

На правах рукописи

Безрукова Жанна Николаевна

**Разработка процесса и технологии извлечения серебра
из растворов биосорбентами.**

Специальность 05.16.02. «Металлургия
черных, цветных и редких металлов»

Автореферат
диссертации на соискание ученой
степени кандидата технических наук

Москва, 2006.

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Московский государственный институт стали и сплавов (технологический университет)».

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор

Стрижко Леонид Семенович

Официальные оппоненты:
доктор технических наук

Амарян Сурен Андроникович

кандидат технических наук

Корукова Вера Михайловна

Ведущая организация

ОАО «Щелковский завод вторичных драгоценных металлов»

Защита состоится "29" ноября 2006 года в 15 часов 30 минут на заседании диссертационного Совета Д.212.132.05 при ГОУ ВПО «Московский государственный институт стали и сплавов (технологический университет) по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский пр., дом 4, ауд. Б-436.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МИСиС.

Автореферат разослан " " октября 2006г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Лобова Т.А.

Актуальность работы. В настоящее время сереброперерабатывающий комплекс России испытывает значительные трудности, связанные с распадом Советского Союза и потерей металлургической базы по переработке концентратов, получаемых из собственных серебросодержащих руд. Такая ситуация привела к тому, что общий объем производства первичного серебра в России сократился за период с 1993 года по 2002 год более чем на 20%. С другой стороны расширяются области применения серебра и повышается на него спрос, что требует дальнейшего увеличения его производства.

Помочь решению этой проблемы может вторичная переработка материалов и отходов, содержащих серебро. Использование вторичных ресурсов характеризуется высокими показателями экономической эффективности. Во многих случаях при выделении металлов из отходов выход и степень извлечения целевого продукта намного выше, чем при использовании первичного сырья, так как процесс включает меньшее число стадий, уменьшается расход энергии, сокращаются производственные площади и территории, отводимые под отвалы, и снижаются трудовые затраты. Важным аспектом проблемы комплексной переработки отходов является охрана окружающей среды. Строжайшие требования предъявляются к тому, чтобы содержание вредных веществ в отходах предприятий было ниже предельно допустимых концентраций, установлены строгие нормы для допустимых выбросов, увеличились размеры штрафов для выбросов.

При извлечении благородных металлов из первичного и вторичного сырья особо остро стоит вопрос о полноте извлечения их в конечные продукты из-за высокой стоимости металлов. Это справедливо в большей мере в отношении золота, а в отношении повышения извлечения серебра при относительно невысокой цене, около 6-7 рублей за один грамм, не все технологические приемы могут быть экономически оправданы. Типичным продуктом, из которого можно дополнительно извлечь серебро, являются промышленные растворы, которые образуются после электролитического аффинажа (первичного и вторичного сырья), производства серебряных солей, порошков и другие. Существующая в настоящее время на большинстве аффинажных заводах технология – нейтрализация растворов, при этом серебро и цветные металлы осаждаются в виде гидроксидов. В результате этого образуются специфические щелочные растворы, но серебро, обладая известной растворимостью в щелочах, частично находится в растворе в ионном состоянии. Как показали наши исследования, концентрация серебра в них составляет 20-100 мг/л и больше. Кроме того, в растворах находится железо, медь, никель, цинк и другие металлы. Применяемые в производстве способы переработки образующихся растворов неэффективны, обладают рядом существенных недостатков: отсутствием комплексности, относительно низким извлечением целевых металлов, длительностью, а также необходимостью применения значительных количеств вспомогательных реагентов и дополнительной очистки сточных вод.

Одним из перспективных направлений повышения эффективности процессов извлечения серебра из растворов сложного состава является использование микробных биомасс - отходов медицинской промышленности. Применени-

ем различных биосорбентов для извлечения цветных металлов занимались ведущие специалисты - Г.И.Каравайко, Г.Г.Минеев, А.С.Черняк, А.Ф.Панченко и другие. К сожалению их работы не были доведены до практического извлечения серебра на аффинажных заводах. В настоящее время недостаточно изучены физико-химические основы биосорбционного извлечения серебра, остается много вопросов в определении механизма сорбции, поведения биосорбентов в реальных производственных условиях. В связи с этим разработка высокопроизводительной и экономичной технологии извлечения серебра из производственных растворов с применением нового сорбционного материала из дешевых и широко доступных отходов микробиологической промышленности и биосорбентов на их основе является актуальной задачей.

Цель работы. Создание физико-химических основ применения биосорбентов, разработка и внедрение рациональной, экономически оправданной технологии извлечения серебра с применением нового сорбционного материала.

Основные задачи исследования.

1. Изучение физических, емкостных и кинетических характеристик микробных биомасс по отношению к серебру и примесным металлам для оценки их технологичности при получении биосорбентов на их основе.
2. Изучение влияния физико-химических параметров сорбции на полноту и селективность выделения серебра из модельных и промышленных растворов.
3. Выяснение механизма выделения серебра из растворов и форм локализации его в биосорбенте.
4. На основе изучения кинетики и механизма процесса сорбции-десорбции создание адекватных математических моделей для управления процессами периодического и непрерывного извлечения серебра из промышленных растворов.
5. Проведение опытно-промышленного опробования разработанной технологии выделения серебра из растворов с применением нового сорбционного материала и оценка ее эффективности.

Методы исследования. В работе для решения поставленных задач использованы современные физико-химические методы исследований: атомно-абсорбционный, ИК-спектроскопии, химический, пробирный, потенциометрический, рентгенофазовый анализы, методы математического моделирования и оптимизации, а также технологические исследования в лаборатории и опытно-промышленные испытания на ОАО «Щелковский завод вторичных драгоценных металлов».

Научная новизна работы.

1. Впервые дана количественная оценка сорбционной способности широкого круга микробных биомасс, отходов медицинской промышленности, и определен лучший сорбент для выделения серебра из слабоконцентрированных растворов.
2. Установлено неизвестное ранее свойство серебра—переход из ионного состояния в металлическое в процессе восстановления биомассами, что выражается в свойстве биомассы почти полностью восстанавливать сорбционную емкость по серебру после полного насыщения и последующей временной

выдержки, что обеспечивается четырехстадийным механизмом выделения металла на биомассе.

3. Впервые на основе изученных физико-химических закономерностей сорбции серебра разработаны адекватные математические модели процесса сорбции серебра со стационарным слоем биосорбента и противоточном движении фаз, что позволяет управлять процессами сорбции и десорбции.

Практическая значимость работы. По результатам выполненных исследований опробованы в промышленных условиях ряд микробных биомасс от производства медицинских препаратов для извлечения серебра. Проведен выбор наилучшей биомассы по емкости, регенерируемости и химической стойкости в производственных растворах. Разработана новая технологическая схема извлечения серебра из промышленных растворов, которая прошла опытно-промышленные испытания на очистных сооружениях ОАО «Щелковский завод вторичных драгоценных металлов» в 2004-2005 годах. По этой технологии переработано около 240 кубометров промышленного раствора и получено 70,64 кг серебра, при общем извлечении его выше 93%.

Проверена в опытно-промышленном масштабе десорбция серебра с биомассы с высокой производительностью, с извлечением серебра 94-96% и эффективным использованием сорбента в обороте.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследований свойств различных микробных масс как сорбционного материала.
2. Результаты физико-химических исследований процесса сорбции серебра из растворов линкомицином.
3. Результаты равновесно-кинетического анализа сорбции серебра линкомицином.
4. Предлагаемый механизм закрепления серебра на линкомицине.
5. Технология и оборудование для извлечения серебра из промышленных растворов.
6. Созданные математические модели для управления процессом сорбция-десорбция серебра.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и доложены на следующих конференциях:

1. Международная конференция, посвященная 10-летию Навоинского горно-металлургического института. г.Навои, 2005г, сентябрь.
2. Международная научно-практическая конференция «Стратегические приоритеты и инновации в производстве цветных металлов и золота», г. Красноярск, 2006г, июль.
3. Девятая международная конференция «Моделирование, идентификация, синтез систем управления», п.Канака, Украина, 2006г, сентябрь.

Публикации. По результатам работы опубликованы 4 статьи и 3 тезиса докладов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованных источников из 116 наименований. Работа изложена на 138 страницах текста, включающего 22 рисунка, 21 таблицу и 1 приложение.

