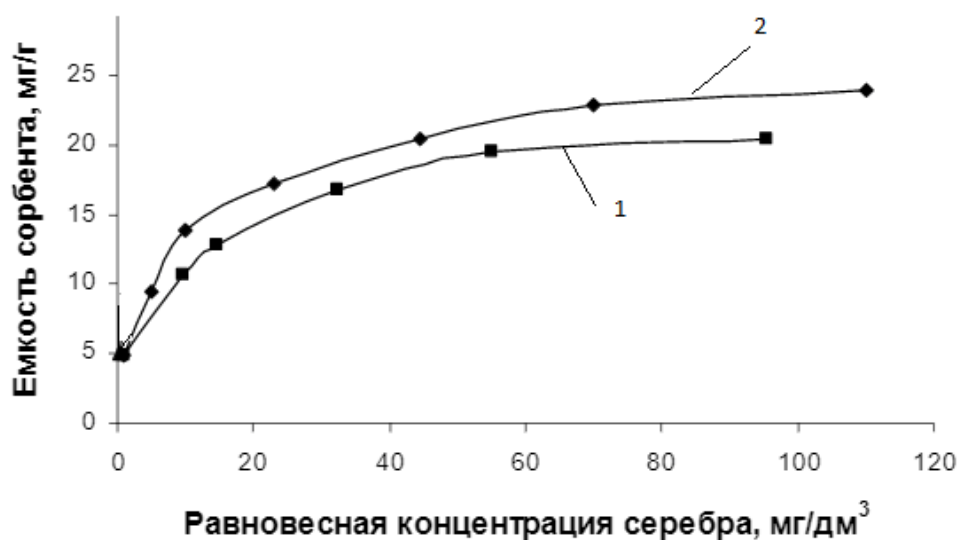
Для построения изотермы сорбции серебра сорбцию проводили при разных концентрациях серебра (от 14 до 176 мг/л) в водном растворе при pH около 5. Продолжительность сорбции составляла во всех случаях 18 часов. Полученные результаты представлены в таблице 4 и на рисунке 8.

Таблица 4 – Влияние концентрации ионов серебра в водном растворе на показатели сорбции катионита КУ-2-8

С _{исх.} , мг/л	С _{р.в.ф.} , мг/л	СОЕ, мг/г	Е, %	С _{исх.} , мг/л	С _{р.в.ф.} , мг/л	СОЕ, мг/г	Е, %
КУ-2-8 обработан 0,1 н NaOH							
14,05	1,50	5,02	89,3	77,40	35,40	16,80	54,2
39,95	11,70	11,30	70,7	100,35	54,60	18,30	45,5
49,45	18,20	12,50	63,1	144,80	97,30	19,00	32,8

Продолжение таблицы 4

С _{исх.} , мг/л	С _{р.в.ф.} , мг/л	СОЕ, мг/г	Е, %	С _{исх.} , мг/л	С _{р.в.ф.} , мг/л	СОЕ, мг/г	Е, %
КУ-2-8 обработан 0,1 н HCl							
14,10	1,50	5,04	89,3	98,70	45,20	21,40	54,2
28,80	5,80	9,20	79,8	128,45	70,70	23,10	44,9
48,60	11,60	14,80	76,1	176,47	116,40	24,03	34,0
69,35	24,60	17,90	64,5				
Примечания: масса ионита – 1,0000 г; V _{в.ф.} = 0,4 л; τ = 18 ч; pH ~ 5; р.в.ф. – равновесная водная фаза.							



1 –ионит КУ-2-8 обработан 0,1 н NaOH; 2 – ионит КУ-2-8 обработан 0,1 н HCl

Рисунок 8 – Изотерма сорбции серебра из водного раствора азотнокислого серебра ионитом КУ-2-8

Как следует из представленных данных, изотерма сорбции выглядит в виде выпуклой восходящей кривой, лучшие сорбционные свойства проявляет катионит КУ-2-8, обработанный раствором соляной кислоты, а высокое извлечение серебра наблюдается при концентрациях серебра в водных растворах ниже 50 г/л.

