

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту кафедрасы

Сәулебекқызы Шынар

Құрамында қорғасын бар шаңдарды балқыту кезінде түзілетін штейн-шлак
балқымасын гидрометаллургиялық өндеу процесін зерттеу

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

Мамандығы 7М07204 – Metallургия және пайдалы қазбаларды байыту

Алматы 2021

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту кафедрасы

ӘОЖ669.4.6

Қол жазба құқығында

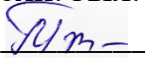
Сәулебекқызы Шынар

Магистр академиялық дәрежесін алу үшін дайындалған

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

Диссертация атауы Құрамында қорғасын бар шандарды балқыту кезінде түзілетін штейн-шлак балқымасын гидрометаллургиялық өңдеу процесін зерттеу

Дайындау бағыты 7М07204 – Metallургия және пайдалы қазбаларды байыту

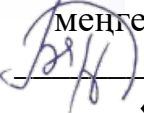
Ғылыми жетекші,
техн. ғыл. канд., сениор-лектор
 Г.Ж. Молдабаева
« 10 » маусым 2021 ж.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
НАО «КазНТУ им.К.И.Сатпаева»
Институт Metallургии и
Промышленной инженерии

Пікір беруші,
PhD д-ры, ҚР МШКҚӨҮО
аға ғылыми қызметкері
 Ф.К. Малдыбаев
« 14 » маусым 2021 ж.



Норма бақылаушы, PhD д-ры, лектор
 Г.М. Қойшина
« 14 » маусым 2021 ж.

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ
МжПҚБ кафедрасының
менгерушісі, техн. ғыл. канд.
 М.Б. Барменшинова
« 14 » маусым 2021 ж.

Алматы 2021

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

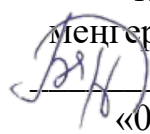
Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту кафедрасы

7М07204 – Metallургия және пайдалы қазбаларды байыту

БЕКІТЕМІН

МжПҚБ кафедрасының

менігерушісі, техн. ғыл. канд.

 М.Б. Барменшинова

«03» желтоқсан 2019 ж.

Магистрлік диссертация орындауға

ТАПСЫРМА

Магистрант: Сәулебекқызы Шынар

Тақырыбы: «Құрамында қорғасын бар шаңдарды балқыту кезінде түзілетін штейн-шлак балқымасын гидрометаллургиялық өңдеу процесін зерттеу»

Университет Ректорының 2019 жылғы «03» желтоқсан № 435-М бұйрығымен бекітілген

Аяқталған жобаны тапсыру мерзімі «01» маусым 2021 ж.

Магистрлік диссертацияның бастапқы берілістері: қорғасынды шаңдарды өңдеу бойынша мәліметтер, натрийлі штейн-шлакты балқыманың химиялық және фазалық құрамы

Магистрлік диссертацияда қарастырылатын мәселелер тізімі:

а) кіріспе;

б) өндірістің технологиялық үдірістері мен шешімдері;

в) технологиялық сұлбаны құрастыру;

г) қорытынды.

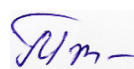
Сызба материалдар тізімі (міндетті сызбалар дәл көрсетілуі тиіс): диссертацияның презентациялық материалы 14 слайдтан тұрады.

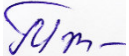
Ұсынылатын негізгі әдебиет: Молдабаева Г.Ж. Исследования по гидрометаллургической переработке натриевого штейно-шлакового расплава. Materials of the XIII International scientific and practical Conference «Cutting-edge science - 2017», Volume 15: Technical science. Sheffield. Science and education LTD. P. 7-11.

Магистрлік диссертация дайындау
КЕСТЕСІ

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекші мен кеңесшілерге көрсету мерзімдері	Ескерту
Кіріспе	03.02.2020 ж.	
Әдеби шолу	04.05.2020 ж.	
Зерттеулердің әдістемесі	30.06.2020 ж.	
Термодинамикалық есептеулер	01.09.2020 ж.	
Технологиялық бөлім	30.11.2020 ж.	
Тәжірибелік жұмыстар	30.04.2021 ж.	
Қорытынды	31.05.2021 ж.	

Аяқталған магистрлік диссертация бөлімдеріне кеңесшілер мен норма бақылаушының қойған **қолтаңбалары**

Бөлімдер атауы	Кеңесшілер, аты, әкесінің аты, тегі (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Теориялық бөлім	Г.Ж.Молдабаева техн. ғыл. канд., сениор-лектор	01.06.2021 ж.	
Тәжірибелік бөлім	Г.Ж.Молдабаева техн. ғыл. канд., сениор-лектор	01.06.2021 ж.	
Норма бақылау	Г.М. Қойшина PhD д-ры, лектор	10.06.2021 ж.	

Ғылыми жетекші  Г.Ж.Молдабаева

Тапсырманы орындауға алған магистрант  Ш. Сәулебекқызы

Күні

«03» желтоқсан 2019 ж.

АНДАТПА

Бұл магистрлік диссертация тапсырмадан, кіріспеден, 4 бөлімнен, қорытындыдан, пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыс баспа мәтінінің 64 бетінде ұсынылған, 18 суреттен, 12 кестеден тұрады. Пайдаланылған әдебиеттерде 29 атау бар.

Минералдық-шикізат көздерін пайдаланудың тиімділігі мен толықтығын арттыру, қалдықсыз өндірістерді құру, техногендік шикізатты пайдаланудың дәрежесі мен кешенділігін арттыру, қоршаған ортаны қорғау үшін тиотұздардағы төмен температуралы электротермияның бірінші металлургиялық операциясында металдарды бөлудің жоғары дәрежесіне қол жеткізуге және кейіннен түсті шағын және сирек металдарды жекелеген өнімдерге сілтілі-сульфидті гидрометаллургия әдістерімен толық (95-98 %) бөлуге мүмкіндік беретін тиотұз пиро-гидрометаллургия технологиясы қолданылады.

Бұл жұмыста тиотұздар металлургиясының әдістерін қолдана отырып, құрамында қорғасыны бар шаңды аралас технологиялармен өңдеудің физика-химиялық заңдылықтары зерттелді. Құрамында қорғасыны бар шаң компоненттерінде тиотұздар балқымасын қалыптастыру үшін натрийлі тұздармен өзара әрекеттесу мүмкіндігіне негізделген процестің термодинамикалық параметрлері орнатылды. Мырыш, мыс, селен, теллурды дербес жартылай өнім ретінде бөліп алуға және мышьяқты өндірістен шығаруға мүмкіндік беретін натрийлі штейн-шлак балқымасын қайта өңдеудің перспективалық тәсілдері көрсетілді.

Түйінді сөздер: тиотұздар, натрийлі штейн-шлакты балқыма, құрамында қорғасыны бар шаң, Гиббс энергиясы, шихта, электр балқымасы.

АННОТАЦИЯ

Данная магистерская диссертация состоит из задания, введения, 4 глав, заключения, списка использованной литературы. Работа представлена на 64 страницах печатного текста, состоит из 18 рисунков, 12 таблиц. Использованная литература содержит 29 наименований.

Для повышения эффективности и полноты использования минерально-сырьевых источников, создания безотходных производств, повышения степени и комплексности использования техногенного сырья, охраны окружающей среды при первой металлургической операции низкотемпературной электротермии на тиотузах применяется технология тиотудной пирометаллургии, позволяющая добиться высокой степени разделения металлов и последующего полного (95-98 %) разделения цветных металлов и редких металлов на отдельные продукты щелочно-сульфидными методами гидрометаллургии.

В данной работе изучены физико-химические закономерности переработки свинецсодержащих пылей комбинированными технологиями с использованием методов металлургии тиосолей. Установлены термодинамические параметры процесса, обоснована возможность взаимодействия компонентов свинецсодержащих пылей с натриевыми солями с образованием расплава тиосолей. Показаны дальнейшие перспективные способы переработки натриевого штейно-шлакового расплава, позволяющие извлечь цинк, медь, селен, теллур в самостоятельные полупродукты и вывести мышьяк из производства.

Ключевые слова: тиосоли, натриевый штейно-шлаковый расплав, свинецсодержащая пыль, энергия Гиббса, шихта, электроплавка.

ANNOTATION

This master's thesis consists of a task, an introduction, 4 chapters, a conclusion, and a list of references. The work is presented on 64 pages of printed text, consists of 18 figures, 12 tables. The literature used contains 29 titles.

To increase the efficiency and completeness of the use of mineral sources, create waste-free production, increase the degree and complexity of the use of man-made raw materials, and protect the environment, the first metallurgical operation of low-temperature electrothermia at thiotuses uses the technology of thiotud pyrometallurgy, which allows to achieve a high degree of metal separation and subsequent complete (95-98 %) separation of non-ferrous small and rare metals into individual products by alkaline-sulfide hydrometallurgy methods.

In this paper, the physicochemical regularities of the processing of lead-containing dusts by combined technologies using the methods of thiosol metallurgy are studied. The thermodynamic parameters of the process are established and the possibility of interaction of the components of lead-containing dusts with sodium salts with the formation of a melt of thiosols is justified. Further promising methods of processing sodium matte-slag melt are shown, which allow extracting zinc, copper, selenium and tellurium into independent intermediates and removing arsenic from production.