Содержание работы.

Первая глава представляет собой аналитический обзор литературы по данной проблеме. Особенно остро стоит задача извлечения из промышленных растворов благородных металлов – золота, серебра и платиновых металлов. В промышленных растворах благородные металлы могут находиться в катионной и анионной формах, поэтому для одних и тех же растворов надо разрабатывать различные технологии.

В настоящее время для извлечения благородных металлов применяются ионообменные смолы, где в качестве фиксированных ионов служат вторичные, третичные и четвертичные аммониевые основания. Используются гранулированные и волокнистые сорбенты. Смолы обладают достаточно высокой емкостью от 10 до 50 мг/г по благородным металлам в кислых и щелочных растворах. Применение смол для извлечения серебра из промышленных растворов с низкой концентрацией серебра экономически невыгодно из-за высокой цены и трудности регенерации смол.

Наиболее интересными сорбентами серебра из промышленных кислых растворов являются угли. В настоящее время внедрен и используется в мире процесс извлечения золота и серебра из золотосодержащих руд и концентратов, растворов кучного выщелачивания и др. Для извлечения серебра из растворов с низким содержанием серебра в отечественных технологиях угли не применяются. Это связано с тем, что отечественные угли обладают низкой механической прочностью, а импортные достаточно дорогие (около 1000 долларов за тонну).

В настоящее время накапливаются большие объемы растворов с низким содержанием серебра, из которых практически не извлекается серебро из-за низкой экономической рентабельности способов переработки: промывные и сточные воды часовых и ювелирных производств, отработанные растворы фото- и киноиндустрии, сточные воды в электронной и электротехнической промышленности. В настоящее время крупные предприятия для извлечения золота и серебра применяют ионообменные смолы. Эти смолы, как правило, приобретаются за границей и не подлежат регенерации, а подвергаются сжиганию. Если эти смолы сорбируют золото, то сжигание экономически выгодно, а если они извлекают только серебро, то применение их невыгодно.

Одним из перспективных направлений повышения эффективности процессов извлечения серебра из растворов сложного состава является использование микробных биомасс – отходов медицинской промышленности, как дешевого и эффективного материала. Однако физико-химические основы процессов сорбции с использованием этих материалов недостаточно изучены, что не позволяет рекомендовать их для промышленного применения. Итогом литературного обзора явилось формулирование задач, требующих решения для достижения намеченной цели данной работы.

Во второй главе представлена методика эксперимента и оценка точности проведенных исследований. В экспериментах использовали отходы от производства антибиотиков – биомассу продуцентов линкомицина – *Actinomyces roseolus*, гентомицина – *Micromonospora purpurea*, неомицина – *Actinomyces fradiae*, ристомиина – *Proactinomyces fructifera*, (ЗАО «Брынцалов А.» («Ферейн»)) г.Москва, рибоксина – *Bacillus subtilis*, леворина – *Streptomyces levoris*, пенициллина – *Penicillium chrysogenum*, фузидина – *Fusarium coccineum* (комбинат медпрепаратов АО «Биосинтез», г.Пенза). Кроме того, для сравнения был использован отход пивоваренной промышленности – биомасса *Saccharomyces cerevisiae*.

Для динамических исследований использовали гранулированную биомассу продуцента линкомицина, полученного методом сушки в кипящем слое с одновременной грануляцией без введения дополнительных связующих.

В качестве исходных использовали модельные растворы азотнокислого серебра с различной концентрацией, соответствующей производственным растворам и сточным водам.

Изучение сорбции серебра из растворов проводили следующим образом. В герметично закрывающиеся стаканчики, содержащие по 50 мл раствора азотнокислого серебра с заданным значением pH, вносили навески биомассы. При необходимости определенное значение pH устанавливали с помощью 0,5 N растворов HNO_3 или NaOH .

Непрерывные динамические испытания на гранулированной биомассе проводили в стеклянной колонке высотой 100 мм и диаметром 10 мм при подаче раствора снизу вверх и скорости просачивания 0,05 л/час. Сорбцию проводили до полного использования емкости сорбента. Пробы отбирали и анализировали каждый час. Десорбцию металла с биомассы проводили раствором 10%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и 5%-ным раствором NH_4OH по той же методике.

Измерения pH растворов проводили на универсальном иономере ЭВ – 74 с заменой в электроде сравнения раствора KCl на KNO_3 во избежание выпадения осадка AgCl .

Концентрацию металла в растворе определяли на плазменном атомно-абсорбционном спектрометре Perkins - Elmer 3100 (Германия). Содержание металла в биомассе проводили после ее растворения в концентрированной азотной кислоте или царской водке при нагревании и последующем переводе металлов в раствор.

Электронно-зондовый анализ, позволяющий уточнить химический состав определенных участков и формы осадков, проводился на электронном микроскопе УМЕ – 100К и микроанализаторе "Jeol".

Для изучения структуры биомассы использовали инфракрасный спектрофотометр компании Carl Zeiss JENA "SPECORD M85" с призмой NaCl в области $4000\text{--}660\text{ см}^{-1}$ с точностью волновых чисел $\pm 0,3 \div \pm 0,8\text{ см}^{-1}$.

Для оценки точности получаемых значений проведены серии из пяти опытов при различных значениях параметров. Проводился статистический анализ полученных результатов и определялось среднее арифметическое значение параметра.

В третьей главе представлены физико-химические исследования сорбционной способности микробных биомасс. Микробные биомассы обладают универсальными сорбционными свойствами: хорошо развитой поверхностью (десятки-сотни квадратных метров на грамм); клетки в своем составе имеют полифункциональные активные группы: карбоксильные, аминные, сульфгидрильные, фосфатные, способные образовывать комплексы с металлами, а также не-растворимые соединения.

Структура и состав биомассы в значительной степени определяет способность микроорганизмов сорбировать металлы.

Клетки микроорганизмов состоят из биополимеров (белков, полисахаридов, нуклеиновых кислот, липидов), а также некоторого количества низкомолекулярных органических веществ и минеральных элементов.

Ниже приведен элементный состав и содержание белка в биомассе бактерий, дрожжей и микогрибов.

Вода – 70-85%, зола – 1,3-13,9% (по сухой массе). Элементный состав золы (в % по сухой массе): Р – 26-55, К – 6,4-36,2, Na – 0,7-13,2, Mg – 2-20,0, Ca – 1,1-16,2, Si – 0,6-14,0, S – 0,5-16,0, Cl – 1-7,0, Fe – 2,1-3,4.

Содержание белка (в % на сухую массу): бактерии – 39-85, мицелиальные грибы – 20-38, дрожжи – 46-56, микроводоросли – 24-44.

Как видно из приведенных данных, минеральный состав и содержание биополимеров в клетках микроорганизмов может варьировать в широких пределах. Очевидно, что химический состав биомассы будет меняться в зависимости от видов принадлежности микроорганизмов.

Особенно это заметно при сравнении состава поверхностных структур (клеточных стенок и капсул) микроорганизмов, принадлежащих к различным систематическим группам (водорослей, грибов, дрожжей и бактерий).

Все основные типы биополимеров обладают функциональными группами, способными связывать ионы металлов в растворе.

Определена статическая обменная емкость (СОЕ) сухих гранулированных биосорбентов на основе вышеперечисленных микробных биомасс после контактирования их с 0,1 Н раствором (катионообменная емкость) титриметрическим способом. Установлено, что катионообменная емкость находится в пределах 1,1-1,6 мг-экв./г, анионообменная емкость – 0,2-0,3 мг-экв/г.

Полученные гранулированные биосорбенты имеют насыпную плотность 0,37- 0,42 г/см³, удельная набухаемость в воде – 3,1-3,25 см³/г. Размер гранул – 0,5-4,0 мм, содержание рабочей фракции- 80-85%, влажность – 5-10%. Механическая прочность (осмотическая стабильность) за 30 циклов сорбции-десорбции – 80% , т.е. потеря массы от первоначальной загрузки – 20%.

Таким образом, биосорбенты, как и некоторые смолы, являются полиамфолитами с преобладанием катионообменных свойств. По обменной емкости и механической прочности биосорбенты уступают ионитам и углям.

