

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

МУДРИЙ ОЛЕКСАНДР ОЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК 546.571;661.31; 661.41.44

**ПЕРЕРОБЛЕННЯ ВТОРИННИХ РОЗЧИНІВ АРГЕНТУМУ НІТРАТУ
КОНТАКТНИМ ОСАДЖЕННЯМ МАГНІЄМ
У КОНДИЦІЙНІ ПРОДУКТИ
(порошкове срібло, калію нітрат і бішофіт)**

Спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат дисертації
на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Київ – 2013

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному університеті «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України на кафедрі хімії і технології неорганічних речовин.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Перекупко Тамара Вікторівна,
Національний університет «Львівська політехніка»,
професор кафедри хімії і технології неорганічних
речовин
(м. Львів)

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Столяренко Геннадій Степанович,
Черкаський державний технологічний університет,
завідувач кафедри хімічної технології неорганічних
речовин
(м. Черкаси)

кандидат технічних наук, доцент
Толстопалова Наталія Михайлівна,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»,
доцент кафедри технології неорганічних речовин та
загальної хімічної технології
(м. Київ)

Захист відбудеться «09» жовтня 2013 року о 14³⁰ на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.13 при Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут», за адресою: 03056, м. Київ, проспект Перемоги, 37, корп. 4, велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» за адресою: 03056, м. Київ, проспект Перемоги, 37.

Автореферат розісланий «21» серпня 2013 року.

Учений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 26.002.13,
кандидат технічних наук, доцент

Т.І. Мотронюк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Порошки срібла використовують як каталізатор у неорганічному та органічному синтезі, для виготовлення провідників, напівпровідників і контактів, знезараження питної води тощо. На сьогодні повторне залучення в промисловість цього дорогоцінного металу набуває особливого значення з економічної та екологічної точок зору і набагато перевищує можливості використання природних родовищ срібних руд України. Так, зокрема, виробництво формаліну, етилену оксиду та інших продуктів здійснюють на срібних каталізаторах, термін роботи яких нетривалий. Світовий обсяг виробленого формаліну сягає 5 млн. т щорічно і продовжує стрімко зростати, тому лише виробництво цього продукту супроводжується утворенням 53,3 т відпрацьованого срібного каталізатора, який слід утилізувати. Традиційні багатостадійні та енергоємні технології перероблення срібловмісних відходів у металічне срібло не відповідають сучасним вимогам.

Аналіз літератури, теоретичні і пошукові дослідження, виконані нами, показали, що практичне значення має перероблення вторинних розчинів, одержаних розчиненням твердих срібловмісних відходів у нітратній кислоті, у срібний порошок способом контактного осадження. Використання для цього магнію, який має високий електронегативний електродний потенціал, гарантує повне вилучення срібла з розчинів. Перероблення маточних розчинів, що утворюються в цьому процесі, в конкурентноздатні продукти, потрібні для народного господарства України, дає змогу зменшити собівартість одержаного срібного порошку і забезпечує екологічну завершеність технології.

Саме такий напрям вибраний нами для вирішення актуального і своєчасного завдання створення нової технології перероблення вторинних розчинів аргентуму (I) нітрату в кондиційні продукти (срібний порошок, калію нітрат і бішофіт), на що спрямована ця дисертаційна робота.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано згідно із щорічними планами науково-дослідних робіт кафедри хімії і технології неорганічних речовин Національного університету «Львівська політехніка» «Дослідження процесів комплексного перероблення сірчаної, калійної та фосфатної сировини, відходів кольорових і рідкісних металів з розробленням екологічно чистих, ресурсозберігаючих технологій мінеральних добрив, солей, спеціальних видів сірки, металів та їх сполук, металевих порошків та інших продуктів» та держбюджетною науково-дослідною темою «Дослідження процесів перероблення вторинної металовмісної сировини електрохімічними методами» (номер державної реєстрації 0107U005038), де дисертант був виконавцем окремих етапів.

Мета і завдання досліджень. Метою цієї дисертаційної роботи є розроблення нової технології перероблення вторинних розчинів аргентуму (I) нітрату контактним осадженням магнієм з одержанням срібного порошку і повною утилізацією маточних розчинів.

Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити такі завдання:

– визначити кінетичні та технологічні закономірності процесу контактного вилучення срібла з розчинів аргентуму (I) нітрату за допомогою магнієвої стружки.

– визначити необхідні значення технологічних параметрів процесу (температури, складу початкового розчину, гідродинамічних умов) для досягнення повноти вилучення срібла з розчину та покращених фізико–хімічних характеристик одержаного продукту.

– вивчити можливість та умови утилізації маточних розчинів магнію нітрату конверсією з калію хлоридом і виділенням в тверду фазу калію нітрату органічним осаджувачем селективної дії.

– визначити технологічні параметри процесів випарювання маточних розчинів з поверненням органічного осаджувача в процес і виділення магнію хлориду гексагідрату (бішофіту) в тверду фазу.

– обґрунтувати основні стадії, розробити технологічний режим і технологічну схему перероблення вторинних розчинів аргентуму (I) нітрату в порошок срібла, калію нітрат і бішофіт.

– виконати матеріально-теплові і техніко-економічні розрахунки, на підставі яких дати техніко-економічну оцінку ефективності запропонованої технології.

Об'єкт дослідження: технологія перероблення вторинних розчинів аргентуму (I) нітрату у срібний порошок контактним осадженням магнієм з повним переробленням маточних розчинів у калію нітрат і бішофіт.

Предмет дослідження – фізико-хімічні основи процесів взаємодії розчинів аргентуму (I) нітрату з металічним магнієм, конверсії маточних розчинів з калію хлоридом і виділення калію нітрату в тверду фазу дією органічного висолювача, випарювання маточних розчинів з одержанням бішофіту.

Методи дослідження. Кінетику осадження порошку срібла вивчали відповідно до загальноновизнаних методик в ізотермічних умовах. Початковими реагентами були розчини аргентуму (I) нітрату і магнієва стружка. У роботі використали сучасні стандартні хімічні та інструментальні методи аналізу (титриметричні, полум'яної фотометрії, спектральний). Форму і розміри частинок срібного порошку вивчали методами оптичної та електронної мікроскопії. Теоретичні розрахунки та статистичне оброблення експериментальних даних здійснювали за допомогою персонального комп'ютера з використанням пакетів стандартних прикладних програм (MS Office, Excel, Adobe Photoshop CS5).

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що одержані в роботі результати є фізико-хімічною основою нового технологічного процесу перероблення вторинних розчинів аргентуму (I) нітрату з одержанням кондиційних продуктів: порошку срібла, калію нітрату та магнію хлориду гексагідрату (бішофіту), а саме:

– вперше запропонований і теоретично обґрунтований спосіб одержання порошку срібла з розчинів аргентуму (I) нітрату контактним осадженням магнієм з повним переробленням маточних розчинів у калію нітрат і магнію хлориду гексагідрат;

– встановлено теоретичні закономірності і кількісні залежності технологічних показників процесу виділення порошку срібла з розчинів аргентуму (I) нітрату

контактним осадженням магнієм (швидкості, ступеня вилучення срібла та якості продукту) від температури, складу початкового розчину (концентрації аргентуму (I) нітрату і додатка амонію нітрату), гідродинамічних умов. Визначено кінетичні характеристики цього процесу (область перебігу, константи швидкості, температурний коефіцієнт, уявну енергію активації) та фізико-хімічні властивості одержаних срібних порошків;

– виявлено закономірності нового технологічного процесу виділення калію нітрату з маточного розчину конверсією магнію нітрату калію хлоридом з висолюванням продукту у тверду фазу водним розчином ізопропілового спирту;

– доведена необхідність шестистадійного репульпаційного відмивання одержаного калію нітрату водним розчином ізопропілового спирту для одержання кондиційного продукту та визначено умови здійснення такого відмивання;

– визначено умови випарювання маточного розчину, кристалізації суміші магнію хлориду гексагідрату, калію нітрату і калію хлориду, екстрагування магнію хлориду з цієї суміші солей за допомогою водного розчину ізопропілового спирту та кристалізації кондиційного магнію хлориду гексагідрату з одержаного розчину.

Практичне значення одержаних результатів полягає в створенні нового технологічного процесу перероблення розчинів аргентуму (I) нітрату в порошок срібла контактним осадженням магнієм та виділенням з маточних розчинів складного калійно-азотного добрива (калію нітрату) і бішофіту. Одержані за запропонованою і розробленою технологією продукти повністю відповідають чинним стандартам і технічним умовам. Виконано узагальнені матеріально-енергетичні та техніко-економічні розрахунки, які переконливо свідчать про технологічну ефективність та економічну доцільність промислової реалізації розробленої технології.