Keywords: tiosalt, sodium matte-slag melt, lead-containing dust, Gibbs energy, the charge, the electrofusion.

МАЗМҰНЫ

Кіріспе	9
1 Әдебиетке талдамалық шолу	12
1.1 Натрийлі штейн-шлакты балқымаларды қайта өңдеу тәсілдері	12
1.2 Натрийдің штейн-шлак балқымаларын гидрометаллургиялық өңдеудің негіздері	16
2 Бастапқы материалдардың сипаттамасы және зерттеу әдістемесі	19
2.1 Бастапқы материалдардың сипаттамасы	19
2.2 Зерттеу әдістемесі	20
2.3 Селен және теллур тиотұздарының синтезі	24
3 Натрийлі штейн-балқымасын өңдеудің физика-химиялық негіздері	29
3.1 Негізгі реакциялардың термодинамикалық талдауы	29
3.2 Селен және теллур тиотұздарының түзілу кинетикасы	33
3.3 Сульфидті-сілтілі ерітінділерде селен мен теллур қосылыстарының еру жылдамдығын зерттеу	37
3.3.1 Сулы ерітінділердегі күкіртті натрий концентрациясының еру жылдамдығына әсерін зерттеу	37
3.3.2 Температураның гидрохимиялық еру жылдамдығына әсері	43
3.3.3 Араластыру жылдамдығының еру жылдамдығына әсері	49
4 Натрийлі штейн-шлакты балқыманы гидрометаллургиялық қайтаөңдеу	51
4.1 Натрийлі штейн-шлакты балқыманы сумен шаймалау	51
4.2 Шаймалау жиілігінің металдарды сульфидті-карбонатты ерітіндіге шығаруға әсері	53
4.3 Сульфидті-карбонатты ерітінділерден металдардың (Se, Te және As) бөлінуін зерттеу	54
4.3.1 Сульфидті-карбонатты ерітінділерден кремний диоксидін кальций оксидімен тұндыру	54
4.3.2 Сульфидті-карбонатты ерітінділерден теллур, селен және мышьяқты бөліп алу	55
4.4 Сумен шаймалау кектерін сульфаттау және сульфатты күйіндіні әрі қарай шаймалау	57
4.5 Натрийлі штейн-шлакты балқыманы өңдеудің технологиялық сұлбасын әзірлеу	57
Қорытынды	60
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	62
Қосымша А	64

КІРІСПЕ

Әлемдік металдарға деген қажеттілік табиғи минералды көздер есебінен түсті металдар өндірісін шикізатпен қамтамасыз ету мүмкіндігіне қарағанда тез өсуде. Бұл, әсіресе, социологиялық факторды – халықтың ғана емес, сонымен бірге оның мәдени деңгейінің өсуін ескере отырып, металды тұтынуды бағалаған кезде айқын болады. Алайда кендердегі негізгі металдар құрамының 1,5-1,6 есе төмендеуіне, байытылуы қиын кендер үлесінің байытылатын минералды шикізаттың жалпы массасының 15 %-дан 45 %-ға дейін өсуіне байланысты соңғы жылдары түсті металлургия салаларының даму қарқыны мен тиімділігі айтарлықтай төмендеді.

Қазақстан Республикасында қиындықтар шикізат сапасының төмендеуінен, қалыптасқан технологиялармен металдарды алу дәрежесінен, қалдықтар санының өсуінен, өнімділіктің өсу қарқынының баяулауынан және металл өндірісінің абсолютті өсуінен көрінеді. Шикізаттың заттық құрамының мұндай күрделілігі ғылымның, өндірістің ұжымдық күш-жігерін және орасан зор қосымша инвестицияларды, жаңа экономикалық жағдайларда Қазақстанның түсті металлургиясының инвестициялық әлеуетін дамыту тұжырымдамасын жасауды талап етеді.

Металлургиялық өндірістің әлемдік практикасындағы қазіргі технологиялар мен әзірлемелер, негізінен, энергияны көп тұтынатын, минералды шикізатты толық пайдаланбайтын, қатты қалдықтардың көп мөлшерінің пайда болуымен және соның салдарынан елеулі экологиялық проблемалардың болуымен сипатталатын негізгі металдардың монометалл өнімдерін алумен сипатталады. Негізгі түсті металдарды өндіру жөніндегі процестердің жетілдірілуіне қарамастан, кәсіпорындарда қолданылатын технологиялар көп жағдайда қазіргі заманғы талаптарға, озық кәсіпорындардың техникалық деңгейіне және экологиялық проблемаларына сәйкес келмейді.

Қаралып отырған проблемаларды шешу, минералдық-шикізат көздерін пайдаланудың тиімділігі мен толықтығын арттыру, қалдықсыз өндірістерді құру, техногендік шикізатты пайдаланудың дәрежесі мен кешенділігін арттыру, қоршаған ортаны қорғау үшін тиотүздардағы төмен температуралы электротермияның бірінші металлургиялық операциясында металдарды бөлудің жоғары дәрежесіне қол жеткізуге және кейіннен түсті шағын және сирек металдарды жекелеген өнімдерге сілтілі-сульфидті гидрометаллургия әдістерімен толық (95-98 %) бөлуге мүмкіндік беретін тиотүз пирогидрометаллургия технологиясы қолданылады. Тиотүз металлургиясының әдістерін қолдану монометалл өнімдерінде 95-99% мыс, қорғасын, мырыш, сурьма, висмут, рений, селен, теллур, молибден және басқа да сирек кездесетін металдарды алуға және металлургия өндірісінен мышьяк пен хлор алуға мүмкіндік береді.

Жұмыстың өзектілігі. Қазақстан Республикасын индустрияландыру бағдарламасына сәйкес бүгінгі күні өзекті проблемалардың бірі өндіріс

саласына зауыттардың аумағындағы "уақытша" үйінділерде көп мөлшерде жиналатын металдардың кондициялық емес шикізат көздерін тарту болып табылады. Бұл ретте қолданылатын технологиялық процестер барлық бағалы компоненттерді ала отырып, осындай шикізатты кешенді қайта өңдеуді қамтамасыз етуге тиіс.

Демек, қорғасын, мырыш, мыс, кадмий сияқты металдарды, сондай-ақ сирек металдарды (In, Se, Te, Re, Os) неғұрлым толық алу және өнеркәсіп өнімдерінен, қорғасын, мырыш және мыс балқыту өндірістерінің техногендік және қайталама шикізатынан мышьяк пен хлорды шығару үшін, сондай-ақ бастапқы кен және техногендік шикізаттың (шаң, шлам, кек) заттық құрамының өзгеруіне, оларда мышьяк пен хлор құрамының ұлғаюына байланысты экологиялық проблемаларды шешу қажеттілігі өнеркәсіп өнімдерін қайта өңдеудің неғұрлым жоғары қайталама және техногендік шикізат, ол түсті және сирек кездесетін металдарды алуды арттыруды, техникалық-экономикалық көрсеткіштерді арттыруды және қорғасын, мырыш және мыс зауыттарының экологиялық проблемаларын шешуді қамтамасыз етеді.

Жұмыстың мақсаты:

- тиотұздардың натрий штейн-шлакты балқымасының гидрометаллургиялық қайта өңдеу өнімдері арасында мыс, мырыш, мышьяк, селен және теллурдың таралуын зерттеу;

- тиотұз балқымасын шаймалау процесінің техникалық-экономикалық көрсеткіштеріне әсер ететін себептер мен факторларды анықтау;

- тауар өнімдерін ала отырып және мышьяқты өндірістен шығара отырып, тиотұздардың натрий штейн-шлакты балқымасын гидрометаллургиялық қайта өңдеу технологиясын әзірлеу.

Қойылған мақсатқа жету үшін келесі міндеттер шешілді:

- құрамында қорғасын бар шаңды балқыту кезінде түзілетін тиотұздардың құрылымы мен құрамын зерттеу бойынша зерттеулер жүргізілді;

- құрамында қорғасын бар тозаңды электрмен балқыту кезінде тиотұздардың натрий штейн-шлакты балқымасының пайда болуының негізгі реакцияларының физика-химиялық заңдылықтары зерттелді;

- тиотұздардың натрий штейн-шлакты балқымасын өңдеудің оңтайлы параметрлері анықталды (шаймалау температурасы, шаймалау ұзақтығы, с:к = 4:1 қатынасы, араластыру жылдамдығы) ;

- тауар өнімдерін ала отырып және мышьяқты өндірістен шығара отырып, тиотұздардың натрий штейн-шлакты балқымасын гидрометаллургиялық өңдеудің жаңа технологиялық схемасы әзірленді.

Зерттеу объектісі - құрамында қорғасын бар тозаңды электрмен балқыту кезінде түзілетін тиотұздардың натрий штейн-шлакты балқымасы.