Отмечено, что в кислых средах при pH < 2 и в щелочных при pH > 10 растворимость микробных биомасс значительно возрастает. Следовательно, работать за пределами этих областей нежелательно из-за разрушения структуры биомассы. Известно, что в кислой среде разрушение структуры в наибольшей

степени происходит за счет растворения неорганических веществ, а в щелочной – за счет интенсификации гидролиза органической части мицелиальных отходов.

Изучена сорбция серебра из серебросодержащего азотнокислого раствора с исходной концентрацией 80 мг/дм^3 и рН 1,9 при перемешивании его с выше указанными биомассами. В фильтрате определено остаточное содержание серебра и значение рН.

Таблица 1. Извлечение серебра различными биомассами

Наименование биомассы продуцентов	рН фильтрата водной суспензии	Остаточная концентрация Ag, мг/дм^3	Извлечение Ag, %	Статическая обменная емкость, мгAg/г
Фузидин	4,2	20,0	75,0	15,0
Неомицин	3,6	6,1	92,8	19,2
Эритромицин	1,8	29,2	63,5	14,1
Пенициллин	2,6	51,1	36,1	4,6
Леворин	1,6	1,3	98,3	19,8
Ристомидин	1,7	43,5	45,6	10,1
Линкомицин	1,7	41,3	52,1	12,0
Гентамицин	1,6	10,5	86,8	17,2

Как следует из таблицы 1, наибольшее извлечение серебра получено на биомассе продуцентов леворина, неомицина и гентамицина, наименьшее – на биомассе продуцента пенициллина. Отсутствует прямая зависимость между величиной рН фильтрата и извлечением серебра. Так при извлечении биомассами леворина и ристомидина при значениях рН среды 1,6 и 1,7 соответственно извлечение серебра составило 45,6 и 98,3 %, т.е. различается более чем в два раза. Следовательно, извлечение серебра в первую очередь зависит от природы биомассы, от наличия активных центров сорбции и в меньшей степени от величины рН среды, которая влияет в основном на форму нахождения серебра в растворе.

Такая же зависимость наблюдается в значениях статической обменной емкости от вида биомассы (таблица 1).

Определены интервалы изменения рН среды, влияющие на изменение сорбционной способности биомассы микроорганизмов. Изменение рН среды обуславливает форму нахождения серебра в растворе. Известно, что в азотнокислых растворах в зависимости от рН серебро существует в виде катионов (Ag^+) и их гидролизированных форм. В области значений рН 1-5 серебро представлено преимущественно в форме катиона.

Извлечение серебра указанными биомассами происходит в широком диапазоне значений рН - от 1 до 6 и составляет не ниже 45%. Общей закономерностью для всех биомасс является возрастание извлечения с ростом рН. Наиболее значительный рост наблюдается в диапазоне значений от 1 до 4 и особенно резко при низких значениях – от 1 до 2 (рисунок 1).

Зависимость биосорбции серебра от температуры как фактора, влияющего на скорость сорбционных и диффузионных процессов, интересна с точки зрения поведения самого сорбирующего материала. Опыты проводились

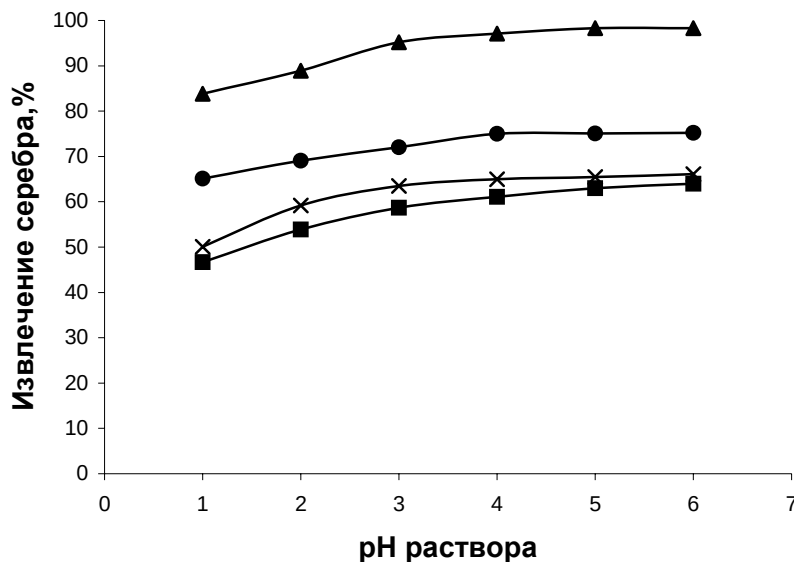


Рисунок 1. Влияние pH раствора на извлечение серебра продуцентами:

▲-леворин, ●-фузидин, ×-эритромицин, ■-линкомицин

в термостатированных сосудах в интервале температур от 10 до 80 °С. Как следует из наших опытов оптимальным температурным интервалом сорбции, для испытанных трех видов биомасс, является интервал 30-50°С. При выходе за указанные температурные пределы происходит снижение извлечения на 20-30 %.

Увеличение степени сорбции в интервале температур от 10 до 30 °С очевидно является следствием увеличения скорости сорбционных и диффузионных процессов. Снижение сорбционной емкости биомассы при температуре выше 50 °С, повидимому, обусловлено частичной деструкцией биополимеров и уменьшением активности функциональных групп. Рассчитанная энергия активации сорбции серебра составила 8,32 кДж/моль, что говорит о протекании процесса в диффузионной области.

Изучение зависимости извлечения серебра от продолжительности процесса проводили на четырех видах биомасс - леворина, гентамицина, ристомицина и линкомицина. Исходный раствор азотнокислого серебра с концентрацией 100 мг/дм³ перемешивали с навесками сорбента в течение определенного времени вплоть до установления равновесия, которое наступало за 1,5-3 часа для разных биомасс. Показано, что 30 - 60% серебра извлекается за первые 5 минут. После 20-30 минутного перемешивания скорость процесса меняется незначительно при сорбции на биомассе гентамицина и продолжает резко повышаться при сорбции на биомассе гентамицина, ристомицина и линкомицина.

При динамическом способе изучения кинетики процесса после полного насыщения сорбента серебром и выдержки в колонке в течение двух суток происходит восстановление сорбционной способности сорбента на 90%. Такая исключительная способность микробной биомассы восстанавливать сорбционную емкость отмечена только у серебра среди широкого круга изученных редких, редкоземельных и тяжелых металлов.

Таким образом, особенностью биосорбционного извлечения серебра является циклический характер процесса, который растягивается во времени при прерывании процесса и последующей временной выдержке. При этом суммарная обменная емкость сорбента по металлу постепенно увеличивается.

Зависимость обменной емкости ионообменных смол от равновесной концентрации металла в растворе при постоянной температуре представляется в виде изотерм (рисунок 2). Такой прием нами был применен при использовании в качестве сорбента микробных биомасс – продуцентов леворина, ристомицина и линкомицина.

Продолжительность перемешивания для установления равновесия выбиралась из кинетических кривых. Концентрация исходного раствора изменялась в пределах от 50 до 500 мг/дм³. При этом соотношение раствор-сорбент выбирали с таким расчетом, чтобы после насыщения сорбента концентрация равновесного раствора практически не менялась. Полученные зависимости обменной емкости биомассы от равновесной концентрации серебра представлены на рисунке 2.