Результати дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес Національного університету «Львівська політехніка» та передано ДП «Аргентум» (м. Львів) для розроблення ТЕО будівництва дослідної установки одержання срібних порошків на цьому підприємстві, що підтверджено відповідними актами.

Особистий внесок здобувача полягає у самостійному виконанні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів [1-5, 8-11], розробленні технологічного режиму і технологічної схеми, виконанні матеріально-енергетичних і техніко-економічних розрахунків, узагальненні і формулюванні основних положень дисертаційної роботи і висновків, підготовлені у співавторстві публікацій, наукових доповідей, формули та опису винаходів [6, 7]. Формулювання мети та завдань роботи, обґрунтування результатів досліджень, їх інтерпретацію, узагальнення і формулювання висновків здійснювали разом з науковим керівником. Внесок співавторів спільних публікацій полягав в обговоренні результатів досліджень та їх узагальненні.

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень, наведені в дисертаційної роботи, розглядали та обговорювали на II і III Міжнародних конференціях студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2009 і 2010 р.), Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій», (м. Харків, 2010 р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано п'ять наукових статей у фахових наукових журналах і збірниках, з них одна – у виданні, що входить до наукометричних баз даних, тези чотирьох доповідей та одержано два патенти України на корисну модель.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, висновків, п'ятих додатків та списку використаних джерел (142 найменувань). Повний обсяг дисертації становить 145 сторінок друкованого тексту, з них 109 сторінок основного тексту. Робота містить 34 рисунків і 44 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У *вступі* обґрунтовано актуальність роботи, сформульована мета і завдання досліджень, охарактеризовано наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, наведено відомості щодо апробації і публікації результатів роботи, її структури та обсягу.

У *першому розділі* «Огляд літератури» описано основні види срібловмісної вторинної сировини та відомі способи її перероблення. Вторинні розчини аргентуму (I) нітрату, одержані розчиненням відпрацьованих срібних катализаторів у нітратній кислоті, є вигідною з технологічної, економічної та екологічної точок зору сировиною для виробництва срібних порошків, що особливо важливо для народного господарства України, яка не має власних родовищ срібних руд промислового значення. Контактне осадження порівняно з відомими багатостадійними та енерговитратними способами перероблення таких розчинів дає змогу суттєво знизити енерговитрати, спростити процес та одержати срібло у вигляді дисперсного порошку. Узагальнено результати досліджень впливу різних технологічних чинників на показники процесу контактного осадження.

У *другому розділі* описано методику виконання досліджень та використане обладнання. Дослідження контактного осадження срібла здійснювали в термостатованому скляному реакторі об'ємом 800 см³, оснащеному дволопатевою мішалкою з регульованою кількістю обертів. Використовували розчини аргентуму (I) нітрату концентрацією 0,06...0,32 М і стехіометричну норму магнієвої стружки. Маточний розчин магнію нітрату випарювали до концентрації 10...40 мас. %, і додавали до нього калію хлорид у вигляді твердої солі або 20 %-го розчину. Використовували стехіометричну норму KCl і 10...40 %-ий його надлишок. Для висолювання утвореного в розчині калію нітрату в тверду фазу додавали водний розчин ізопропілового спирту, який містив 84...86 мас. % C₃H₇OH і відповідав складу конденсату, одержаного після відгонки спирту з його водних розчинів. Для одержання кондиційної калійної селітри щодо вмісту в ній хлоридів застосовували промивання одержаного осаду методами витіснення і репульпації. Промивною рідиною служив ізопропіловий спирт та його водні розчини. Розчин після відділення осаду калію нітрату і відгонки спирту випарювали та охолоджували для кристалізації з нього суміші солей KNO₃, KCl і MgCl₂·6H₂O. Для вилучення з цієї суміші бішофіту її обробляли екстрагентом, який містив 84...86 мас. % спирту і 14...16 мас. % води. У розчин при цьому повністю вилучався магнію хлорид і частково - калію хлорид, а калію нітрат й основна маса калію хлориду залишалися в

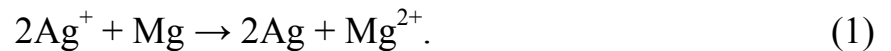
твердій фазі. Відфільтрований розчин подавали на відгонку з нього ізопропілового спирту й охолоджували, внаслідок чого в тверду фазу кристалізувався кондиційний бішофіт.

Хімічний аналіз початкових реагентів, проміжних і кінцевих розчинів та твердих фаз здійснювали за стандартними методиками.

Для теоретичних розрахунків та оброблення експериментальних даних використовували стандартні пакети програм персонального комп'ютера.

У *третьому розділі* наведено результати досліджень впливу на швидкість процесу контактного осадження, ступінь вилучення срібла з розчину, фізико-хімічні властивості одержаних срібних порошоків таких чинників: температури, концентрації аргентуму (I) нітрату та додатка амонію нітрату в початковому розчині, інтенсивності перемішування середовища.

Контактне осадження срібного порошку відбувається за таким основним рівнянням реакції:



Дослідження впливу температури на технологічні показники процесу вивчали в інтервалі 293...323 К. Експериментальні кінетичні дані (рис.1а) обробляли за допомогою кінетичного рівняння першого порядку

$$-\frac{dC}{d\tau} = KCS, \quad (2)$$

де K – константа швидкості процесу; C – концентрація іонів Ag^+ в розчині в момент часу τ , S – площа поверхні срібного порошку.

Прийнявши, що всі кристали срібла мають кубічну форму, після інтегрування рівняння (2) одержали вираз

$$-\frac{1}{6\sqrt[3]{G_{\max}^2}} \ln \frac{(\sqrt[3]{G_{\max}} - \sqrt[3]{G})^2}{\sqrt[3]{G_{\max}^2} + \sqrt[3]{G_{\max}} G + \sqrt[3]{G^2}} + \frac{1}{\sqrt{3}\sqrt[3]{G_{\max}^2}} \arctg \frac{2\sqrt[3]{G} + \sqrt[3]{G_{\max}}}{\sqrt{3}\sqrt[3]{G_{\max}}} - \frac{\pi}{6\sqrt{3}\sqrt[3]{G_{\max}^2}} = \beta\tau. \quad (3)$$

де G і G_{\max} – відповідно одержана кількість срібла і максимальна, яку можна виділити з розчину в тверду фазу; β – константа швидкості процесу $\text{хв}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$.

Одержані прямолінійні залежності (рис. 1б) підтверджують коректність застосування кінетичного рівняння (3) для опису процесу та свідчать про його перебіг у дифузійній області.

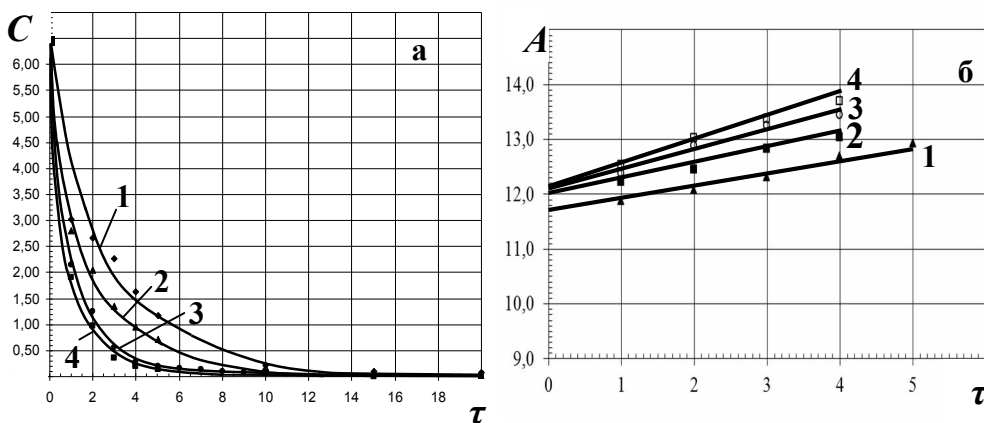


Рис. 1. Залежність концентрації іонів Ag^+ в розчині (C , г/дм^3) (а) і величини A (ліва частина рівняння(3)) (б) від часу (τ , хв) і температури (К): 1 – 293; 2 – 303; 3 – 313; 4 – 323

Використовуючи одержані графічні залежності (рис.1б), розраховали константи швидкості процесу, які дорівнюють ($\text{хв}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$): за 293 К – 0,249; 303 К – 0,282; 313

$K = 0,317$; $323 \text{ K} = 0,353$, температурний коефіцієнт (1,264) та уявну енергію активації (9145,4 Дж/моль), значення яких також підтверджує перебіг процесу в дифузійній області.