Ғылыми жаңалық:

- металл тиотұздарының түзілуінің негізгі реакцияларының өту мүмкіндігін негіздеуде және осы реакциялардың жылдамдық константасы мен шектеуші сатыларын анықтауда;

- технологиялық параметрлердің әсері бойынша бұрын белгісіз заңдылықтарды анықтауда: шаймалау температурасы мен ұзақтығы, с:қ = 4:1 қатынасы, араластыру жылдамдығы және т. б. Шаймалау өнімдері арасында металдардың таралуында;

- мақсатты өнімдерге бағалы металдарды алудың жоғары дәрежесін қамтамасыз ететін оңтайлы технологиялық параметрлерді орнатуда.

Жұмыс жүргізу әдістері. Жұмысты орындау кезінде бастапқы және алынған балқыту өнімдерінің кіріс және шығыс материалдық ағындарын және құрамын үздіксіз бақылау арқылы зерттеудің заманауи физика-химиялық әдістері қолданылды. Жұмыста компьютерлік мониторинг жүйелері, бағдарламалық жасақтаманы әзірлеудің компьютерлік әдістері кеңінен қолданылады. Әзірленген технологияның негізгі сипаттамаларын бағалаудың қолданылатын әдістері жаңа технологияларды әзірлеу мен сертификаттауға қойылатын соңғы талаптарға сәйкес келеді.

Жұмыстың практикалық маңыздылығы. Теориялық және эксперименттік зерттеулер негізінде мыс, мырыш, ммышьяк, селен және теллурды алудың толықтығы мен селективтілігін қамтамасыз ететін натрий штейн-шлак балқымасын гидрометаллургиялық өңдеудің жоғары тиімді технологиясы әзірленді. Ұсынылып отырған технология өнеркәсіп өнімдерін, атап айтқанда, тиотұз балқымасын қайта өңдеу есебінен түсті металдардың тауарлық қосылыстарын өндіру көлемін ұлғайтуға мүмкіндік береді және минералдық шикізатты кешенді және қалдықсыз пайдалануға ықпал ететін болады.

1 Әдебиетке талдамалық шолу

1.1 Натрийлі штейн-шлакты балқымаларды қайта өңдеу тәсілдері

Қазақстан Республикасында жүзеге асырылып жатқан экономикалық қайта құрулардың қазіргі кезеңінде және нарықтық қатынастардың әлемдік жүйесіне кіруге ұмтылуда тау-кен металлургия кәсіпорындарында пайда болған қатты қалдықтарды ұтымды әрі тиімді пайдалану мәселесі - ұлттық экономика үшін өте маңызды болып табылады.

Бұл проблеманың өзектілігі пайдалы қазбалар қорларының орны толмауымен қатар олардың шектелулігімен, кен массаларының пайда болуындағы тау-геологиялық жағдайларының үздіксіз күрделенуімен және пайдалы қазбаларды өндірудің қымбаттауымен, жер қойнауынан өндірілетін кен массаларының сапалық құрамының нашарлауымен, нарықтағы әлемдік бағалардың үздіксіз өсуімен, сондай-ақ жиналатын қалдықтардың қоршаған ортаға зиянды әсерімен айқындалады.

Тағы бір маңызды мәселе – шикізатты кешенді түрде жеткіліксіз пайдалану, оның нәтижесінде құнды металлургия өнімдерінің көптеген түрлері жоғалады. Шикізатты кешенді пайдалану мәселелерін шешу үшін тиотұздар металлургиясының әдістерін, соның ішінде металдарды алудың пирометаллургиялық және гидрохимиялық әдістерін қолдануға болады. Тиотұздар металлургиясының әдістері сурьма, вольфрам, молибден өндірісінде, сондай-ақ отандық және шетелдік практикада қарқынды дамып келе жатқан түсті металлургияның жартылай өнімдері мен қайталама шикізатын қайта өңдеудің электртермиялық әдістерінде кеңінен қолданылады [1].

Аралас сілтілі-сульфидті пиро-гидрометаллургияның (тиотұз металлургиясының) тән ерекшелігі-сілтілі-сульфидті балқымаларда (немесе сулы ерітінділерде) сульфидті және оксидті минералдар мен қосылыстарда оңай еритін минералды шикізатты (ұжымдық жартылай өнім концентраттарын) ашу әдістері болып табылады. Бұл қосылыстарға сілтілік металл сульфидтері (натрий, калий және т.б.) және сілтілік металл сульфидтерінің шикізат минералдарымен балқуы немесе гидрохимиялық әрекеттесуі нәтижесінде алынған аммоний жатады. Осы типтегі қосылыстар Тио- және окситиотұздар деп аталады, олар тио-қышқылдар мен кіші окситиоксидтерден (сурьма, қалайы, сынап, мышьяк), сирек кездесетін металдардан (вольфрам, молибден, ванадий), сирек таралған (германий, индий, теллур, селен) түзіледі; олар әдетте суда және сулы сульфидті-сілтілі ерітінділерде оңай ериді. Осындай ашу кезінде түзілетін сульфидтер мен ауыр түсті (Pb, Cu, Zn, Ni), висмут пен асыл металдардың кешенді қосылыстары суда ерімейді және гидрохимиялық және флотациялық әдістермен суда еріту кектерінен (шламдарынан) бөлінуі мүмкін. Бұл ауыр түсті, асыл металдарды серіктес металдардан бөлуге жол ашады: сирек

кездесетін, сирек шашыраңқы кездесетін және тиотұздары суда ерігіштігі жоғары аз ауыр металдар.

Соңғы кездері тиотұздардың түзілуі – периодтық жүйенің орта топтарының элементтері үшін ғана емес, сонымен қатар көптеген басқа металдар үшін де расталды (Os, Pt, Ir, Au, Cd, In, Tl, Re). Осы типтегі қосылыстарды жалпы түрде көрсету үшін келесі формулаларды ұсынуға болады: R_xMeS_n тиоқосылыстарға арналған қоспа және $R_xMeS_yO_m$ окситиоқосылыстарға арналған қоспа, мұнда R – сілтілі металл катионы, Me – кешеннің ішкі сферасын құрайтын элемент [2-3].

Сонымен натрийдің штейн-шлак балқымасы - мырыш, мышьяк, теллур және селен, сондай-ақ сульфид және натрий карбонатының бос оксидтері мен сульфидтері бар тиотұздар мен окситиотұздарының қоспасы екендігі белгілі. Балқыма негізінде өте гигроскопиялық болып келеді, суда ыдырайды. Балқыманы гидрометаллургиялық өңдеу кезінде натрий тұздарын регенерациялау және мырыш, теллур және селен алу, сондай-ақ мышьяқты өндірістен шығару мақсатында көрсетілген металдар мен сілтілі-сульфидті ерітінділердің әрекетін анық көрсету қажет. Осыған байланысты сілтілі-сульфидті ерітінділерде шаң - шлак балқымаларын өңдеудің белгілі әдістері мен әдістеріне талдау жасау керек.

Әдетте ұжымдық концентраттарды, қорғасын-мырыш және мыс зауыттарының жартылай өнімдерін, байыту фабрикаларының қайталама шикізаттары мен қалдықтарын өңдеудің аралас тәсілдерін әзірлеу үшін натрий сульфоқосылыстары (Na_2SO_4 , $NaHSO_4$, Na_2SO_3 , $Na_2S_2O_3$ және т.б.) немесе натрий сульфидінің пиро-гидрометаллургиялық процестері кезінде алынуын қамтамасыз ететін натрий сульфаты мен карбонатының қоспалары қолданылады.

Сульфо қосылыстары табиғатта жиі кездеседі, сонымен қатар натрий сульфаты химиялық өндірістің қалдықтары және алюминий зауыттарының алюминий өндірісі болып табылады. Тиотұздарды алу әдістері, олардың өмір сүру жағдайлары және олардың химиялық қасиеттері белгілі бір дәрежеде шикізатты өңдеу, кен минералдарын ашу кезінде олардың пайда болу жолдарын көрсетеді.

Түсті металдардың сульфидті-сілтілі металлургиясында тиімді әдістер:

- сульфидті және тотыққан концентраттарды (Sb, Cu, Pb, Bi, Zn-Mo) және жартылай өнімдерді (шаң, шликерлер, шламдар) натрий сульфатымен (немесе карбонатпен және натрий гидросульфатымен және пирит бар материалдармен) қалпына келтіру ортасында балқыту [4-6];

- сульфидті және тотыққан минералдар концентраттарын натрий немесе калийдің сульфидті-сілтілі ерітінділерінде еріту [7-8];

- сульфидті және тотыққан шикізатты натрий сульфидімен немесе натрий сульфатымен (натрий карбонаты немесе гидрототығы және құрамында күкірт бар материалдар) жентектеу [9].

Қазіргі уақытта тиотұздарды ала отырып, минералды шикізатты ашу тәсілдері полиметалл шикізатынан сурьма өндірісінде [9], вольфрам мен

молибден бөлу кезінде [10], ванадий өндіру кезінде, қорғасын және мыс өндірістерінің металлургиялық жартылай өнімдерін қайта өңдеу кезінде [11], селенді тазарту, қайталама қорғасын шикізатын қайта өңдеу кезінде [12] пайдаланылады.