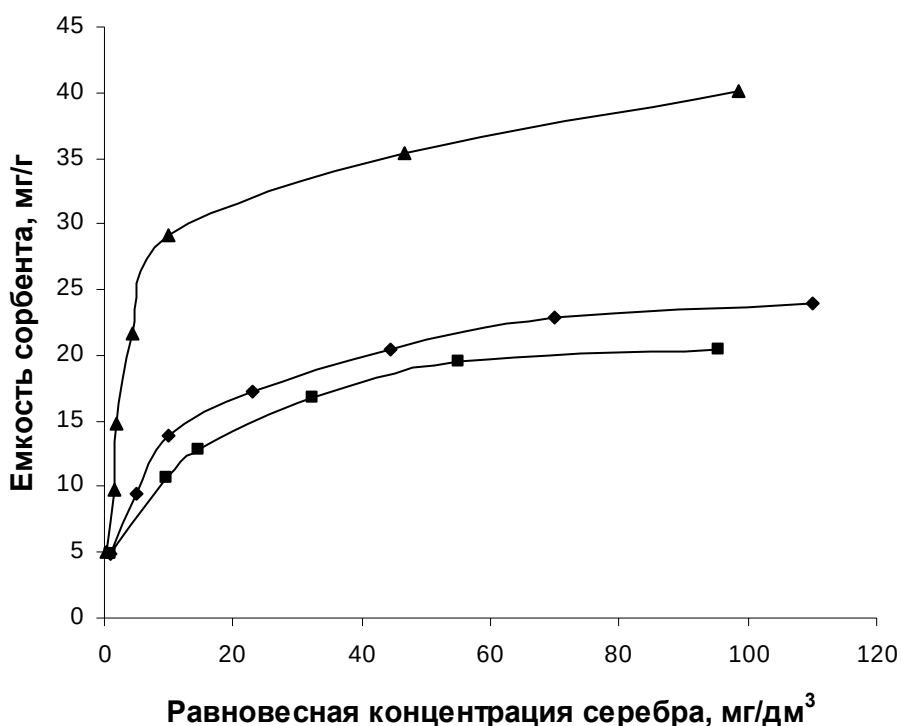


Рисунок 2. Изотермы сорбции серебра биомассами микроорганизмов
 ▲ -леворин, ◆-ристомицин, ■-линкомицин

Изотермы сорбции свидетельствуют о высоком сродстве сорбента к ионам серебра. Более эффективно процесс протекает для леворина по сравнению с линкомицином и ристомицином.

Для определения динамической обменной емкости использована гранулированная микробная биомасса продуцентов линкомицина и леворина. Гранулометрический состав биосорбентов - 80% фракции 1-3 мм, удельная набухаемость - $3,2 \text{ см}^3/\text{г}$, насыпная плотность - $0,53 \text{ г}/\text{см}^3$. Скорость просачивания раствора - $0,05 \text{ л}/\text{час}$. Концентрация серебра в исходном растворе - $200 \text{ мг}/\text{дм}^3$, загрузка сорбента - $2,2 \text{ г}$, отбор проб - через 1 час.

Величина динамической обменной емкости (ДОЕ) по серебру биосорбента линкомицина составила $4,5 \text{ мг}/\text{г}$, полной динамической емкости (ПДОЕ) - $14,5 \text{ мг}/\text{г}$. Величина ДОЕ составила лишь 31 % от величины ПДОЕ, что свидетельствует о недостаточно высокой эффективности процесса.

Для биосорбента леворина величина ДОЕ составила - $18,2 \text{ мг}/\text{г}$, величина ПДОЕ - $32,0 \text{ мг}/\text{г}$, а соотношение ДОЕ к ПДОЕ - 57%.

Проведено 12 циклов сорбции серебра с полным использованием емкости сорбента и последующим прерыванием процесса на двое и более суток для восстановления сорбционной емкости. Опыты проведены на азотнокислых растворах с концентрацией $200 \text{ мг}/\text{л}$ при скорости просачивания $25 \text{ мл}/\text{час}$.

Как следует из диаграммы ПДОЕ за 12 циклов процесса сорбции с прерыванием эксперимента после полного насыщения сорбента и выдержкой в течение 2, 4, 6 и 20 суток (рисунок 3).

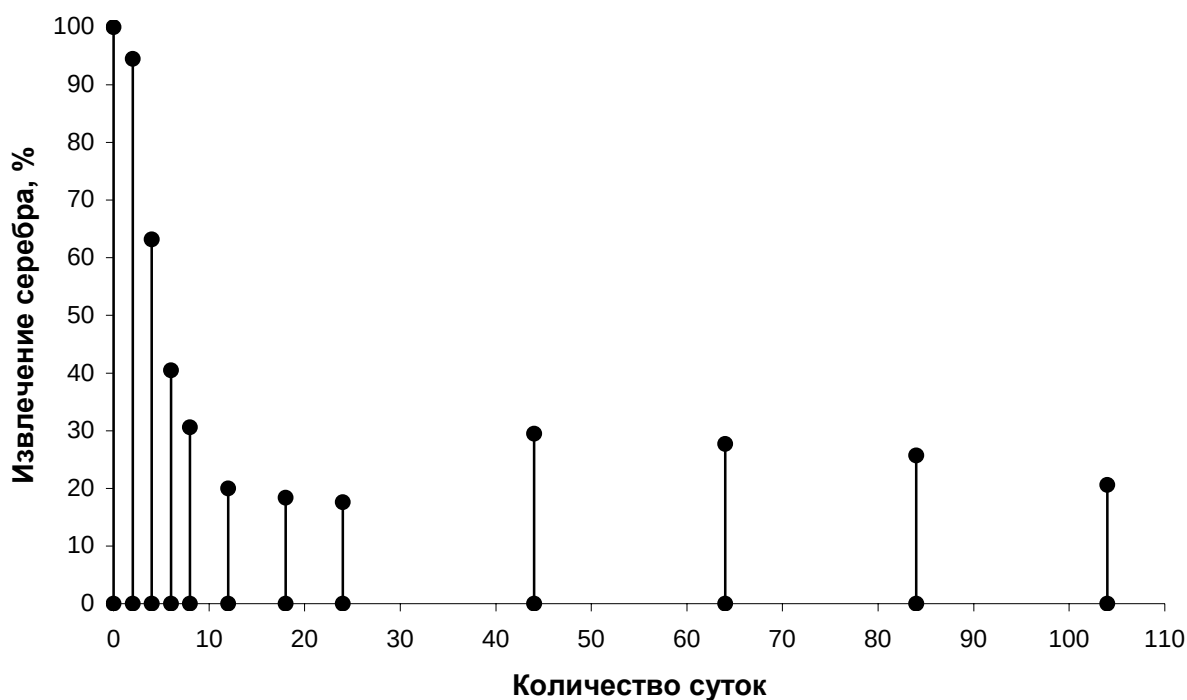


Рисунок 3. Диаграмма убыли ПДОЕ биосорбента по серебру при задержке сорбции от 2 до 100 суток

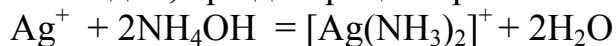
За 12 циклов с различным периодом прерывания значение динамической емкости постепенно убывает и после 4-х кратного 20-ти суточного прерывания составит всего 10% от первоначальной.

Длительные динамические испытания с прерыванием процесса показали, что сорбционная способность сорбента после выдержки вновь восстанавливалась, хотя и не достигала первоначальной величины. При прерывании на первые 2 суток полная динамическая обменная емкость падает со 100 до 94,9%, впоследствии - до 63,2, 40,5 и 30,6 %. При прерывании на 4-6 суток убыль значения ПДОЕ составляет 20,0 - 17%, при прерывании на 20 суток - убыль ПДОЕ составляет 29,5 - 10,6 %. Последовательное продолжение цикла сорбции вновь приводило к насыщению сорбента, а последующее прерывание процесса - к восстановлению сорбционной способности. С течением времени продолжительность прерывания возрастает, а сорбционная способность постепенно утрачивается. Суммарная полная динамическая емкость за 12 циклов составила 38,52 мг/г. Такая продолжительная выдержка - до 20 суток с нарастанием емкости на 2 мг/г практического смысла не имеет. Однако для выяснения механизма сорбции на новом виде сорбента такие длительные испытания необходимы.

Факт ускорения ионного обмена после перерыва известен для ионообменных смол, что косвенно свидетельствует о протекании процесса в режиме «гелевой» кинетики. В случае использования биосорбентов данный факт отмечен только для серебра.

Известно, что серебро легко образует с рядом ионов или молекул растворимые комплексные соединения. Для десорбции серебра с биосорбента были выбраны два реагента - 10% карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и 5% гидроксид аммония NH_4OH , образующие с серебром комплексный катион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Десорбцию проводили с гранулированного биосорбента линкомицина, насыщенного серебром в статических условиях, указанными реагентами. Проведено пять циклов сорбции-десорбции, десорбция проводилась каждый раз новой порцией десорбента. В четырех циклах использовался гидроксид аммония, в пятом цикле - карбонат аммония. Получены практически равные результаты по извлечению десорбентами: 94,5% для карбоната и 95,5% для гидроксида.