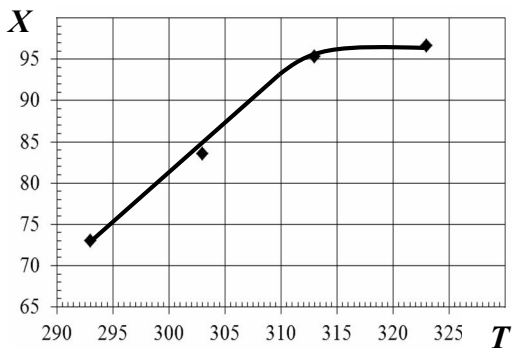
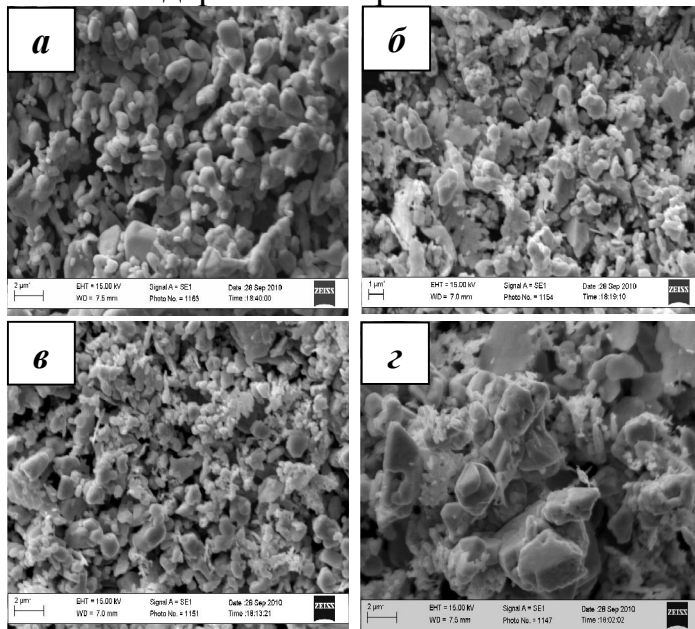


Рис. 2. Залежність ступеня осадження срібла з розчину ($X, \%$) від температури (T, K) за сталої тривалості процесу (5 хв)

Як видно з рис. 2, ступінь осадження срібла зростає з підвищенням температури до 313 К, а далі практично не змінюється. Відтак підвищення температури понад 313 К є недоцільним.

Мікрофотографії порошоків срібла, одержаних за допомогою електронного мікроскопа ZEISS (рис. 3), показують, що розміри частинок одержаних порошоків в інтервалі зміни температури 293...313 К практично не змінюються. Окремі частинки одержаних порошоків мають



чітку огранку і гексагональну симетрію відносно осі росту. Середня довжина частинок становить 0,5...2 мкм. Лише за 323 К розміри частинок істотно збільшуються, досягаючи в довжину 3...4 мкм, що свідчить, очевидно, про суттєве пришвидшення росту частинок, зумовлене збільшенням коефіцієнта дифузії іонів Ag^+ в розчині.

Рис. 3 Мікрофотографії (збільшення 5000 разів) порошоків срібла, осаджених за температур, К: а – 293; б – 303; в – 313;

Встановлено, що концентрація AgNO_3 в початковому розчині, яку змінювали в межах 0,06...0,32 М, не впливає на константу швидкості і швидкість процесу контактного осадження срібла. За різних початкових концентрацій AgNO_3 і стехіометричній нормі магнієвої стружки за 20 хвилин досягали повного вилучення срібла з розчину. Оскільки магній, крім реакції (1), неминуче частково витрачається на перебіг побічних реакцій



то повне вилучення срібла з розчину в цих умовах може досягатися лише внаслідок перебігу паралельної реакції відновлення іонів Ag^+ воднем



Простежується чітка закономірність укрупнення частинок отриманих срібних порошоків з підвищенням початкової концентрації AgNO_3 . У розчинах з низькою концентрацією солі внаслідок високої питомої електропровідності швидкість

утворення зародків висока, відтак у цих умовах утворюються дрібні частинки срібла. Із збільшенням концентрації солі зростає густина і в'язкість розчину, що, в свою чергу, спричинює зменшення граничного струму дифузії, тому процес зародкоутворення уповільнюється. Водночас питома електропровідність розчину зменшується, що супроводжується зменшенням кількості центрів кристалізації і швидким ростом утворених зародків, відтак формуються великі кристали з чітко вираженою геометричною формою та типовими для металу оптичними властивостями (блиском унаслідок заломлення і відбивання світла від поверхні). Оскільки ставили завдання одержати дрібний срібний порошок, то використання початкових розчинів з концентрацією понад $0,06 \dots 0,1$ М AgNO_3 є недоцільним.

У вторинних розчинах аргентуму (I) нітрату, одержаних розчиненням відпрацьованих срібних каталізаторів у нітратній кислоті, може бути присутній амонію нітрат, який утворюється внаслідок осадження домішок і нейтралізації надлишкової нітратної кислоти аміаком. Виявлено, що збільшення концентрації додатку амонію нітрату в межах $0,1 \dots 0,25$ моль/дм³ зумовлює пришвидшення процесу, відповідно збільшується і ступінь вилучення срібла з розчину. Подальше збільшення концентрації додатку (до $0,5$ моль/дм³) гальмує процес, що спричинює сповільнення дифузії іонів Ag^+ , зменшення молярної електропровідності розчину, а відтак і швидкості процесу.

Оскільки процес відбувається у дифузійній області, то надзвичайно важливим технологічним чинником є гідродинаміка процесу. Одержані результати досліджень свідчать, що збільшення інтенсивності перемішування до значення відцентрового критерію Рейнольдса 24200 зумовлює різке пришвидшення процесу, при цьому ступінь вилучення срібла з розчину зростає (рис.4). Подальша турбулізація середовища практично не інтенсифікує процес, оскільки ступінь вилучення і швидкість процесу при цьому не змінюються.

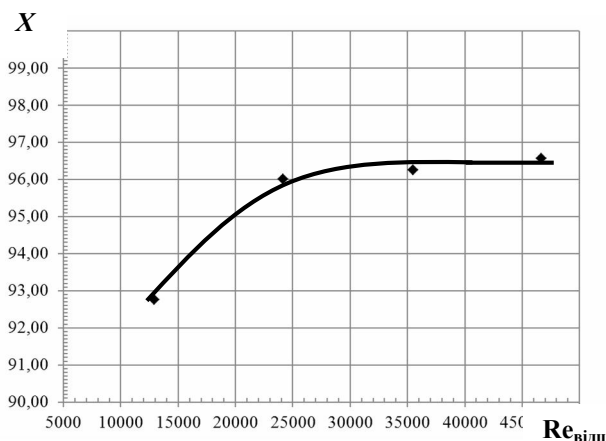


Рис.4. Залежність ступеня вилучення срібла з розчину (X, %) від інтенсивності перемішування ($Re_{\text{відц}}$) за сталої тривалості процесу (10 хв)

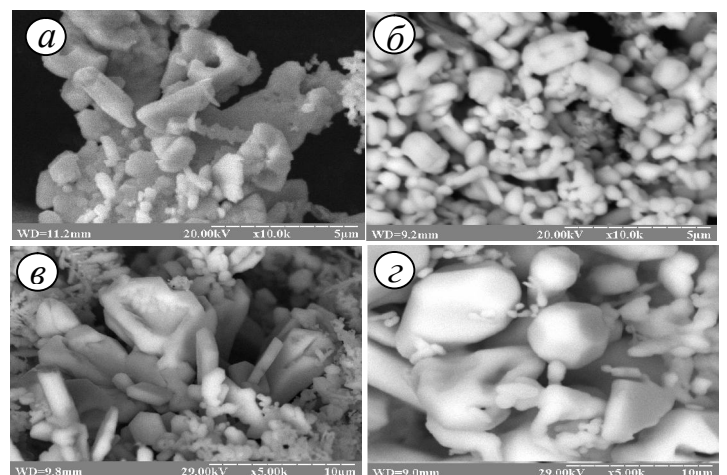
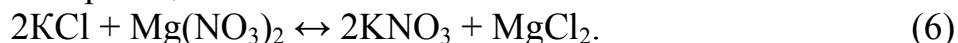


Рис.5. Мікрофотографії порошків срібла, осаджених за різної інтенсивності перемішування ($Re_{\text{відц}}$): а – 12950; б – 24200; в – 35500; г – 46700. Збільшення: а, б - 10000 разів; в, г - 5000 разів

Мікрофотографія срібного порошку (рис.5а), виділеного в умовах порівняно невеликої інтенсивності перемішування ($Re_{відц}$ 12950), свідчить, що частинки осаду розміром 3...4 мкм чітко ограничені, мають переважно тетра- і гексагональну симетрію відносно осі росту і можуть утворювати розгалужені дендрити у формі папороті. Подальша турбулізація середовища до $Re_{відц}$ 24200 перешкоджає формуванню дендритів і зумовлює невелике зменшення середніх розмірів окремих частинок до 0,5...2 мкм (рис.5б). В умовах високої турбулізації ($Re_{відц} > 35500$) в зоні обертання мішалки формується локальна зона, де перемішування практично відсутнє, що сприяє утворенню розгалужених дендритів у формі папороті і більших за розмірами кристалів правильної геометричної форми (рис.5в). За ще більшої турбулізації ($Re_{відц}$ 46700) ця локальна зона ще розширюється, що дає змогу вирости великим частинкам, розмір яких досягає 3...6 мкм (рис.5г). Спостерігається також чітко виражений вторинний ріст гексагональних пірамід на основі початкових кристалів (рис. 5г). Результати досліджень дали змогу вибрати раціональну інтенсивність перемішування, яка відповідає значенню $Re_{відц}$ 24200.