Талдау көрсеткендей, күрделі полиметалл шикізаты мен жартылай өнімдерді ашудың ең тиімді әдісі-натрий сульфаты мен көміртегі бар тотықсыздандырғышпен электротермиялық балқыту. Натрий сульфатымен (немесе натрий карбонатымен және құрамында күкірт бар материалдармен) және тотықсыздандырғышпен балқытуды пайдаланудың орындылығы металл фазасын алу және онда қорғасын, алтын, күміс, висмут, сурьма жинау, сондай-ақ тиотұздардың сульфатты-сілтілі балқымасында немесе айдауда (кадмий, мырыш, таллий және басқа да сирек металдар) басқа металдардың барынша шоғырлануы жолымен электрофизикалық процестер кезінде алдын ала сұрыптауды жүзеге асыру қажеттілігінен туындайды. Осы алдын-ала бөлінген өнімдерден металдарды белгілі әдістермен алуға болады.

Кішкентай және сирек кездесетін металдардың тиотұздарының көпшілігі суда ериді [7, 9-10]. Тиотұздардың сулы сульфидті-сілтілі ерітінділерінен металдар электролиз (сурьма, қалайы), цементтеу, қатты және сұйық тотықсыздандырғыштар (натрий эмаль), қышқыл ыдырау, экстракция, сорбция және тұндыру әдістері және сілтілі-жер металдарының оксидтерімен (кальций, барий және т. б.) шығарылады.

Тиотұз металлургиясы саласындағы аралас процестердің физика-химиясын зерттеу, әртүрлі минералды шикізаттың, жартылай өнімдердің және қайталама шикізаттың толық ашылуын қамтамасыз ететін әдістер мен технологиялық схемаларды әзірлеу және өнеркәсіптік тәжірибеге енгізу нәтижесінде [5, 9, 11] шикізатты неғұрлым толық қолдана отырып, экологиялық таза өндірістерді құрудың жаңа мәселелері алға тартылды.

Құрамында алтын-сурьма концентраттарына, сурьма-сынап концентраттарына, қорғасын-висмут, мыс-молибден, мыс-висмут концентраттарына, висмут вольфрам-молибден қалдықтарына, қорғасын және мыс өндірісінің полиметалл жартылай өнімдеріне (құрамында қорғасын-мырыш шаңдары, мыс зауыттарының конвертерлік шаңдары, мыс шликерлері, қара топырақты тазарту түсірілімдері) қорғасын, мыс электролит және қорғасын өндірісінің шламдары сәтті қолданылуы мүмкін.

Қазіргі уақытта сілтілі ортада шаңды тікелей гидрometаллургиялық өңдеуді зерттеу және натрий тұздары бар шаңды алдын-ала электрмен балқыту, сондай-ақ шаңды сульфаттау және оларды қышқылдармен сілтілеу жұмыстары белгілі.

Құрамында қорғасын бар шаңды сілтілі ерітінділерде тікелей гидрometаллургиялық өңдеуді зерттеуге көптеген жұмыстар жатады. Мысалы, алдын ала күйдіруден кейін шаң $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ температурада және $s:k=10:1$ қатынасы 1 сағат ішінде сілті ерітіндісімен (170 г/дм^3) өңдеуге болады [7]. Сонда ерітіндіге қорғасын, мырыш және мышьяк алынады .

Кадмий мен индий кекте қалады және кейіннен күкірт қышқылымен шаймалау арқылы алынады. Сульфат ерітіндісінен металдар мырышпен цементациялау арқылы қатты фазаға ауысады.

Алдын ала күйдірілген шанды өндеудің сода әдісімен қорғасын, кадмий, мырыш және индий шайылып кетеді, ал қорғасын, селен, теллур және мышьяк 97% ерітіндіге ауысады, ол жерден олар күкірт натриймен тұндырылады.

[4] авторлары мышьяк шандары мен кектерді өндеудің сульфидті-сілтілі әдісін жасады. Қорғасын зауытының шаңын 95 °С температурада 2 сағат бойы натрий сульфидінің (100 г/л) ерітіндісімен с:қ=5:1 қатынасында сілтісіздендіру бойынша зерттеулер жүргізілді. Мышьяк мөлшері 23-50 г/дм³ болатын алынған ерітінділер карбонизациядан өтеді. Сода тұнбасы ерітіндісінен бөлінгеннен кейін мышьяк ауамен тотығады. Мышьяқтың бір бөлігі натрий арсенаты түрінде тұндырылады, ал оның қалдықтары ерітінділерден 3 сағат ішінде 90 °С температурада әк сүтімен бөлінеді.

Каустикалық натрий ерітінділерінде (300 г/дм³) вольц-тотықтарын өндеу әдісі зерттелді [12]. 80 °С температурада 2 сағат ішінде вольц-тотықтарын сілтісіздендіргеннен кейін мышьяк толығымен ерітіндіге өтеді, ал кадмий мен индийдің 84 %-ы кекте қалады. Алынған сілтілі ерітіндіден қорғасын мырышпен цементтеу арқылы бөлінеді. Мырыш электролиттік әдісімен тұндырылады. Сонымен қатар, қорғасынды шаңнан 97 %-ға дейін металл фазасына алдын-ала алудың және мырыш пен натрий балқымасындағы сирек металдардың концентрациясының бірқатар әдістері белгілі, оларды сода немесе сілтімен және сульфидті қорғасын концентратымен балқыту арқылы алуға болады. Бұл жұмыстардың авторлары натрий штейнінің балқымасын сумен шаймалауға ұшыратуды ұсынады. Екі жұмыс та зертханалық зерттеулер шеңберінен шықпады, эксперименттік түрде жартылай өнеркәсіптік әзірлемеге жеткізілмеді және сода мен сілтінің көп жұмсалуына байланысты (50-100 %) одан әрі даму алған жоқ.

Бірнеше жылдар бойы қорғасын зауыттың шаңын өндеудің және басқа да өндірістер қорғасынды металға максималды түрде алу және айдау кезінде кадмий мен таллий, ал мырыш пен сирек таралған металдарды натрий штейн балқымасында жинаудың әр түрлі тәсілдерін жасады [5]. Бұл әдістердің алғашқы металлургиялық операциясы - натрий сульфаты және сода немесе сода және сульфидті қорғасын концентраты бар шанды электрлі балқыту.

Әзірленген тәсілдердің барлық көрсетілген нұсқаларында кадмий 95 %-дан жоғары айдауда жиналады және кейіннен мырышпен кеуекке (94 %) цементтеумен күкірт қышқылды сілтісіздендіру арқылы алынады. Натрий-штейн-шлак балқымасын қайта өндеудің маңыздылығы - ол осы уақытқа дейін өнеркәсіптік масштабта жүргізілмеген және жетілдіруді қажет ететіні болып табылады.

1.2 Натрийдің штейн-шлак балқымаларын гидрометаллургиялық өндеудің негіздері

Натрийдің штейн-шлак балқымасын сумен шаймалау кезінде сульфидті-сілтілі ерітінділердегі ауыр түсті, аз және сирек металдар қосылыстарының ерігіштігі шамаларында күрт айырмашылық қолданылады.

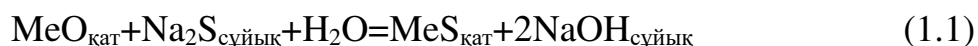
$\text{MeO-Na}_2\text{S-H}_2\text{O}$ жүйесіндегі ауыр түсті металдардың ерігіштігі $1,14 \cdot 10^{-5}$ -тен $5,54 \cdot 10^4$ г-ион/л-ге дейін өлшенеді, сондықтан белгілі бір ортада бұл металдар қатты фазада болады.

1.1 кестеде натрий сульфидінің ерітінділеріндегі ауыр түсті және сирек металдар қосылыстарының ерігіштігінің сандық сипаттамасы келтірілген [5].

1.1 кесте – Кейбір металдардың натрий сульфидінің ерітінділерінде ерігіштігі

Тепе-теңдік жүйесі	Күкіртті натрийдің концентрациясы, г·моль/л	Тепе-теңдікке жету уақыты, сағ	Тепе-теңдік ерітіндісінің тығыздығы, г/см ³	Температура, °С	Ерітіндідегі металл құрамы, г-ион/л	Тепе-теңдік константасы
$\text{As}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S-H}_2\text{O}$	1,36	24	1,45	25	1,19	0.836
$\text{In}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S-H}_2\text{O}$	1,36	22	1,15	60	1,361	$5.16 \cdot 10^{-2}$
$\text{SeO}_2\text{-Na}_2\text{S-H}_2\text{O}$	1,399	15	1,22	25	2,121	
$\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{S-H}_2\text{O}$	1,34	10	1,21	25	1,182	
$\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{S-H}_2\text{O}$	1,37	25	1,21	60	1,871	

Көріп отырғанымыздай, жоғарыда келтірілген мәліметтерде сирек кездесетін металдардың қосылыстары сульфидті-сілтілі ерітінділерде үлкен ерігіштікке ие. 25-95 °С температурада бұл қосылыстардың еруі диффузиялық және кинетикалық өтпелі аймақта жүреді. Натрий сульфидімен жүретін процестердің теңдеуін жалпы түрде былай көрсетуге болады [2]:



Бұл жағдайда пайда болған тиотұздар күрделі қосылыстар болып табылады. MeS_n , MeS_nO_4 және $\text{MeS}_y(\text{OH})_x$ типті қосылыстардың сулы

ерітінділерінде күрделі түзілуі катионның (Me) айналасындағы аниондарды үйлестіру арқылы жүреді. Сонымен қатар, гидрохимиялық өзара әрекеттесу нәтижесінде сулы сульфидті-сілтілі ерітінділерде гидро-, гидрооксид-, тио- және тиогидрат кешендерінің түзілу процестері жүруі мүмкін.