2.8 Влияние температуры на сорбционное извлечение серебра из нитратных растворов катионитом КУ-2-8

Известно, что температура может влиять на степень сорбционного извлечения металлов из водных растворов, поскольку тенденция влияния температуры будет одинаковой для одного и того же типа сорбента, то влияние

температуры рассматривали только для КУ-2-8, обработанного раствором соляной кислоты.

Сорбцию также проводили в статических условиях, pH раствора – около 6, продолжительность сорбции – 18 часов, исходная концентрация серебра в растворе – 120 мг/л.

Влияние температуры на сорбцию серебра рассматривали в интервале 25-70 °С, так как известно, что при более высокой температуре в динамических условиях увеличиваются потери ионита в связи с его растущим механическим износом.

Результаты исследований приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Влияние температуры на процесс сорбционного извлечения серебра катионитом КУ-2-8, предварительно обработанном раствором соляной кислоты

Т, °С	С _{р.в.ф.} , мг/л	СОЕ, мг/г	Е, %
25	3,84	46,46	96,8
40	3,36	46,65	97,2
50	2,88	46,84	97,6
60	2,52	46,99	97,9
70	2,50	47,01	98,0
Примечания: масса ионита – 1,0000 г; V _{в.ф.} = 0,4 л; τ = 18 ч; pH ~ 6; С _{исх.} = 120,0 мг/л; р.в.ф. – равновесная водная фаза.			

Как следует из приведенной таблицы, с ростом температуры наблюдается незначительное (на 1,2 %) повышение извлечения серебра из водного раствора, что не сможет оправдать энергетические затраты на подогрев растворов.

Таким образом, сорбцию серебра на катионите КУ-2-8 следует проводить при 25 °С.

2.9 Сорбция серебра катионитом КУ-2-8 в присутствии примесных ионов

Влияние примесных ионов на процесс извлечения серебра катионитом КУ-2-8 из водных растворов изучали на примере раствора следующего состава: Ag – 80 мг/л; Fe – 10 мг/л; Cu – 10 мг/л; Zn – 10 мг/л; Ni – 10 мг/л.

Условия сорбции: продолжительность – 18 часов, сорбент – катионит КУ-2-8, предварительно обработанный раствором соляной кислоты, pH растворов варьировали в интервале от 1 до 7. Результаты исследований представлены в таблице 6 и на рисунке 9. На основании приведенных данных можно утверждать, что из нитратных растворов лучше всего извлекается катионитом КУ-2-8,

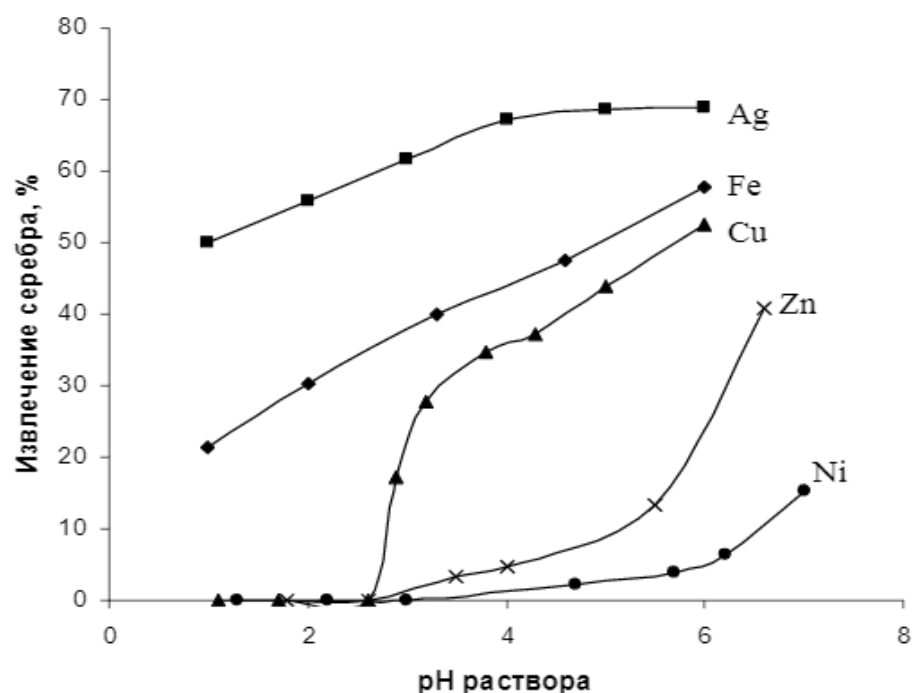
предварительно обработанным раствором соляной кислоты, серебро ($E = 68,9\%$ при $pH = 6$).