Одержаний в раціональних умовах здійснення процесу срібний порошок за фізико-хімічними характеристиками відповідає вимогам ТУ 1752-001-59839838-2003 до марки ПС-3 (табл.1).

У *четвертому розділі* наведено результати досліджень одержання супутніх кондиційних продуктів – калію нітрату і бішофіту, з маточних розчинів магнію нітрату, які залишаються після відділення срібного порошку. Для одержання калію нітрату використовували конверсію розчинів магнію нітрату з твердим калію хлоридом, яка відбувається за реакцією



Результати досліджень показали, що використання калію хлориду у вигляді розчину навіть за його надлишку зумовлює невисокий вихід одержаного калію нітрату, який не перевищує 63 %.

Таблиця 1

**Порівняння фізико-хімічних властивостей одержаного срібного порошку
з вимогами ТУ 1752-001-59839838-2003**

Назва параметра	Марка порошку			Одержаний порошок
	ПС-1	ПС-2	ПС-3	
Зовнішній вигляд	порошок від темно-сірого до чорного кольору	порошок сірого кольору	порошок світло-сірого кольору	порошок світло-сірого кольору
Насипна густина, г/см ³	0,8...1,5	0,6...1,2	0,9...1,4	1,09
Значення питомої поверхні: за БЕТ, м ² /г за газопроникністю, см ² /г	> 1,5 –	0,6...1,4 4500...6500	– 2500...3400	– 2520
Розподіл частинок за розміром, %	Розмір частинок, мкм			
10	< 1,5	1,2...2,5	1,5...3,5	< 3,0
50	< 4,0	2,5...5,0	4,0...8,0	
90	< 10,0	6,0...13,0	9,0...18,0	
Вміст срібла, мас. %, не менше	98,0	98,5	99,0	99,9

За умови використання твердого калію хлориду із збільшенням його кількості вміст Cl^- в одержаному продукті лінійно зростає, а вміст основної речовини, навпаки, є низьким (рис.5). Ступінь конверсії калію хлориду за умови його надлишку суттєво зменшується, в той час як ступінь конверсії магнію нітрату та вихід продукту відносно теоретичного практично не змінюються (рис.6). Це свідчить про те, що надлишкова кількість доданого калію хлориду участі в процесі конверсії практично не бере і не дає змоги змістити рівновагу реакції (6) праворуч.

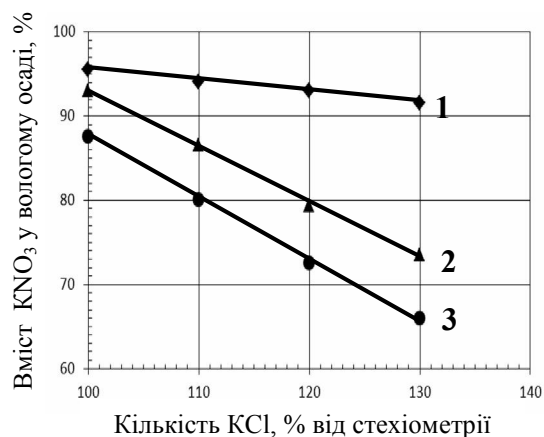


Рис.5. Залежність вмісту KNO_3 в продукті (%) від кількості KCl (% від стехіометричної норми) до розчинів магнію нітрату різної концентрації (мас. %): 1-10; 2 - 20; 3-30

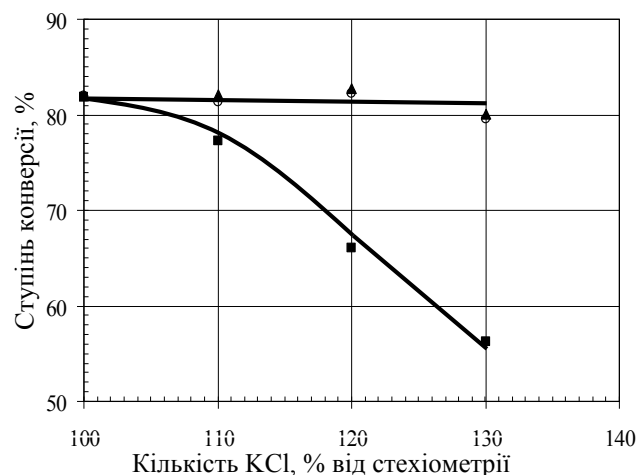


Рис. 6. Залежність ступеня конверсії (%) від кількості KCl в 20 %-му розчині магнію нітрату: ■ – за калію хлоридом; ○ – за магнію нітратом; ▲ – відносно теоретичного

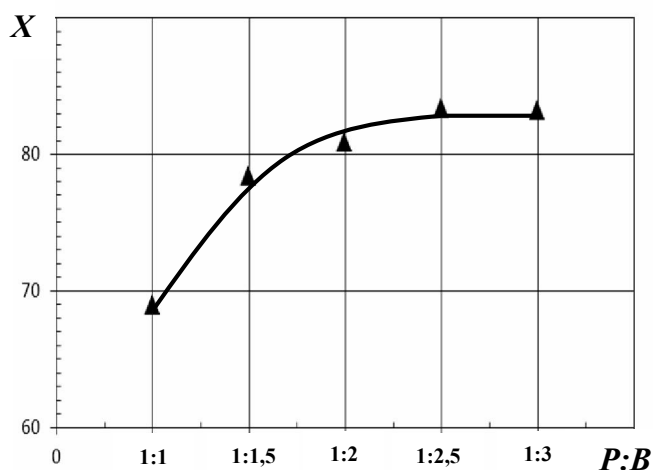


Рис.7. Залежність виходу калійної селітри (X, %) від масового співвідношення між реагентами та висолювачем (P:B)

Як видно (рис.7), вихід калію нітрату зростає із збільшенням кількості доданого водного розчину ізопропілового спирту (86 мас. % $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$). Однак високі значення співвідношення між реакційною масою і висолювачем ($P:B > 1:2,5$) спричинять необхідність подальшої утилізації великих обсягів маточного розчину, а відтак підвищені енерговитрати. Отже, доцільним масовим співвідношенням між реагентами і висолювачем слід вважати 1:2,0...1:2,5.

Для одержання кондиційного калію нітрату щодо вмісту хлоридів, вологий осад промивали ізопропіловим спиртом та його водними розчинами (86, 80 і 75 мас. % спирту). Застосування шестистадійного промивання методом витіснення не дало змоги одержати продукт потрібної якості. Результати досліджень репульпаційного промивання за допомогою водного розчину ізопропілового спирту (84...86 мас. % $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ і 14...16 мас. % H_2O) і відношення T:P 1:1,5 показали, що промитий осад

містить 0,0335 мас. % KCl. Після його сушіння продукт містить (%): KNO_3 – не менше 99,87; вологи – не більше 0,1; хлоридів у перерахунку на NaCl – не більше 0,026, і повністю відповідає вимогам ГОСТ 19790–74 до марки В на цей продукт.

У цьому ж розділі наведено результати досліджень перероблення маточного розчину після відділення осаду калію нітрату і відгонки ізопропілового спирту з нього в кондиційний магнею хлорид гексагідрат (бішофіт). Температура відгонки органічного висоловача з маточного розчину не повинна перевищувати 353,1 К, при цьому склад конденсату відповідає (мас. %): 86...88 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ і 12...14 H_2O , який можна використати циклічно для осадження калію нітрату. Ступінь відгонки спирту становить 99,95 %. Одержаний після відгонки спирту розчин містив (мас. %): K^+ 1,88; Mg^{2+} 3,32; Cl^- 9,65; NO_3^- 3,33; ізопропілового спирту 0,10 і H_2O 81,72. Розчин випарювали до різних ступенів випарювання та охолоджували до температури навколишнього середовища для визначення можливості якнайповнішого виділення солей в тверду фазу.