Сулы ерітіндіде күкіртті натрийдің концентрациясының жоғарылауымен шағын және сирек металдар қосылыстарының ерігіштігі артады. Сульфид пен натрий карбонаты лиотропты қатардың басында тұратыны және ерітіндідегі жоғары концентрацияда олар ерітілген сульфидтер мен металл оксидтеріне айтарлықтай тұздану әсері бар екені белгілі.

Құрамында қорғасын бар шаңдардың сульфат-натрийлі балқымасын сумен шаймалаудың оңтайлы жағдайларын анықтау кезінде бөлме температурасында 2 сағат ішінде натрий балқымадан 89 % ерітіндіге ауысатыны анықталды. Натрийдің ерітіндіге максималды ауысуы (95,6 %) 90 °С температурада байқалады. Температураның одан әрі жоғарылауы (97,5 °С) ерітіндіге металл алудың төмендеуіне әкеледі. Ерітіндідегі күкірт натрийінің концентрациясын жоғарылату арқылы балқымадан селен алуды арттыру әрекеті сәтсіз аяқталды.

Балқыманы ауада сақтаған кезде күкірт диоксиді тотығады және оның материалдағы мөлшері азаяды, бірақ карбонат пен тиосульфат мөлшері артады. Ерітіндіге натрийдің жалпы шығарылуы, ауада балқыманың алдынала тотығуы артады.

Кекті жуу жағдайларын зерттеу кезінде с:қ=3:1 қатынасы кезінде кекті жуу суында екі рет репульпациялау натрий тұздарын жуу үшін жеткіліксіз екендігі анықталды. Балқыманы шаймалағаннан кейін анағұрлым толық жуу с:қ 10:1 қатынасында байқалады.

Кектегі компоненттердің ең аз мөлшері, %: натрий - 0,83; мышьяк - 0,1; селен - 0,2 және теллур – 0,06 %-ды құрайды.

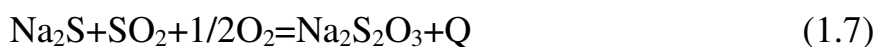
Сульфидті-сілтілі ерітінділерден металдарды тұндыру келесі жолдармен жүзеге асырылуы мүмкін:

- ерітіндінің рН мәнін өзгерту;
- натрий сульфиті тотықсыздандырғышын ерітіндіге енгізу;
- темір тұздарымен тұндыру әдісімен немесе хлорид немесе кальций тотығының көмегімен бөлу арқылы;
- металдарды электролиздеу немесе цементтеу.

Осы әдістердің ішінде ерітіндіде натрий сульфитінің пайда болуына әкелетін күкірт ангидридіннің көмегімен рН мәнін төмендету арқылы ерітінділерден металдардың дәйекті шығарылуы ең перспективалы болып табылады. Сульфидті-сілтілі ерітінділердің рН мәні төмендеген кезде металдарды селективті тұндыру мүмкін, өйткені тиотұздардың болуы белгілі бір рН аралығымен шектеледі [13].

Осы жұмыстан белгілі болғандай, күкірт қышқылы ерітінділерінің рН мәні өзгерген кезде тотықтар мен сульфаттарды бөлуге болатындығын көрсетті.

Реакция бойынша металл тиосолдарының күкіртті ангидридпен өзара әрекеттесуі келесідей өтеді:



Бұл әрекеттесулер жылу шығарумен жалғасады. рН 13,8 және 11,6 мәндерінде және сәйкесінше 25-27 °С температурада теллур шығарылады. рН мөлшерінің 10,5-тен 9,0-ге дейін өзгеруімен кремний қышқылының коагуляциясы байқалады; рН 8,0-ге дейін одан әрі төмендеуі селеннің бөлініп алынуына әкеледі, ал рН 6,5-тен 3-ке дейін төмендеген кезде мышьяқтың тұнбаға өтуі байқалады. Ерітінділердегі мышьяқтың мөлшері ғана емес, сонымен қатар қосылыстардың түрлері де рН мәніне байланысты. Мысалы, рН мәнінің жоғарылауы метавалентті мышьяк қосылыстарының пайда болуына ықпал етеді, бұл оның натрий арсенаты түрінде тұндыруында үлкен маңызға ие.

Қазақстан кәсіпорындарына жыл сайын бірнеше мың тонна мышьяк түсетіні белгілі, олардың 15 %-ға жуығы металлургия зауыттарының шаңына айналады [14]. Шаңды өңдеу кезінде мышьяк қайтадан өндіріске енеді және осылайша өндіріс ішінде айналады, бұл технология мен ластануды қиындатады өнімдер болып келеді. Осыған байланысты мышьяқты сульфидті-сілтілі ерітінділерден бөліп алу процесіне ерекше назар аудару керек.

Мышьяқты сілтілі-сульфидті ерітінділерден кальций тотығының көмегімен тұндыруға болады. Алайда, сульфидті сілтілі ерітінділерден мышьяк кальций тотығымен жеткілікті мөлшерде тұндырылмағанын атап өткен жөн, өйткені мышьяқтың сульфидті-сілтілі ерітінділерде кальций тотығымен шығарылуы оның тепе-теңдік құрамына дейін мүмкін болады ~0,2-0,6 г/дм³.

Қорытындылай келе, сульфидті-сілтілі ерітінділерден металдардың бөлінуі туралы жүйелі мәліметтер әлі жоқ екенін атап өткен жөн. Сонымен қатар, мышьяк, селен, теллур және индий тиотұздарының қасиеттері жеткілікті зерттелген жоқ, дегенмен олардың қасиеттерін зерттеу сілтілі-сульфидті ерітінділерде металдарды бөлу үшін үлкен қызығушылық тудырады.

Зерттеулердің міндетіне еріту процесін нақтылау; натрийлі штейн-шлак балқымаларын сулы сульфидті-сілтілі шаймалау кезінде қаттыны сұйықты ерітіндіден бөлу; сондай-ақ сульфидті-сілтілі ерітінділерден күкіртті ангидридпен металдарды кезектеп бөлу және натрий тұздарын регенерациялау тәсілін әзірлеу жұмыстары жатады.

2 Бастапқы материалдардың сипаттамасы және зерттеу әдістемесі

2.1 Бастапқы материалдардың сипаттамасы

Химиялық және фазалық құрамын зерттеу үшін бастапқы материалдар ретінде Қазақстан мен ТМД-ның жұмыс істеп тұрған өндірістерінің құрамында қорғасын бар тозаңдарын натрий тұздарымен электрмен балқыту кезінде алынған натрий штейн-шлакты балқымасы пайдаланылды.

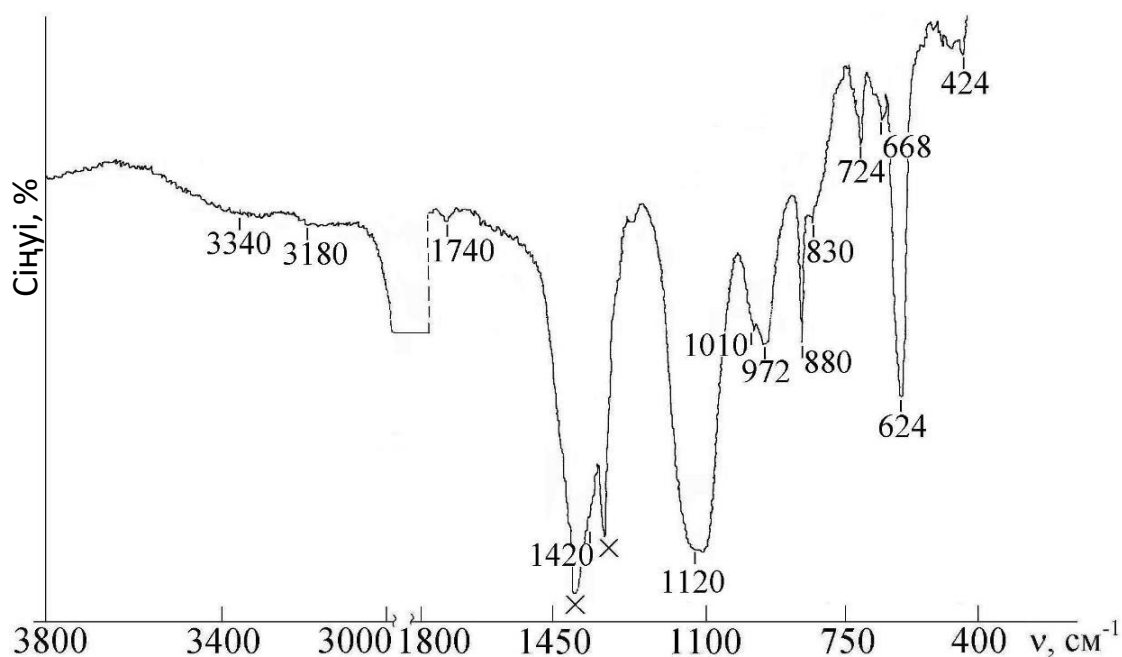
Натрий сульфаты мен сода бар конвертер шаңын балқыту кезінде алынған тиотұздардың балқуы мырыш, мыс алуға болатын, сондай-ақ мышьяк өндірісінен шығарылатын тәуелсіз жартылай өнім ретінде белгілі бір практикалық қызығушылық тудырады. Натрийлі штейн-шлакты балқыманың (тиотұз балқымасының) химиялық құрамы. % : қорғасын 1,8-2,7; мырыш 35,13; мыс – 5,63; мышьяк 1,07; кадмий 0,069; селен – 0,19; теллур – 0,14; натрий 21,9; күкірт 25,32. Осылайша, натрийлі штейн-шлакты балқыма - бұл 96,4 % мырыш, 85,2 % мыс және 82,0 % мышьяк шоғырланған өнім.