Таблица 6 – Сорбция серебра катионитом КУ-2-8 в присутствии примесных ионов

$pH_{исх.}$	$C_{p.v.f.}, \text{ мг/л}$	$COE, \text{ мг/г}$	$E, \%$	$pH_{исх.}$	$C_{p.v.f.}, \text{ мг/л}$	$COE, \text{ мг/г}$	$E, \%$
Сорбция серебра, $C_{исх} = 80 \text{ мг/л}$							
0,98	39,36	16,25	50,8	3,86	26,16	21,53	67,3
2,00	36,08	17,56	54,9	5,01	25,44	21,82	68,2
2,96	30,32	19,87	62,1	5,92	24,88	22,04	68,9
Сорбция железа, $C_{исх} = 10 \text{ мг/л}$							
0,96	7,89	0,84	21,1	4,73	5,32	1,87	46,8
2,01	6,88	1,24	31,2	5,89	4,46	2,21	55,4
3,29	6,09	1,56	39,1				
Сорбция меди, $C_{исх} = 10 \text{ мг/л}$							
1,12	9,99	0,07	0,1	3,80	6,53	1,38	34,7
1,87	9,96	0,09	0,4	4,25	6,29	1,48	37,1
2,63	9,90	0,15	1,0	4,91	5,55	1,78	44,5
2,89	8,18	0,72	18,2	5,89	4,77	2,09	52,3
3,36	7,27	1,09	27,3				
Сорбция цинка, $C_{исх} = 10 \text{ мг/л}$							
1,82	9,99	0,07	0,1	5,69	8,55	0,58	14,5
3,49	9,59	0,16	4,1	6,73	5,99	1,60	40,1
4,00	9,48	0,20	5,2				
Сорбция никеля, $C_{исх} = 10 \text{ мг/л}$							
1,23	9,99	0,07	0,1	5,72	9,52	0,19	4,8
2,09	9,95	0,08	0,5	6,30	9,21	0,31	7,9
3,01	9,92	0,13	0,8	7,16	8,33	0,66	16,7
4,64	9,73	0,11	2,7				
Примечания: масса ионита – 1,0000 г; $V_{в.ф.} = 0,4 \text{ л}$; $\tau = 18 \text{ ч}$, р.в.ф. – равновесная водная фаза; ионит КУ-2-8 обработан 0,1 н HCl							

При анализе рисунка 9, можно сделать вывод, что при pH менее 2 возможно почти селективное извлечение серебра в фазу ионита. Вместе с ним в этих условиях сорбируется только железо, но степень его извлечения значительно меньше, чем степень извлечения серебра.

В то же время, следует отметить, что емкость по серебру уменьшается, что связано с конкурирующей сорбцией ионов цветных металлов. О разделении серебра и примесных ионов металлов можно судить по коэффициентам разделения, рассчитанным для сорбции металлов при $pH = 6$ и $pH = 2$, что показано в таблице 7.



Концентрации ионов в исходном водном растворе:
 Ag – 80 мг/л; Fe – 10 мг/л; Cu – 10 мг/л; Zn – 10 мг/л; Ni – 10 мг/л

Рисунок 9 – Извлечение серебра в фазу катионита КУ-2-8, предварительно обработанного 0,1 н HCl, в присутствии примесных ионов в зависимости от pH водной фазы

Таблица 7 – Разделение серебра и примесных металлов при сорбции катионитом КУ-2-8, предварительно обработанным раствором соляной кислоты