Унаслідок випарювання за атмосферного тиску (табл.2) кінцева температура розчину підвищувалася до 136 °С, що спричинювало виділення в тверду суміші кристалогідратів $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Для зниження температури кипіння розчину і кристалізації магнею хлориду тільки у вигляді гексагідрату випарювання здійснювали під вакуумом. Як бачимо, з підвищенням ступеня випарювання розчину вміст KNO_3 в осаді збільшується, а вміст KCl, навпаки, зменшується, що переконливо свідчить про інтенсифікацію процесу конверсії залишкової кількості калію хлориду в розчині в калію нітрат за підвищених температур. Повне вилучення K^+ в тверду фазу спостерігаємо за 64,3 %-го ступеня випарювання, ступінь вилучення Mg^{2+} при цьому досягає 89,04 %. Глибше випарювання розчину призводить до масової кристалізації солей вже в процесі випарювання, що створюватиме труднощі для циркуляції утвореної суспензії в промисловому випарному апараті. Тому ступінь випарювання не повинен перевищувати 64,3 %.

Таблиця 2

Результати досліджень кристалізації суміші солей з випареного розчину

Тиск	Ступінь випарювання, %	Температура наприкінці випарювання, °С		Вихід вологого осаду, кг на 100 кг початкового розчину	Ступінь вилучення, %		Склад одержаного осаду, мас. %				
		парів	розчину		K^+	Mg^{2+}	KNO_3	KCl	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Волога
Атмосферний	44,7	100	136	13,26	94,28	26,69	10,28	16,29	39,24	32,23	1,96
Вакуум ($0,78 \cdot 10^5$ Па)	47,6	73	95	11,08	83,17	23,65	1,81	20,13	77,18	-	0,88
Вакуум ($0,77 \cdot 10^5$ Па)	51,0	74	96	12,02	91,53	27,08	3,62	19,17	75,87	-	1,34
Вакуум ($0,76 \cdot 10^5$ Па)	64,3	82	105	31,64	100,00	89,04	14,61	0,55	79,20	-	5,64

Для розділення одержаної суміші солей її обробляли водним розчином ізопропілового спирту, який містив 86...88 мас. % C_3H_7OH , за різних масових співвідношень між вологим осадом та екстрагентом. Показано що магнію хлорид практично повністю вилучається в рідку фазу, калію нітрат практично нерозчинний, а калію хлорид розчиняється незначно. Експериментально визначене співвідношення 1:5 дало змогу після відгонки екстрагента і охолодження розчину одержати кондиційний бішофіт, який повністю відповідає вимогам чинних ТУ 2152-042-00203275-2006. Повернення твердого залишку після екстрагування, який містить (мас. %): KNO_3 37,55; KCl 59,52; $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; 2,48; $H_2O_{гир}$ 0,45, на стадію висолювання дає змогу підвищити загальний вихід KNO_3 до 88...89 % від теоретичного.

У *шостому розділі* наведено норми технологічного режиму (табл.3), описано розроблені функціональну і технологічну схеми перероблення вторинних розчинів аргентуму (I) нітрату в кондиційні продукти (срібний порошок, калію нітрат і бішофіт). Згідно з технологічною схемою (рис.8) початковий розчин аргентуму (I) нітрату подають у реактор 2. Сюди ж подають стехіометричну норму магнієвої стружки, розраховану за реакцією (1). Рациональна тривалість процесу – 20 хв. Інтенсивність перемішування реакційної маси відповідає турбулентному режиму ($Re_{відц} = 24200$). Рациональну температуру 313 К забезпечують подачею в теплообмінну оболонку реактора 2 гарячої води. Утворену в реакторі 2 суспензію розділяють на нутч-фільтрі 4. Відфільтрований срібний порошок надходить на промивання водою, сушіння і далі - на склад як готова продукція. Одержаний продукт відповідає вимогам чинних ТУ 1752-001-59839838-2003 до марки ПС-3, ТУ У 24.4-13815264-014-2004 та ISO 9001 AG-101-110-MSDS.

Таблиця 3

Рациональні значення параметрів і показників на окремих стадіях процесу

Назва параметра або показника, одиниця вимірювання	Значення
Контактне осадження срібного порошку	
Вміст $AgNO_3$ у початковому розчині, мас. %	1,0...1,8
Кількість магнієвої стружки	Стехіометрична норма
Інтенсивність перемішування ($Re_{відц}$)	24200
Температура, К	313
Тривалість процесу, хв	20
pH розчину	5,5...7,0
Ступінь вилучення Ag^+ з розчину, %	100
Фізико-хімічні властивості одержаного продукту:	
а) вміст Ag, %	99,9
б) насипна густина, г/см ³	1,09
в) питома поверхня за газопроникністю, см ² /г	2520
г) розмір частинок, мкм	0,5...2,0
Конверсія магнію нітрату і висолювання калію нітрату	
Вміст $Mg(NO_3)_2$ у початковому розчині, мас. %	20
Кількість калію хлориду	Стехіометрична норма
Температура конверсії, К, не вище	293
Ступінь конверсії, % від теоретичного	81,2...83,1
Вміст у висолювачі, мас. %:	
а) ізопропілового спирту	86...88
б) води	12...14
Масове співвідношення між реакційною масою і висолювачем	1:2,0...2,5

Продовження табл.3

Температура висолювання, К, не вище	293
Тривалість процесу, хв, не менше	40
Загальний вихід KNO_3 , %	88...89
Репульпаційне промивання осаду калію нітрату	
Вміст у промивній рідині, мас. %:	
а) ізопропілового спирту	86...88
б) води	12...14
Масове співвідношення між промивною рідиною і осадом	1:1,0...1:1,5
Кількість стадій репульпаційного промивання	6
Тривалість кожної стадії промивання, хв	10
Сушіння калію нітрату	
Температура топкових газів на вході в сушарку, К	573
Кількість природного газу, кг/т калійної селітри	6,50
Температура висушеного матеріалу, К, не вище	553
Фізико-хімічні характеристики одержаного продукту:	
а) зовнішній вигляд	Білі кристали
б) масова частка KNO_3 , %, не менше	99,87
в) масова частка хлоридів (в перерахунку на NaCl), %, не більше	0,026
г) вологість, не більше	0,1
д) масова частка солей кальцію і магнію (в перерахунку на Ca, %, не більше)	Відсутня
Вихід калійної селітри, т/т срібного порошку	0,624
Відгонка ізопропілового спирту з маточного розчину	
Температура парів, К, не вище	353,1
Вміст у конденсаті, мас. %:	
а) ізопропілового спирту	86...88
б) води	12...14
Витрата граючої пари, т/т калійної селітри	7,5
Ступінь відгонки ізопропілового спирту, %	99,95
Випарювання маточного розчину і кристалізація солей	
Ступінь випарювання, %	64,5...64,8
Температура кипіння розчину, $^{\circ}C$, не вище	116,7
Витрата граючої пари, т/т бішофіту	2,55
Температура кристалізації, К	298
Витрата охолоджувальної води, м ³ /т бішофіту	0,09
Вихід осаду, т/т бішофіту	1,20...1,25
Екстрагування магнію хлориду з суміші солей	
Масове співвідношення між осадом та екстрагентом, не більше	1:5
Вміст в екстрагенті, мас. %:	
а) ізопропілового спирту	86...88
б) води	12...14
Відгонка екстрагенту і кристалізація бішофіту	
Температура парів, К, не вище	353,1
Витрата граючої пари, т/т бішофіту	3,4...3,5
Ступінь відгонки ізопропілового спирту, %	99,95
Вміст у конденсаті, мас. %:	
а) ізопропілового спирту	86...88
б) води	12...14
Температура кристалізації, К	298
Витрата охолоджувальної води, м ³ /т бішофіту	70,0
Вихід бішофіту, т/т срібного порошку	0,68
Фізико-хімічні характеристики одержаного продукту:	
а) зовнішній вигляд	Кристали білого кольору
б) масова частка $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, %, не менше	98,02
в) масова частка іонів лужних металів ($K^+ + Na^+$), %, не більше	0,8
г) вологість, не більше	0,78

Відфільтрований маточний розчин випарюють у випарному апараті 6 до вмісту 20 мас. % $Mg(NO_3)_2$ і подають у реактор 9. Сюди ж надходить стехіометрична норма

калію хлориду, розрахована за реакцією (6). Проконвертована реакційна маса надходить у реактор 11, куди подають оборотний водний розчин ізопропілового спирту, який містить 86...88 мас. % C_3H_7OH , за відношення між масами реагентів і висолювача 1:2,5. Унаслідок висолювальної дії спирту калію нітрат виділяється в тверду фазу. Одержану суспензію розділяють на нутч-фільтрі 13.

