

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт цветных металлов и материаловедения

Кафедра металлургии цветных металлов

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____ Н.В. Белоусова
подпись инициалы, фамилия

« ____ » _____ 2019 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

22.03.02 Металлургия
код и наименование направления

Селективное извлечение серебра из посеребренных изделий на основе меди
и ее сплавов

_____ тема

Руководитель _____
подпись, дата

Ст. преподаватель Г.А.Соркинова
должность инициалы, фамилия

Выпускник _____
подпись, дата

А.А. Лесников
инициалы, фамилия

Красноярск 2019

Продолжение титульного листа ВКР по теме: Селективное извлечение серебра из посеребренных изделий на основе меди и ее сплавов

Консультанты
по разделам:

<u>Общая часть</u> наименование раздела	_____	<u>Г.А.Соркинова</u> инициалы, фамилия
--	-------	---

<u>Технологическая часть</u> наименование раздела	_____	<u>Г.А.Соркинова</u> инициалы, фамилия
--	-------	---

<u>Специальная часть</u> наименование раздела	_____	<u>Г.А.Соркинова</u> инициалы, фамилия
--	-------	---

<u>Безопасность жизнедеятельности и охрана окружающей среды</u> наименование раздела	_____	<u>Г.А.Соркинова</u> инициалы, фамилия
---	-------	---

<u>Нормоконтролер</u>	_____	<u>Н.В. Белоусова</u> инициалы, фамилия
-----------------------	-------	--

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт цветных металлов и материаловедения

Кафедра металлургии цветных металлов

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
 Н.В. Белоусова
подпись инициалы, фамилия

« ____ » _____ 2019 г

ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ
в форме бакалаврской работы
(бакалаврской работы, дипломного проекта, дипломной работы,
магистерской диссертации)

Студенту Лесникову Андрею Александровичу
(фамилия, имя, отчество)

Группа ЗМЦ 14-01Б Направление 22.03.02 Металлургия
(код)

профиль подготовки 22.03.02.02 Металлургия цветных металлов
(наименование)

Тема выпускной квалификационной работы: Селективное извлечение серебра из посеребренных изделий на основе меди и ее сплавов

Утверждена приказом по университету № 9469/с от 21 июня 2019 г

Руководитель ВКР : Г.А. Соркинова, старший преподаватель каф. МЦМ ИЦМиМ СФУ
(инициалы, фамилия, должность, ученое звание и место работы)

Исходные данные для ВКР Данные производственной практики, литературные данные

Перечень разделов ВКР Общая часть, технологическая часть, специальная часть, безопасность жизнедеятельности и охрана окружающей среды

Перечень графического материала _____
12 слайдов

Руководитель ВКР _____ Г.А. Соркинова
подпись инициалы и фамилия

Задание принял к исполнению _____ А.А. Лесников
подпись инициалы и фамилия студента

« ____ » _____ 2019 г

СОДЕРЖАНИЕ:

ВВЕДЕНИЕ	7
1 Общая часть	9
1.1 Общие физико – химические свойства серебра и его соединений	9
1.1.1 Физические свойства серебра и его соединений	9
1.1.2 Химические свойства серебра и его соединений	10
1.2 Основные отрасли потребления серебра	12
1.3 Мировое производство серебра	14
1.4 Динамика цен на серебро	15
1.5 Классификация вторичного сырья	16
1.6 Основные характеристики вторичного сырья содержащего благородные металлы	18
1.7 Подготовка вторичного сырья, содержащего серебро и другие благородные металлы к переработке	20
1.8 Пирометаллургические способы переработки вторичного серебросодержащего сырья	21
1.9 Гидрометаллургические способы переработки вторичного серебросодержащего сырья	22
2 Технологическая часть	25
2.1 Практика зарубежных предприятий работающих по различным технологическим схемам переработки серебросодержащего лома	25
2.2 Практика отечественных предприятий работающих по различным технологическим схемам переработки серебросодержащего лома	27
3 Специальная часть	33
3.1 Выбор технологической схемы и аппаратного оформления переработки серебросодержащего лома	33
3.2 Metallургические расчеты технологической схемы переработки посеребренного лома с получением цементного серебра и обесеребренной основы	36
3.2.1 Расчет операции цементации насыщенного раствора после выщелачивания корпусного лома	38

3.2.2 Расчет операции промывки цементата после переработки корпусного лома	41
3.2.3 Обезвреживание промывных растворов после промывки корпусного лома	42
3.3 Расчет оборудования для технологической схемы	44
3.4 Техничко – экономическое обоснование процесса извлечения серебра из посеребренных изделий на основе меди и ее сплавов	48
4. Безопасность жизнедеятельности	51
4.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов	51
4.2 Технические и организационные мероприятия по охране труда	53
4.2.1 Защита от вредных веществ	53
4.2.2 Организационные мероприятия	55
4.2.3 Индивидуальные средства защиты	55
4.2.4 План ликвидации аварии	56
4.3 Мероприятия по пожарной и взрывной безопасности	56
4.4 Охрана окружающей среды	57
4.4.1 Анализ промышленных загрязнений окружающей среды	57
4.4.2 Природоохранные мероприятия по защите атмосферы, гидросферы и литосферы	57
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	58
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	59

ВВЕДЕНИЕ

Для металлов характерно многоазовое цикличное участие в процессе «производство – потребление». Схема движения металла в этом процессе имеет вид кругооборота.

На этапе производства накопление больших объемов неиспользуемых отходов послужило толчком к изысканию технической возможности превращения их вновь в металлопродукцию.

Металлические (или содержащие металл) изделия в результате технической невозможности или экономической нецелесообразности дальнейшего их использования имеют ограниченный срок службы, выходят из эксплуатации и таким образом теряют свою стоимость. Однако сам металл, закончив срок службы в качестве конструкционного материала изделия, определенную потребительную стоимость не теряет. Поэтому после специальной переработки он снова может быть использован в качестве вторичного сырья.

Таким образом, применение отходов цветных и благородных металлов превращается в постоянную функцию общественного производства, а повторное применение расширяет сырьевую базу, сохраняет не возобновляемые источники первичного сырья, предотвращает загрязнение окружающей среды, обеспечивает достижение значительного экономического эффекта за счет экономии текущих затрат и инвестиций.

Возможность повторного использования отходов цветных и благородных металлов и регенерации содержащихся в них ценных компонентов оказывает влияние на формирование пропорций между добычей первичного сырья, производством энергии и топлива, выпуском конечной продукции, то есть на межотраслевые пропорции развития экономики страны. Исследование кругооборота металлов позволяет определять целесообразные структурные сдвиги в производстве важнейших видов продукции, управление кругооборотом дает возможность совершенствовать межотраслевые соотношения и пропорции [1].

Основными поставщиками серебросодержащего сырья являются фото– и кинопромышленность, химическая, электротехническая и радиопромышленности, зеркальное, часовое и ювелирное производства, лечебные учреждения.

Серебросодержащие отходы фото– и кинопромышленности образуются в процессе изготовления, обработки и порчи светочувствительных материалов или износа кинолент и фотоотпечатков.

На переработку поступают следующие основные виды сырья, содержащие серебро, %: серебро бромистое (35÷66); серебро сернистое 45÷65; зола кинопромышленности (45÷52); зола фотобумаги (1,2÷7); зола фотоотпечатков <0,5.

Отходы химической промышленности поступают в виде отработанных контактных масс ((20÷80)% Ag); отработанных катализаторов (более 80% Ag); шламов (от 60 до 80% Ag); лома серебряной аппаратуры ((20÷25)% Ag).

Образование серебросодержащих отходов в зеркальной промышленности происходит в процессе серебрения зеркал, елочных украшений. В зеркальном производстве образуются следующие отходы, в которых присутствует Ag, %: зеркальный бой ($0,05 \div 0,2$); бой елочных украшений ($0,2 \div 0,5$); лом серебрильных кувшинов ($10 \div 25$); сукно серебрильных столов (в золе) ($40 \div 50$); шлам серебрильных столов ($40 \div 60$); сернистое серебро, получаемое при осаждении серебра из зеркальных серебрильных растворов ($40 \div 60$).

В следующих отходах полиграфической промышленности также имеется серебро, %: сернистое серебро ($45 \div 64$); зола фотобумаги и фотоотпечатков ($0,4 \div 4$); зола бумажных фильтров ($30 \div 60$); хлористое серебро – более 50; осадки цементного серебра – более 50.

Отходами ювелирных мастерских и заводов, обрабатывающих благородные металлы, являются соры. Их подразделяют на группы условиям образования и количеству присутствующего серебра, %: при плавке благородных металлов ($0,5 \div 7$); при механической обработке ($0,05 \div 3$); при химической и электрохимической обработке серебра ($0,05 \div 10$).

Часовое производство направляет на переработку следующие виды сырья, содержащего Ag, %: серебряные припои – от 15 до 99; серебряные контакты ($20 \div 80$); опилки и стружку – от 10 до 70.

От лечебных учреждений на извлечение серебра поступают, %: зола рентгенопленки и фотоотпечатков – от 0,5 до 50; сернистое серебро ($45 \div 65$).

Большое количество серебросодержащего сырья (до $(30 \div 40)\%$ Ag) перерабатывается в виде отходов электронной и электротехнической отраслей промышленности: вышедшие из строя серебряно–цинковые и серебряно–кадмиевые аккумуляторы (от 30 до 60%); сплавы–контакты, серебряные припои (от 5 до 99%); металлокерамические композиции ($25 \div 50$).

Содержание драгоценных металлов в электронном ломе в среднем составляет: ($0,1 \div 0,15$) мас. %, из них: золото – ($0,02 \div 0,05$); серебро – ($0,07 \div 0,08$); платина – ($0,005 \div 0,15$); палладий – ($0,01 \div 0,016$); родий – не менее 0,0015 [2].

Целью выпускной квалификационной работы является ознакомление с теоретическими основами и практическим применением технологии переработки лома посеребренных изделий на основе меди и ее сплавов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи: рассмотреть существующие методы извлечения серебра из серебросодержащих изделий, изучить их технологии. Предложить наиболее перспективную технологическую схему, изучить условия проведения всех процессов и факторов, влияющих на них, также предоставить вариант аппаратурного оформления к предложенной технологической схеме, выявить опасные и вредные факторы в производстве.

1 Общая часть

1.1 Общие физико – химические свойства серебра и его соединений

1.1.1 Физические свойства серебра и его соединений

Внешне чистое серебро - это блестящий металл зеркально-голубого цвета, поверхность которого кажется почти белой. Если рассматривать серебро с точки зрения плотности, то Ag относится к тяжелым металлам ($10,5 \text{ г/см}^3$).

Серебро обладает очень хорошей электропроводностью, что обусловлено высшей степенью делокализации электронов и наличием в кристаллической решетке электронов проводимости, отличающихся большей подвижностью. Электропроводность серебра сильно зависит от степени очистки и понижается по мере появления новых примесей, что связано с нарушением упорядоченности в кристаллической решетке серебра и возникновением новых препятствий направленному движению электронов. В нормальных условиях (25°C) удельное электросопротивление серебра равно $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}$, но при повышении температуры электрическое сопротивление увеличивается. Это происходит из-за увеличения амплитуды колебаний атомов кристаллической решетки серебра, нарушающих условия направленного движения электронов.

Высокая теплопроводность серебра ($429 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ при 300K) обусловлена следующим процессом: свободные электроны серебра, находящиеся в постоянном движении, сталкиваются с колеблющимися атомами в узлах кристаллической решетки и обмениваются с ними энергией, усилившиеся при нагревании металла колебания атомов незамедлительно передаются с помощью электронов соседним и удаленным атомам, в результате происходит быстрое выравнивание температура по всей массе металла.

При переходе из твердого состояния в жидкое наблюдается резкий скачок электросопротивления, а теплопроводность в жидкой фазе возрастает.

Значительное увеличение теплопроводности наблюдается при низких температурах: при -231K она составляет $1052 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{K})$, а при -258K $3330 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{K})$. Теплопроводность и электропроводность зависят от величины гидростатического давления, при его возрастании теплопроводность снижается, а электропроводность увеличивается. При холодной обработке давлением электропроводность понижается. У серебра, деформированного на 90% , это снижение составляет 5% .

Примеси в серебре в большинстве способствуют резкому повышению его удельного электросопротивления. Особенно это относится к мышьяку, висмуту, свинцу, сурьме. В наименьшей степени повышают электросопротивление серебра добавки меди, кадмия и цинка, а также золота.

Оптические свойства серебра имеют большое значение, поскольку оно обладает очень высокой отражательной способностью и незначительной - к лучепоглощению. Отражательная способность зависит главным образом от длины волны. В области видимых длин волн отражательная способность достигает примерно 95% в области инфракрасных волн приблизительно 98% ,

но с уменьшением длины волны она резко падает и становится меньше 10% при длине волны 320 нм. Приведенные значения относятся к серебру с полированной поверхностью. Минимум смещается, в инфракрасную часть спектра примерно на 0,05 нм при повышении температуры на 1°C. Одновременно уменьшается глубина минимума. При увеличении содержания примесей минимум отражения смещается в сторону коротких волн при одновременном сглаживании формы и глубины минимума.

Чистое серебро очень мягкий, ковкий и пластичный металл. По мягкости и ковкости серебро немного уступает золоту, но по пластичности (то есть способности менять форму под воздействием нагрузки не разрушаясь) превосходит золото. Эти качества обуславливают широкое применение серебра для изготовления ювелирных украшений. Основные физические свойства серебра приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Физические свойства серебра

Порядковый номер	47
Молярная масса	107,870 г/моль
Заряд	1+,(2+),(3+)
Стандартный электронный потенциал ,В	0,799
Плотность , г/см ³	10,5
Температура плавления °С	960,5
Температура кипения ° С	2212
Уд. теплота плавления, кДж/моль	11,95
Уд. теплота испарения, кДж/моль	254,1
Твердость, кг/мм:	
По Бринеллю	25
По Моосу	2,7

1.1.2 Химические свойства серебра и его соединений

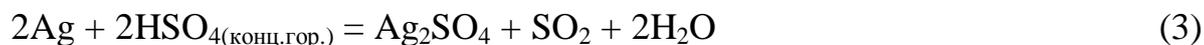
Серебро химический элемент I группы периодической системы Менделеева, атомный номер 47. Серебро в своих соединениях почти всегда выступает как однозарядный положительный ион (почти всегда одновалентно). Лишь в очень редких случаях серебро проявляет себя как двух- или трехзарядный катион. В этих соединениях атому серебра приходится отдавать электроны не только из внешней оболочки, но и из следующей оболочки, так что в ней остается уже не десять, а девять или восемь электронов. Однако устойчивым катионом серебра в водных растворах все-таки неизменно является однозарядный катион Ag.

С химической точки зрения серебро достаточно инертно – это малоактивный металл, который не проявляет способности к ионизации и легко вытесняется из соединений более активными металлами или водородом, в атмосфере воздуха серебро не окисляется ни при комнатных температурах, ни при нагревании. Строго говоря в обычных условиях серебро само по себе

практически не реагирует с кислородом, но если нагреть серебро до 168 °С то оно хорошо растворяет кислород и образуется оксид серебра Ag₂O. Расплав серебра поглощает большие объемы кислорода (около 180 см³ кислорода в 100г серебра при 1024 °С), а при застывании расплава происходит бурное выделение кислорода. Внешне это явление напоминает извержение вулкана: на поверхности застывающего металла образуется корка, на которой местами появляются небольшие возвышения, из которых вырывается растворенный кислород, увлекая за собой частички раскаленного металла. Кроме того, на поверхности металла удалось обнаружить тончайшую пленку оксида - ее толщина всего 1,2 нм, т.е. 0,00000012 см. Нагревание до температуры 400 °С при повышении давления кислорода ведет к развитию реакции окисления и серебро все-таки превращается в оксид. Но такая реакция довольно редкая, однако в виде тонких пленок может быть окислено кислородной плазмой или озоном при облучении ультрафиолетом.



Будучи благородным и инертным, оно не растворяется в соляной и разбавленной серной кислотах. Однако в окислительной среде (в азотной, горячей концентрированной серной кислоте) серебро растворяется:



Соляная и бромистоводородная кислоты в концентрированных растворах медленно реагируют с серебром:



Серебро также реагирует с йодистоводородной кислотой:



Эта реакция возможна только в связи с малой растворимостью AgI в воде и сдвига реакции вправо по мере выпадения иодида серебра в осадок.