Металл	С _{р.в.ф.} , мг/л	СОЕ, мг/г	Е, %	Кр	$\beta_{Ag/Me}$
pH = 6					
Ag	24,88	22,04	68,9	0,88	-
Fe	4,46	2,21	55,4	0,49	1,79
Cu	4,77	2,09	52,3	0,43	2,04
Zn	8,55	0,58	14,5	0,07	12,50
Ni	9,52	0,19	4,8	0,02	44,00
pH = 2					
Ag	36,08	17,56	54,9	0,49	-
Fe	6,88	1,24	31,2	0,18	2,72
Cu	9,98	0,06	0,4	0,006	81,70
Zn	9,97	0,07	0,1	0,007	70,00
Ni	9,95	0,08	0,5	0,008	61,25
Примечания: состав исходного раствора: Ag – 80 мг/л; Fe – 10 мг/л; Cu – 10 мг/л; Zn – 10 мг/л; Ni – 10 мг/л; масса ионита – 1,00 г; $\tau = 18$ ч; $V_{в.ф.} = 0,4$ л; р.в.ф. – равновесная водная фаза; ионит КУ-2-8 обработан 0,1 н HCl.					

Как видно из таблицы 7, при сорбции катионитом КУ-2-8 возможно разделение металлов при $pH = 2$. В этом случае цветные металлы – медь, никель, цинк – практически полностью остаются в водном растворе, в то время как серебро извлекается почти на 55 %. Разделение железа и серебра на этой стадии не очень хорошее – коэффициент разделения составляет 2,72. Разделить эти металлы можно на стадии элюирования, которое можно проводить раствором гидроксида аммония. В этом случае железо высадится из раствора в виде гидроксида, а серебро останется в растворе благодаря образованию с аммиаком комплексов.

Выводы:

- термодинамический анализ состояния серебра в водных растворах показал, что область устойчивого существования катионов серебра зависит от концентрации серебра в растворах и от температуры;
- поскольку область существования ионов серебра в водных растворах достаточно широкая, то возможна его сорбция катионитами;
- для достижения сорбционного равновесия необходимо 18 часов контакта раствора нитрата серебра с катионитом КУ-2-8, обработанным раствором соляной кислоты и 8 часов с катионитом, обработанным раствором гидроксида натрия;
- pH водной фазы влияет на степень извлечения серебра и оптимум приходится на слабокислую область $pH = 4-6$;
- лучшие сорбционные свойства проявляет катионит КУ-2-8, обработанный раствором соляной кислоты, а высокое извлечение серебра наблюдается при концентрациях серебра в водных растворах ниже 50 г/л;
- с ростом температуры наблюдается незначительное (на 1,2 %) повышение извлечения серебра из водного раствора, что не сможет оправдать энергетические затраты на подогрев растворов, следовательно, сорбцию серебра надо проводить из растворов с температурой 25 °С;
- при сорбции катионитом КУ-2-8 серебра из растворов, содержащих примеси железа и цветных металлов, возможно разделение металлов при $pH = 2$. В этом случае цветные металлы – медь, никель, цинк – практически полностью остаются в водном растворе, в то время как серебро извлекается почти на 55 %. Разделение железа и серебра на этой стадии не очень хорошее – коэффициент разделения составляет 2,72. Разделить эти металлы скорее всего можно на стадии элюирования, которое можно проводить раствором гидроксида аммония.

3 Расчет затрат на проведение исследований

К затратам на проведение исследований относятся затраты на основные и вспомогательные материалы, затраченная электроэнергия, вода и заработная плата сотрудникам.

Рассчитаем амортизационные отчисления для оборудования лаборатории (таблица 8). Норму (H_a), следовательно, и суммы амортизации будем определять по сроку службы оборудования (B) [20-22]:

$$H_a = \frac{100}{B}. \quad (8)$$

Таблица 8 – Амортизационные отчисления

Наименование оборудования	Срок службы, лет	Количество	Цена, тг	Годовая стоимость, тг	H_a , %	Годовая сумма амортизации, тг
рН-метр/иономер И-160	10	1	330 563	330563	10	33056,3
Итого:				330563		33056,3

Таким образом, общая стоимость оборудования составляет 330563 тг. За год сумма амортизационных отчислений за оборудование составит 33056,3 тг.

Рассчитаем затраты на основные и вспомогательные материалы, используемые непосредственно для проведения эксперимента, а также для проведения химических анализов (таблица 9).