Заттың инфрақызыл спектрі оның жеке сипаттамасы екені белгілі. Осыған байланысты ИҚ спектроскопиясы қосылыстарды анықтауда кеңінен қолданылады. Бұл ретте затты сәйкестендіру зерттелетін заттың спектрін атластағы спектрмен салыстыру арқылы жүргізіледі. Спектрлердің сәйкестігі заттардың сәйкестігін көрсетеді.

Қазіргі металлургия кәсіпорындарының қорғасын бар шаңдарын электрмен балқыту кезінде алынған натрий штейн-шлак балқымасының фазалық құрамын анықтау және салыстыру үшін ИҚ спектроскопия әдісімен құрамы жоғарыда келтірілген тиотұздар балқымасы қолданылды.

Тиотұздардың бұл балқымасы рентгендік фазалық және ИК спектрлік талдаудан өтті, бұл балқымада Na_2CO_3 және Na_2SO_4 сілтілі металл сульфаттары мен карбонаттарының көп мөлшерде болуын растады. X-талдау арқылы (сурет 2.1) штейн-шлакты балқымада сульфаттың және натрий карбонатының болуы анықталды, оған тиісінше 700, 880, 1420 cm^{-1} және 624, 1120 cm^{-1} сіңіру жолақтары көрсетіледі.

668, 830 тән сіңіру жолақтары, 1300-1500 және 1740 cm^{-1} аймағы қорғасын карбонаты түрінде балқымаға церуссит – PbCO_3 түрінде өтеді деген қорытынды жасауға мүмкіндік береді. Жолақтар 624, 830, 880, 972, 1010, 1120, 3380 cm^{-1} және 830, 880, 972, 1420, 3470 cm^{-1} құрамы бойынша бриантит – $\text{Cu}_4[(\text{OH})_6\text{SO}_4]$ және азурит – $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$ ұқсас құрамында мыс бар қосылыстардың штейн-шлакты балқымасындағы құрамын көрсетеді. Рентгендік фазалық талдау балқымадағы мырыш тотығы – ZnO және ZnS типті мырыш тиотұзы Na_2S түрінде берілгенін анықтады. Штейн-шлакты балқымада мыс тиотұзының ($2\text{Cu}_2\text{S}$, Na_2S , $4\text{Cu}_2\text{S}$) және мышьяқтың (Na_3AsS_3 , Na_3AsS_4) болуы анықталды (сурет 2.2).



2.1 сурет– Натрийлі штейн-шлакты балқыманың ИҚ спектрі

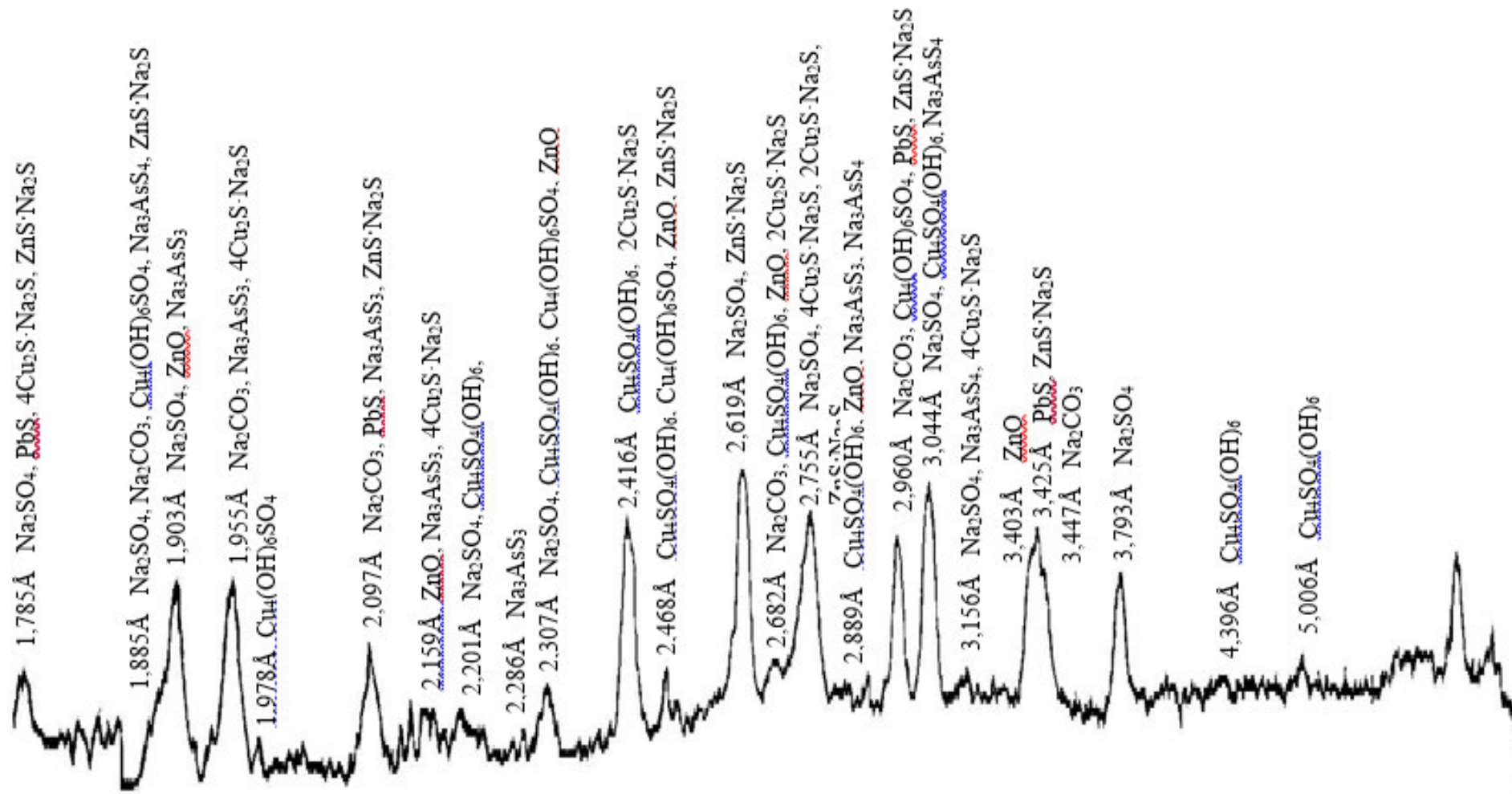
Еру кинетикасын зерттеуге арналған бастапқы материалдар: ТТА (ЧДА) маркалы селен мен теллурдың қостотығы, сондай-ақ «таза» маркалы маталдық селен және металдық теллур болды. Күкіртті натрийдің кристалды, ТТА (ЧДА) маркасын қолданылды, ол алдын-ала үш рет қайта кристалданудан өтті.

Еріту жылдамдығын зерттеу үшін бірқатар авторлар пайдаланған пульпаның араласуын қамтамасыздандыратын динамикалық әдіс таңдалды.