Сероводород в присутствие кислорода воздуха и воды взаимодействует с металлическим серебром при комнатной температуре по уравнению:



Сульфид серебра мало растворим в воде, аммиаке, тиосульфатах щелочных металлов, Ag_2S растворяется в азотной кислоте и растворах цианидов щелочных металлов.

Серебро также легко растворяется в ртути, образуя амальгаму (жидкий сплав ртути и серебра):



Серебро относится к группе металлов промежуточной термодинамической стабильности, то есть имеет положительное значение стандартного электродного потенциала, не превышающего значения электродного потенциала, связанного с окисляющим действием кислорода в нейтральной среде. Поэтому серебро будет устойчиво в любых кислых и нейтральных средах в отсутствие кислорода. Серебро может использоваться для покрытия им других металлов в целях повышения их устойчивости к коррозии.

В жидком состоянии большинство металлов растворяются друг в друге и образуют однородный жидкий сплав. Серебро относится к легкоплавким металлам и используется для сплавов с неограниченной растворимостью в твердом состоянии. Серебро образует сплавы типа твердых растворов с золотом, медью, палладием и интерметаллические соединения с элементами Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Pr, Sn, Zr, Th, P, Sb, S, Se, а также сплавы типа эвтектик с элементами Bi, Ge, Ni, Pb, Si, Na, Tl. Присутствие меди делает сплав более прочным, твердым, звонким [2].

1.2 Основные отрасли потребления серебра

Около (30÷40)% всего производимого серебра расходуется на производство кино и фотоматериалов, 20% серебра в виде сплавов с золотом, палладием, медью или цинком используется для изготовления контактов, припоев, проводящих слоев в электротехнике и электронике.

Сплавы серебра с медью, золотом, платиной служат для изготовления ювелирных и бытовых изделий, монет, лабораторной посуды, зубных пломб, мостов и протезов. Кроме этого серебро включают в состав легко и тугоплавких припоев. Основные припои серебра используемые в промышленности и радиотехнике: серебряно-меднофосфорные припои и серебряно-медноцинковые припои. Способность серебра к смачиванию керамики также используется в промышленности, его добавляют к свинцово-оловянным припоям, применяемым при монтаже электронных компонентов на поверхности печатных плат. В технике серебряные припои занимают особое место, потому что паяный ими шов не только прочен и плотен, но и коррозионно устойчив. Такими припоями паяют судовые трубопроводы, котлы высокого давления, трансформаторы, электрические шины. Чем выше требования к прочности и коррозионной устойчивости паяного шва, тем с большим процентом серебра применяются припои. В отдельных случаях

используют припой с 70% серебра. А для пайки титана годно лишь чистое серебро.

Серебро является лучшим проводником электрического тока и одним из лучших проводников тепла. Благодаря высокой электропроводности, устойчивости к окислению и тому, что даже если на поверхности металла в результате окисления образуется сульфидная пленка, она так же проводит ток. Серебро широко используется для изготовления электрических контактов в сенсорных переключателях, которые находят использования в компьютерных клавиатурах и различных панелях управления. Серебряные покрытия применяются для декоративных целей, защиты от коррозии и получения зеркальных поверхностей.

Еще одно применение серебра, это серебряно-цинковые и серебряно-кадмиевые аккумуляторы. Но в последнее время, первые из них вытесняются литиевыми, благодаря лучшим энергетическим характеристикам и надежности. Цинк-серебряные аккумуляторы обладают высокой удельной емкостью, низким саморазрядом и высокими разрядными токами. Благодаря этому они применяются в космической технике. Но один из главных недостатков цинк-серебряных аккумуляторов это невысокий ресурс (примерно 300 циклов перезарядки), и непредсказуемость выхода из строя. В серебряно-цинковых аккумуляторах электродами служат оксиды серебра Ag_2O , AgO (катод) и губчатый цинк (анод); электролитом служит раствор KOH . При работе аккумулятора цинк окисляется, превращаясь в ZnO и $Zn(OH)_2$, а оксид серебра восстанавливается до металла. Суммарную реакцию, протекающую при разрядке аккумулятора, можно приближенно выразить уравнением:



Напряжение заряженного серебряно-цинкового аккумулятора приближенно равно 1,85 В. При снижении напряжения до 1,25 В аккумулятор заряжают. При этом процессы на электродах «обращаются»: цинк восстанавливается, а серебро окисляется и вновь получают вещества, необходимые для работы аккумулятора.

Области применения серебра постоянно расширяются и его применение это не только сплавы, но и химические соединения.

Хлорид серебра используется в хлор-серебряно-цинковых батареях, и для покрытий некоторых радарных поверхностей. Кроме того хлорид серебра прозрачный в инфракрасной области спектра используется в инфракрасной оптике.

Монокристаллы фторида серебра используются для генерации лазерного излучения с длиной волны 0,193 мк (ультрафиолетовое излучение).

Ацетиленид серебра (карбид) изредка применяется как мощное инициирующее взрывчатое вещество (детонаторы).

Фосфат серебра используется для варки специального стекла используемого для дозиметрии излучений. Примерный состав такого стекла -

(фосфат алюминия – 42 %, фосфат бария – 25 %, фосфат калия – 25 %, фосфат серебра – 8 %).

Перманганат серебра, кристаллический темно-фиолетовый порошок, растворимый в воде; используется в противогذاзах. В некоторых специальных случаях серебро так же используется в сухих гальванических элементах следующих систем: хлор–серебряный элемент, бром–серебряный элемент, йод–серебряный элемент.

Галогениды серебра и нитрат серебра используются в производстве кино- и фотоматериалов, так как обладают высокой светочувствительностью.

На основании всех вышеперечисленных сфер применения серебра и его соединений можно сделать вывод, что этот металл имеет широкий круг использования в таких областях как: радиотехника и электротехника, химическая и пищевая промышленности, медицина и ювелирное дело. И с каждым годом сферы, где применяется этот драгоценный металл, будут только увеличиваться. А соответственно и потребление серебра так же будет расти [3].

1.3 Мировое производство серебра

На рынок серебро поступает из двух основных источников – новой добычи и переработки лома – ювелирного и фотографического. Превалирующий объем предложения серебра формируется в рамках первого источника.

В 2005 г. мировые поставки серебра выросли на 5,1% – до рекордного уровня в 24591 т; в 2006 г. в результате увеличения добычи и расширения извлечения вторичного металла из лома они повысились еще на 3% – до 25318 т. Поставки лома в 2006 г. – 5825 т.

Ведущие мировые производители серебра:

- ВНР Billiton (Австралия);
- Industrias Penoles (Мексика);
- KGHM Polska Miedz (Польша);
- Kazakhmys (Казахстан);
- Polymetal (Россия).

Правительственной торговлей серебром в мире занимаются в основном США, Индия, и в последнее время Китай. Так, в 2005 г. существенный вклад в прирост поставок внесли продажи 1089 т серебра Резервным банком Индии, в 2006 г. из этого источника поступило еще 995 т.

Примерно 3/4 всего серебра в мире добывается в качестве побочного продукта производства на золотых, медных, свинцовых и цинковых рудниках. Вследствие этого на добычу значительной части серебра не влияют колебания его цен, в то же время она зависит от цен на металлы, попутно с которыми серебро извлекается. В последние годы их подорожание вместе с ростом цен на серебро стимулировало многих продуцентов повысить выпуск металла, хотя в 2006 г. это не предотвратило снижения мировой добычи в целом.

В отличие от добычи вторичное производство серебра в 2006 г. возросло, поскольку в условиях подорожания металла старые ювелирные изделия и декоративные предметы в более крупных объемах поступали на вторичную переработку. По оценке, в 2006 г. из старого ювелирного и электронного лома, а также отработанных химических катализаторов, фотоматериалов и аккумуляторных батарей было извлечено 7,6 тыс. т серебра, что примерно на 7,9% превышало уровень 2005 г.

В 2007 г. вторичное производство серебра, по оценке, повысилось на 2,5% - до 7,78 тыс. т. При этом продолжающееся снижение объемов извлечения металла из фотоотходов, традиционно считавшихся основным источником вторичного серебросодержащего сырья, более чем компенсировалось возрастающим притоком проданных старых серебряных украшений и декоративных изделий, поступающих на рынок для вторичной переработки [4].

1.4 Динамика цен на серебро

Большой спрос на серебро со стороны инвесторов (а он составил примерно четверть совокупного спроса на серебро в мире) стал доминирующим фактором, определившим движение цен на металл в 2012 году. Средний уровень цен в 2012 году в 31,15 долл./унц. стал вторым самым высоким за все время после показателя 2011 года. В то время как 2012 год был изменчивым для большинства драгоценных металлов, в мире в целом, инвестиции в серебро увеличились, в общей сложности 252,7 миллионов унций. В денежном эквиваленте это приблизительно 8 млрд. долл., что существенно выше среднегодового показателя 1,2 млрд. долл. в период (2001÷2010) годов.

В 2013 и 2014 годах интерес к серебру со стороны инвесторов снизился, а растущий промышленный спрос не смог компенсировать эти потери. В 2013 году серебро подешевело до 23,79 долл. за унцию, что было намного ниже прогнозов аналитиков – 33 долл. за унцию. В 2014 году драгметалл в среднем стоил 19,08 долл. за унцию против прогноза в 31 долл. за унцию.

В 2015 году падение цен на серебро продолжилось. Среднегодовая цена на металл составила 15,68 долл. за унцию, что вдвое меньше уровня 2012 года. И только в середине 2016 года цены на серебро вернулись к отметке 20 долл. за унцию. Динамика цен на серебро представлена на рисунке 1.

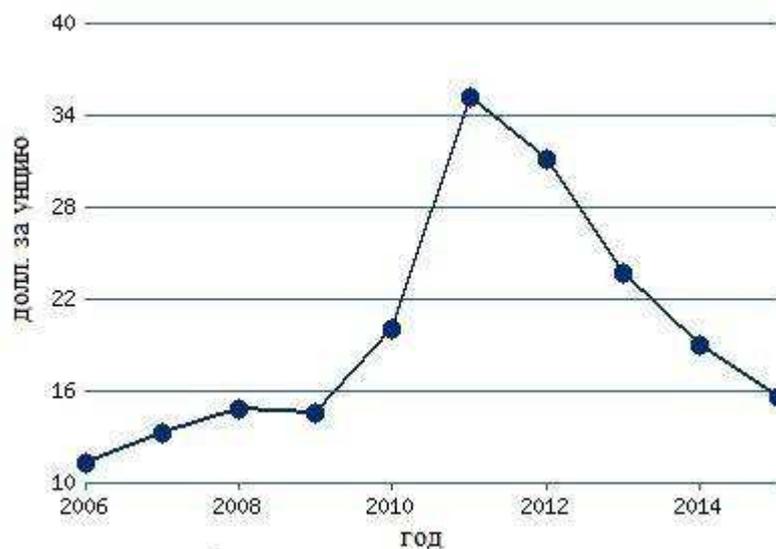


Рисунок 1 – Динамика цен на серебро

К концу 2016 года цены на серебро снизились до уровня (16÷17)долл. за унцию. В среднем в 2016 году цена на серебро составила около 17 долл. за унцию, что немного выше, чем в 2015 году [4].

1.5 Классификация вторичного сырья

К вторичному сырью относят отходы металлообрабатывающей промышленности, бракованные и отслужившие свой срок металлические детали и изделия, различный металлический лом, бытовой утиль и т.д.

Вовлечение вторичного сырья в цикл металлургического производства позволяет экономнее расходовать природные рудные ресурсы, получать металлы более простыми и дешевыми способами, дополнительно увеличивать выпуск металлической продукции.

Производственные мощности по переработке вторичного сырья можно классифицировать как:

- специализированные предприятия;
- производственно-заготовительные предприятия;
- отраслевые предприятия.

Специализированные предприятия заняты переработкой определенного вида отходов. Как правило, они не занимаются заготовкой самостоятельно, а покупают сырье у заготовительных предприятий.

Производственно-заготовительные предприятия отличаются тем, что на них производится предварительная обработка вторичного сырья (отходов) для придания более удобного при транспортировке вида (сортировка, пакетирование, измельчение).

Такие предприятия достаточно широко распространены в России. Они занимаются заготовкой и предварительной обработкой черного и цветного металлолома, пластмасс, текстильных отходов и др.

Отраслевые предприятия – это предприятия различных отраслей промышленности, которые имеют производственные мощности по переработке отходов, как своих, так и принимаемых со стороны.

Весь вторичный лом и отходы подразделяются:

По физическим свойствам на классы:

- лом и кусковые отходы;
- стружка;
- порошкообразные отходы;
- прочие отходы;

По химическому составу на группы:

- чистые металлы;
- последующие – сплавы.

К последней группе каждого класса, отнесены низкокачественный смешанный лом и отходы; по засоренности, массе, габаритам, делятся на сорта:

- 1 сорт – лом и отходы, кроме класса Г, с высоким содержанием металла и низкой засоренностью, которые могут быть подвергнуты дополнительно обработки. К этой группе относится корпусной лом. Корпусной лом представляет собой контакты, разъёмы, тонкие пластины, мелкие детали различного назначения. Для этого вида лома характерно посеребрение, как с внутренней, так и с внешней стороны. Содержание серебра в корпусном ломе колеблется от 0,5% до 5% в зависимости от вида сырья. Также, для корпусного лома характерно наличие припоев и лака;

- 2 сорт – лом и отходы, имеющие более высокую засоренность (до 10 %);

- 3 сорт – лом и отходы, характеризующиеся наличием приделок из черных металлов и высокой засоренностью, требующие первичной обработки.

Рост потребления вторичного сырья металлов диктуется в первую очередь экономической целесообразностью, определяемой значительными затратами на добычу и переработку руд цветных металлов и ростом цен на конечную продукцию. Основным преимуществом при этом является значительная экономия энергоносителей, стоимость которых может достигать 50 % объема издержек на производство металла. Необходимо также учитывать, что затраты на вовлечение в оборот вторичного сырья значительно ниже, чем на переработку руды. Существенному сокращению издержек способствует то, что отходы во многих случаях вводятся в технологический процесс изготовления продукции, минуя начальные стадии производства, необходимые для переработки первичного сырья.

Все отходы благородных металлов можно разделить на два вида сырья:

- металлическое — серебросодержащие соры и золы, оксидные соединения серебра, серебро электролизное, серебросодержащие бракованные изделия и детали, бракованные полуфабрикаты в виде слитков, проката, проволоки, заготовок, порошков или их отходы; крупные серебряно-цинковые аккумуляторы, бракованные или вышедшие из строя; малогабаритные серебряно-цинковые аккумуляторы и др.;

- неметаллическое - бромистое, сернистое, хлористое серебро; шламы фиксажных растворов и шламы зеркального производства; серебросодержащие соры, шлифы, зола кино-, фото- и рентгенопленки; катализаторы серебряно-пемзовые и др.; серебросодержащие шлаки.

Важнейшим условием реализации технологических процессов переработки вторичного сырья, содержащего благородные металлы, является создание компактной малооперационной технологии при минимальных капитальных, трудовых и эксплуатационных затратах, уменьшение или исключение незавершенного производства. Переработку вторичного сырья драгоценных металлов осуществляют с использованием пирометаллургических и гидрометаллургических процессов, обеспечивающих глубокое и комплексное извлечение всех присутствующих в материале благородных и неблагородных металлов с получением товарных продуктов [5].