Таблица 9 – Затраты на основные и вспомогательные материалы

Наименование материалов	Расход материалов	Стоимость единицы, тг	Общая стоимость, тг
Азотнокислое серебро, кг	0,5	1600	800
Дистиллированная вода, л	50	25	1250
Аммиак, л	0,1	1800	180
Соляная кислота, л	0,2	800	160
Фильтровальная бумага, упак.	3,0	700	2100
Коническая колба, шт.	10	300	3000
Пипетка, шт.	3	200	600
Мерная колба (1000 мл), шт.	1	1200	1200
Стакан, шт.	10	380	3800
Бутыль (1000 мл), шт.	2	850	1700

Продолжение таблицы 7

Наименование материалов	Расход материалов	Стоимость единицы, тг	Общая стоимость, тг
Мензурка, шт.	2	200	400
Мерный цилиндр, шт.	4	300	1200
Итого:			16 390

Таким образом, затраты на основные и вспомогательные материалы при выполнении дипломной работы составляют 16 390 тг.

Расход холодной воды рассчитывается на 30 опытов. В среднем на один опыт расходуется 3 л воды, на 30 опытов соответственно расходуется 90 л воды. Расход воды на мытье химической посуды составляет 1 м³. Общий расход холодной воды составит 1,09 м³. Тариф на холодную воду и канализацию составляет 51,84 тенге, тогда потребление холодной воды с учетом затрат на канализацию будет составлять

$$З_3 = 1,09 \cdot 51,84 \approx 56,50 \text{ тг.} \quad (9)$$

Расчет заработной платы и социальных отчислений произведен для руководителя дипломной работы и представлен в таблице 10.

Таблица 10 – Расходы на заработную плату и начисления (З₄)

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

Затраты на электроэнергию. В данной работе электричество потребляют рН-метр ИТАН ЭСК-10304. Затраты на электроэнергию приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Затраты на электроэнергию

Наименование оборудования	Мощность, кВт/ч	Время работы, ч	Количество затраченной электроэнергии, кВт	Тариф на электроэнергию, тг	Затраты на электроэнергию, тг
рН-метр/иономер И-160	1	50	50	16,83	841,5
Итого З ₂ :					841,5

Расчет общей суммы затрат [20-22] произведем по формуле (10) и сведем все затраты в таблицу 12:

$$З_{И} = З_1 + З_2 + З_3 + З_4 + З_5, \quad (10)$$

где $З_{И}$ - общая себестоимость исследования;

$З_1$ - затраты на основные и вспомогательные материалы;

$З_2$ - затраты на электроэнергию;

$З_3$ - затраты на холодную воду;

$З_4$ - затраты на заработную плату;

$З_5$ - амортизационные отчисления.

Таблица 12 – Общие затраты на научно-исследовательскую работу

Наименование затрат	Сумма затрат, тг
Основные и вспомогательные материалы ($З_1$)	16390,00
Электричество ($З_2$)	841,50
Холодная вода и канализация ($З_3$)	56,50
Заработная плата и начисления ($З_4$)	3690,00
Амортизационные отчисления за год работы ($З_5$)	330563,00
Итого (3):	351541,00

Сорбция серебра с ионнообменными смолами приводят к росту извлечения целевого металла, поэтому снижение себестоимости может быть определено по формуле [20-22]:

$$U = З \cdot \frac{(E_1 - E_2)}{E_1}, \quad (11)$$

где $З$ – затраты на исследования;

E_1 – средняя степень извлечения серебра из водного раствора при сорбции катионитом КУ-2-8, %; $E_1 = 90,3$;

E_2 – степень извлечения меди из водного раствора при экстракции катионитом КУ-2-8, %; $E_2 = 96,8$.

$$U = 351541,0 \cdot (96,8 - 90,3) / 90,3 = 23\,358,2 \text{ тг.} \quad (12)$$

Срок окупаемости проекта на единицу продукции с учетом продолжительности исследований (2 месяца) рассчитываем по формуле [20-22]:

$$T = (2/12) \cdot \frac{K}{U}, \quad (13)$$

где К – единовременные затраты;
 U – изменение себестоимости.

$$T=2*351541,0/(12*23358,2) = 2,5 \text{ года.} \quad (14)$$

На основании рассчитанных данных составим таблицу основных технико-экономических показателей (таблица 13), характеризующих данную научно-исследовательскую работу.