Відфільтрований осад калію нітрату шість разів промивають від домішки хлоридів репульпацією водним розчином ізопропілового спирту, який містить 86...88 мас. % C_3H_7OH , за масового співвідношення між вологим осадом і промивною рідиною 1:1...1:1,5. Промитий осад калію нітрату з вологістю 3,74 мас. % подають в обертову барабанну сушарку 12, де висушують гарячими топковими газами з температурою 300 °С. Висушений калію нітрат, який містить не менше як 99,87 мас. % KNO_3 ; хлоридів у перерахунку на $NaCl$ не більше як 0,026 мас. %; $H_2O_{гир}$ не більше як 0,1 мас. %, подають на охолодження і далі на склад для пакування.

Відфільтрований розчин після нутч-фільтр 13 подають на відгонку ізопропілового спирту у розгінний куб 15. Відігнані пари спирту і води охолоджують водою і конденсують у холодильнику 16. Ступінь відгонки спирту становить 99,95 %. Одержаний конденсат, який містить 86...88 мас. % C_3H_7OH і 12...14 мас. % H_2O , повертають на стадію висолювання калію нітрату в реактор 11.

Розчин з розгінного куба подають у вакуум-випарний апарат 21. Ступінь випарювання становить 64,8 %. Випарений розчин стікає в кристалізатор 22, де відбувається кристалізація осаду $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, забрудненого KCl і KNO_3 . Одержану суспензію розділяють на нутч-фільтрі 23. Відфільтрований маточний розчин, що містить 14,03 мас. % $Mg(NO)_3$ і 12,82 мас. % $MgCl_2$, повертають на стадію конверсії в реактор 9.

Відфільтрований вологий осад, який містить (мас. %): $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 80,74, KNO_3 12,7, KCl 0,92 і H_2O 5,64, подають в екстрактор 26. Сюди ж надходить водний розчин ізопропілового спирту, який містить 86...88 мас. % C_3H_7OH , у масовому співвідношенні до вологого осаду 5:1. Магнію хлорид екстрагується в рідку фазу. Калію нітрат і більша частина калію хлориду залишаються в твердій фазі. Одержану суспензію розділяють на нутч-фільтрі 27. Відфільтрований осад, який містить (мас. %): KNO_3 96,81, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 2,77 і вологи 0,42, повертають на стадію висолювання в реактор 11. Водно-спиртовий розчин, який містить 6,26 мас. % $MgCl_2$ і 0,15 % KCl , подають в розгінний куб 28, де з нього відганяють спиртово-парову фазу, яку конденсують у холодильнику-конденсаторі 29 і повертають в екстрактор 26. Розчин після відгонки, що містить 41,76 мас. % $MgCl_2$, подають у кристалізатор 34, де внаслідок охолодження кристалізується осад магнію хлориду гексагідрату (бішофіту). Одержану суспензію розділяють на нутч-фільтрі 35.

Відфільтрований розчин повертають на подальшу відгонку спиртово-парової фази у розгінний куб 28. Одержаний осад бішофіту з вологістю 0,45 мас. % подають на склад.

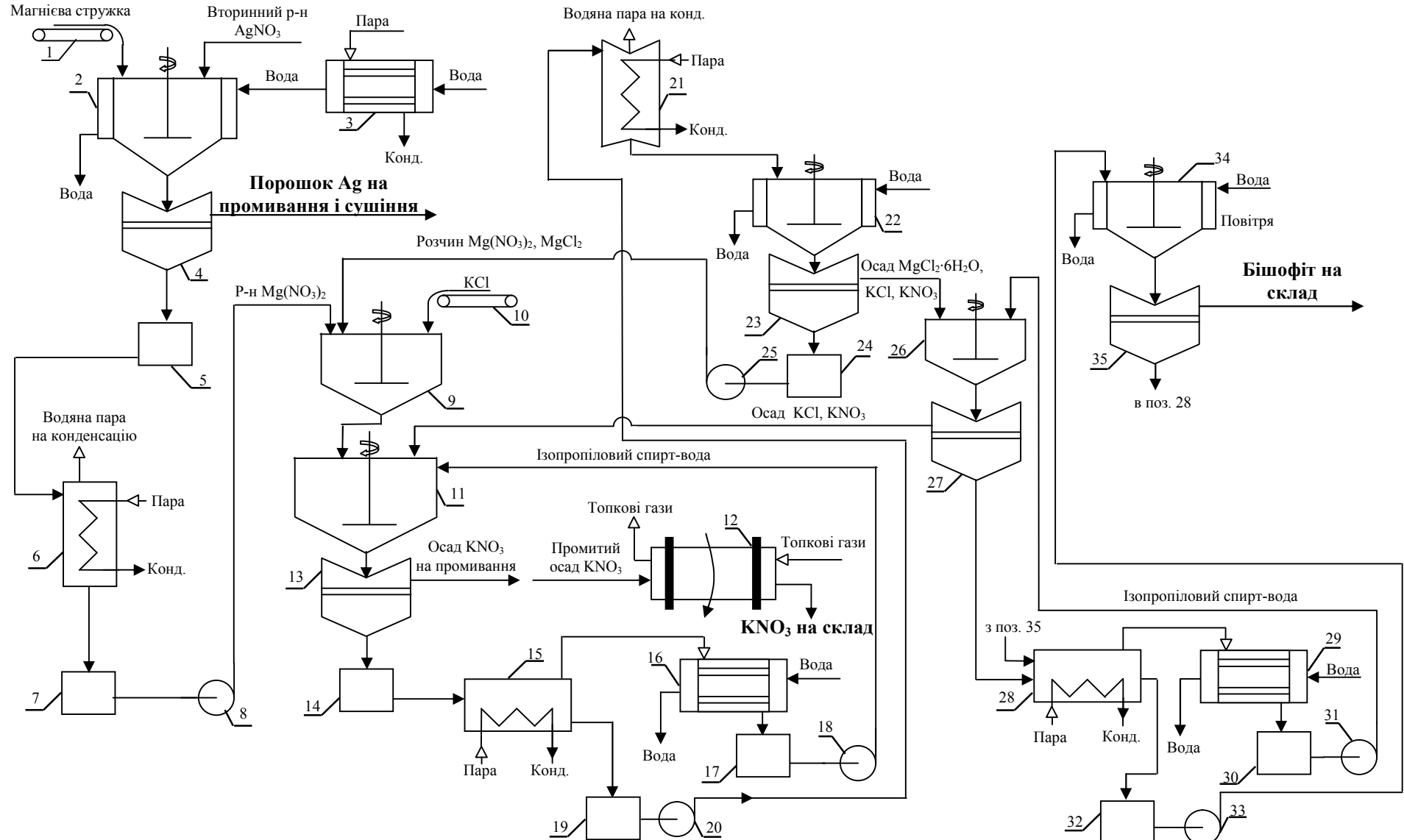


Рис. 8. Технологічна схема перероблення вторинних розчинів аргентуму (I) нітрату:

1, 10 – транспортери; 2 – реактор-цементатор; 3 – підігрівач; 4, 13, 23, 27, 35 – нутч-фільтри; 5, 7, 14, 17, 19, 24, 30, 32 – збірники; 8, 18, 20, 25, 31, 33 – насоси; 9, 11, – реактори з мішалкою; 22, 34 – кристалізатори; 26 – екстрактор; 12 – барабана сушарка; 6, 21 – випарні апарати; 15, 28 – перегінні куби; 16, 29 – холодильники-конденсатори

Виконані матеріально-теплові розрахунки всіх стадій процесу, розрахунків та вибір необхідного технологічного обладнання дали змогу розрахувати матеріальні та енергетичні витрати для одержання 1 кг срібного порошку (табл. 4). Розрахована собівартість одержаного за запропонованою технологією срібного порошку становить 2314,90 грн. Ціна 1 кг срібного порошку марки AG-101 на світовому ринку становить 1216 USD або 9667,2 грн. за діючим курсом валют НБУ. За умови промислового впровадження розробленої технології очікуваний прибуток від реалізації 1 кг готового продукту (срібного порошку) дорівнюватиме 7652,3 грн.

Таблиця 4

Матеріальні та енергетичні витрати для одержання 1 кг срібного порошку

Статті витрат	Одиниця	Ціна, грн.	Кількість	Сума
1. Сировина та матеріали:				
1.1. Срібний брухт (відпрацьований каталізатор, 75 % Ag)	кг	1040	1,333	1386,32
1.2. Нітратна кислота, 58 %-а, «ч»	т	6790	0,00134	9,10
1.3. Магнієва стружка	кг	7,94	0,111	0,88
1.4. Ізопропіловий спирт (втрати)	кг	12,22	0,01937	0,24
1.5. Калію хлорид	т	1898	0,00058	1,10
Разом за ст. 1	-	-	-	1397,64
2. Енергетичні витрати:				
2.1. Електроенергія	кВт·год	0,7124	1,21	0,86
2.2. Водяна пара	Гкал	348,42	0,014	4,88
2.3. Паливо (природний газ)	1000 м ³	2911,01	0,000009	0,03
2.4. Вода оборотна охолоджувальна	1000 м ³	281,67	0,115	0,03
Разом за ст. 2	-	-	-	5,80
3. Супутні товарні продукти:				
3.1. Калію нітрат	т	20400	0,00062	12,65
3.2. Бішофіт	т	2730	0,00068	1,85
Разом за ст. 3	-	-	-	14,50
Разом (статті 1 + 2 - 3)	-	-	-	1388,94

Отже, виконані техніко-економічні розрахунки переконливо свідчать про низьку собівартість одержаного срібного порошку, прибутковість і доцільність промислової реалізації розробленої технології.