1.6 Основные характеристики вторичного сырья содержащего благородные металлы

Основными особенностями вторичного сырья, содержащего благородные металлы, являются его чрезвычайно обширная номенклатура, широкий интервал изменения содержания извлекаемых элементов, а также Многообразие вещественного состава сопутствующих компонентов металлической и неметаллической природы – соли, металлические композиции различной дисперсности, компактные металлические и неметаллические материалы с равномерным и локальным распределением извлекаемых элементов. К серебросодержащему сырью относятся:

- лом серебряно-цинковых и серебряно-кадмиевых аккумуляторов, а также серебряно-магниевых элементов. Электроды аккумуляторов представляют собой серебряные и медные, плакированные серебром, сетчатые пластины, наполненные соответственно серебросодержащим (Ag , Ag_2O) и цинксодержащим порошком. Они содержат также посеребренные головки-бороны и серебряные тоководы. В серебряно-магниевых элементах положительный электрод выполнен из серебряной сетки или фольги, покрытых слоем хлористого серебра;
- лом электрических контактов;
- лом серебросодержащих изделий, полученных методами порошковой металлургии, в частности, металлокерамические контакты;
- отработанные серебряные катализаторы, содержащие до (70÷80) % серебра;
- отработанные, пропитанные серебром, материалы (пемза, кварцевый песок, пыль, пудра, ткань, вата и т. п.), содержащие (0,5÷20) % серебра;
- шламы металлического серебра, получаемые при выделении серебра из отработанных электролитов серебрения травильных растворов, например, цементацией цинком или алюминием (от 2 до 90 % серебра);

- лом изделий с серебросодержащими покрытиями металлов (железо, сталь, вольфрам, молибден, сплавы цветных металлов) и неметаллов (стекло, пластмассы, керамика). Толщина слоя металлического серебра ($10 \div 1800$) мкм;
- металлические и неметаллические порошки ($(10 \div 99,9) \% \text{Ag}$);
- отходы, образующиеся при производстве различных деталей и изделий, а также слитки, выплавленные из этих отходов (до $60 \% \text{ серебра}$);
- зола сжигания фотоотходов, содержащих металлическое серебро;
- бракованные обработанные кино- и фотоматериалы, содержащие металлическое (коллоидное) серебро. Основой их служит триацетатная или тринитроацетатная пленка, желатина, поливиниловый спирт;
- бракованные, но не обработанные кино- и фотоматериалы, содержащие на бумажной или ацетатной подложке эмульсионный слой, включающие кроме желатины и поливинилового спирта коллоидные галогениды серебра;
- фиксажные растворы;
- сульфиды серебра (иногда в смеси с металлическим серебром), получаемые при выделении металла из фиксажных растворов ($(30 \div 50) \% \text{Ag}$). В состав осадков входят железо, глинозем, кремнезем и органические включения;
- осадки бромистого, роданистого и хлористого серебра, которые получают в цехах регенерации серебра киноплёночных и фотобумажных фабрик. Они содержат латексы, оксид алюминия, углекислый калий, битое стекло ($(35 \div 50) \% \text{Ag}$).

Ввиду многообразия вторичного сырья серебра переработка его по унифицированной технологии невозможна, необходимы рациональные схемы извлечения серебра из основных типов серебросодержащих продуктов[3].

Методы извлечения серебра из отходов:

- со стеклянных фотопластинок снимается эмульсионный слой в горячем содовом растворе, прочие фотоматериалы сжигаются в фарфоровой посуде. Правда, при сжигании часть серебра будет улетучиваться с дымом. Для уменьшения потерь фотоматериалы сжигают тлеющим огнем;
- зеркальный бой и елочные игрушки также содержат большое количество серебра: зеркала - от 3 до 7 г/м^2 , игрушки - от 0,2 до 0,5% от массы осколков. Для снятия серебросодержащего слоя с зеркального боя его помещают в кислотоустойчивую емкость, заливают горячим раствором соляной кислоты и подвергают механической обработке;
- для восстановления серебра из золы фотоматериалов используют муфельную печь и термостойкие тигли, способные выдержать тысячеградусную температуру. Зола тщательно перемешивается с содой и битым стеклом в следующих соотношениях: 30% золы, 65% двууглекислого натрия и 5% битого стекла. Составленная таким образом шихта спекается при температуре 1200°C . Расплав выливают в чугунную изложницу, смазанную порошком окиси железа;

- серебросодержащее изделие тщательно очищается от окислов и отмывается сначала теплым щелочным раствором, а затем - обычной водой. После этого изделие заливают 10%-й азотной кислотой до полного его растворения. В растворе, таким образом, находится смесь солей серебра и меди. Раствор выпаривают, а полученный порошок прокаливают в фарфоровой чашке, в результате чего нитрат меди переходит в нерастворимую окись меди. Завершение этого процесса определяется по прекращению выделения с поверхности расплава пузырьков весьма едкого газа. После расплав остужают и растворяют в 2-х частях дистиллированной воды; прозрачный раствор, содержащий чистый нитрат серебра, снимают с осадка;

- серебряные покрытия (в том числе и наносимые химическим путем) и сплавы серебра на основах из меди, нейзильбера, латуни, томпака, мельхиора и стали снимают в смеси концентрированных серной и азотной кислот при температуре $(40\div 60)^\circ\text{C}$. Раствор предохраняют от разбавления и регулярно корректируют его азотной кислотой, которая используется в процессе растворения покрытия [6].

1.7 Подготовка вторичного сырья, содержащего серебро и другие благородные металлы к переработке

Существует два основных способа переработки вторичного сырья содержащего серебро и другие благородные металлы:

- пирометаллургический;
- гидromеталлургический.

Перед пиро – или гидрометаллургической переработкой вторичного сырья, содержащего серебро и другие благородные металлы, его сортируют, измельчают и прессуют. В зависимости от размеров поступающего материала применяют простые пакетировочные прессы [7].

Обжигу подвергают загрязненные маслом целнометаллические части. Вследствие образования большого количества сажи, углеродсодержащих газов, а иногда и паров соляной кислоты, проводят интенсивную механическую и мокрую очистку отходящих газов, которую часто комбинируют с их дожиганием.

Вторичные отходы цветных и благородных металлов перед пирометаллургической обработкой, как правило, подвергают окислительному обжигу не только из-за наличия загрязненных масел, но и с целью удаления органических составляющих, а также возгонки неблагородных (тяжелых) металлов – мышьяка, свинца, цинка, олова и перевода некоторых металлов в оксидную форму. Обжиг предусматривает нагрев отсортированного лома при температуре 425°C с целью придания хрупкости пластмассовым деталям для облегчения их последующего измельчения. Сжигание обычно осуществляется во вращающейся обжиговой печи. Удаление органических веществ является обязательным, так как их присутствие осложняет дальнейшие пирометаллургические операции.

Сжигание органики осуществляется в две стадии. На установке первичного сжигания происходит пиролиз и испарение большинства органических компонентов, вторая стадия происходит в камере дожигания и предусматривает выдерживание материала в течение достаточного времени при повышенной температуре в условиях максимальной степени окисления с целью обеспечения полного сгорания всех органических компонентов до образования углекислого газа и воды. Для очистки отходящих газов и улавливания пылей используют рукавные фильтры или скрубберы. Полученный огарок, как правило, додрабливают, чтобы гомогенизировать смесь и измельчить керамическую основу [8].

1.8 Пирометаллургические способы переработки вторичного серебросодержащего сырья

Пирометаллургической переработке подвергаются как металлургические сплавы, отработанные катализаторы, аккумуляторы, так и неметаллические отходы – соли серебра, фиксажные шламы, золы, которые зачастую используют для совместной переработки. Серебро в этих отходах находится как в свободном состоянии, так и в составе химических соединений. В зависимости от принятой технологии и вида сырья используются различные агрегаты. Широкое распространение получили электротермические печи, обеспечивающие простоту в обслуживании и отказ от использования углеродистого топлива – все это является неоспоримым преимуществом плавильных электродуговых печей. Фирма Conptoir – Alemond – Louyot в Австрии и ряд других фирм перерабатывают серебросодержащие отходы в шахтных печах, используя не только золу, но и шлаки от снятия позолоты с различных изделий, и шламы [9]. Однако в этом случае необходимы операции брикетирования или окомкования. Один из крупнейших в мире по производству вторичного серебра завод в Бримсдауне (Англия), используя шахтную печь, также перерабатывает все виды отходов [7]. В нашей стране поступающее сырье после опробования и объединения в партии плавят в дуговой печи. В результате пирометаллургической плавки получают следующие продукты: черновое серебро или облагороженный свинец, шлаки, пыли иногда серебросодержащий штейн [10].

Ряд зарубежных предприятий перерабатывает определенные виды отходов в отражательных печах [11]. Ведутся интересные работы по применению плазменного нагрева для переработки низкопробных серебросодержащих отходов, содержащих тугоплавкие металлы [12].

Одной из проблем в технологии извлечения вторичных благородных металлов является обработка серебряных материалов, содержащих кадмий, свинец и цинк. Для этого сырья фирмой «Энхельгард» (США) разработан вакуумный метод дистилляции. Сплав подвергают индукционной плавке в вакуумной камере и выдерживают при контролируемой температуре и умеренном вакууме. Кадмий и некоторое количество цинка дистиллируются из расплава и скапливаются в виде частично агломерированного металлического

порошка. Получают практически не содержащий кадмия сплав серебра, а сплав кадмий – цинк можно использовать повторно [13].

При плавке солей (из отработанных фиксажных растворов) – галогенидов и сульфида серебра происходит полное отделение серебра, при этом достигается низкое содержание серебра в шлаке – (0,3÷0,4)%. Преимуществом данного способа переработки является дешевизна флюсов – сода, бура железно. К недостаткам следует отнести большие потери брома со шлаком.

Одним из самых сложных по переработке пирометаллургическим методом являются низкопробные Ag – Cu сплавы с содержанием от 5 до (35÷40)% серебра.

Разделение Cu и Ag теоретически можно вести путем окисления меди с ошлакованием. В качестве окислителя может быть использована натриевая селитра. Однако близость свойств этих металлов не позволяет провести полное их разделение, к тому же необходим большой избыток окислителя, что приводит к экономической нецелесообразности процесса [14].

В настоящее время известен пирометаллургический способ разделения меди и серебра в присутствии свинца, однако расход свинца при отделении меди значительно возрастает, к тому же сам процесс не отвечает современным требованиям по охране окружающей среды из-за токсичности [15].

1.9 Гидрометаллургические способы переработки вторичного серебрясодержащего сырья

Применение гидрометаллургических способов переработки вторичного серебрясодержащего сырья позволяет получить металлические осадки или шламы, состоящие преимущественно из благородных металлов.

В зависимости от способа осуществления гидрометаллургические методы делятся на несколько групп:

- методы, при осуществлении которых, в раствор переходят преимущественно благородные металлы, которые затем выделяются электролизом, цементацией металлами, осаждением химическими реагентами, сорбцией, экстракцией и др;
- методы, которые позволяют перевести преимущественно примесные элементы в раствор, а благородные металлы остаются нерастворимыми и образуют шлам или металлический осадок, а остальные металлы переходят в раствор;
- методы, при осуществлении которых драгоценные металлы переходят из одного химического состояния в другое, причем в течение процесса они находятся в нерастворимой форме;
- методы, при которых все металлы переходят в раствор, селективного выделения серебра при этом не требуется.

Методы первой и второй группы являются основными для гидрометаллургической переработки вторичного сырья, так как являются наиболее рациональными с точки зрения расхода реагентов. При отсутствии в отходах большого количества растворимых веществ наиболее рационально

использование методов первой группы. В частности это относится к серебросодержащим растворам, из которых серебро осаждают и отделяют осадок.

Методы второй группы целесообразно применять при комплексном выделении всех содержащихся в отходах компонентов.

При переработке низкопробного серебросодержащего сырья методами, при которых серебро не переходит в раствор, предполагается обязательное комплексное использование сырья.

Примером использования третьей группы методов может служить выделение серебра более электроотрицательным металлом, например железом. В способе цементации бромистого серебра железом происходит восстановление AgBr до металла и перевод брома в раствор по реакции:



Предварительно бромистое серебро обрабатывалось соляной кислотой для удаления CaCO_3 , часто содержащегося в отходах. Осадок промывают и смешивают с обрезками листового железа. Из расчета Ж:Т = 2:1 добавляют подкисленную воду, процесс заканчивается за 24 часа. Содержание серебра в получаемом просушенном порошке составляет свыше 90 %.

Четвертый способ применять целесообразно в том случае, если растворение всех компонентов не требует впоследствии их разделения. На этом основан способ [16], при котором $\text{Ag} - \text{Cd}$ отходы, получаемые при изготовлении металлокерамических контактов, обрабатывают раствором HNO_3 , разбавленной 1:1. Серебро и кадмий растворяются, а затем проводят осаждение добавкой KOH или NaOH . Смесь гидроксидов серебра и кадмия, отделяют на фильтре, просушивают и восстанавливают при температуре $(450 \div 500)^\circ\text{C}$ в течение 2–х часов. Твердая фаза, состоящая из Ag и CdO , просеивается через сито и вновь возвращается на изготовление металлокерамических контактов.

Существуют гидрометаллургические способы переработки серебряно – цинковых аккумуляторов, содержащих кроме основных элементов, до 10% меди, которая осложняет технологию [2]. Предварительно лом направляется на обжиг для удаления органических веществ сепараторов, затрудняющих выделение ценных компонентов. Температура прокалики – $(400 \div 450)^\circ\text{C}$, время выдержки – $(30 \div 45)$ минут. Обожженная масса имеет состав представленный в таблице 2.

Таблица 2 – Состав обожжённой массы, %

Ag	Zn	Cu	прочие
54,8	32,3	8,4	4,5

Материал выщелачивался H_2SO_4 с концентрацией $(68 \div 72)\text{г/дм}^3$ в реакторе с мешалкой при Ж:Т = 7:1 за счет тепла экзотермической реакции при температуре – $(65 \div 70)^\circ\text{C}$.

Практически весь цинк извлекался из аккумуляторного лома за (15÷20)минут. Отфильтрованный цинковый раствор содержит (210÷220)г/дм³ ZnSO₄, (0,2÷0,3)г/дм³ CuSO₄. Промывной раствор с содержанием (1,1 ÷2,3)г/дм³ ZnSO₄ используется как оборотный для приготовления раствора серной кислоты.

Медьсодержащий остаток после промывки направляется на выщелачивание меди серной кислотой с концентрацией (110÷115)г/дм³ с добавлением перекиси водорода. Последняя дозировалась из специальной емкости. Концентрация в растворе оставляла не более 3% в начальный период и не более 1 % в конце процесса. При соотношении Ж:Т= 2:1 и при интенсивном перемешивании раствора процесс выщелачивания заканчивается через (20÷30)минут. В результате испытаний получены растворы с содержанием (170÷180)г/дм³ CuSO₄, (0,3÷0,7)г/дм³ ZnSO₄.

Из сернокислых цинкового и медного растворов получены цинковый и медный купорос соответственно. Твердый остаток от выщелачивания цинка, а затем меди представляет собой серебросодержащий продукт, который идет на плавку для получения высокопробных серебряных анодов, а затем на аффинаж.

В результате переработки лома серебряно – цинковых аккумуляторов, содержащих в качестве примеси медь, по данной технологии получено анодное серебро с содержанием (88,6÷89)%.

Однако данная технология имеет ряд недостатков:

- несовершенство электролизных ванн;
- малая производительность;
- тяжелый ручной труд;
- необходимость автоматизации процесса;
- загрязнение окружающей среды.

Анализируя способы переработки вторичного серебросодержащего лома можно сделать вывод о том, что гидрометаллургическими методами целесообразна переработка низкопробного сырья, включая пыли и шлаки [17].

2 Технологическая часть

2.1 Практика зарубежных предприятий работающих по различным технологическим схемам переработки серебросодержащего лома

Наиболее крупными фирмами, перерабатывающими вторичное серебросодержащее сырье, являются «Энгельхард», «Жемини», «Эстерн Смелтинг энд Рифайнинг» (США), «Хереус» и «Дегусса» (Германия), «Джонсон Мэтти» (Великобритания), «Болиден» (Швеция).

Фирма «Дегусса» (Германия) специализирована на производстве вторичных благородных металлов, химикатов и технологического оборудования [18]. Она имеет 17 заводов в Германии и 52 филиала за рубежом с общим числом работающих 27 тыс. человек. Фирма имеет рафинировочный завод Ханау–Вольфганг близ Франкфурта, который выпускает 160 видов продукции, содержащих благородные металлы. Завод перерабатывает вторичное сырье и имеет мощности по выпуску, т/год: 1200 – серебра, 120 – золота, 15– платины и платиноидов в виде чушек, губки, гранул, проволоки, профилей для очковых оправ, электрических контактов, термобиметаллов и др. На заводе имеются тигельные плавильные печи, установка горизонтального непрерывного литья полос и прутков, станы горячей и холодной прокатки и волочильное оборудование.

Увеличены мощности заводов фирмы «Болиден» на юге Швеции по производству благородных металлов, при этом выпуск золота увеличен с 4 до 7 т/год, а серебра – с 200 до 300 т/год. С этой целью в технологии рафинирования используют тигельные печи большой производительности; после приемной плавки сплав, содержащий, %: 97,5 – Ag; 2,0 – Au; 0,5 – Pd, отливают в аноды массой (11÷12) кг. Последующий электролиз ведут при плотности тока 400 А/м². Программа модернизации включает также получение полупродукта, содержащего 26% меди и благородные металлы, которых направляют на конвертирование [19].

Фирма «Эстерн Смелтинг энд Рифайнинг» закончила модернизацию и расширение завода в г. Линн (штат Массачусетс, США). Сырьем завода служат отходы и лом ювелирных производств, отработанных аккумуляторов и катализаторов, шламы, другие порошковые отходы и фотоматериалы [20]. На заводе используют две технологические операции: обжиг (сжигание) и плавку. Огарок или золу после обжига измельчают в шаровой мельнице и плавят в печах, большинство из которых – индукционные.