Очевидно, при десорбции протекают следующие реакции:



Кроме того, в аммиаке растворяются соединения AgCl и Ag_2S . Сульфид и хлорид ионы могут присутствовать в биомассе и в ряде работ имеются сведения об образовании сульфидов и хлоридов серебра :



Серебро, если оно восстановилось до $\text{Ag}(0)$, не растворяется в растворах аммиака. Для его растворения в аммиаке необходимо в раствор добавлять окислитель. Тогда можно предположить, что уже в первые минуты биосорбции часть серебра 5-10% переходит в $\text{Ag}(0)$, (т.к. степень десорбции составляет 90-95%), которое не десорбируется растворами аммиака, а через несколько суток его количество возрастает до 75-80%. Факт восстановления Ag на биомассе был отмечен ранее в ряде работ. Подобное явления наблюдается при сорбции серебра из азотнокислых растворов углями. Очевидно, на поверхности биомассы образуются поверхностные комплексы донорно-акцепторного типа, которые участвуют в восстановлении серебра до $\text{Ag}(0)$. Восстановительный характер биосорбции серебра из азотнокислых растворов подтверждает рассчитанная нами теплота сорбции Ag , которая составляет 198 кДж/моль.

Как известно, соединение AgNO_3 является неустойчивым на свету, а это значит, что сильные световые потоки восстанавливают серебро до $\text{Ag}(0)$. И тогда можно предположить, что молекулы AgNO_3 закрепляются на биомассе, а после того, как биомассу обработали светом, серебро восстановилось до $\text{Ag}(0)$. Серебро $\text{Ag}(0)$ не десорбируется раствором аммиака, т.к. оно не растворимо в растворах аммиака и будет удерживаться на биомассе. Таким образом, это подтверждает наше предположение, что до 30% емкости биомассы занято молекулами AgNO_3 , а остальная $\text{Ag}(I)$.

Этим объясняется тот факт, что в первые минуты после сорбции, серебро хорошо десорбируется с биомассы раствором аммиака, а если биомассу оставить на длительное время более 20 часов, то степень десорбции уменьшается до 15-20%, т.к. серебро восстанавливается до $\text{Ag}(0)$, а десорбируются только соединения AgNO_3 , AgCl и Ag_2S , которые растворимы в аммиаке.

Для объяснения механизма сорбции нами были изучены ИК-спектры исходной и насыщенной серебром биомассы. В ИК-спектре насыщенной биомассы линкомицина появились полосы 3651 см^{-1} и 1250 см^{-1} , которые относятся соответственно к свободной и связанной гидроксильной группам. Появилась полоса, которая относится к валентным колебаниям группы NO_3^- . Сдвиг полос, относящимся к NO_3^+ и COOH на 22 см^{-1} и 40 см^{-1} , говорит о том, что эти группы участвуют в сорбционном процессе Ag^+ и AgNO_3 .

Методом электронной и рентгеноспектроскопии на биосорбенте обнаружено серебро, количество которого увеличивалось со временем выдержки. Присутствующие в биомассе сера и хлор взаимодействуют с ионами серебра и образуют на ней нерастворимые AgCl , Ag_2S , которые удерживаются за счет Ван-дер-Ваальсовских сил.

Таким образом основные этапы биосорбции серебра из растворов линкомицином можно представить следующими этапами:

Первый этап – подвод ионов и молекул серебра к биомассе.

Второй этап – катинообменная реакция между линкомицином и ионами $\text{Ag}(I)$ и адсорбция AgNO_3 на биомассе.

Третий этап – диффузия ионов и молекул серебра в фазу биосорбента.

Четвертый этап - хемосорбция с образованием нерастворимых соединений серебра (и Ag_2S , AgCl , AgOH) и восстановление $\text{Ag}(I)$ до $\text{Ag}(0)$.

Для прогноза оценки количества извлекаемого серебра в зависимости от типа сорбента, pH раствора, температуры и концентрации сорбента была разработана математическая модель процесса, которая оценивает динамический характер циклов.

В главе четвертой приводятся результаты испытаний разработанной технологии извлечения благородных металлов из промышленных растворов биомассой линкомицина. Проведено опробование микробных биомасс и биосорбентов на их основе для селективного извлечения серебра из промышленных малоконцентрированных по серебру растворов, имеющих на Щелковском заводе вторичных драгоценных металлов (ЩЗ ВДМ). Растворы имеют высокий примесный фон, представленный, в основном, тяжелыми металлами (таблица 2).

Таблица 2. Составы серебро- и золотосодержащих технологических и сбросных растворов ЩЗ ВДМ.

Наименование раствора	Содержание Ag и Au ,мг/дм ³ и примесей, г/дм ³						
	Au	Ag	Fe	Cu	Ni	Zn	Sn
Раствор 1 (155 г/дм ³ HNO ₃)	16,0	250,0		14,2	22,5	0	0
Раствор 2 (10г/дм ³ HNO ₃)	0,5	180,0	36,0	150,0	10,0	20,0	10,5
Сбросные воды (нейтр.)	0	2,7	0,18	0,003	Н.О	Н.О	Н.О

Для оценки потенциальной возможности опробованы продуценты биомасс различных систематических групп – актиномицетов, микрогрибов и дрожжей (линкомицин, *Aspergillus niger*, а также пекарские дрожжи) при сорбции и золота и серебра из технологических и сбросных растворов. Перед сорбцией раствор №1 был разбавлен в 2 раза из-за высокой кислотности среды. Без разбавления извлечение золота не происходило. Сорбция из разбавленного раствора проведена при соотношении Т:Ж = 1:100 при перемешивании в течение 24 часов. Результаты приведены в таблице 3.

Из приведенных результатов следует, что на опробованных микробных биомассах возможно извлечение Ag и Au из малоконцентрированных по благородным металлам растворов при значительном повышении (более чем в 1000 раз) солевого фона, представленного тяжелыми цветными металлами.

Для выяснения влияния примесных металлов - меди, железа, никеля и цинка на полноту извлечения серебра из производственных растворов проведены исследования по изучению их поведения в процессе сорбции из азотнокислых модельных растворов. Исследования проведены на подсушенной биомассе продуцента линкомицина в статических условиях, на гранулированном биосорбенте – в динамических испытаниях. Выбор этого биосорбента обоснован тем, что он отличается механической прочностью и химической стойкостью по

сравнению с другими образцами отходов производства медицинских препаратов.

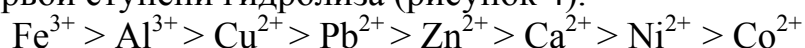
Таблица 3. Извлечение благородных металлов из промышленных растворов биомассами.

Наименование раствора	Биомасса продуцента	Извлечение, %	
		Au	Ag
Раствор 1 (разбавление 1:1)	линкомицин	30,1	38,8
	пекарские дрожжи	31,2	40,0
Раствор 2	A. niger	20,0	50,5
	линкомицин	2,2	48,5
	пекарские дрожжи	40,0	50,0
Сбросные воды	A. niger	-	75,5
	линкомицин	-	72,3
	пекарские дрожжи	-	74,2

Сорбцию проводили из индивидуальных модельных растворов с концентрацией по никелю, меди, железу, цинку, серебру – 200 мг/л в интервале pH – 1,0 - 0,6 при прочих равных условиях.

Наибольшая склонность к гидролизу и соответственно сорбируемость свойственна самой вредной примеси – железу. Показано, что железо (III) начинает сорбироваться при низких значениях pH и его извлечение составляет 21,45-57,7 %, причем, начиная с pH 2,2, железо выделяется из раствора не только за счет сорбции, но и за счет выпадения осадка гидроксида. В отличие от тяжелых цветных металлов серебро сорбируется во всем интервале pH от 2 до 6 и его выделение в меньшей степени зависит от изменения pH.

Установлено, что в интервале 1-3 из растворов не сорбируется медь и никель. При pH более 3 никель сорбируется на 3-15%, цинк – на 3-40,7%. Железо выделяется в широком интервале pH 1-6 – в пределах 21,45-57,7%. Следовательно, селективное отделение серебра от никеля, цинка и меди следует ожидать при сорбции на линкомицине в интервале pH 1-3. Железо выделяется на линкомицине во всем интервале pH и разделения с серебром не происходит. При увеличении значений pH раствора сорбция металлов совпадает с порядком роста констант первой ступени гидролиза (рисунок 4).