ВИСНОВКИ

Унаслідок виконання дисертаційної роботи вирішено важливе науково-технічне завдання, яке полягає у розробленні нового технологічного процесу виробництва срібних порошків з відхідних розчинів аргентуму (I) нітрату і цінних супутніх продуктів – калію нітрату і бішофіту.

1. Недоліки існуючих способів вилучення срібла з його вторинних розчинів (високі енергетичні витрати, низький ступінь вилучення, багатостадійність) можна усунути застосуванням контактного осадження магнієм.

2. Процес контактного осадження срібла з вторинних розчинів аргентуму (I) нітрату магнієм описується кінетичним рівнянням першого порядку. Визначені кінетичні характеристики процесу (температурний коефіцієнт 1,264 та уявна енергія активації 9145,4 Дж/моль) свідчать про дифузійну область перебігу процесу.

Необхідними умовами для досягнення 100 %-го ступеня вилучення срібла з розчину та одержання продукту з необхідними фізико-хімічними характеристиками є стехіометрична кількість магнієвої стружки, температура 313 К, тривалість процесу 15...20 хвилин, концентрація аргентуму (I) нітрату в початковому розчині 0,06...0,1 М, концентрація додатка амонію нітрату в розчині не більше 0,25 М, інтенсивність перемішування, що відповідає $Re_{\text{відц}}$ 24200.

3. Поєднання оптимальних фізико-хімічних і технологічних чинників дає змогу одержати срібний порошок, який за всіма фізико-хімічними характеристиками (зовнішнім виглядом, насипною густиною, питомою поверхнею, розміром частинок та чистотою) повністю відповідає вимогам чинних ТУ 1752-001-59839838-2003 до марки ПС-3, ТУ У 24.4-13815264-014-2004 та ISO 9001 AG-101-110-MSDS на цей продукт.

4. Одержані маточні розчини магнію нітрату доцільно переробити в цінний супутний продукт – калію нітрат конверсією з калію хлоридом з наступним висолюванням продукту в тверду фазу додаванням водного розчину ізопропілового спирту (86...88 мас. % C_3H_7OH і 12...14 мас. % H_2O). Для забезпечення високих технологічних показників (вихід калію нітрату 80,7...83,14 % від теоретичного, вміст залишкового Cl^- в продукті 0,5...1,6 %), у процесі конверсії слід використати стехіометричну кількість твердого калію хлориду; вміст $Mg(NO_3)_2$ в початковому розчині повинен становити 20 мас. %; температура – не вище 293 К; масове співвідношення між проконвертованими реагентами і водно-спиртовим висолувачем - 1:2...1:2,5.

5. Після шестистадійного репульпаційного промивання водним розчином ізопропілового спирту складу (мас. %): C_3H_7OH 86...88, H_2O 12...14, за масового співвідношення між вологим осадом і промивною рідиною 1:1...1:1,5 та сушіння одержаний продукт містить (%): KNO_3 – не менше 99,87; вологи – не більше 0,1; хлоридів у перерахунку на $NaCl$ – не більше 0,026, і повністю відповідає вимогам ГОСТ 19790–74 до марки В на цей продукт.

6. Відгонка органічного висолувача з маточного розчину за температури не вище 353,1 К забезпечує одержання конденсату складу (мас. %): 86...88 C_3H_7OH і 12...14 H_2O , який можна циклічно використати для осадження калію нітрату. Ступінь відгонки спирту становить 99,95 %.

7. Унаслідок вакуум-випарювання одержаного після відгонки спирту розчину та його наступного охолодження в тверду фазу виділяється суміш солей $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, KNO_3 і KCl , з якої можна селективно екстрагувати магнію хлорид. Екстрагентом служить водний розчин ізопропілового спирту (86...88 мас. % спирту і 12...14 мас. % води). Після відгонки ізопропілового спирту та охолодження розчину в тверду фазу кристалізується бішофіт, який повністю відповідає вимогам чинних ТУ 2152-042-00203275-2006 на цей продукт.

8. Запропонована і розроблена технологія перероблення вторинних розчинів аргентуму нітрату контактним осадженням срібного порошку магнієвою стружкою з наступним одержанням з маточних розчинів калію нітрату і бішофіту є простою, дає змогу одержати три кондиційні, гостро необхідні для народного господарства продукти, передбачає використання стандартного обладнання та замкненого циклу використання водного розчину ізопропілового спирту.

9. Собівартість 1 кг одержаного срібного порошку становить 2314,9 грн. за його ціни 9667,2 грн., що підтверджує прибутковість та доцільність промислової реалізації розробленого технологічного процесу.

10. Результати дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес Національного університету «Львівська політехніка» та передано ДП «Аргентум» (м. Львів) для розроблення ТЕО будівництва дослідної установки одержання срібних порошків на цьому підприємстві, що підтверджено відповідними актами.

Перелік публікацій за темою дисертації:

1. Перекупко Т.В. Вплив температури на процес контактного осадження срібла на магнієвій стружці / Т.В. Перекупко, О.О. Мудрий // Вісник НУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2009. – № 644. – С. 13-16. (*Здобувачем визначено закономірності впливу температури на процес контактного осадження срібла на магнієвій стружці*).

2. Перекупко Т.В. Срібло. Дослідження контактного осадження з розчинів срібла нітрату магнієм в різних гідродинамічних умовах / Т.В. Перекупко, О.О. Мудрий // Хімічна промисловість України. – 2010. – № 3. – С. 22-26. (*Здобувачем визначено закономірності впливу гідродинамічних умов на процес контактного осадження срібла на магнієвій стружці та фізико-хімічні властивості одержаних срібних порошків*).

3. Перекупко Т.В. Дослідження швидкості контактного осадження срібла з його розчинів на магнієвій стружці / Т.В. Перекупко, О.О. Мудрий // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – № 5. – С. 110-114. (*Здобувач встановив закономірності впливу концентрацій $AgNO_3$ і додатку NH_4NO_3 на ступінь вилучення срібла з розчину*).

4. Перекупко Т.В. Одержання калійної селітри конверсією магнію нітрату калію хлоридом з висолюванням ізопропіловим спиртом / Т.В. Перекупко, О.О. Мудрий, І.М. Кучак // Вісник НУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2010. – № 667. – С. 30-34. (*Здобувач визначив необхідні умови здійснення конверсії розчинів магнію нітрату з твердим KCl та висолювання утвореного калію нітрату в тверду фазу водним розчином ізопропілового спирту*).

5. Яворський В.Т. Фізико-хімічні властивості порошків срібла, одержаних контактним осадженням магнієм / В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, О.О. Мудрий // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2013. – № 1. – С. 72-77. (*Здобувач виконав експериментальні дослідження фізико-хімічних властивостей порошків*).

6. Патент на корисну модель №20172 А Україна, МПК⁷ С 22 В 3/00. Спосіб одержання металів з розчинів вилуговування / Кунтий О.І., Зозуля Г.І., Курилець О.Г., Мудрий О.О.; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». – № 200607661; заявл. 10.07.06; опубл. 15.01.07, Бюл. № 1. (*Особистий внесок здобувача - виконання експериментальних досліджень та участь у розробленні формули винаходу*).

7. Патент на корисну модель № 75618 Україна, МПК С 01 D 9/00; С 01 F 5/30. Спосіб одержання калію нітрату і магнію хлориду з калію хлориду і магнію нітрату / Яворський В.Т., Перекупко Т.В., Мудрий О.О., Перекупко А.В.; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». – №u201205689;

заявл. 10.05.2012; опубл.10.12.2012, Бюл.№23. (*Особистий внесок здобувача - виконання експериментальних досліджень та участь у розробленні формули винаходу*).

8. Вплив температури на процес контактного осадження срібла на магнієвій стружці /Т.В. Перекупко, О.О. Мудрий: матеріали II Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. – К.: Київський політехнічний інститут, 2009. – С.224.

9. Вплив швидкості перемішування на процес контактного осадження срібла на магнієвій стружці /Т.В. Перекупко, О.О. Мудрий: матеріали III Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. – К.: Київський політехнічний інститут, 2010. – С. 245.

10. Перероблення розчинів аргентуму (I) нітрату з одержанням порошкового срібла контактним осадженням магнієм /Т.В. Перекупко, О.О. Мудрий: матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій». – Харків: Харківський політехнічний інститут, 2010. – С. 330-332.