Характерным является изменение географического расположения заводов вторичных благородных металлов, которые раньше сопутствовали предприятиям ювелирной промышленности, а теперь их размещают в зоне заводов электронной промышленности. В частности, правительство Сингапура поручило фирме «Хэнди энд Харман» (США) строительство завода по извлечению благородных металлов из электронного скрапа. На заводе, имеющем производительность 1,4 тыс. т вторичного сырья в год, действует

электролизный цех, продукцией которого являются рафинированные золото и серебро.

На предприятиях компаний «Энгельхард» (США), «Херэус» и «Дегусса» (Германия) для гомогенизации и последующего опробования используется обжиг, обеспечивающий удаление органических составляющих, отгонку неблагородных металлов (As, Zn, Pb, Sn и др.) и перевод примесей (Cu) в шлак в виде оксида и последующее измельчение огарка (размер частиц 2 мм). Это обеспечивает однородность гранулометрического состава. Предусмотрены также классификация, магнитная сепарация и плавка [21].

Отделение неметаллической, магнитной и немагнитной составляющих от исходного сырья обеспечивается применением механического измельчения и магнитной сепарации.

Некоторые фирмы используют технологические схемы, обеспечивающие разделение сырья по фракциям. Отделение металлической и неметаллической составляющих лома достигается использованием мокрых методов обогащения.

На втором этапе переработки электронного скрапа, аккумуляторного лома для извлечения благородных металлов за рубежом используют обогатительные, пирометаллургические, электрометаллургические и гидрометаллургические методы. Например, на предприятиях фирмы «Джонсон Матти» и «Дегусса» извлечение благородных металлов из однородных фракций отходов, полученных на первом этапе переработки, осуществляется путем предварительной плавки обожженного скрапа на свинцовый веркблей и медный штейн. Скрап, поступающий в шахтную печь, подвергается плавке в присутствии кокса, оксида свинца и необходимых шлакообразующих добавок. Образующийся металлический свинец при его прохождении через печь становится коллектором всех благородных металлов.

Полученные оксиды свинца и других неблагородных металлов выделяют как свинцовый глет и возвращают в шахтную печь. Вторым продуктом купелирования является черновое серебро, в котором концентрируются золото и металлы платиновой группы. Серебро подвергается электрорафинированию с получением катодного серебра высокой чистоты. Образующийся при этом анодный шлам, содержащий золото и платиновые металлы, плавят на аноды и подвергают электролизу с получением чистого золота на катоде. Платиновые металлы, оставшиеся в электролите, разделяют химическими методами.

На предприятиях «Херэус», «Сэбин», «Энгельхард» и ряде других обожженный электронный скрап плавят на аноды, а затем проводят электролиз меди с получением катодной меди и анодного шлама, содержащего благородные металлы. Процесс обжига управляется компьютером, программа которого связывает режим обжига с вещественным составом материала [21].

Металлургический комплекс «Хобокен» (Бельгия) специализируется на металлургической переработке медно – свинцовых материалов, содержащих Ag, Au, Pt, Pd, Rh и редкие металлы, такие как Se, Te и In. Поскольку комбинат не имеет собственной сырьевой базы, сырье, поступающее из внешних источников, представляет собой весьма разнородную смесь. До недавнего времени на комбинате перерабатывали – 35% первичного сырья, 65%

составляло вторичное сырье или побочные продукты заводов цветной металлургии.

В настоящее время комбинат в основном перерабатывает различные промпродукты и скрап с получением благородных, цветных, редких и рассеянных металлов по сложной технологической схеме.

На заводе используется процесс, являющийся модификацией плавки в жидкой ванне, который заключается во вдувании на поверхность расплава смеси воздуха, кислорода и нефтепродуктов. Плавка обеспечивает разделение свинца, который переходит в шлак и возвращается в шахтную печь, и меди. Для устойчивой работы установки требуется (10÷25)% меди и (15÷30)% свинца в загрузке. Кроме основного сырья на плавку поступает штейн из свинцовой шахтной печи.

Плавку проводят в течение 10 ч двумя порциями. Каждая загрузка плавится, а затем конвертируется с получением (40÷50)т черновой меди, шлаков и улавливаемых газов. Отмечено, что примерно 1/3 капиталовложений при модернизации производства было сделано в систему пыли и газоочистки.

Большая часть благородных металлов переходит в черновую медь, поступающую на рафинирование, после чего электролитные шламы возвращаются для переработки в купеляционных печах; туда же поступают осадки, полученные при переработке никелевой шпейзы. Кроме того, в купеляционных печах направляют осадки, содержащие благородные металлы, из свинцового цикла, а также вновь поступающее сырье с высоким содержанием металлов. Некоторые осадки с очень высоким содержанием МПГ поступают непосредственно в цех аффинажа МПГ [22].

2.2 Практика отечественных предприятий работающих по различным технологическим схемам переработки серебросодержащего лома

В настоящее время для производства вторичного металла все больше используется комплексный металлолом. В связи со сложностью переработки многокомпонентного лома появилась необходимость разработки новых технологий, позволяющих наряду с основным металлом извлекать и другие металлы, содержащиеся в ломе (Al, Fe, Cu, драгоценные металлы, Zn, Mg, нержавеющая сталь и т.д.). Извлечение и обогащение попутных металлов оказались экономически рентабельными – в результате можно получать более чистые металлы и дополнительные доходы. К трудноперерабатываемому лому относятся самолеты и их двигатели, электронно – вычислительная аппаратура, бытовая электроаппаратура, различные изделия электротехнической, электронной, автомобильной и машиностроительной промышленности.

Первичная обработка комплексного лома обычно заключается в его дроблении, обеспечивающем разделение металлов и неметаллических компонентов. Если в составе лома имеются крупногабаритные предметы, необходимо предусмотреть эффективное оборудование для их разрезания на куски, поддающиеся дроблению. Для дробления комплексного лома часто

необходимо иметь не одну, а несколько дробилок различных типов, в зависимости от характера обрабатываемого лома.

Как правило, оборудование для переработки металлолома разработано на основе обогащательной техники. Однако при разработке эффективной техники для переработки лома необходимо обладать знаниями о специфических свойствах лома, а также возможностью постоянного совершенствования оборудования на основе опыта его эксплуатации.

Технология комплексной переработки такого лома обычно включает в себя:

- демонтаж оборудования и предварительную сортировку лома;
- измельчение и сепарацию лома;
- получение чистых металлов и других продуктов, товаров народного потребления, а также использование полученного вторичного сырья в качестве добавки к первичному сырью.

Лом и отходы производства и потребления продукции радиоэлектронных и электротехнических отраслей промышленности – богатый источник цветных и благородных металлов.

Одна из основных целей, преследуемых при переработке многокомпонентного лома – извлечение из него меди олова свинца, цинка, никеля и благородных металлов.

Важным фактором, свидетельствующим о целесообразности переработки сложных отходов, следует считать их вредное экологическое воздействие на окружающую среду.

Сжигание отходов электронной и электротехнической аппаратуры приводит к загрязнению атмосферы дымовыми газами и вредными химическими веществами, содержащими хлористый и фтористый водород, сернистый газ, соединения свинца и цинка, фенол, этилхлоргидрат, толуол, которые являются токсичными веществами (2÷3) класса опасности.

Ведущими отечественными организациями в области переработке электронного лома являются Минсвязи РФ, НИИГиналмаззолото и некоторые другие.

В Минсвязи разрабатывается технология комплексной переработки лома радиоэлектронной аппаратуры, предусматривающая:

- механические методы измельчения лома и сепарации дробленого лома на компоненты;
- получение вторичного оловянно–свинцового припоя путем нагрева и последующего центрифугирования лома печатных плат;
- получение чистых металлов электролитическими методами;
- переработку стекла, полимерных и деревянных материалов и производство из них товаров народного потребления.

Технология, разрабатываемая в НИИГиналмаззолото, ориентирована на получение в основном благородных металлов из элементов и узлов электронного лома, их содержащих. Задач комплексной малоотходной переработки не ставится.

Другой особенностью технологии является широкое использование методов сепарации в жидких средах и некоторых других, характерных для обогащения руд цветных металлов.

ВНИИПвторцветмет специализируется на технологиях переработки отдельных типов лома: печатных плат, электронно–вакуумных приборов, блоков ПТК в телевизорах.

Переработка печатных плат и их ценность как вторичного сырья предопределяются значительным содержанием в них меди, оловянно-свинцового припоя и благородных металлов, в основном серебра. Во ВНИИПвторцветмете разработана технология выделения металлов из печатных плат с применением электростатической сепарации. Предварительно лом дробится на ножевой дробилке и конусной инерционной дробилке. Процесс электросепарации осуществляется для фракции (1÷2) мм.

По плотности материал платы: делится на две фракции: смесь металлов и неметаллов (+1,25 мм) и неметаллы (–1,25 мм). Такое разделение может быть осуществлено на грохоте. В свою очередь из фракции неметаллов при дополнительной сепарации на гравитационном сепараторе может быть выделена металлическая фракция и тем самым достигнута высокая степень концентрации получаемых материалов.

Часть (80,26%) оставшегося материала +1,25 мм может быть подвергнута повторному дроблению до крупности –1,25 мм с последующим выделением из него металлов и неметаллов.

На сегодняшний день существует достаточное количество методов переработки вторичного серебросодержащего сырья.

Наиболее распространенным является способ извлечения драгоценных металлов, в частности серебра, включающий расплавление отходов в присутствии флюса, содержащего соду, буру и нитрат натрия.

Недостатками данного способа являются большие потери серебра со шлаками и то, что большинство отходов, содержащих хлорид серебра, не расплавляется вместе с присадочным материалом, образуя непроплавленную бесформенную массу. Наиболее близким аналогом является способ переработки, в котором больший технический результат достигается тем, что в способе извлечения драгоценных металлов, в частности серебра, включающем расплавление отходов в присутствии флюса, содержащего соду, буру и нитрат натрия, согласно изобретению, исходный материал перед расплавлением подвергают дроблению и измельчению с последующим просеиванием измельченного материала сначала через сито N 12, затем через сито N 45, расплавление просеянного материала осуществляют при температуре (1000÷1190)°С, при под держании соотношения соды, буры и нитрата натрия 2:1:1, полученный после расплавления сплав направляют на аффинаж [23].

На извлечение серебра из электронного лома также существует много патентов, некоторые из них способы описаны ниже.

Патент по получению цветных, благородных металлов и их сплавов, получаемых при утилизации электронных приборов и деталей.

Способ включает дезинтеграцию радиоэлектронного лома, виброобработку с отделением тяжелой фракции, содержащей благородные металлы, сепарацию и выделение металлов, при этом полученный радиоэлектронный лом сортируют и отделяют металлические детали, оставшуюся часть лома подвергают виброобработке с отделением тяжелой фракции и сепарации, тяжелую фракцию после сепарации смешивают с предварительно отделенными металлическими деталями и подвергают смеси окислительному плавлению при подаче воздушного дутья в пределах $(0,15 \div 0,25) \text{ м}^3$ на 1 кг смеси, после чего проводят электрорафинирование полученного сплава в сульфатном растворе меди и выделяют из образовавшегося шлама благородные металлы. Благодаря способу обеспечивается высокое извлечение благородных металлов: золото - 98,2%; серебро - 96,9%; палладий - 98,2%; платина - 98,5% [24].

По извлечению серебра из сплавов, содержащих Au, Cu, Pb, Sn, As, Zn существует метод, который основан на переводе серебра в хлорид с последующим восстановлением цинком.

Данный метод описывается следующими операциями:

1. Растворение

Изделия с содержанием серебра помещаются термостойкую посуду и заливается азотной кислотой.

Растворение идет согласно реакциям:



По последней реакции растворяется лужение и олово из припоев, образуется белая нерастворимая ни в кислотах, ни в растворах щелочей оловянная кислота.

Прочие металлы (кроме золота и платины) растворяются, как и серебро, с образованием соответствующих солей – нитратов

2. Фильтрация

Раствор, содержащий серебро, отфильтровывается, промывается водой для уменьшения потерь. Промывные воды собираются в основной раствор.

3. Осаждение

В отфильтрованный раствор подается соляная кислота. Раствор с осадком нагревают, при этом все посторонние металлы растворяются в образовавшейся царской водке. После чего нужно проверить полноту осаждения: к отстоявшемуся раствору приливается небольшое количество раствора HCl. Отсутствие осадка или мути говорит о том, что все серебро из раствора перешло в осадок:



Для окончательной очистки осадка хлорид серебра отфильтровывают и повторно кипятят с 10% HCl. Если в сырье присутствовал палладий, то оставшийся раствор и первые промывные воды отправляют на добычу палладия.

4. Промывка

В той же емкости промывают осадок декантацией до исчезновения кислой реакции и до отрицательной реакции на Cu^+ .

5. Восстановление цинком

С хлорида серебра сливают воду, не захватывая осадка и заливают в эту же емкость до слабокислой реакции соляную кислоту. Сюда же постепенно вводят примерно вдвое большее количество металлического цинка (235 г Zn на 1 кг AgCl). Металлический цинк переходит в хлористый, одновременно восстанавливается серебро в виде серого порошка:



После окончания реакции с осадка серебра сливают кислоту, промывают новой порцией соляной кислоты для растворения остатков цинка, затем промывают водой от кислоты и сушат. Далее серебро отправляют на плавку в слитки.

Наиболее близким аналогом технологии, которая будет представлена в данной работе, является технология извлечения серебра из отходов, в частности электронного лома, с получением в качестве конечного продукта серебряного порошка однородного гранулометрического состава чистотой 99,99 %, что соответствует ДСТУ 6836-04.

Предварительной операцией является механическая подготовка серебросодержащих отходов к металлургическому переделу и обезжиривание поверхности сырья в растворе, содержащем ПАВ и кальцинированную соду. Гидрометаллургический процесс предполагает растворение сырья в водном растворе с применением минеральных и органических реагентов. В зависимости от состава материала и применяемых реагентов возможно селективное отделение примесей от благородных составляющих либо полный перевод всех компонентов в раствор. Так, при растворении серебра с поверхности латунного лома в растворе H_2SO_4 при 80°C , при этом используется механическое перемешивание или метод перколяции – циркуляцию раствора сквозь неподвижный слой сырья. В ряде случаев после извлечения компонентов исходного сырья в раствор в качестве последующей операции используют осаждение труднорастворимых соединений, что позволяет провести избирательное осаждение основного металла или очистить раствор от примесей. Для селективного извлечения серебра из раствора проводят осаждение труднорастворимого AgCl раствором NaCl.

Для получения высокочистого серебра широко применяются электрохимические методы.

При электролитическом извлечении серебра из серебряного скрапа электронных и электротехнических изделий. В процессе используют

электролит, для анодного растворения серебра, который содержит серную кислоту с концентрацией (80,0÷84,5)мас.% и сульфат серебра в количестве (15÷40)г/л кислоты. Электролиз ведут при напряжении не более 1,8 В с выделением металлического серебра на катоде. Электролиз предпочтительно вести при (35÷50)°С с регенерацией серебра из покрытий на основе, содержащей медь, железо или алюминий. Достижимый результат заключается в осуществлении катодного восстановления серебра из скрапа электронных и электротехнических изделий без разрушения материала их основы. При этом чистота металлического серебра, выделяемого на катоде, составляет не менее 99,9% при его извлечении (99,6÷99,8)%. В состав электролита входят широко используемые нетоксичные вещества.

Недостатками способа являются большая энергоемкость и длительность процесса. При электрохимическом извлечении серебра из растворов выщелачивания на катоде получают серебряный порошок чистотой 99,99% [25].

3 Специальная часть

Рассмотренные выше методы переработки серебрясодержащего лома позволяют рекомендовать технологическую схему переработки определенного вида вторичного сырья, не требующую затрат на дорогостоящее оборудование, исключая применение высокотоксичных веществ, не включающую в себя предварительное измельчение сырья и позволяющую получать готовую продукцию в виде цементата серебра с содержанием от 90 до 98%. Сквозное извлечение серебра при этом составляет 99,9%.

3.1 Выбор технологической схемы и аппаратного оформления переработки серебрясодержащего лома

На ООО «Вариант-М» разработана схема переработки лома посеребренных изделий на основе меди и ее сплавов. Данная схема представлена на рисунке 2.