2.2 Зерттеу әдістемесі

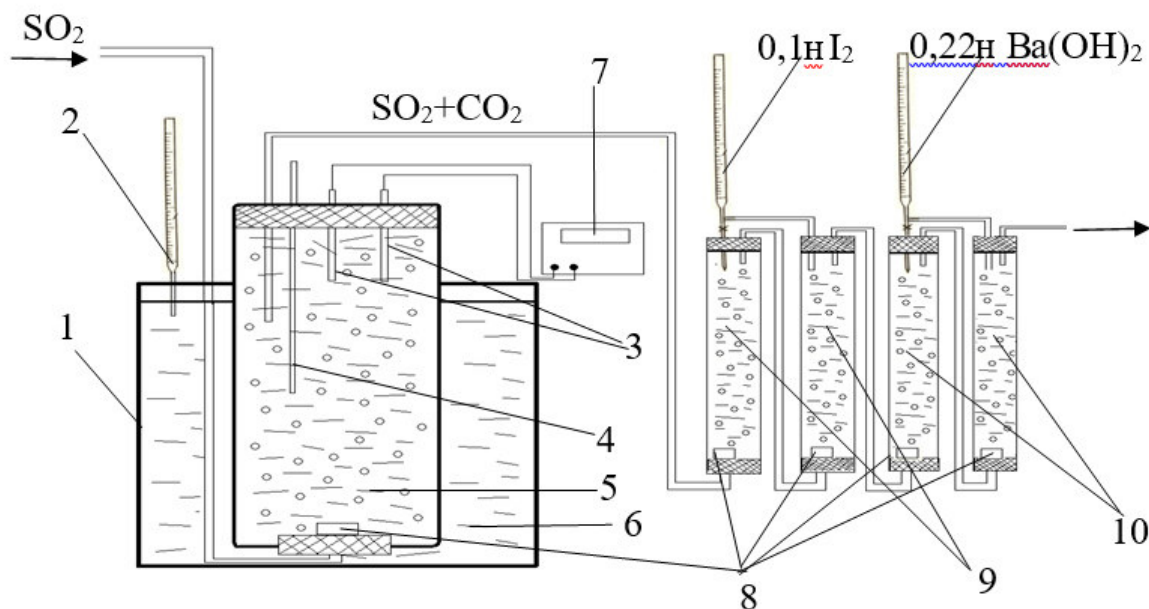
Үлгілерді талдау және физика-химиялық процестерді зерттеу үшін заманауи жоғары дәлдікті аспаптар мен аппараттар пайдаланылды: «Спекорд М-80» спектрофотометрі, «ДРОН-3М» дифрактометрі, КФК-3 фотокалориметр, MW-1200 маркалы электрондық таразылар, ПЭ-8310 маркалы араластыру құрылғысы, сондай-ақ зерттеудің кешенділігін қамтамасыз ететін арнайы жасалған зертханалық қондырғылар.

Натрий штейн-шлакты балқыманы алынған кектерді кейіннен сульфатизациялай отырып, сумен шаймалау, сондай-ақ қайталама айдауды күкірт қышқылды шаймалау ПЭ-8310 маркалы араластырушы құрылғымен жабдықталған тоңазытқышы мен гидро бекітпесі бар термостатталған реакциялық колбаны қамтитын, айналымдардың реттелетін санымен және араластырғыштың білігінің айналу жылдамдығын реттеудің барлық диапазонында ұстап тұрудың дәлдігімен арнайы герметикалық қондырғыда жүргізілді, дәлдігі 0,1 с.



2.2 сурет– Қорғасынды шаңдарды электрбалқыту өнімінің – натрийлі тиотүздар балқымасының рентгенограммасы

Мышьяқты сульфидті-карбонатты ерітінділерден штейн-шлакты балқыманы шаймалаудан бөлу (ерітіндінің температурасы 75 °С) қондырғыда 40 л/сағ жылдамдықпен ерітінді арқылы өтетін күкірт ангидридінің көмегімен ерітіндінің рН мәнін төмендету арқылы жүргізілді (сурет 2.3). Ваннадағы су деңгейі ультратермостат (1) көмегімен реттелді, температураны автоматты түрде бақылау сынапты контактілі термометрмен (2) 0,1 буынды дәлдікпен жүргізілді.



1-ультратермостат; 2-контактілі термометр; 3-ерітіндінің рН өлшеуге арналған шыны және каломель электродтары; 4-Бақылау термометрі; 5-зерттелетін ерітіндісі бар реакциялық ыдыс; 6 – Су моншасы; 7-рН-метр; 8 - № 2 Шота сүзгісі; 9-10-газдарды сіңіруге арналған сіңіру колонкалары

2.3 сурет – Сульфидті-карбонатты ерітінділерден Se, Te, As тұндыруға арналған зертханалық қондырғының схемасы

Ерітіндінің рН мәні әр түрлі температурада рН-673 м типті рН-метрмен 0,1 рН дәлдікпен өлшенді. Күкірт ангидридінің өту жылдамдығы реометрдің көмегімен тіркелді.

Резеңке тығынмен жабылған, көлемі 500 мл бастапқы ерітіндісі бар реакциялық ұяшық (5) термостатталған су ваннасында орнатылған. Тұрақты температураға жеткеннен кейін реакция ыдысының түбінде орналасқан Шота (8) сүзгісі арқылы күкірт ангидридін цилиндрден өтті. Реакцияланбаған SO₂ колонкаларда (9) йодтың титрленген ерітіндісімен (0,1-0,5 Н) сіңеді. Натрий карбонатының ыдырауына байланысты ерітіндіні бейтараптандырған кезде реакция арқылы көмірқышқыл газы шығарылады:



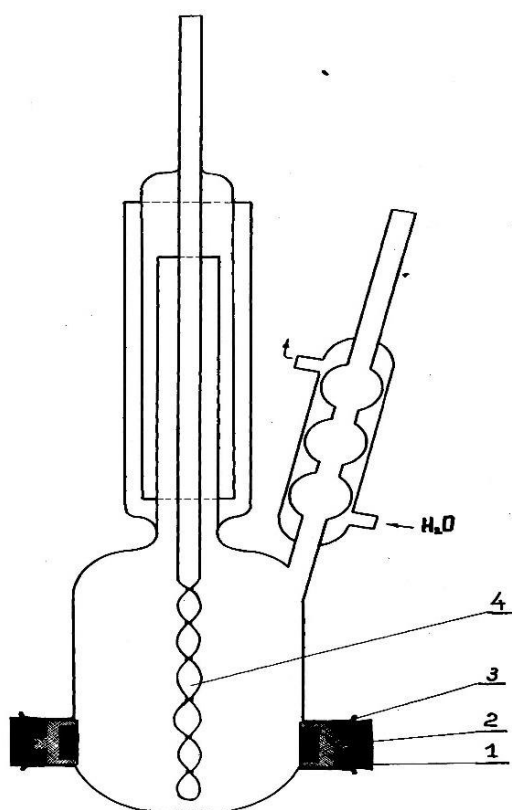
Бөлінген CO_2 сіңіру барий тотығының титрленген ерітіндісімен (0,22 н) бағандарда (10) жүргізіледі. Бағандарда (9) индикатор крахмалдың сулы ерітіндісі, бағандарда (10) – фенолфталеин ерітіндісі болды.

Бастапқы материалдарды өлшеу $\pm 0,0001$ ж. дәлдікпен MW-1200 маркалы электрондық таразыларда жүзеге асырылды.

Ерітіндінің тығыздығы АОН-1 гидрометрлерінің көмегімен $25\text{ }^\circ\text{C}$ температурада $\pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$ температурада өлшенді.

Еріту жылдамдығын зерттеу үшін реакция ыдысы ретінде цилиндр тәрізді шыны резервуар, кері тоңазытқышы және гидравликалық ысырмасы бар (сурет 2.4) екі диаметрлі қарама-қарсы жағынан 800 атм. қысымда прессформада зерттелетін заттың брикеттері монтаждалған екі тубус жасалған.

Реакциялық ыдысты құру аяқталғаннан кейін оған алдын ала белгілі бір температураға дейін қыздырылған, күкіртті натрийдің (60 см^3) қажетті концентрациясының ерітіндісі құйылды.



*1 - резеңке тығын; 2 - қалып; 3 - сығылған материал;
4 – араластырғыш*

2.4 сурет – Сульфидті-сілтілі ерітінділерде қосылыстардың еру кинетикасын зерттеуге арналған реакциялық ыдыс

Реакциялық ыдыстар 2.3 суретте көрсетілген термостаттық ыдысқа орналастырылды, араластырғыштар қосылды және тәжірибенің басталу уақыты есептелді.

Прессформаның құрылысына сәйкес, үлгінің реакциялық беті дәл 1 см² (немесе сәйкесінше 2 см² екі үлгіге сәйкес) болатындай етіп жасалған. Үлгілер аспаларының салмағы зерттеу нәтижелерінің кестелерінде көрсетілген. Ваннадағы және, тиісінше, реакциялық ыдыстардағы температура автоматты түрде реттеуішпен $\pm 0,2$ °С дәлдікпен реттелді.

Еріту жылдамдығы белгілі бір уақыт аралығында ерітіндінің мерзімді іріктелуімен бақыланды. Зерттелетін ерітіндінің сынамасын алғаннан кейін 2 мл мөлшерінде реакциялық ыдысқа тубус арқылы бастапқы ерітіндінің осындай мөлшері енгізілді.

Алынған ерітінді сынамалары зерттелетін заттың металл ионының құрамына химиялық талдаудан өтті. Еру жылдамдығы г·моль/мин түрінде көрсетілген.

2.3 Селен және теллур тиотұздарының синтезі

Селен мен теллурдың тиоқосылыстарын алу үшін селен, теллур, «хч» маркалы күкірт және сусыз күкірт натрийі реагенттерінің модельдері қолданылды.

Сусыз натрий сульфидін алудың бірнеше әдістері белгілі. 160 °С температураға дейін 15 град/сағ қыздыру жылдамдығы және тазартылған сутегі тогындағы 2,60 н/м² қалдық қысымы кезінде вакуумда 10-12 сағат ішінде екі рет күкірт натрий кристаллогидратын кептіргеннен кейін 99,5% Na₂S бар өнім алынды.