Для серебра почти отсутствует зависимость сорбируемости от значения pH раствора, что обеспечивает селективное разделение от примесей тяжелых металлов (кроме железа). Выделение серебра происходит практически на всех микробных биомассах за счет ионного обмена с карбоксильными и аминными группами и адсорбции. Серебро, восстанавливаясь до металлического состояния, освобождает активные центры и позволяет повторно использовать биосорбент после определенного временного интервала.

Полученные данные подтверждают, что из слабоконцентрированных растворов можно выделить серебро практически без примеси меди при исходном соотношении серебра : меди = 1 : 2400. Высокие значения коэффициентов раз-

деления серебра по меди позволяют организовать ступенчатый процесс их полного разделения. Что касается

эффективный

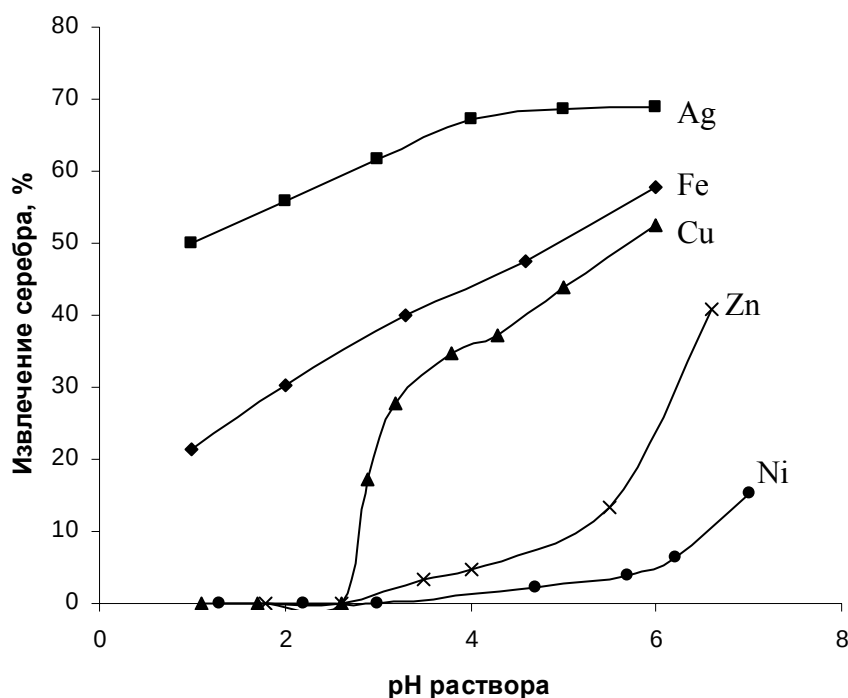


Рисунок 4. Зависимость извлечения серебра и примесных металлов из индивидуальных растворов.

железа, то при коэффициенте разделения 0,9 – 2,0 этот процесс неэффективен. Необходим другой способ разделения этих металлов.

В динамических условиях проведена сорбция из раствора состава: 166 мг/дм³ Ag, 0,5 мг/дм³ Au, 150 г/дм³ Cu, 36 г/дм³ Fe, 20 г/дм³ Zn, 10 г/дм³ Ni, 10,5 г/дм³ Sn, HNO₃ – 10 г/дм³, разбавленного в два раза. Проведено 5 циклов сорбции в динамическом режиме с прерыванием процесса на 5, 5, 10, 5 дней. Исходное содержание серебра – 83 мг/дм³.

На основании полученных результатов построены выходные кривые сорбции. Ход кривых подобен таковым, построенным для модельных растворов. Значение динамической емкости по серебру для того же линкомицина для каждого числа ниже чем в модельных растворах, что связано с меньшей исходной концентрацией по серебру (83 мг/дм³ против 200 мг/дм³), а также с наличием значительного солевого фона (рисунок 3).

На производственных растворах также подтверждается факт восстановления сорбционной емкости после прерывания процесса как и на модельных растворах.

Изучена сорбция серебра гранулированным линкомицином из растворов, поступающих после очистки от серебра с участков, где получают соли и порошки серебра, его солей и исходных материалов для порошковой металлур-

гии. Технология получения материалов основана на совместном осаждении серебра и цветных металлов (медь, кобальт, цинк, кадмий, молибден, вольфрам и др.) или одного серебра для получения серебряного порошка. В качестве осадителей используются химически чистые NaOH, Na₂CO₃, Ca(OH)₂, KOH, K₂CO₃ и др. Осадители берутся с большим избытком от стехиометрии. Раствор имел следующий состав: 170 мг/дм³ Ag, 21 г/ дм³ Cu, 13 г/дм³ Zn, 8 г/дм³ Fe, 2 г/дм³ Cd, pH раствора 2,2. Исследования проводились в динамическом режиме. В лабораторную сорбционную колонну загрузили 40 грамм гранулированного линкомицина и пропускали раствор до проскока. Результаты исследований представлены в таблице 4.

Таблица 4 . Основные технологические показатели извлечения серебра из промывных вод.

№№	Количество раствора, дм ³	Концентрация серебра в растворе, мг/ дм ³	Извлечение Ag, %	Количество серебра в биомассе, мг	Емкость сорбента мгAg /г
1	0,5	0,68	98,00	81,60	2,04
2	1	4,08	97,60	80,92	4,06
3	1,5	3,74	97,80	79,39	6,05
4	2	13,60	92,00	57,80	7,49
5	2,5	49,30	71,01	60,35	9,00
6	3	100,30	41,03	34,85	9,87
7	3,5	142,46	16,22	13,77	10,22
8	4	157,93	7,09	6,03	10,37
	Итого			414,7	10,37

По результатам эксперимента емкость линкомицина составила 10,37 мг/г, а в лабораторных исследованиях на чистых растворах емкость достигла 20-30 мг/г.

Растворы после сорбции анализировались на содержание в них меди, железа, цинка и кадмия. Извлечение меди составило 7,5 %, цинка 4,7 %, кадмия 6,6 %, а железа 17 %. Таким образом, после десорбции получили чистый раствор серебра.

При полном анализе промывных растворов оказалось, что в них большая концентрация натрия, калия и кальция. Раз в сутки в течение десяти дней отбирались и анализировались пробы раствора. Концентрация натрия изменялась от 2 до 11 г/дм³ и кальция от 0,5 – 4 г/дм³.

На искусственных растворах состава 170 мг/дм³ Ag, 17,5 г/дм³ Cu, 10 г/ дм³ Zn, 5 г/дм³ Fe и pH = 1,8 изучена емкость биомассы линкомицина в зависимости от концентрации натрия и калия.

Установлено, что присутствие щелочных металлов влияет на полную обменную емкость. Когда калий или натрий присутствуют в растворе, емкость биосорбента уменьшается с 26,5 мг/г до 9,7 и 10,9 мг/г соответственно.

Ионы кальция оказывают более сильное влияние на емкость и она снижается до 2,1 мг/г. Эти результаты показывают, что раствор более высоким ионным со-

противлением может десорбировать ионы серебра с линкомицина или что ионы калия, натрия и кальция конкурируют с ионами серебра за активные участки сорбента. А если рассматривать карбоксильную группу как главный лиганд, ответственный за сорбцию серебра, то можно утверждать, что взаимодействие ионов серебра слабеет в присутствии ионов натрия, калия и кальция. Очевидно, что ионы калия, натрия и кальция имеют повышенное сродство к карбоксильной группе, в отличие от серебра между ними более вероятен катионообменный механизм.

В ходе полупромышленных испытаний предстояло подобрать оптимальный режим биосорбции и снять показатели процесса на свежем и регенерированном линкомицине, оценить работу сорбционной колонны, проверить и уточнить оптимальные режимы десорбции серебра, уточнить потери сорбента, определить общее время сорбента.

Технологическая схема промышленных испытаний приведена на рисунке 5. Испытания проводили на двух видах растворов: 1) растворы с участка получения солей и порошков серебра; 2) растворы с участка электролиза серебра.

Растворы после выделения основного количества серебра подаются на очистные сооружения и накапливаются в приемных емкостях.