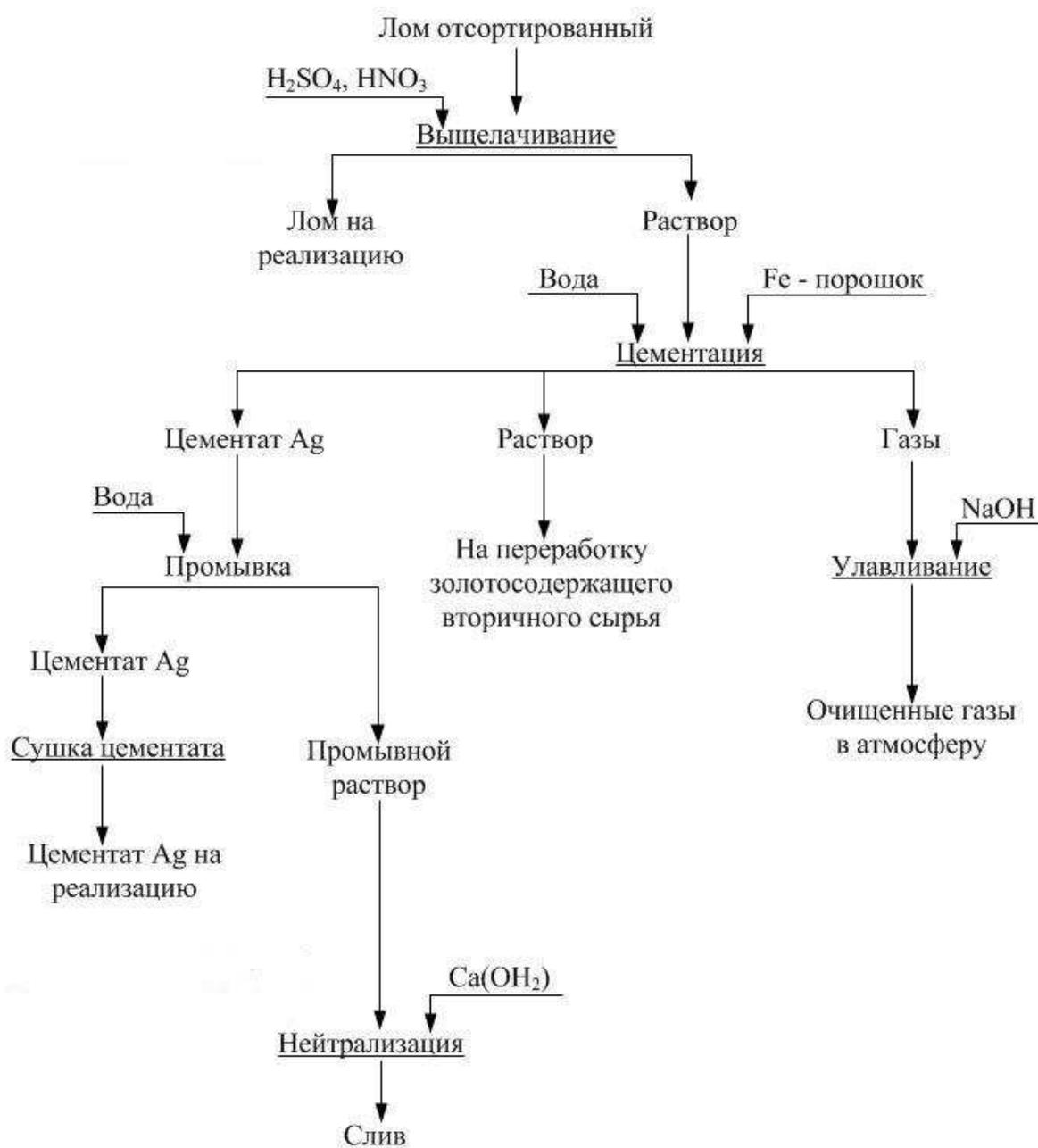


Рисунок 2 – Технологическая схема переработки посеребренного лома с получением цементного серебра и чистой (обесеребренной) основы

Сущность процесса заключается в селективном растворении серебра в смеси серной и азотной кислот в соотношении 20:1, при этом основа покрывается оксидной пленкой и не растворяется в смеси кислот. Выщелачивание идет по реакции:



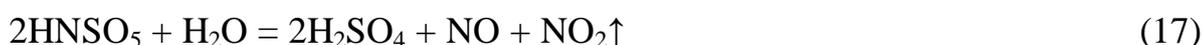
Для упрощения расчета уравнение выщелачивания записывается в следующем виде:



Выщелачивание проводят в реакторах из нержавеющей стали или титана, представляющие собой цилиндрические емкости. Лом загружают в перфорированные корзины из нержавеющей стали или титана. Для максимального извлечения серебра в раствор используют 4 реактора: в первые два реактора заливается смесь концентрированных серной и азотной кислот в соотношении 20:1; в следующие два реактора заливается только концентрированная серная кислота, для отмывки выщелоченного лома от остатков серебра. Выбор объемов кислот, заливаемых в реакторы, основан на расчете разовой загрузки реактора и оптимального времени выщелачивания. Выщелачивание серебра проводят до полного насыщения растворов серебром. Замена рабочих растворов кислот производится после насыщения раствора в первом реакторе, растворы в остальных трех реакторах являются оборотными. Максимально допустимая концентрация серебра в растворе составляет около 150 г/л. При увеличении концентрации серебра в растворе происходит высаливание раствора (выпадение кристаллов сульфата серебра), которое приводит к потерям серебра на следующей операции.

В первых двух реакторах идет выщелачивание, которое описывается химической реакцией (16). Выщелачивание ведут при температуре 80°C, в течение (10÷15) минут в зависимости от вида сырья, нагрев реакторов осуществляют при помощи бани сопротивления.

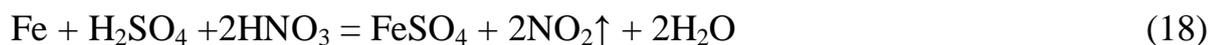
В последующих двух реакторах происходит отмывка остаточного количества серебра, которое могло остаться на металлической основе после основного выщелачивания. Процесс отмывки контролируется содержанием серной кислоты в промывках, когда концентрация серной кислоты достигает (15÷20)г/л, то промывки нейтрализуют известковым молоком. Нейтрализованный раствор идет на слив. Общая продолжительность процесса отмывки занимает 5 мин. Сквозное извлечение серебра в раствор составляет 99,9%. После насыщения раствор с помощью насоса переходит в реактор, в который предварительно закачивается вода, для предотвращения пассивации железа в концентрированном растворе серной и азотной кислот. При разбавлении насыщенного по серебру раствора происходит гидролиз нитрозилсерной кислоты по реакции:



После разложения нитрозилсерной кислоты, когда выделение бурых паров прекращается, в раствор добавляют железный порошок до уровня значения ОВП менее 300 мВ.

Порошок железа для цементации серебра хорош тем, что он относительно дешевый и достаточно эффективный цементатор по отношению к серебру. Также, полученный раствор после цементации содержит ионы железа Fe^{+2} , которые при добавлении окислителя (азотной кислоты) окисляются до ионов Fe^{+3} , которые являются хорошим окислителем и ускоряют процесс выщелачивания. Раствор после цементации направляют на участок вторичной переработки золота.

Процесс цементации серебра описывается следующими реакциями:



В ходе цементации осуществляется контроль и регулирование тех параметров, которые оказывают большое влияние на результат технологического процесса, состояние оборудования и предупреждают возникновение аварийных ситуаций, сопряженных с риском для жизни людей. Контролируемыми параметрами являются:

- расход воды. Он зависит от объема насыщенного раствора. Объем воды в три раза больше объема насыщенного раствора. Сохранение этого соотношения влияет на крупность цементного серебра, и как следствие на скорость промывки цементата;
- расход порошка железа. Порошок железа необходимо вводить порциями так как, если ввести сразу все необходимое количество, то реакция цементации выйдет из под контроля.

Основными регулируемыми параметрами являются:

- окислительно-восстановительный потенциал раствора. По ОВП раствора определяется окончание процесса цементации, т.е. отсутствие серебра в растворе.

Концентрация серебра в растворе составляет менее 2 мг/л. Далее по схеме, цементат поступает на промывку в титановом нутч-филт্রে. После промывки раствор идет на слив, а цементат направляют на сушку в муфельной печи. После сушки цементат, упаковывается в полиэтиленовые пакеты, и как товарный продукт идет на реализацию. По данным практики содержание серебра в полученном продукте составляет (90÷98)%, в зависимости от типа сырья.

3.2 Металлургические расчеты технологической схемы переработки посеребренного лома с получением цементного серебра и обесеребренной основы

Корпусной лом представляет собой контакты, разъемы, тонкие пластины, мелкие детали различного назначения. Для этого вида лома характерно посеребренное, как с внутренней, так и с внешней стороны. Содержание серебра в корпусном ломе колеблется от 0,5 до 5 % в зависимости от вида сырья. Также, для корпусного лома характерно наличие припоев и лака.

По данным практики, исходя из максимально допустимой массы серебра, которая составляет 15 кг в 120 литрах насыщенного раствора, рассчитываем количество переработанного корпусного лома, с содержанием серебра 1,2 % массовых, до насыщения раствора:

$m(\text{Корпусного лома}) = 15/0,012 = 1250 \text{ кг}$

Состав лома представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Химический состав корпусного лома

Компонент	Ag	Cu	Zn	Итого
Содержание, %	1,2	70	28,8	100

Серная кислота поступает на предприятие в виде товарной кислоты, концентрацией 98 %, плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$. Масса серной кислоты равна:

$$114 \cdot 1,84 = 209,76 \text{ кг.}$$

Азотная кислота поступает на предприятие в виде раствора с концентрацией 768 г/л, плотностью $1,35 \text{ г/см}^3$. Масса азотной кислоты равна:

$$12 \cdot 1,35 = 16,2 \text{ кг.}$$

Расход серной и азотной кислот для растворения серебра, $m(\text{Ag}) = 15 \text{ кг}$.

Рассчитаем по уравнению:



Рассчитаем массу азотной кислоты необходимой для растворения 15 кг серебра:

$$m(\text{HNO}_3) = (15/107,87) \cdot 63 = 8,76 \text{ кг}$$

Рассчитаем массу серной кислоты необходимой для растворения 15 кг серебра:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = (15/2 \cdot 107,87) \cdot 98 = 6,81 \text{ кг}$$

Рассчитаем массу выделившегося диоксида азота:

$$m(\text{NO}_2) = (15/107,87) \cdot 46 = 6,4 \text{ кг}$$

Рассчитаем массу HNO_3 в технической азотной кислоте:

$$m_{\text{исх}}(\text{HNO}_3) = 12 \cdot 768 = 9,22 \text{ кг}$$

Рассчитаем избыток азотной кислоты, который остался после завершения цикла:

$$m_{\text{изб}}(\text{HNO}_3) = 9,22 - 8,76 = 0,46 \text{ кг}$$

Остаточная концентрация азотной кислоты равна:

$$C_{\text{ост}}(\text{HNO}_3) = 460/115,1 = 4 \text{ г/л}$$

По данным практики средняя концентрация Ag в трех емкостях с обратным раствором составляет 1,43 г/л, тогда масса серебра в обратном растворе составит:

$$m(\text{Ag в оборот. р-ре}) = 505,6 \text{ г}$$

Масса серебра в ломе:

$$m(\text{Ag}) = 15000 - 14479,4 - 505,6 = 15 \text{ г}$$

По данным практики остаточное содержание серебра в ломе составляет 15г/т, тогда масса Ag в основном растворе равна:

$$m(\text{Ag в основн. р-ре}) = 15000 - 505,6 - 15 = 14479,4 \text{ г}$$

Цикловой материальный баланс выщелачивания корпусного лома представлен в таблице 4.

Таблица 4 – Цикловой материальный баланс выщелачивания корпусного лома

Поступило	кг	л	в т.ч. Ag кг	Получено	кг	л	в т.ч. Ag кг
Лом	1250	156	15	Лом	1235,015	154,57	0,015
Серная кислота	861,12	468	–	Раствор основной	206,853	115,11	14,48
Азотная кислота	24,3	18	–	Раствор оборотный	693,552	372,32	0,505
Итого	2135,42	642	15	Итого	2135,42	642	15

Годовой материальный баланс выщелачивания корпусного лома представлен в таблице 5.

Принимаем 10 циклов выщелачивания корпусного лома в год.

Таблица 5 – Годовой материальный баланс выщелачивания корпусного лома

Поступило	кг	л	в т.ч. Ag кг	Получено	кг	л	в т.ч. Ag кг
Лом	12500	1560	150	Лом	12350,2	1545,7	0,15
Серная кислота	8611,2	4680	–	Раствор основной	2068,53	1151,1	144,8
Азотная кислота	243	180	–	Раствор оборотный	6935,52	372,32	5,05
Итого	21354,2	6420	150	Итого	21354,2	6420	150

Состав насыщенного раствора после выщелачивания корпусного лома представлен в таблице 6.

Таблица 6 – Состав насыщенного раствора после выщелачивания корпусного лома

Компонент	Концентрация, г/л
HNO ₃	4
Ag	125,79

3.2.1 Расчет операции цементации насыщенного раствора после выщелачивания корпусного лома

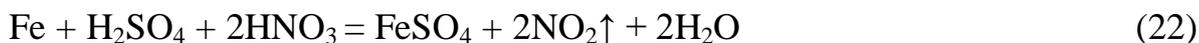
Серебро цементируют из раствора, предварительно разбавленного трехкратным по объему количеством воды, порошком железа.

Железо поступает на предприятие в виде товарного порошка, содержание железа – 99,9%.

Рассчитываем количество железного порошка, необходимого для разрушения азотной кислоты, и цементации серебра из раствора. Принимаем избыток железа в количестве 10% от теоретического. При разбавлении раствора

после выщелачивания водой, выделяется диоксид азота, который находился в растворе в виде нитрозилсерной кислоты, поэтому мы учитываем его в балансе цементации.

Расчет производим по реакциям:



$$m(\text{Ag}) = 14,48 \text{ кг} \quad m_{\text{изб}}(\text{HNO}_3) = 0,46 \text{ кг}$$

Рассчитываем количество железа необходимого для разрушения избытка азотной кислоты:

$$m(\text{Fe}) = (0,46/63 \cdot 2) \cdot 55,85 = 0,2 \text{ кг}$$

Масса выделившегося диоксида азота равна:

$$m(\text{NO}_2) = (0,46/63) \cdot 46 = 0,34 \text{ кг}$$

Масса серной кислоты, затраченной на реакцию:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = (0,46/63 \cdot 2) \cdot 98 = 0,36 \text{ кг}$$

По уравнению реакции:



Рассчитываем массу железа, необходимого для цементации серебра:

$$m(\text{Fe}) = (14,48/107,87 \cdot 2) \cdot 55,85 = 3,75 \text{ кг}$$

Рассчитаем общую массу железа с учетом 10 % избытка от теоретического:

$$m_{\text{общ}}(\text{Fe}) = (0,2 + 3,75) \cdot 1,1 = 4,345 \text{ кг}$$

Суммарное количество выделившегося диоксида азота равно:

$$m_{\text{общ}}(\text{NO}_2) = 0,34 + 6,4 = 6,74 \text{ кг}$$

Масса сульфата железа в растворе после цементации составит:

$$m(\text{FeSO}_4) = (14,48/107,87 \cdot 2) \cdot 151,9 = 10,195 \text{ кг}$$

Концентрация железа в растворе после цементации составляет:

$$C(\text{Fe}) = 4345/458,95 = 9,47 \text{ г/л}$$

Концентрация серной кислоты после цементации:

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = (206850 - 360)/458,95 = 449,92 \text{ г/л}$$

Принимаем плотность раствора после процесса цементации 1,165 г/л.

Принимаем, что в цементат полностью переходят примеси, образующиеся из краски, лака и других компонентов в составе исходного лома. По данным практики содержание серебра в цементате составляет 96%.

Цикловой материальный баланс цементации раствора после выщелачивания корпусного лома представлен в таблице 7.

Таблица 7 – Цикловой материальный баланс цементации раствора после выщелачивания корпусного лома

Поступило	кг	л	в т.ч. Ag кг	Получено	кг	л	в т.ч. Ag кг
Раствор	206,85	115,11	14,48	Раствор	534,71	458,95	–
Вода	345,33	345,33	–	Газ	6,74	0,67	–
Железо	4,345	0,62	–	Цементат	15,08	1,44	14,48
Итого	556,53	461,06	14,48	Итого	556,53	461,06	14,48

Годовой материальный баланс цементации раствора после выщелачивания корпусного лома представлен в таблице 8.