11. Дослідження процесу одержання калійної селітри з відхідних розчинів магнію нітрату / Т.В. Перекупко, О.О. Мудрий, І.М. Кучак: Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій». – Харків : Харківський політехнічний інститут, 2010. – С. 60-62.

АНОТАЦІЇ

Мудрий О.О. Перероблення вторинних розчинів аргентуму нітрату контактним осадженням магнієм у кондиційні продукти (порошкове срібло, калію нітрат і бішофіт). – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Київ, 2013.

Дисертація спрямована на створення технології перероблення вторинних розчинів аргентуму (I) нітрату, які утворюються внаслідок нітратного розчинення відпрацьованих срібних катализаторів. Розроблена в дисертаційній роботі технологія ґрунтується на контактному осадженні срібного порошку магнієвою стружкою. Це дає змогу здійснити процес в простому серійному обладнанні, значно знизити енерговитрати, досягнути високі техніко-економічні показники одержання продуктів. Вивчено вплив основних технологічних чинників (температури, концентрації аргентуму (I) нітрату і додатка амонію нітрату в початковому розчині, гідродинамічних умов) на швидкість процесу, ступінь вилучення срібла з розчину та фізико-хімічні характеристики одержаного срібного порошку, який повністю відповідає вимогам чинних технічних умов на цей продукт. Визначено кінетичні характеристики процесу контактного осадження срібла з вторинних розчинів аргентуму (I) нітрату магнієвою стружкою. Доведено можливість та визначено умови перероблення маточних розчинів після відділення срібного порошку в супутні цінні продукти – калію нітрат і бішофіт. Запропоновано одержувати калію

нітрат конверсією маточних розчинів магнію нітрату з твердим калію хлоридом і виділенням у тверду фазу за допомогою органічного висолювача селективної дії (ізопропілового спирту), який циклічно використовують у процесі. Маточний розчин після відділення осаду калію нітрату і відгонки спирту випарюють під вакуумом з виділенням в тверду фазу суміші солей калію нітрату, калію хлориду і бішофіту. Запропоновано екстрагувати магнію хлорид з одержаної суміші солей органічним екстрагентом селективної дії (водним розчином ізопропілового спирту). Після відгонки останнього й охолодження розчину в тверду фазу кристалізується бішофіт, якість якого повністю відповідає вимогам чинного Державного стандарту. Розроблена технологічна схема не потребує використання спеціального обладнання. Виконані матеріально-теплові і техніко-економічні розрахунки переконливо засвідчують низьку собівартість одержаного срібного порошку, прибутковість і доцільність промислової реалізації розробленої технології.

Ключові слова: вторинні розчини аргентуму (I) нітрату, контактне осадження, магнієва стружка, срібний порошок, калію нітрат, бішофіт.

Mydrii A.A. Processing of the secondary silver (I) nitrate solutions by contact precipitation by magnesium shaving in conditioned products (silver powder, potassium nitrate and bischofite). - Manuscript.

Dissertation for the graduate degree of Candidate of Technical Sciences on the speciality 05.17.01 - technology of inorganic substances. National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute» – Kyiv, 2013

The thesis aims to development of technology of processing of the second silver (I) nitrate solutions, which are formed as a result of nitrate dissolution of the used silver catalysts. Developed technology is founded on the contact precipitation of silver powder by magnesium shaving. It enables to carry out a process in a simple serial equipment, considerably to reduce energy expenses, amount to high technological and economic indexes of receiving of products. Influence of basic technological factors (temperature, the concentration of silver (I) nitrate and addition of ammonium nitrate in initial solution, hydrodynamics) is studied on speed of process, degree of exception of silver from solution and physical and chemical descriptions of the obtained silver powder which fully responds to requirements operating technical requirements on this product. Kinetic descriptions of contact precipitation process of silver from the second solutions of silver nitrate by magnesium shaving are determined. Possibility and conditions of processing of mother solutions after the separation of silver powder in concomitant valuable products as potassium nitrate and bischofite are proved. It is suggested to obtain potassium nitrate by conversion of mother solutions of magnesium nitrate with a hard potassium chloride and precipitation in a hard phase by organic salting-out agent of selective action as the isopropyl alcohol, which is cyclic used in a process. Mother solution after the separation of sediment of potassium nitrate and distillation of alcohol is evaporated under vacuum with a selection in the hard phase of salt mixture of potassium nitrate, potassium chloride and bischofite. It is suggested to extract magnesium chloride from the obtained salt mixture by organic extractive solvent of selective action (water solution of the isopropyl alcohol). After distillation of the isopropyl alcohol and cooling of solution in a hard phase is

crystallized bischofite, which fully responds to requirements the operating State standard. Developed technological chart does not need the using of the special equipment. Completed material and thermal and feasibility calculations strongly indicate low cost obtained silver powder, profitability and feasibility of the developed industrial technology. Executed material, thermal, technological and economic calculations make it clear that the obtained silver powder has the low prime cost and the developed technology is profitable and can to be realizable in industry.

Key words: second silver nitrate solutions, contact precipitation, magnesium shaving, silver powder, potassium nitrate, bischofite.

Мудрый А.А. Переработка вторичных растворов нитрата серебра контактным осаждением магнием в кондиционные продукты (порошковое серебро, нитрат калия и бишофит). – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 - технология неорганических веществ. - Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Киев, 2013.

Впервые разработана технология переработки вторичных растворов нитрата серебра, образующиеся при растворении отработанных серебряных катализаторов в азотной кислоте. Разработанная технология основана на контактном осаждении серебряного порошка магниевой стружкой, что позволяет использовать простое серийное оборудование, значительно снизить энергозатраты, достичь высоких технико-экономических показателей получения конечных продуктов. Изучено влияние основных технологических параметров (температуры, концентрации нитрата серебра и примеси нитрата аммония в исходном растворе, гидродинамики) на скорость процесса, степень извлечения серебра и физико-химические свойства полученного серебряного порошка. Определены кинетические показатели процесса контактного осаждения серебра из вторичных растворов нитрата серебра магниевой стружкой. Доказано, что процесс протекает в диффузионной области и описывается кинетическим уравнением первого порядка. Определены рациональные условия процесса контактного осаждения серебряного порошка, а именно: температура 313 К, интенсивность перемешивания, отвечающая $Re_{ц}$ 24200, стехиометрическая норма магниевой стружки, концентрация в исходном растворе 0,06 М $AgNO_3$ и 0,25 М NH_4NO_3 .

Доказана возможность и определены условия переработки маточного раствора нитрата магния в нитрат калия конверсией с твердым хлоридом калия и последующим высаливанием образующегося нитрата калия в твердую фазу с помощью водного раствора изопропилового спирта, содержащего 86...88 масс. % C_3H_7OH . Конверсию проводят при обычной температуре, концентрации $Mg(NO_3)_2$ в растворе 20 масс. %, стехиометрической норме хлорида калия. Массовое соотношение между проконвертированной реакционной массой и водно-органическим высаливателем – 1:(2...2,5). Полученный осадок нитрата калия не соответствует требованиям по содержанию в нем примеси хлоридов. Показано, что снизить содержание примеси до требуемого можно с помощью шестистадийной репульпационной промывки. Промывной жидкостью служит водный раствор

изопропилового спирта, содержащий 86...88 масс. % C_3H_7OH при массовом отношении к влажному осадку нитрата калия 1:(1...1,5). Промытый продукт после сушки отвечает требованиям ГОСТ 19790–74 к марке В.

Показано, что после отделения осадка нитрата калия с маточного раствора, содержащего хлорид магния с примесями непрореагированных хлорида калия и нитрата магния, целесообразно выделить кондиционный бишофит. Для этого маточный раствор подают на вакуум-выпарку с последующим охлаждением и кристаллизацией смеси солей $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, KCl и KNO_3 , из которой экстрагируют хлорид магния в водном растворе изопропилового спирта, содержащего 86...88 масс. % C_3H_7OH и циклически используемого в процессе. После отгонки водно-органического экстрагента и охлаждения раствора в твердую фазу кристаллизуется бишофит, содержащий не менее 98 масс. % $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, не более 0,8 масс. % KCl и полностью отвечающий ТУ 2152-042-00203275-2006 на этот продукт.

На основании полученных экспериментальных данных разработано технологическую схему переработки вторичных растворов нитрата серебра с получением кондиционных продуктов: дисперсного порошка серебра, нитрата калия и бишофита. Выполнен технико-экономический анализ предлагаемой технологии, подтверждающий её экономичность. Ожидаемая прибыль от реализации 1 кг полученного серебряного порошка составляет 7652,3 грн.

Ключевые слова: вторичные растворы нитрата серебра, контактное осаждения, магниевая стружка, серебряный порошок, нитрат калия, бишофит.