Таблица 13 – Техничко-экономические показатели исследований

Показатели	Значения
Концентрация серебра в исходном растворе, мг/л	120,00
Концентрация серебра в фильтрате, мг/л	3,84
Извлечение серебра при сорбции, %	96,8
Затраты на исследования, тг	351541,00
Снижение себестоимости, тг	23358,2
Срок окупаемости, лет	2,5

Выводы:

- при реализации сорбции серебра ионнообменными смолами КУ-2-8 удастся повысить извлечение серебра до 96,3 %, что будет отражаться на себестоимости продукции – будет происходить ее снижение на 23358,2 тг;
- срок окупаемости исследований составит 2,5 года при условии эксплуатации указанного оборудования только по данной теме исследований.

4 Безопасность и охрана труда

Данная часть дипломной работы написана с учетом законов Республики Казахстан, в частности при выполнении работы соблюдался Трудовой Кодекс республики Казахстан и Законы о безопасности и охране труда [23-26].

Настоящая дипломная работа выполнялась в лаборатории спецкурсов кафедры «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» НАО Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева. Для выполнения аналитической части работы использовали соответствующее аналитическое оборудование. Сорбцию серебра из модельных растворов проводили с использованием сорбционной установки для проведения сорбции в статических и динамических условиях. Фильтровали водный раствор после сорбции на фильтровальной установке через бумажный фильтр «желтая лента».

Опасные зоны при выполнении работы были связаны исключительно с работой оборудования, поэтому достаточно было предупреждающих надписей о его расположении. За перемещением студентов и сотрудников, не имеющих доступа к работе с сорбционным оборудованием, следит ответственный за лабораторию [27].

При выполнении настоящей дипломной работы имелись следующие 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 фильтрата и исходного раствора.

Температура в помещении соответствует требованиям для учебного заведения, естественного освещения достаточно за счет имеющихся 5 окон, в вечернее время освещение искусственное, создаваемое потолочными люминесцентными спаренными лампами (10 штук).

Дипломная работа выполнялась в соответствии с техническим регламентом «Требования к безопасности процессов металлургических производств» [28, 29].

Поскольку сорбция относится к гидрометаллургическим процессам, то выполнялись соответствующие требования:

1) «аппаратура для переработки растворов при атмосферном давлении должна быть оснащена стационарными уровнемерами, оборудована переливными трубами, связанными с резервными емкостями или снабжена сигнализирующими устройствами, предупреждающими о переполнении аппаратов [28, 29];

2) гидрометаллургические аппараты должны быть оборудованы герметичными крышками и системой отсоса паров и газов из реакционной зоны;

3) в производственном помещении гидрометаллургического передела должен осуществляться контроль за состоянием воздушной среды в рабочей зоне с помощью автоматических газоанализаторов» [28, 29].

В настоящей работе имели место следующие опасности и вредности:

- работа с электроприборами и опасность поражения электрическим током;

- работа с химическими реактивами и опасность ожогов и отравлений.

К вредным веществам, используемым в работе следует отнести:

- соляную кислоту;
- раствор аммиака;
- азотную кислоту;
- растворы солей серебра (тяжелый металл).

Вещества, способные вызвать отравление относятся к токсичным. Токсичные вещества проникают в организм тремя путями: через дыхательные пути, через пищеварительный тракт и через кожу [28]. Предотвратить их проникновение можно, если работать в вытяжном шкафу при включенной вентиляции. Едкие растворы и твердые отходы собирали в специальные емкости, к которым их потом нейтрализовали. При работе с кислотами и щелочами соблюдали специальные правила. Растворы в пипетки набирали с помощью специальных груш. Токсикологические свойства реагентов, используемых в работе представлены в таблице 14.