Таблица 8 – Годовой материальный баланс цементации раствора после выщелачивания корпусного лома

Поступило	кг	л	в т.ч. Ag кг	Получено	кг	л	в т.ч. Ag кг
Раствор	2068,5	1151,1	144,8	Раствор	5347,1	4589,5	–
Вода	3453,3	3453,3	–	Газ	67,4	6,7	–
Железо	43,45	6,2	–	Цементат	150,8	14,4	144,8
Итого	5565,3	4610,6	144,8	Итого	5565,3	4610,6	144,8

Состав раствора после цементации насыщенного раствора после выщелачивания корпусного лома представлен в таблице 9.

Таблица 9 – Состав раствора после цементации насыщенного раствора после выщелачивания корпусного лома

Компонент	Концентрация, г/л
Fe	9,47
Ag	< 0,001
H ₂ SO ₄	449,92

Состав цементата серебра представлен в таблице 10.

Таблица 10 – Состав цементата серебра

Компонент	Содержание, %	Масса, кг
Ag	96	14,48
Прочие примеси	4	0,6

3.2.2 Расчет операции промывки цементата после переработки корпусного лома

Промывку цементата проводят на титановом нутч – фильтре. Цементат промывают до содержания в нем 0,1 г/л серной кислоты, являющейся предельно допустимой концентрацией. Рассчитываем число ступеней отмывки цементата водой (n), если объем промывной воды на каждой ступени отмывки равен массе цементата.

Расчет ведем по формуле:

$$n = \lg(1 - E_b) / \lg(V_{oc} / (V_{oc} + V_{пр})) \quad (24)$$

где: E_b – степень отмывки растворенного элемента водой;

V_{oc} – объем раствора, удерживаемый осадком после разделения пульпы, м³/т твердого;

$V_{пр}$ – объем промвод, расходуемый на одну стадию отмывки, м³/т твердого. Из данных практики принимаем в 4 раза больше объема раствора.

Рассчитаем степень отмывки растворенного элемента водой:

$$E_b = (m_1 - m_2) / m_1; \quad (25)$$

m_1 – масса серной кислоты во влаге цементата до промывки, г;

m_2 – масса серной кислоты во влаге цементата после промывки, г.

Рассчитываем массу серной кислоты во влаге цементата до промывки, m_1 :

Исходные данные: $m(\text{Ag}_{\text{цемен}}) = 15,08$ кг; $W = 20\%$

Пусть масса влаги в цементате равна X тогда:

$$x / (x + 15,08) = 0,2$$

$$0,8x = 3,016$$

$$x = 3,77 \text{ кг}$$

$$V (\text{влаги}) = 3,77 / 1,21 = 3,12 \text{ л}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3,12 \cdot 449,92 = 1403,75 \text{ г}$$

Допустимая масса H_2SO_4 в цементате после промывки равна:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{доп}} = 0,1 \cdot 3,12 = 0,312 \text{ г}$$

$$E_b = (1403,75 - 0,312) / 1403,75 = 0,999$$

$$n = \lg(1 - 0,999) / \lg(3,12 / (3,12 + 12,48)) = 4,29$$

Принимаем число ступеней отмывки, $n = 5$

Цикловой материальный баланс промывки цементата представлен в таблице 11.

Таблица 11 – Цикловой материальный баланс промывки цементата

Поступило	кг	л	в т.ч. H ₂ SO ₄ г	Получено	кг	л	в т.ч. H ₂ SO ₄ г
Цементат	15,08	1,44	–	Цементат	15,08	1,44	–
Влага	3,77	246,28	1403,75	Влага	0,75	0,75	0,312
Вода пром.	75,4	75,4	–	Раствор после промывки	78,42	77,77	1403,438
Итого	94,25	79,96	1403,75	Итого	94,25	79,96	1403,75

Годовой материальный баланс промывки цементата представлен в таблице 12.

Таблица 12 – Годовой баланс промывки цементата

Поступило	кг	л	в т.ч. H ₂ SO ₄ г	Получено	кг	л	в т.ч. H ₂ SO ₄ г
Цементат	150,8	14,4	–	Цементат	150,8	14,4	–
Влага	37,7	2462,8	1317,09	Влага	7,5	7,5	0,311
Вода пром.	754	754	–	Раствор после промывки	784,2	777,7	1316,779
Итого	942,5	799,6	14037,5	Итого	942,5	799,6	14037,5

3.2.3 Обезвреживание промывных растворов после промывки корпусного лома

Обезвреживанию подлежат растворы после промывки цементата на нутч – фильтре.

Растворы после промывки лома идут на обезвреживание после достижения концентрации серной кислоты в растворе 85 г/л. Рассчитаем количество промывок, которые можно сделать в воде объемом 120 л до достижения предельной концентрации.

Масса H₂SO₄ в растворе составляет:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 85 \cdot 120 = 10200 \text{ г} = 10,2 \text{ кг}$$

Рассчитаем количество H₂SO₄ поступающей с ломом за одну промывку 1250 г.

$$n = 10200/1250 = 8,16 \text{ раз.}$$

Принимаем $n = 8$

Обезвреживание ведем 20% раствором Ca(OH)₂. Рассчитаем количество раствора необходимого для нейтрализации:



$$m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 8/98 \cdot 74 = 6,04 \text{ кг}$$

пересчет на CaO:

$$m(\text{CaO}) = 6,04/74 \cdot 56 = 4,57 \text{ кг}$$

$$m(\text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ р-ра}) = 6,04/0,2 = 30,2 \text{ кг}$$

$$m(\text{CaSO}_4) = 8/98 \cdot 136 = 11,1 \text{ кг}$$

Рассчитаем количество раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для обезвреживания раствора после промывки цемента.



Количество H_2SO_4 и FeSO_4 в растворе после промывки цемента 1403,75 г и 1,195 кг соответственно.

Масса раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для нейтрализации H_2SO_4 составит:

$$m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 1403,75/98 \cdot 74 = 1059,97 \text{ г}$$

Пересчет на CaO:

$$m(\text{CaO}) = 1059,97/74 \cdot 56 = 802,14 \text{ г} = 0,8 \text{ кг}$$

$$m(\text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ р-ра}) = 1059,97/0,2 = 5299,85 \text{ г} = 5,29 \text{ кг}$$

$$m(\text{CaSO}_4) = 1403,75/98 \cdot 136 = 1948,06 \text{ г} = 1,95 \text{ кг}$$

Масса раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для нейтрализации FeSO_4 :

$$m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 10,195/55,85 \cdot 74 = 13,51 \text{ кг}$$

Пересчет на CaO:

$$m(\text{CaO}) = 13,51/74 \cdot 56 = 10,22 \text{ кг}$$

$$m(\text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ р-ра}) = 13,51/0,2 = 67,55 \text{ кг}$$

$$m(\text{CaSO}_4) = 10,195/55,85 \cdot 136 = 24,83 \text{ кг}$$

$$m(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 10,195/55,85 \cdot 90 = 16,43 \text{ кг}$$

$$\text{Суммарное количество раствора: } 30,2 + 5,29 + 67,55 = 103,04 \text{ кг}$$

$$\text{Суммарное количество CaO: } 4,57 + 0,8 + 10,22 = 15,59 \text{ кг}$$

На основании выше приведенных расчетов составим цикловой и годовой материальные балансы обезвреживания промывных растворов. Концентрация растворов $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 1,2 \text{ г/л}$.

Цикловой материальный баланс обезвреживания промывных растворов представлен в таблице 13.

Таблица 13 – Цикловой материальный баланс обезвреживания промывных растворов

Поступило	кг	л	Получено	кг	л
Раствор	78,42	77,74	Пульпа	128,9	120,41
В том числе			В том числе		
H ₂ SO ₄	1,404		Fe(OH) ₂	16,43	
FeSO ₄	10,195		CaSO ₄	112,47	
Раствор Ca(OH) ₂	35,56	42,67			
В том числе					
Ca(OH) ₂	13,51				
Итого	128,9	120,41	Итого	128,9	120,41

Годовой материальный баланс обезвреживания промывных растворов представлен в таблице 14.

Таблица 14 – Годовой материальный баланс обезвреживания промывных растворов

Поступило	кг	л	Получено	кг	л
Раствор	784,2	777,4	Пульпа	1289	1204,1
В том числе			В том числе		
H ₂ SO ₄	14,04		Fe(OH) ₂	164,3	
FeSO ₄	101,95		CaSO ₄	1124,7	
Раствор Ca(OH) ₂	355,6	2861,33			
В том числе					
Ca(OH) ₂	135,1				
Итого	1289	1204,1	Итого	1289	1204,1

3.3 Расчет оборудования для технологической схемы

Процесс переработки посеребренных изделий осуществляется по мере накопления 1250 кг корпусного лома. После накопления необходимого количества лома процесс переработки занимает 3 дня. В первый день выщелачивают весь корпусной лом. Во второй день цементируют, фильтруют и промывают серебро. На третий день осуществляются процессы сушки цементата и нейтрализации растворов.

Рассчитаем габариты реакторов для выщелачивания.

Плотность сырья 8 г/см³, отношение высоты к диаметру реактора 1/1,8.

Рассчитаем объем раствора, который вытеснит лом после полного погружения перфорированной корзины:

$$V(\text{сырья}) = V(\text{вытесненного раствора})$$

$$V(\text{сырья}) = m/\rho = 100/8 = 0.0125 \text{ м}^3 = 12,5 \text{ л}$$

С учетом геометрических параметров лома принимаем объем перфорированных корзин 100 л.

Рассчитываем геометрические параметры перфорированной корзины. Корзина и реактор имеет форму цилиндра, соотношение высоты к диаметру реактора 1/1,8.

Пусть диаметр перфорированной корзины равен x , тогда объем равен:

$$V = \pi x^2/4 \cdot 1,8x = 100 \text{ л}$$

$$x = 40 \text{ см, тогда параметры корзины:}$$

$$d = 40 \text{ см; } H = 80 \text{ см}$$

С учетом того, что между бортами корзины и реактором должен быть зазор в 2,5 см, параметры реактора $d = 45 \text{ см; } H = 100 \text{ см}$.

По данным практики, для оптимальной скорости выщелачивания и полноты извлечения серебра, устанавливают 4 реактора из титана и две пластиковые емкости (такого же объема, что и реакторы) для отмывки лома от кислоты.

Для цементации используют реактор типа РТ с мешалкой, объем реактора рассчитываем по формуле:

$$N = V_{\text{пуль}} \cdot \tau_{\text{оп}} / \eta \cdot \tau_{\text{сут}} \cdot V_{\text{реак}}$$

Где $V_{\text{пуль}}$ – объем пульпы;

$\tau_{\text{оп}}$ – время операции;

N – количество реакторов;

η – коэффициент учитывающий пенообразование;

$\tau_{\text{сут}}$ – рабочие время;

$V_{\text{реак}}$ – объем реактора;

Объем пульпы складывается из следующих показателей:

1. На цементацию поступает до 120 л раствора, который разбавляют трехкратным объемом воды.

Объем насыщенного раствора составляет 120 л,

Объем воды 360 л,

Суммарный объем составит $V = 360 + 120 = 480 \text{ л}$.

2. Наличие краски в перерабатываемом ломе создает пену, которая препятствует свободному выделению диоксида азота при разбавлении раствора водой. Учитывая выше перечисленные факторы, принимаем коэффициент η равный 0,5.

Выбираем реактор РТ – 630.

Время операции цементации принимаем 2 час.

Время одной смены 8 час.

$$N = 480 \cdot 2/630 \cdot 0,5 \cdot 8 = 0,38$$

Для фильтрации и промывки полученного цементата используют титановый нутч – фильтр с фильтрующей поверхностью $S = 1,5 \text{ м}^2$, приемником

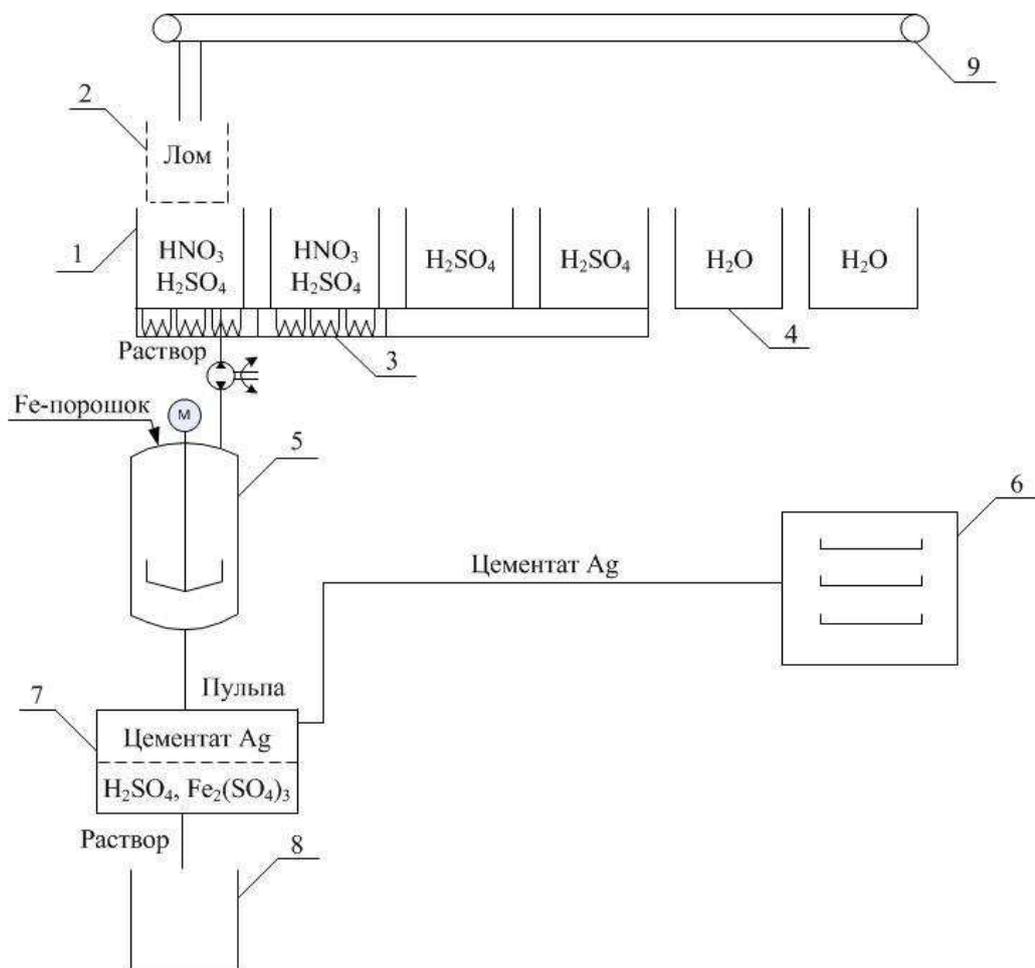
суспензии, объемом 200 л и приемником фильтрата, объемом 350 л. Для сушки цементата используют муфельную печь марки КО – 8. Параметры печи:

- разовая загрузка 50 кг,
- мощность 30 кВт,
- габаритные размеры 1500:1500:1500 мм (Д:Ш:В),

Для хранения раствора после цементации, который используется в процессе вторичной переработки золота на другом участке производства, используют пластиковые емкости объемом 1 м³. Для улавливания отходящих газов используют абсорберы [26].

Вентиляционные выбросы от основного технологического оборудования – емкости для цементации предварительно проходят через кожухотрубчатые конденсаторы, где происходит конденсация диоксида азота. Затем выбросы поступают в абсорбер аппараты для абсорбции кислых паров.

Принцип действия абсорбера основан на диспергировании жидкой и газовой фазы внутри корпуса аппарата с образованием большой поверхности массообмена и нейтрализации кислых паров щелочным раствором с последующем разделением жидкой и газовой фазы. Аппаратурная схема участка по переработки лома посеребрённых изделий представлена на рисунке 3.



1–Реактор из нержавеющей стали; 2–перфорированная корзина; 3–нагреватель сопротивления; 4–пластиковая емкость; 5–реактор РТ – 630; 6–муфельная печь; 7–титановый нутч-фильтр; 8–емкость для хранения растворов после фильтрации; 9–электрическая таль

Рисунок 3 – Аппаратурная схема участка по переработки лома посеребрянных изделий

Щелочной раствор непрерывно циркулирует через аппарат при помощи центробежного насоса. Кислые пары, принудительно удаляемые от рабочих аппаратов центробежным вентилятором, после очистки выбрасываются в атмосферу.