Учитывая, что в растворах содержится большое количество железа, до 50 г/дм³, и оно сорбируется линкомицином, раствор подается в приемные реакторы, в которые через диспергаторы подается воздух под давлением 2-3 атмосферы и поддерживается pH ~ 4-5. При этом Fe²⁺ переходит в Fe³⁺, которое при этом pH переходит в гидроокись Fe(OH)₃ и выпадает в осадок. Как показали наши исследования отфильтровывать гидроксид железа не обязательно, т.к. он не мешает биосорбции. После этого растворы направляют на сорбцию. За 126 дней работы получено дополнительно 70,64 кг серебра.

Нами разработана сорбционная колонна для промышленных испытаний высотой 3 м и диаметром 0,15 м.

Периодически, один раз в сутки, растворы до и после сорбции отбирались и направлялись на полный анализ. По результатам проверялась степень извлечения цветных металлов и железа. Так средняя степень извлечения меди была не больше 8%, никеля 4,2%, цинка 4% и железа 15%.

Потери сорбента за весь период испытаний составили 138 кг. В сутки в 8 колонн дозагружали 1,09 кг биосорбента (0,13 кг на колонну).

Десорбцию серебра проводили растворами NH₄OH. При этом до 95% серебра переходило в раствор. Из раствора серебро извлекали электролизом по методике, описанной в литературе, при следующих показателях: плотность тока 500-700 А/м² и напряжение 16-17 в, извлечение серебра 92-96%, катодная поверхность 0,24 м².

Подсчитанная экономистами ОАО ЩЗВДМ прибыль без затрат по схеме за 126 дней работы составила 375000 рублей. Ожидаемая годовая прибыль составит более 750000 рублей.

Для управления процессом предложена математическая модель, которая позволила осуществлять прогноз количества извлекаемого серебра в зависимости от характеристик процесса сорбции. В качестве характеристик выделены: тип сорбента, pH раствора, температура, концентрация сорбента. Данные ис-

следований позволили осуществить процедуры статистического анализа характеристик процесса – факторов. В качестве функции отклика принято извлечение серебра из раствора.

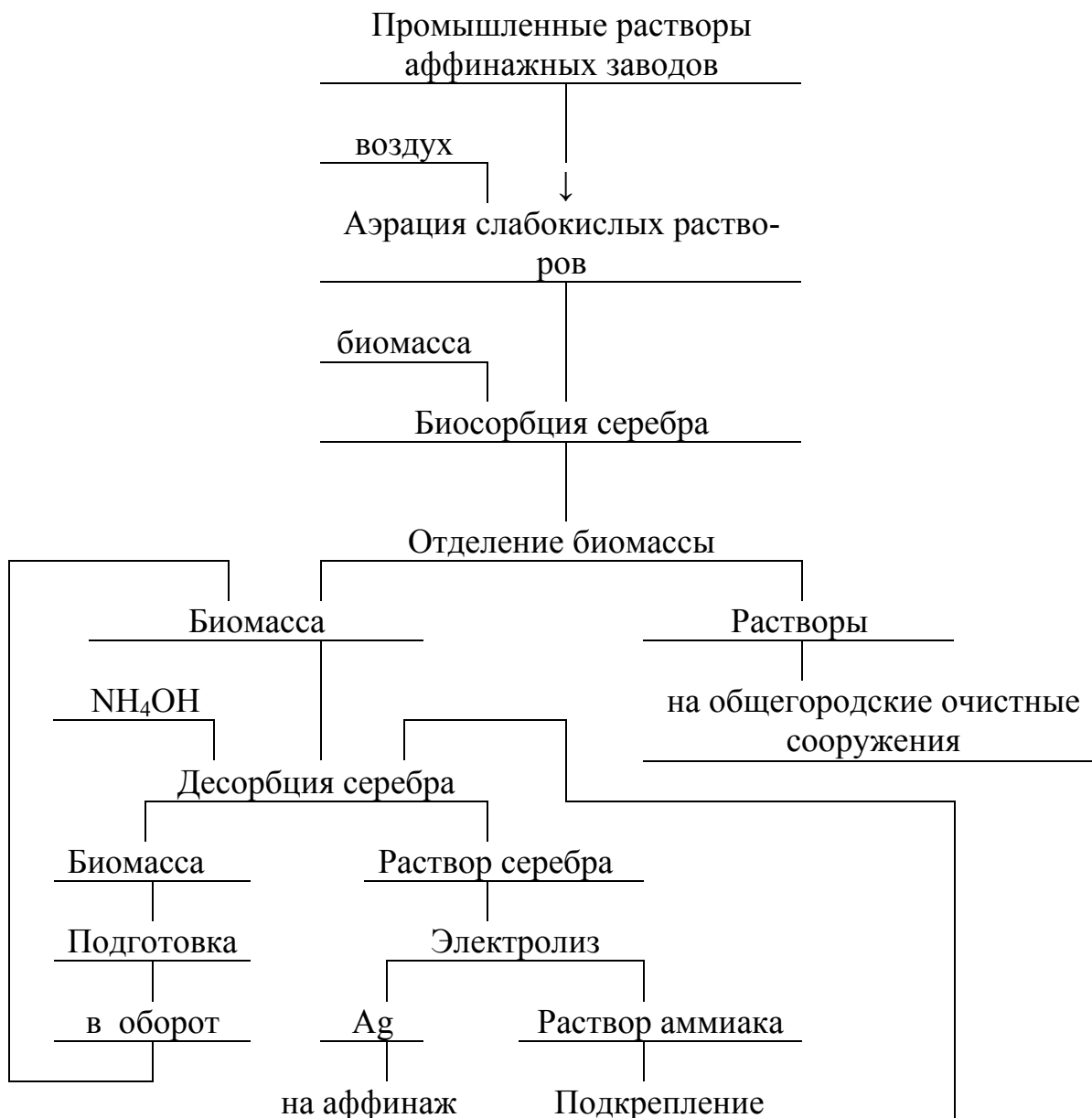


Рисунок 5. Технологическая схема извлечения серебра из промышленных растворов линкомицином.

Модель позволяет осуществлять прогноз количества серебра в статических условиях, т.е. фактор времени и кинетика процесса в этих зависимостях не учитываются, что позволяет оценить конечный результат извлечения серебра из растворов за время цикла работы сорбционной колонны до насыщения. Эффективная сорбционная емкость изменяется как в пределах одного цикла, так и от цикла к циклу. Для того, чтобы оценивать динамический характер циклов и в последующем использовать эти оценки в управлении, необходимо было разработать динамическую модель прогноза изменения сорбционной емкости, как во время технологического цикла, так и от цикла к циклу.

Математическая модель позволяет оценивать количество извлекаемого серебра в зависимости от технологических характеристик – температуры, pH раствора.

Анализ результатов циклов сорбция-десорбция позволил высказать гипотезу, что эти циклы подчиняются закономерности генетических колебаний популяций бактерий и биоконплексов, сорбирующих серебро из растворов биоконплекса, поглотившего серебро и появлением при десорбции новой популяции сорбирующих бактерий. Статистический анализ циклов, подчиненных сложным гармоническим колебаниям популяций биосорбентов, позволил разработать математическую модель прогноза эффективности циклов сорбция-десорбция вида:

$$Z(t) = -3 + 20e^{-\frac{t}{12}} - 3\cos\left(\frac{\pi t}{52} + \frac{\pi}{6}\right) - \frac{8}{5\sqrt{2\pi\sigma}} \int_0^t e^{-\frac{(t-15)^2}{5\sigma}} dt ,$$

где $Z(t)$ - сорбционная емкость, t - циклы (часы)

Статистические оценки полученного полинома имеют вид:

$$S^2_Z = 0.057; \quad F_1 = 3.19; \quad R = 0.78$$

Модель прогноза позволяет определять моменты переключения колонны из режима сорбции в режим десорбции. На основании этого возможно решать вопросы управления участком из трех и более аппаратов.

Разработанные на основании исследований математические модели положены в основу управления циклами сорбции-десорбции (рисунок 6).

В основе системы управления лежат режимы переключения сорбция-десорбция по моделям с помощью системы клапанов, управляемых от ЭВМ или дистанционно оператором по показаниям измерительных приборов, выведенных на панели и пульты управления. При этом предусматривается последовательное прохождение раствора через все аппараты или их часть при условии, что на любом из них осуществлено переключение в режим десорбции с соответствующей подачей десорбента и включением линии сбора элюата.