Таблица 14 - Токсикологическая характеристика веществ, используемых при выполнении исследований [28]

Наименование вещества	Агрегатное состояние	Характеристика воздействия на организм	ПДК, мг/м ³	Класс опасности
Соляная кислота (HCl)	Жидкость	Раздражает дыхательные пути, вызывает ожог кожных покровов и слизистых оболочек рта и носа	0,2	3
Раствор аммиака (NH ₄ OH)	Жидкость		20	4
Азотная кислота (HNO ₃)	Жидкость		2,0	3
Азотнокислое серебро (AgNO ₃)	Твердое	Возможность отравления при попадании в пищеварительный тракт и поверхность кожи	0,5	2

Выводы:

- при выполнении исследований возможны опасности отравления, получения ожогов и поражения электрическим током;

- для безопасной работы использовали средства индивидуальной защиты (резиновые перчатки, хлопчатобумажный халат, сифон), работали в вытяжном шкафу при розливе кислоты и аммиака.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в настоящей дипломной работе результаты полностью соответствуют заданию, поставленным цели и задачам.

Цель, поставленная в дипломной работе, достигнута, так как экспериментально установлена возможность сорбции серебра из модельных водных растворов ионитом КУ-2-8.

Задачи выполнены в полном объеме:

1) выполнен критический анализ современного состояния проблемы извлечения серебра из растворов методом сорбции, который показал, что наиболее перспективными сорбентами для извлечения серебра являются ионообменные реагенты, к категории которых можно отнести изучаемый ионит КУ-2-8, так как установлено наличие функциональных групп, способных к обмену ионами и координации серебра в молекуле образующегося неорганического соединения;

2) изучены свойства и определена сорбционная способность катионита КУ-2-8 по отношению к ионам серебра, в частности:

Выводы:

- термодинамический анализ состояния серебра в водных растворах показал, что область устойчивого существования катионов серебра зависит от концентрации серебра в растворах и от температуры;

- поскольку область существования ионов серебра в водных растворах достаточно широкая, то возможна его сорбция катионитами;

- для достижения сорбционного равновесия необходимо 18 часов контакта раствора нитрата серебра с катионитом КУ-2-8, обработанным раствором соляной кислоты и 8 часов с катионитом, обработанным раствором гидроксида натрия;

- pH водной фазы влияет на степень извлечения серебра и оптимум приходится на слабокислую область $\text{pH} = 4-6$;

- лучшие сорбционные свойства проявляет катионит КУ-2-8, обработанный раствором соляной кислоты, а высокое извлечение серебра наблюдается при концентрациях серебра в водных растворах ниже 50 г/л;

- с ростом температуры наблюдается незначительное (на 1,2 %) повышение извлечения серебра из водного раствора, что не сможет оправдать энергетические затраты на подогрев растворов, следовательно, сорбцию серебра надо проводить из растворов с температурой 25 °С;

- при сорбции катионитом КУ-2-8 серебра из растворов, содержащих примеси железа и цветных металлов, возможно разделение металлов при $\text{pH} = 2$. В этом случае цветные металлы – медь, никель, цинк – практически полностью остаются в водном растворе, в то время как серебро извлекается почти на 55 %. Разделение железа и серебра на этой стадии не очень хорошее – коэффициент разделения составляет 2,72. Разделить эти металлы скорее всего можно на стадии элюирования, которое можно проводить раствором гидроксида аммония;

3) рассмотрен анализ опасных и вредных производственных факторов, кратко описаны меры безопасной работы при выполнении исследований, связанных с сорбционным извлечением серебра из водных растворов;

4) произведен расчет затрат на выполнение исследований в рамках настоящей дипломной работы, показано, что срок окупаемости может составить 2,5 года. В то же время, учитывая, что сорбент будет находиться в обороте, срок окупаемости может быть меньшим, чем получен при расчете.

Научная и познавательная ценность работы заключается в том, что установлено влияние ряда технологических факторов на сорбционные свойства катионита КУ-2-8, показано, что сорбция протекает с высокой степенью извлечения серебра из водных растворов, а сорбент может быть использован для извлечения серебра из водных растворов.