Для обеспечения эффективного протекания реакций нейтрализации необходимо поддерживать величину водородного показателя в щелочной области (рН выше 8), что обеспечивается периодическим добавлением 20 % – ого раствора натриевой щелочи.

В процессе абсорбции кислых паров плотность раствора возрастает, поэтому он подлежит периодической замене и утилизации.

3.4 Техничо – экономическое обоснование процесса извлечения серебра из посеребренных изделий на основе меди и ее сплавов

Лом на основе меди и ее сплавов содержащее покрывное серебро, как правило, содержит (1÷2)% серебра, а основой является латунь, реже медь. Реализация данной группы вторичного сырья возможна на такие предприятия как ОАО «Красцветмет» г.Красноярск, либо на АО «Уралэлектромедь» г. Кировград.

Проанализируем прейскуранты обоих предприятий на переработку данного лома:

Из прейскуранта ОАО «Красцветмет», представленного в таблице 15, видно, что для данной группы сырья прямое извлечение серебра в готовую продукцию составляет 65%, т.е. 35% потери. Стоимость переработки составляет 11,3 рубля за 1 грамм серебра, что достигает примерно 35% от стоимости серебра. Все это вместе взятое делает экономически не привлекательно сдачу лома на ОАО «Красцветмет».

Таблица 15- Прейскурант оплаты стоимости 1грамма серебра содержащихся в ломе и отходах принимаемых на ОАО «Красцветмет» г. Красноярск

Металл	Аналитически установленное содержание металла в сырье, %	Цена в рублях за 1 грамм химически чистого металла(без учета НДС)	Извлечение металла, %	Потери металла, %
Серебро	0,50 и менее	Не извлекается	Не извлекается	100,00
	0,51÷2,00	11,30	65,00	35,00
	2,01÷5,00	5,10	85,00	15,00
	5,01÷25,00	3,50	92,00	8,00
	25,01÷85,00	2,70	97,00	3,00
	85,01 и более	0,75	99,00	1,00

Из прейскуранта АО «Уралэлектромедь», представленного в таблице 16, видно, что стоимость покупки серебра с содержанием его в ломе более 1% составляет 71% от цены за серебро по курсу ЦБ РФ, что экономически более привлекательно.

Таблица 16- Прейскурант оплаты стоимости 1грамма серебра содержащихся в ломе и отходах принимаемых на АО «Уралэлектромедь» г. Кировград

Металл	Аналитически установленное содержание металла в сырье, %	Цена покупки в % от цены 1 грамма химически чистого металла
Серебро	1 и более	71,0
	0,5÷0,9999	66,0
	0,1÷0,4999	62,0
	0,005÷0,0999	45,0

$$m_{\text{Ag}} = 150000 * 0,71 = 106500 \text{ г}$$

Оплата за Ag по курсу ЦБ РФ составляет: $106500 * 31,09 = 3311085$ руб.

По условиям договора из общей прибыли поставщик лома получает 60%, а переработчик 40%. Тогда:

Поставщик лома получит: $30281629,15 * 0,6 = 1986651$ руб.

Переработчик получит: $30281629,15 * 0,4 = 1324434$ руб.

По условиям договора процент от прибыли за сдачу меди поставщику лома не отчисляется.

При стоимости лома меди 255 тыс. рублей за 1 тонну, прибыль от реализации составит:

$$8,75 * 255000 = 2231250 \text{ руб.}$$

Общая прибыль предприятия за сдачу лома Ag и лома меди составит:

$$1324434 + 2231250 = 3555684 \text{ руб.}$$

Однако существует третий вариант предусматривающий селективное извлечения серебра с сохранением основы по технологии предложенной в настоящей выпускной работе. В этом случае продуктами переработки являются серебро технической частоты с содержанием серебра 96% и неблагородную основу в форме латуни с содержанием меди 70%. Из анализа преysкуранта ОАО «Красцветмет», представленного в таблице 15, видно, что для данной категории лома потери серебра составляют всего 1% ,а стоимость его переработки около 2% от стоимости серебра (0,75 рубля за 1 грамм чистого серебра).

Поэтому предлагается реализация серебра на ОАО «Красцветмет».

$$m_{\text{Ag}} = 144800 * 0,99 = 143352 \text{ г}$$

Стоимость переработки Ag составит; $143352 * 0,75 = 107514$ руб.

Оплата за Ag по курсу ЦБ РФ составляет: $143352 * 31,09 = 4456813,68$ руб.

Общая прибыль за сдачу Ag составит: $4456813,68 - 107514 = 4349299,68$ руб.

По условиям договора из общей прибыли за сдачу Ag поставщик лома получает 60%, а переработчик 40%. Тогда:

Поставщик лома получит: $4349299,68 * 0,6 = 2609579,81$ руб.

Переработчик получит: $4349299,68 * 0,4 = 1739719,87$ руб.

По оценки стоимость переработки серебра со снятием его с поверхности изделий составляет 6500 рублей за 1 тонну с учетом материальных и трудовых затрат. Тогда затраты предприятия составят:

$12,5 * 6500 = 81250$ руб.

Прибыль предприятия с учетом затрат будет равна:

$1739719,87 - 81250 = 1658469,87$ руб.

Остаточное содержание серебра всего 15 грамм на 1 тонну лома, целесообразно этот лом реализовать на предприятия по переработке лома цветных металлов.

По условиям договора процент от прибыли за сдачу латуни поставщику лома не отчисляется.

При стоимости лома латуни 180 тыс. рублей за 1 тонну, прибыль от реализации составит:

$12,36 * 180000 = 2224800$ руб.

Общая прибыль предприятия за сдачу лома Ag и лома латуни составит:

$1658469,87 + 2224800 = 3883269,87$ руб.

Из данных видно, что селективное извлечение серебра из посеребренных изделий на основе меди и ее сплавов по данной схеме экономически выгодно.

4. Безопасность жизнедеятельности

Обеспечение безопасных условий труда работников, является одним из необходимых и важных условий, способствующих высокопроизводительному труду.

Для обеспечения безопасных условий труда формируются предельно допустимые нормы концентрации вредных газов и паров в воздухе рабочей зоны производственных помещений в соответствии с характером их воздействия на организм.

В технологических процессах переработки посеребренного лома применяют азотную и серную кислоту, порошок железа.

Процесс переработки электронного лома военной промышленности является специфическим производством, расположенным, как правило, либо на территории бывших военных частей, либо на базе завода по производству военной техники с развитой инфраструктурой и с мощной производственной материально – технической базой. Наличие большого ассортимента ядохимикатов, огромные захламленные участки приемки, сортировки и хранения лома, достаточно широкое использование передвижных конвейеров и других видов нестационарного оборудования усложняет организацию рабочего места. Здесь велика опасность группового и даже массового травматизма в результате ошибочного решения одного человека. В этих условиях большое значение приобретает разработка организационных и технических мероприятий по безопасности производства.

4.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов

Операции технологического процесса, представленные в данной работе имеют ряд опасных и вредных факторов.

В технологических процессах выщелачивания лома и цементации насыщенного применяются кислоты: азотная, серная кислота и порошок железа.

Из технологического оборудования применяются: реакторы из нержавеющей стали, пластиковые емкости, цепной тельфер, титановый цементатор РТ 630, титановый нутч – фильтр, муфельная печь.

При проведении операций по переработке данного вида сырья могут возникать следующие опасные факторы:

1. Химические ожоги (в результате нарушения правил безопасности при работе с кислотами и их растворами, при работе без индивидуальных средств защиты). Возможны на операциях выщелачивания лома посеребренных изделий, цементации насыщенного раствора (на стадии разбавления насыщенного раствора водой).

2. Термические ожоги (при нарушении правил безопасности при эксплуатации термического оборудования во время работы без индивидуальных средств защиты и специальной одежды при выполнении

огневых работ). Такого рода ожоги возможны на операции сушки цементата серебра в муфельной печи.

3. Отравление через дыхательные пути и желудочно-кишечный тракт (при нарушении режима вентиляции; при работе без индивидуальных средств защиты органов дыхания; при нарушении санитарных правил и правил личной гигиены на производстве). Возможны на операции цементации.

4. Механические повреждения (в результате нарушения правил безопасности при работе с грузоподъемными механизмами, с реакционными аппаратами при наличии не огражденных частей и механизмов, при падении с высоты). Возможны повреждения на участках сортировки, хранения и выщелачивания лома посеребренных изделий.

5. Поражение электрическим током (непосредственное прикосновение к токоведущим частям электрооборудования в результате нарушения правил безопасности при эксплуатации электроустановок или по причине неисправности изоляции). Возможно при работе с муфельной печью.

К вредным факторам производства относятся:

1. Воздействие теплового излучения от оборудования, задействованного в высокотемпературных операциях (при работе без индивидуальных средств защиты глаз).

2. Воздействие шума на органы слуха при неисправных воздуховодах вентиляционных установок (при работе без индивидуальных средств защиты органов слуха).

Показатели риска при эксплуатации объектов лимитируются влиянием следующих факторов:

– наличие большого количества опасного вещества в складском помещении (серная, азотная);

– состояние технологического оборудования, состояние зданий и сооружений;

– уровень профессиональной подготовки персонала и производственной дисциплины;

– состояние систем предупреждения развития аварий и локализации выбросов опасных веществ;

– состояние систем обеспечения взрывопожаробезопасности, систем пожарной сигнализации и систем пожаротушения;

– соблюдение правил промышленной безопасности, пожарной безопасности, правил техники безопасности и охраны труда;

– внешние факторы.

Анализ вредных выделений производства относительно на участке приведен в таблице 17.

Таблица 17 – Анализ вредных выделений производства

№	Рабочее место или операция технологического процесса	Наименование оборудования	Наименование опасного (вредного) фактора	Единица измерения	Величина фактора	Норматив (безопасная величина) со ссылкой на ГОСТ, СНиП в т.п.
1	Выщелачивание	Емкость из нержавеющей стали	Пары азотной кислоты, выделение диоксида азота (NO ₂)	мг/м ³	1	2 ГОСТ 12.1.005-01
2	Цементация	Цементатор РТ - 630	Пары азотной кислоты, выделение диоксида азота (NO ₂)	мг/м ³	1	2 ГОСТ 12.1.005-01
3	Промывка	Титановый нутч - фильтр	Электрический ток	мА	≥ 50	≤ 10
4	Сушка цементата	Муфельная печь	Нагретые тела			

4.2 Технические и организационные мероприятия по охране труда

Для уменьшения воздействия вредных и опасных факторов до нормативных значений в работе предусмотрены следующие меры:

4.2.1 Защита от вредных веществ

В технологических процессах применяются следующие химические вещества:

азотная кислота ПДК_{р.з} – 2,0 мг/м³ кл. опасн – 3

серная кислота ПДК_{р.з} – 2,0 мг/м³ кл. опасн – 3

В аварийных ситуациях возможно выделение в атмосферу технологических участков вредных веществ, таких как:

азота диоксид ПДК_{р.з} – 2,0 мг/м³ кл. опасн – 3

Воздействие этих веществ на организм человека может вызвать химические ожоги глаз, органов дыхания и кожных покровов тела, бронхиты астмоидного характера, кожные заболевания. Так же они могут вызвать кашель, раздражение верхних дыхательных путей, слезотечение появление металлического привкуса во рту. Диоксид азота ослабляет обоняние и ночное зрение способность глаз адаптироваться к темноте. Патологические эффекты проявляются в том, что NO₂ делает человека более восприимчивым к патогенам, вызывающим болезни дыхательных путей. У людей, подвергшихся воздействию высоких концентраций диоксида азота, чаще наблюдаются катар верхних дыхательных путей, бронхиты, круп и воспаление легких. Кроме того,

диоксид азота сам по себе может стать причиной заболеваний дыхательных путей. Попадая в организм человека, NO_2 при контакте с влагой образует азотистую и азотную кислоты, которые разъедают стенки альвеол легких. При этом стенки альвеол и кровеносных капилляров становятся настолько проницаемыми, что пропускают сыворотку крови в полость легких. В этой жидкости растворяется вдыхаемый воздух, образуя пену, препятствующую дальнейшему газообмену. Возникает отек легких, который зачастую ведет к летальному исходу). Длительное воздействие оксидов азота вызывает расширение клеток в корешках бронхов (тонких разветвлениях воздушных путей альвеол), ухудшение сопротивляемости легких к бактериям, а также расширение альвеол.

Серебро в виде пыли более $0,01 \text{ мг/м}^3$ в воздухе опасно своим накоплением на стенках капилляров, особенно печени, костном мозге, селезенке.

Также на предприятии возможны термические ожоги кожных покровов вследствие контакта с не огражденными элементами конструкций оборудования, имеющих температуру выше $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Также возможны отравление газами через дыхательные органы, желудочно–кишечный тракт и через кожу при нарушении режима вентиляции, при работе без индивидуальных средств защиты, при нарушении санитарных норм и правил личной гигиены.

В качестве средств защиты применяют: спецодежду (спецобувь, специальные перчатки), средства защиты головы (береты, кепи, косынки), средства защиты органов зрения – очки, средства защиты органов дыхания–респираторы. Хранить кислоты следует в герметичных емкостях, не допуская попадания паров кислот в атмосферу цеха[27].

Серная кислота действует на организм человека как разъедающее ткани вещество и общетоксическое средство. Попадание серной кислоты в тело человека в виде жидкости или пара вызывает сильное раздражение и химические ожоги слизистых оболочек дыхательных путей и пищеварительного тракта, а также зубов, глаз и кожи. При контакте с кожей серная кислота вызывает интенсивную дегидратацию, в результате чего выделяется значительное количество тепла, что приводит к ожогам первой, второй или третьей степени. Глубина поражения тканей зависит от концентрации кислоты и длительности контакта. При вдыхании паров серной кислоты появляются следующие симптомы: выделения из носа, чихание, жжение в горле – за которыми следует кашель, нарушения дыхания, иногда сопровождающиеся спазмом голосовых связок, а также жжение в глазах, слезотечение и воспаление слизистой оболочки глаз. Высокие концентрации соляной кислоты могут вызывать появление крови в мокроте и выделениях из носа, кровавую рвоту, гастрит и т.д. Часто встречаются повреждения зубов; кислота воздействует главным образом на резцы, что проявляется в виде появления коричневого оттенка, полос на эмали, кариеса, быстрого и безболезненного разрушения коронки зуба.

Также для удовлетворительных условий труда требуется поддержка следующих факторов температуры, вентиляция (скорость движения воздуха), освещенность цеха. Оценка производственных факторов, а также сравнение их значения с нормативными представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Оценка производственной обстановки на участке

Наименование фактора	Характеристика фактора		Нормативное значение
	Ед. изм.	Величина	
Микроклимат			
а) Температура воздуха			
летняя	°С	23÷25	22÷25
зимняя	°С	18÷20	17÷18
б) Скорость движения воздуха (вентиляция)	м/с	0,2	0,2÷0,3
Освещенность	лк	50	50

4.2.2 Организационные мероприятия

Рабочие, поступающие на работу, проходят медицинский осмотр.

Организация обучения безопасности труда, инструктаж, проверка знаний должны соответствовать требованиям ГОСТ 12.0.004-99.

Все поступающие на работу получают вводный инструктаж.

Все рабочие проходят на рабочем месте первичный инструктаж по безопасным методам работы.

Обучение проводится по программам, утверждённых главным инженером предприятия и под руководством опытных рабочих. По истечении срока обучения рабочие должны пройти проверку знаний по безопасности труда в комиссии под председательством начальника цеха. Результаты проверки оформляются протоколом. Рабочие должны не реже одного раза в 6 месяцев проходить повторный инструктаж по безопасности труда. Внеплановый инструктаж проводят: при вводе в действие новых и переработанных в установленном порядке инструкций, при нарушении рабочими инструкции приводящей к травме, при переводе на другую работу, перерывы в работе более 30 календарных дней.

4.2.3 Индивидуальные средства защиты

Работники участка обеспечиваются спецодеждой, спецобувью и СИЗ по действующим «Типовым отраслевым нормам выдачи спецодежды, спецобуви и предохранительных приспособлений рабочим и служащим предприятий цветной металлургии».

Участок оснащен аварийным запасом фильтрующих противогазов с коробкой марки БКФ.

Принимать пищу и курить разрешается только в специально отведенных для этого местах.

4.2.4 План ликвидации аварии

Оперативная часть предусматривает возможные нарушения технологического процесса, создание загазованности (в основном диоксидом азота), утечку опасных жидкостей (серной и азотной кислот, раствора после цементации), создание вредных аэрозолей или других вредных факторов и действие персонала в каждом конкретном случае. В плане указаны пути эвакуации людей, оповещение оставшихся на других участках цеха об опасности. План ликвидации аварии вывешен на участке.