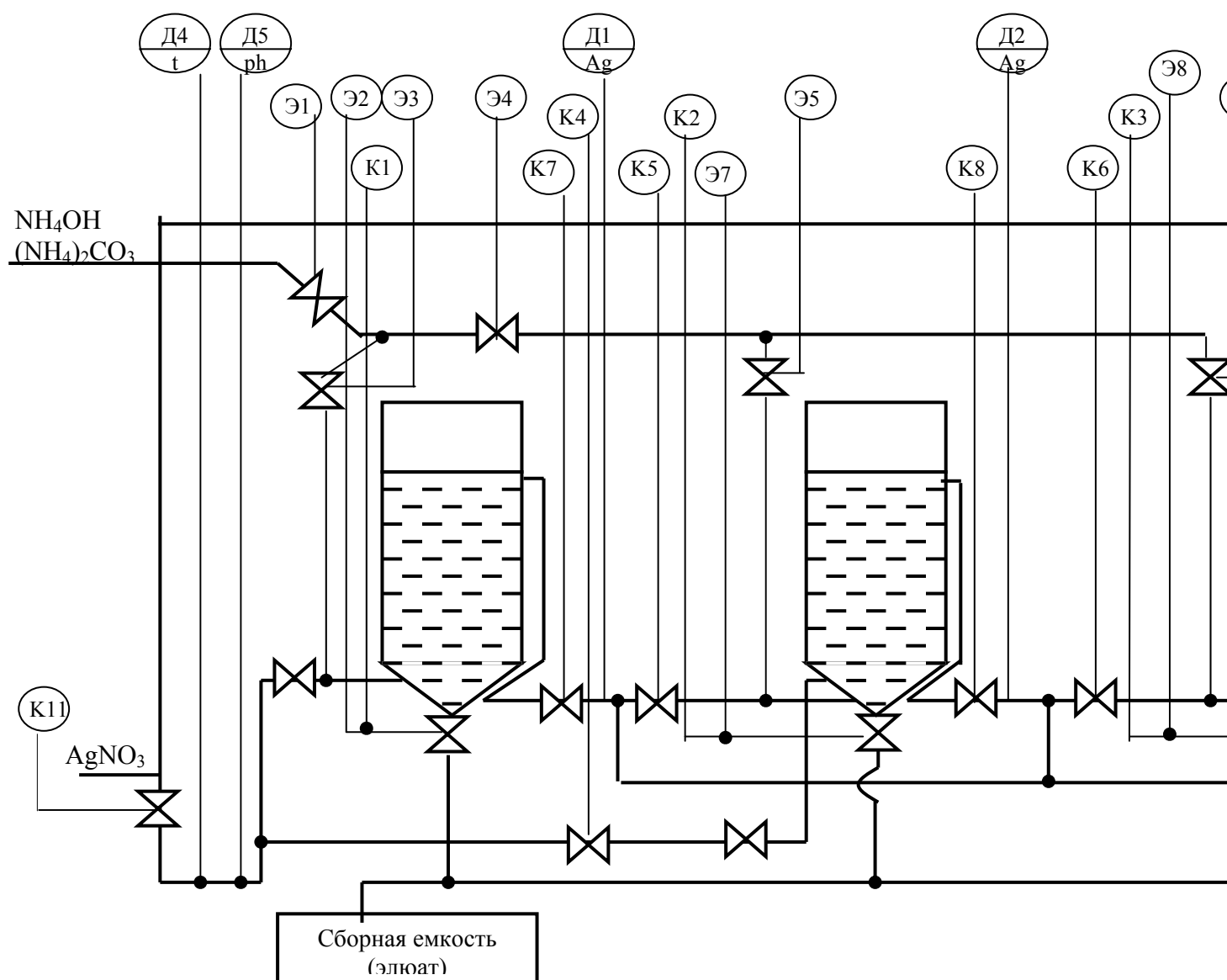


Рисунок 6. Принципиальная схема управления процессом сорбция-десорбция

Общие выводы.

1. Проведена сравнительная оценка сорбционной способности ионитов, углей и биосорбентов по отношению к серебру в различных растворах. Установлено, что емкость по серебру у ионообменных смол и углей несколько выше, чем у биосорбентов, но невысокая стоимость (в 5-10 раз ниже) делает их применение более перспективными.

2. Определена сорбционная способность биомасс – отходов производства различных антибиотиков – фузидина, леворина, неомицина, гентамицина, эритромицина, линкомицина, ристомиицина и пеницилина. Несмотря на то, что емкость линкомицина не самая высокая (12 мг/г), он обладает хорошей устойчивостью в кислых растворах.

3. Показано, что биомасса после насыщения серебром способна восстанавливать свою емкость по серебру через несколько суток выдержки, что позволяет ее использовать повторно. При этом суммарная динамическая емкость достигает более 38 мг/г, что выше, чем у смол и углей.

4. Выявлено, что для десорбции серебра с линкомицина можно использовать 10% карбонат аммония или 5% гидроксид аммония. Десорбция серебра с линкомицина составляет 94,5 и 95,5% соответственно.

5. Впервые подробно изучен механизм сорбции серебра биомассой линкомицина из азотнокислых растворов. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в основном сорбируют аминные и карбоксильные группы биомассы. Серебро сорбируется на 70% в виде Ag(I) и на 30% в виде AgNO_3 .

6. Проведен равновесно-кинетический анализ процесса сорбции серебра линкомицином по нашим исследованиям и методике Тимофеева Д.П., данные которых свидетельствуют о внутридиффузионном характере процесса.

7. Установлено, что серебро избирательно сорбируется биомассой линкомицина из растворов и сточных вод ОАО «ЩЗ ВДМ», содержащих тяжелые цветные металлы. Это позволяет извлекать до 95% серебра в раствор с коэффициентом разделения выше 100.

8. Разработана и испытана на ОАО «ЩЗ ВДМ» принципиальная технологическая схема извлечения серебра биомассой линкомицина из промышленных растворов. Разработана и испытана в промышленных условиях новая сорбционная колонна. За 126 дней работы в 2005г было извлечено 70,64 кг серебра. Чистая прибыль за 2005г составила 375000 рублей. Ожидаемая годовая прибыль составит более 750000 рублей.

9. Разработаны математические модели прогноза и управления процессом биосорбции в промышленных условиях. Одна из моделей позволяет про-

гнозировать количество извлекаемого серебра в зависимости от характеристик процесса биосорбции. Другая модель позволяет прогнозировать эффективность циклов сорбция-десорбция и позволяет определять моменты переключения сорбционной колонны из режима сорбции в режим десорбции.

Основные положения диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Стрижко Л.С., Захарова В.И., Безрукова Ж.Н. Извлечение серебра из разбавленных растворов биосорбентами // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2006г. №2. С.32-40.
2. Безрукова Ж.Н., Захарова В.И., Стрижко Л.С. Управление процессом биосорбционного извлечения серебра – М.:Типография ООО «Техно-принт», 2006г., 61с.
3. Л.С.Стрижко, О.А.Криводубский, Р.Т.Газимов, Ж.Н.Безрукова, В.И.Захарова. Прогноз и управление процессом биосорбции серебра // Изв. вузов. Цветная металлургия 2006 г. №6.
4. Л.С.Стрижко, Ж.Н.Безрукова. Проблемы золотодобычи в России и пути их решения // Ресурсы. Технология. Экономика. 2006г., №6, С 11-13.
5. Стрижко Л.С., Безрукова Ж.Н. Новые способы извлечения благородных металлов из бедных растворов // Тезисы доклада на 10 международной конференции, г.Навои, 2005 г., сентябрь.
6. О.А.Криводубский, Л.С.Стрижко, В.И.Захарова, Ж.Н.Безрукова, Р.Т.Газимов. Разработка математической модели и управления извлечения серебра биосорбентами // Тезисы докладов на 9-й международной конференции «Моделирование, идентификация, синтез систем управления», п.Канака, Украина, 16-23 сентября 2006г.
7. Ж.Н.Безрукова, В.И.Захарова, Л.С.Стрижко. Новые сорбенты для извлечения серебра // Тезисы доклада Международной научно-практической конференции «Стратегические приоритеты и инновации в производстве цветных металлов и золота», Красноярск, июль 2006г.