Социальная ценность исследований связана с тем, что показана возможность извлечения серебра из бедных по его содержанию растворов, а при организации производства по извлечению серебра из травильных растворов и сточных вод можно получить дополнительный доход и создать рабочие места.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Козин Л.Ф. Кинетика растворения серебра в растворах тиокарбамида / Л.Ф. Козин, А.К. Богданова // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2001. – Т.37. – № 4. – С. 251-255.
- 2 Месторождения серебра. – Электронная версия на сайте: <http://info.geology.gov.kz/ru/> Дата посещения 15.04.2019 г.
- 3 Тарасевич Ю.И. природные сорбенты в процессах очистки воды. – Киев: Наука, 1981. – 172 с.
- 4 Желиговская Н.Н., Черняев И.И. Химия комплексных соединений. – М.: Высшая школа, 1966.
- 5 Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Metallurgia, 2002. – 424 с.
- 6 Кунилова И.В., Вигдергауз В.Е. Использование химически модифицированных природных цеолитов для сорбционного извлечения ионов цветных и благородных металлов из техногенных растворов // Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых / Материалы 3 Международной научной школы молодых ученых и специалистов. 27-30 ноября 2006 г. – М.: ИПКОН РАН, 2006. – С. 15-18.
- 7 Кононова О.Н., Шатных К.А., Приходько К.В. и др. Сорбция золота (I) и серебра (I) из тиосульфатных растворов на анионитах. // Цветные металлы. – 2009. – №1. – С. 40-42.
- 8 Журавлев В.И., Божко Г.Г. Изучение сорбции серебра из цианистых растворов пиразолсодержащими волокнистыми сорбентами. // Цветные металлы. – 2011. – № 10. – С. 68-71.
- 9 Сорбционное извлечение ценных компонентов из природных вод и технологических растворов / Методические рекомендации № 15. – М.: ВИМС, 1981. – 35 с.
- 10 Сорбция золота и серебра. – Электронная версия на сайте: <http://metal-archive.ru/metallurgiya-zolota-i-serebra/2587-zakonomernosti-sorbcii-cianistyh-kompleksov-zolota-serebra-i-drugih-metallov-anionitami.html> // Дата посещения 17.03.2019 г.
- 11 Кунаев А.М., Дадабаев А.Ю., Тарасова Э.Г. Ионообменные процессы в гидрометаллургии цветных металлов. – Алма-Ата: Наука, 1986. – 248 с.
- 12 Паршина И.Н., Стряпков А.В. Сорбция ионов металлов органическими катионитами из карьерных растворов. Метод Паттисона. // Вестник Оренбургского государственного университета. – Вып. №5. – 2003. – С. 107-109.
- 13 Сорбция – Электронная версия на сайте: <https://bib.social/prirodnih-resursov-obogaschenie/142-sorbtsiya-97138.html> // Дата посещения 15.02.2019 г.
- 14 Миронов В.Е., Пашков Г.Л., Ступко Т.В., Пашков Д.Г. Аммиачная гидрометаллургия. – Новосибирск: Наука, 2001. – 196 с.
- 15 Титриметрические методы анализа: Учебное пособие / Е.Н. Калюкова. Ульяновск: УлГТУ, 2008. – 108 с.

16 Новости на Кирченовской золотоизвлекательной фабрике. – Электронная версия на сайте: http://www.catalogmineralov.ru/news_na_kirchenovskoy_zolotoizvlekateln_oy_fabrike.html // Дата посещения 15.02.2019 г.

17 Инструкция по определению элементов в различных технологических продуктах и полупродуктах цветной металлургии /Алматы: ИМиО АН КазССР, 1986. – 32 с.

18 Вацура К.В., Мищенко Г.Л. Ионные реакции в органической химии. – М.: Химия, 1976. – С. 269.

19 Расчеты затрат сорбции серебра. – Электронная версия на сайте: // https://studbooks.net/2525966_/tovarovedenie/apparaturnyy_raschyot // Дата посещения 22.04.2019 г.

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

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

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

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

24 Закон РК «О безопасности и охране труда» от 28 февраля 2004 г. // Электронная версия на сайте 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 Закон «О пожарной безопасности» от 26 мая 2008 г. // Электронная версия на сайте <http://www.government.kz>

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

28 Беляков Г.И. Безопасность жизнедеятельности. Охрана труда в 2 т. Т.1: Учебник для академического бакалавриата / Г.И. Беляков. - Люберцы: Юрайт, 2016. - 404 с.

29 Сибикин Ю.Д. Охрана труда и электробезопасность. – Вологда: Инфра-Инженерия, 2014. - 448 с.