4.3 Мероприятия по пожарной и взрывной безопасности

По пожарной опасности технологический процесс относится к категории «Г». По взрывоопасности предприятия можно отнести к классу В-Ia – помещения, в которых при нормальных условиях не образуются взрывоопасные смеси, но это возможно при неправильном ведение технологического процесса, неисправностях, авариях. Таким образом возможными причинами пожара могут быть воспламенения неисправного оборудования или взрыв горючей смеси.

В комплекс противопожарных мероприятий входят: предупреждение возникновения пожара; ограничение распространение огня и создание условий его локализации и тушения пожара; создание условий успешной эвакуации людей и материальных ценностей из горящего здания.

Для эвакуации людей предусмотрено необходимое количество лестниц и выходов из зданий.

Для обеспечения пожарной безопасности предусмотрены и другие мероприятия к которым относится:

- оборудование зданий в необходимых случаях пожарным водопроводом;
- оборудование техническими средствами тушения;
- оборудование автоматической пожарной сигнализацией;
- оборудование автоматической системой пожаротушения
- покраска стальных несущих конструкций пожаростойкими красками;
- в зданиях предусматриваются вертикальные, стальные наружные лестницы.

Предусматривается автоматическое отключение систем, обслуживающих пожароопасные помещения; искрозащитное исполнение вентоборудования; заземление воздухопроводов.

Для курения предусмотрена специальная комната. На работы, связанные с возможностью возникновения пожара, рабочим выдается наряд – допуск и обязательно с ними проводится инструктаж.

4.4 Охрана окружающей среды

В настоящее время на первый план выходит проблема охраны окружающей среды на предприятиях. Особое внимание уделяется созданию малоотходных и безотходных производств, повышению эффективности производства, решению вопросов охраны природы и ресурсов. Ведь рациональное использование природных ресурсов имеет большое значение в оценке деятельности предприятий и находится под систематическим контролем со стороны министерства и его специальных подразделений.

В настоящее время возрос спрос на переработку вторичного сырья, и как следствие возросли объемы переработки этого сырья. Вопросы охраны природы от загрязнения твердыми промышленными отходами, газовыми выбросами и сточными водами приобрели в последнее время важнейшее значение [15].

4.4.1 Анализ промышленных загрязнений окружающей среды

Выполняя решение задачи охраны окружающей среды, на проектируемом участке будет уделяться большое внимание вопросам охраны природы.

В процессе переработки вторичного сырья образуются различные виды отходов: отходящие газы, пары, сточные воды, твердые отходы. Все эти отходы, если не использовать определенные меры по их ликвидации, вызывают загрязнение земель, воздушного и водного бассейнов [27].

4.4.2 Природоохранные мероприятия по защите атмосферы, гидросферы и литосферы

Охране природы на предприятии уделяется большое внимание. Основное значение в этой связи имеет устранение вредного воздействия технологических процессов на окружающую среду, для чего создано необходимое оздоровление условий труда на предприятии.

В результате выщелачивания компонентов, нерастворимые соединения (нержавеющая сталь, латунь) отправляют на КМПЗ, а оставшиеся после цементации металлов растворы обезвреживают и уже потом отправляют в сброс. Это делает производство безотходным, повышая технико-экономические показатели и более безопасным для окружающей среды.

На предприятии работает санитарно-промышленная лаборатория, служба газо- и водоочистки, которые занимаются природоохранной деятельностью [27].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной выпускной бакалаврской работе были рассмотрены основные методы извлечения серебра из лома посеребренных изделий.

В общей части были рассмотрены основные физические и химические свойства серебра, области применения металла и его соединений, а также представлена характеристика исходного серебряносодержащего сырья.

В технологической части были рассмотрены теоретические основы и практическое применение технологии, как за рубежом, так и в отечественном производстве серебра из посеребренного лома. На основе отечественного опыта была предложена более перспективная технологическая схема.

В специальной части были рассчитаны процессы выщелачивания, цементации, промывки и обезвреживания промывных вод, посчитан расход всех применяемых реагентов, на основе этого были составлены цикловой и годовой материальные балансы.

В разделе «Безопасность жизнедеятельности и охрана окружающей среды» проведен анализ опасных и вредных производственных факторов, рассмотрены технические и организационные мероприятия по охране труда и окружающей среды.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Марченко, Н.В. Metallургическое сырье: учеб. пособие / Н.В. Марченко, О.Н. Ковтун. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2017. – 222 с.
2. Котляр, Ю.А. Metallургия благородных металлов: Учебник в 2-х книгах. Кн. 1. [Текст] / Ю.А. Котляр, М.А. Меретуков, Л.С. Стрижко –М.: РИМ, 2005. – 432 с.
3. Патрушев, В.В. Химия и metallургия серебра : учеб. пособие / В.В. Патрушев, А.И. Рюмин, Н.М. Вострикова. - Красноярск: ГОУ ВПО «ГУЦМиЗ», 2005. – 80 с.
4. Бегларян, К.А. Тенденции на рынке драгоценных металлов: учеб. пособие / К.А. Бегларян, Л.Н. Сорокина. – М.: Гуманитарные научные исследования, 2017. – 186с.
5. Худяков, И.Ф. Metallургия вторичных тяжелых цветных металлов: учеб. пособие / И.Ф. Худяков, А. П. Дорошкевич, С. В. Карелов. – М.: Metallургия, 1987. – 528 с.
6. Букин, В.И. Переработка производственных отходов и вторичных сырьевых ресурсов, содержащих редкие, благородные и цветные металлы: учеб. пособие / В.И. Букин. – М.: Издательский дом «Деловая столица», 2002. – 224 с.
7. Лебель, И.В. Проблемы и возможности утилизации вторичного сырья, содержащего благородные металлы: учеб. пособие / И.В. Лебель, С.Г. Цигенбалъг, Г.И. Крорль, Л.К. Шлоссер. – М.: Metallургия, 1987.– 189с.
8. Кофман, В.Я. Золотодобывающая промышленность США: учеб. пособие / В.Я. Кофман, И.М. Липова, В.А. Жарков. – М.: ЦНИИцветметэконом. и инф, 1983. – 56 с.
9. Chalalier, R. Le water jackets principle de l extractijn pour recyclage des metaux precieux / R. Chalalier. - Ind. miner Techn, 1982. – PP. 411–414.
10. Барченков, В.В. Производство драгоценных металлов. Отечественный опыт: учеб. пособие / В.В. Барченков, Ю.Л. Николаев. – М.: Гохран России, Ин-т «Гиналмаззолото», 2000. - 208с.
11. Dowsing, R. Waste into presious metals: presious metals reclamation plant at Brimsdown / R. Dowsing. - Metals and materials, 1980. – PP. 36–42.
12. Купряков, Ю.П. Сбор и заготовка лома и отходов цветных металлов: учеб. пособие / Ю.П. Купряков, В.А. Радзиховский. – М.: Metallургия, 1998. - 268с.
13. Keyworth, V. The role of perometallurgy in the recovery of precious metals from secondary materials / V. Keyworth. – Toronto, Pergamon Press, 1983. – PP. 509–537.
14. Масленицкий, И.Н. Metallургия благородных металлов: учеб. пособие / И.Н. Масленицкий, Л.В. Чугаев, В.Ф. Борбат. – М.: Metallургия, 1987. - 432 с.
15. Теплая, Г.А. Тяжелые металлы как фактор загрязнения окружающей среды: учеб. пособие / Г.А. Теплая. – Астрахань: Астраханский вестник экологического образования, 2013. - 192с.

16. Пат. 2348489 Российская Федерация, МПК В22 F 9/24, В 22F 9/30. Способ получения порошка серебро–оксид кадмия. Лолейт С.И., Рудаков В.В., Кароник В.В.; заявитель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Санкт–Петербургский государственный горный институт им. Г.В. Плеханова. № 201382071/02. Заявл. 14.10.05 опубл. 25.03.06
17. Стрижко, Л.С. Металлургия золота и серебра: учеб. пособие / Л.С. Стрижко. - М.: МИСиС, 2001. – 336 с.
18. Dove, R. A diversified specialist / R. Dove. - Metal Bull. Mon, 1984. - PP. 11–21.
19. Smith, B. Boliden expanding copper refining and precious metals plants / B. Smith. - Eng. and Mining J, 1984. – PP. 15–17.
20. Nolk, B. Eastern smelting and refining: investing to stay ahead / B. Nolk. - Metal. Bull. Mon, 1984. – PP. 69–70.
21. Dunning, B. Precious Metals Recovery from Electronic Scrap and Solder used in Electronic Manufacture / B. Dunning. - Inf. Circ. Bureau of Mines US Dep. Inter, 1986. – PP. 44–56.
22. Brandt, D. Metallurgy Fundamentals: Ferrous and Nonferrous / D. Brandt. - Goodheart–Willcox Co, 2005. – PP. 301 - 313.
23. Пат. 2066698 Российская Федерация, 6 С22В7/00, С22В11/00. Способ извлечения золота и серебра из отходов электронной и электротехнической промышленности. Водолазов Л.И.; Комаров А.В.; Шаталов В.В.; заявитель Всероссийский научно–исследовательский институт химической технологии. № 93031214/02. Заявл. 22.06.93 опубл. 20.09.96
24. Пат. 2276196 Российская Федерация, 6 С22В7/00, С22В11/00. Способ извлечения благородных металлов. Теляков А.Н.; Шалыгин Л.М.; Иконин Л.В.; Теляков Н.М.; заявитель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Санкт–Петербургский государственный горный институт им. Г.В. Плеханова. № 2004138375/02. Заявл. 27.12.04 опубл. 10.05.06
25. Пат. 2176290 Российская Федерация, 6 С25С1/20, С22В7/00. Способ электролитической регенерации серебра из серебряного покрытия на металлической основе. Громов О.Г.; Кузьмин А.П.; Куншина Г.Б.; заявитель Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН. № 2000130847/02. Заявл. 08.12.2000 опубл. 27.11.01
26. Набойченко, С.С. Расчеты гидрометаллургических процессов: учебное пособие для вузов / С.С. Набойченко, А.А. Юнь. – М.: «МИСИС», 1995. – 428 с.
27. Костиков, В.И. Промышленная и экологическая безопасность металлургических производств: учебное пособие для вузов / В.И. Костиков, А.Н. Варенков. – М.: ЭКОМЕТ, 2006. – 392 с.

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт цветных металлов и материаловедения

Кафедра металлургии цветных металлов

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

Н.В. Белоусова
подпись инициалы, фамилия

«17» 07 2019 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

22.03.02 Металлургия

код и наименование направления

Селективное извлечение серебра из посеребренных изделий на основе
меди и ее сплавов

тема

Руководитель Соркина 15.07.19 Ст. преподаватель Г.А.Соркинова
подпись, дата должность инициалы, фамилия

Выпускник Лесников 15.08.19 А.А. Лесников
подпись, дата инициалы, фамилия

Красноярск 2019

Продолжение титульного листа ВКР по теме: Селективное извлечение серебра из посеребренных изделий на основе меди и ее сплавов

Консультанты
по разделам:

Общая часть
наименование раздела

Серг 15.07.19
подпись, дата

Г.А.Соркинова
инициалы, фамилия

Технологическая часть
наименование раздела

Серг 15.07.19
подпись, дата

Г.А.Соркинова
инициалы, фамилия

Специальная часть
наименование раздела

Серг 15.07.19
подпись, дата

Г.А.Соркинова
инициалы, фамилия

Безопасность жизнедеятельности
и охрана окружающей среды
наименование раздела

Серг 15.07.19
подпись, дата

Г.А.Соркинова
инициалы, фамилия

Нормоконтролер

Белоусова 17.07.19
подпись, дата

Н.В. Белоусова
инициалы, фамилия

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт цветных металлов и материаловедения

Кафедра металлургии цветных металлов

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

 Н.В. Белоусова
подпись инициалы, фамилия

«21» 06 2019 г

ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ
в форме бакалаврской работы
(бакалаврской работы, дипломного проекта, дипломной работы,
магистерской диссертации)

Студенту Лесникову Андрею Александровичу
(фамилия, имя, отчество)

Группа ЗМЦ 14-01Б Направление 22.03.02 Metallургия
(код)

профиль подготовки 22.03.02.02 Metallургия цветных металлов
(наименование)

Тема выпускной квалификационной работы: Селективное извлечение серебра из посеребренных изделий на основе меди и ее сплавов

Утверждена приказом по университету № 9469/с от 21 июня 2019 г

Руководитель ВКР : Г.А. Соркинова, старший преподаватель каф. МЦМ ИЦМиМ СФУ
(инициалы, фамилия, должность, ученое звание и место работы)

Исходные данные для ВКР Данные производственной практики, литературные данные

Перечень разделов ВКР Общая часть, технологическая часть, специальная часть, безопасность жизнедеятельности и охрана окружающей среды

Перечень графического материала _____
12 слайдов

Руководитель ВКР

Сорки
подпись

Г.А. Соркинова
инициалы и фамилия

Задание принял к исполнению

лесников
подпись

А.А. Лесников
инициалы и фамилия студента

« 21 » 06 2019 г

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа по теме «Селективное извлечение серебра из посеребренных изделий на основе меди и ее сплавов». Данная работа содержит 62 страницы текстового документа, 27 использованных источников, 18 таблиц, 27 реакций, 3 рисунка.

КОРПУСНОЙ ЛОМ, СЕРЕБРО, ИЗВЛЕЧЕНИЕ, ЦЕМЕНТАЦИЯ.

В работе представлен анализ существующей технологии переработки контактов, разъемов, тонких пластин, мелких деталей различного назначения. Предложена технологическая схема переработки контактов, разъемов, тонких пластин, мелких деталей различного назначения.

Рассчитаны материальные балансы процессов и экономическое обоснование по предлагаемой технологии, проведены все металлургические расчеты, в которых установлены расходы реагентов, количество и состав полученных продуктов.

В разделе безопасность жизнедеятельности произведен анализ опасных и вредных производственных факторов, рассмотрены технические и организационные мероприятия по охране труда. В разделе охрана окружающей среды рассмотрены природоохранные мероприятия по защите атмосферы, гидросферы и литосферы.

СОДЕРЖАНИЕ:

ВВЕДЕНИЕ	8
1 ОБЩАЯ ЧАСТЬ	10
1.1 Общие физико – химические свойства серебра и его соединений	10
1.1.1 Физические свойства серебра и его соединений	10
1.1.2 Химические свойства серебра и его соединений	11
1.2 Основные отрасли потребления серебра	13
1.3 Мировое производство серебра	15
1.4 Динамика цен на серебро	16
1.5 Классификация вторичного сырья	17
1.6 Основные характеристики вторичного сырья содержащего благородные металлы	19
1.7 Подготовка вторичного сырья, содержащего серебро и другие благородные металлы к переработке	21
1.8 Пирометаллургические способы переработки вторичного серебросодержащего сырья	22
1.9 Гидрометаллургические способы переработки вторичного серебросодержащего сырья	23
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	26
2.1 Практика зарубежных предприятий работающих по различным технологическим схемам переработки серебросодержащего лома	26
2.2 Практика отечественных предприятий работающих по различным технологическим схемам переработки серебросодержащего лома	28
3 СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	34
3.1 Выбор технологической схемы и аппаратного оформления переработки серебросодержащего лома	34
3.2 Metallургические расчеты технологической схемы переработки посеребренного лома с получением цементного серебра и обесеребренной основы	37
3.2.1 Расчет операции цементации насыщенного раствора после выщелачивания корпусного лома	39

3.2.2 Расчет операции промывки цементата после переработки корпусного лома	42
3.2.3 Обезвреживание промывных растворов после промывки корпусного лома	43
3.3 Расчет оборудования для технологической схемы	45
3.4 Техничко – экономическое обоснование процесса извлечения серебра из посеребренных изделий на основе меди и ее сплавов	49
4. БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНИДЕЯТЕЛЬНОСТИ	52
4.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов	52
4.2 Технические и организационные мероприятия по охране труда	54
4.2.1 Защита от вредных веществ	54
4.2.2 Организационные мероприятия	56
4.2.3 Индивидуальные средства защиты	56
4.2.4 План ликвидации аварии	57
4.3 Мероприятия по пожарной и взрывной безопасности	57
4.4 Охрана окружающей среды	58
4.4.1 Анализ промышленных загрязнений окружающей среды	58
4.4.2 Природоохранные мероприятия по защите атмосферы, гидросферы и литосферы	58
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	59
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	60