[15] әдістемеге сәйкес сусыз натрий сульфидін алу натрий сульфидінің тоғыз сускристаллогидратын этил спиртімен жуу және оны 2,67 Па қалдық қысымда кептіру арқылы кейіннен 350 °С температурада 2 сағат ұстау арқылы жүзеге асырылады.

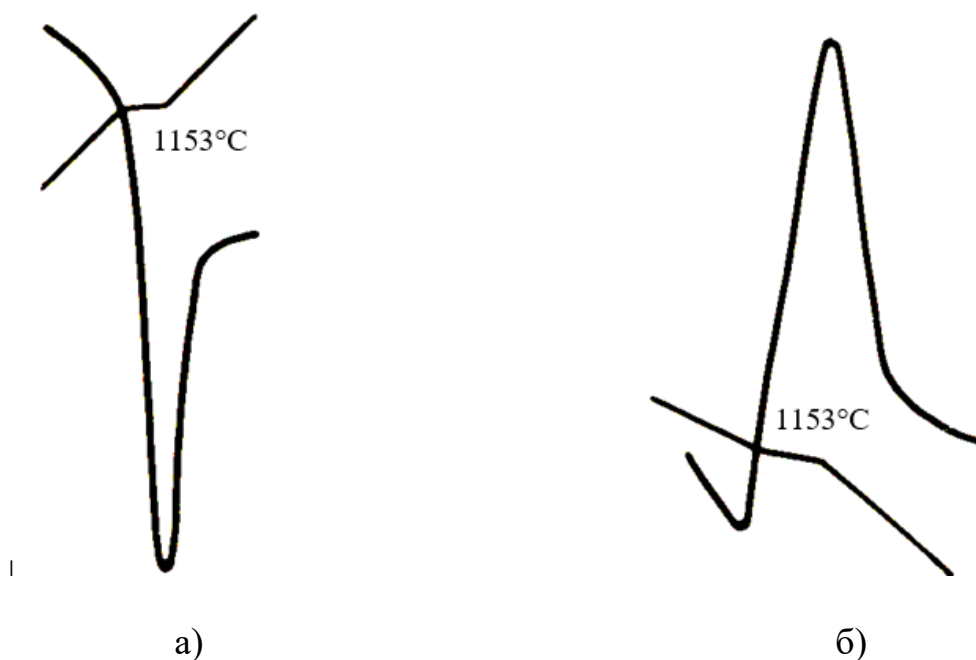
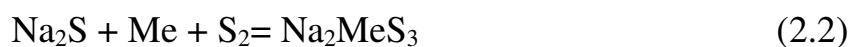
Натрий сульфидінің термограммасынан қыздыру және салқындату кезінде алынған препараттың балқу температурасы 1153 °С құрайды (сурет. 2.5), яғни әдеби деректерге жақын болып келеді. Ұнтақты реагенттерден реакциялық қоспаларды дайындау әдісіне көп көңіл бөлінді. Бастапқы реактивтер мүмкіндігінше, олардың бөлшектерінің құрылымын бұзбай және қосымша механикалық кернеулер мен беттік активация тудырмай біртекті түрде араластырылды.

Селен мен теллур тиотұздарын алу дәнекерленген кварц ампулаларында жүзеге асырылды. Ампуладағы бастапқы материалдардың қоспасы тот баспайтын болаттан жасалған қақпағы бар реакция стаканына орналастырылды.

Шыны электр пешіне түсіп, реакция аймағындағы температура селен тиотұзын алу үшін 15 минут 660 °С-қа дейін және теллур тиотұзын алу үшін

700 °С-қа дейін көтерілді. Көрсетілген температурада экспозиция 15 минутты құрады.

Күкіртті натрий реакцияларға сәйкес стехиометриялық қатынаста металл мен күкіртпен араласқан:

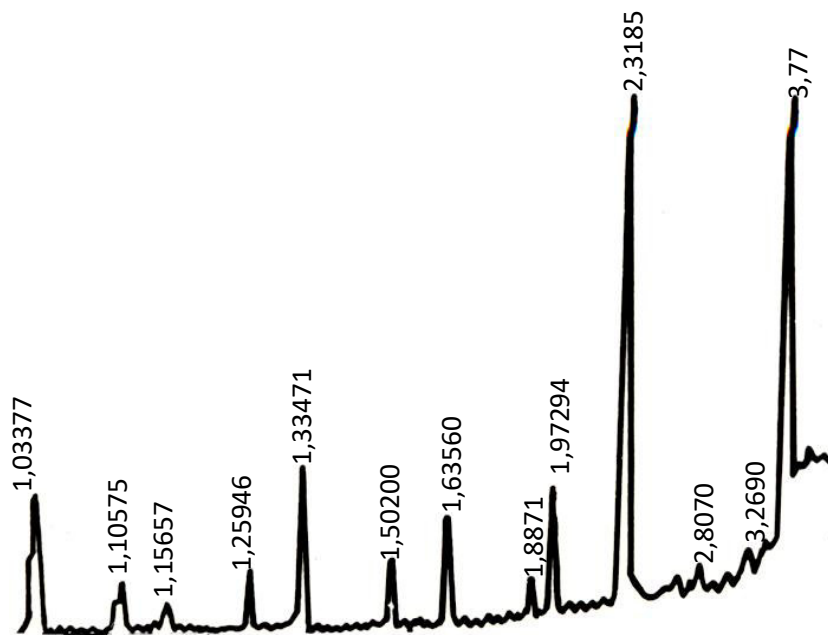


2.5 сурет – Сусыз натрий сульфидінің термограммасы кыздыру (а) және салқындату (б) кезінде

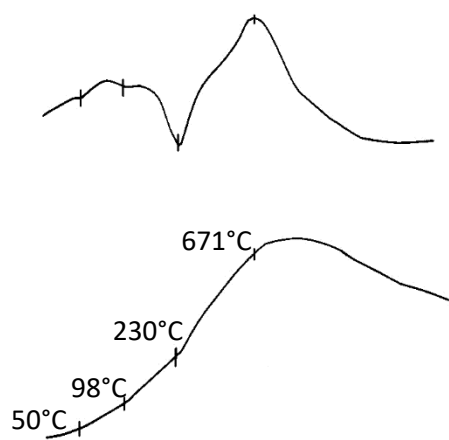
Қоспа қорытуға ұшырады, сонда қоспаны кварц ампуласына біріктіру нәтижесінде тиотүздар алынады.

Натрий тиоселениті (Na_2SeS_3) – қызғылт реңктері бар қоңыр түсті кристалды масса, өте гигроскопиялық, суда ериді, ерітіндіге шие қызыл түс береді. Na:Se:S атомдық қатынасы 2: 1: 3.1 теориялық 2: 1: 3-ке қарсы, яғни алынған тиосол өте таза, оны рентгендік құрылымдық талдау растайды.

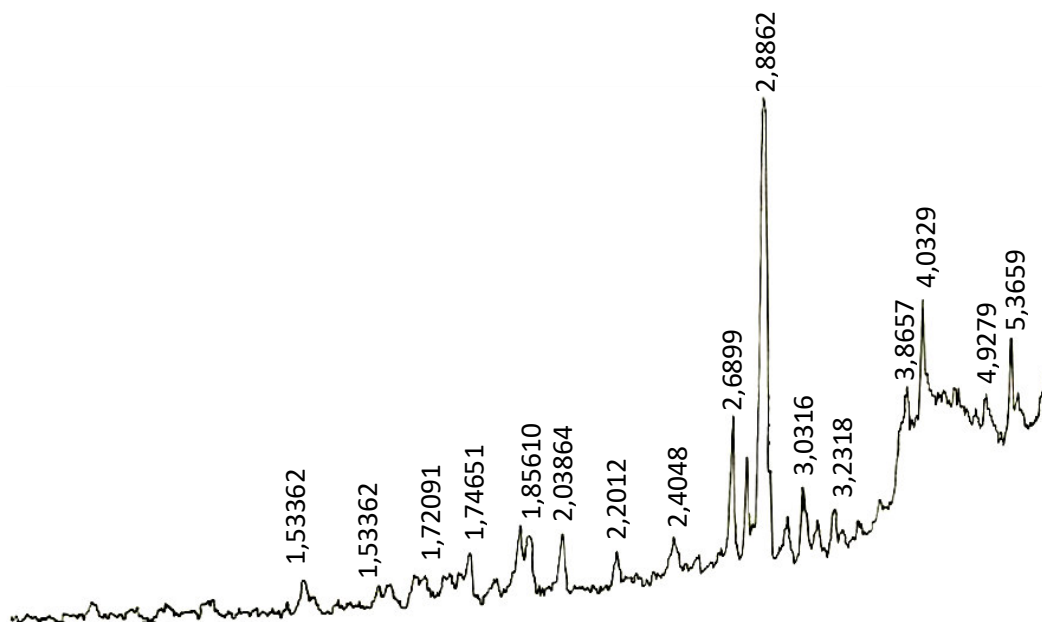
Термограммада (сурет 2.7) бірқатар эндотермиялық әсерлер байқалады: 50-98 °С кезінде – гигроскопиялық суды алып тастау және 671 °С кезінде тиотүзды балқыту.



2.6 сурет – Сусыз натрий сульфидінің дифрактограммасы



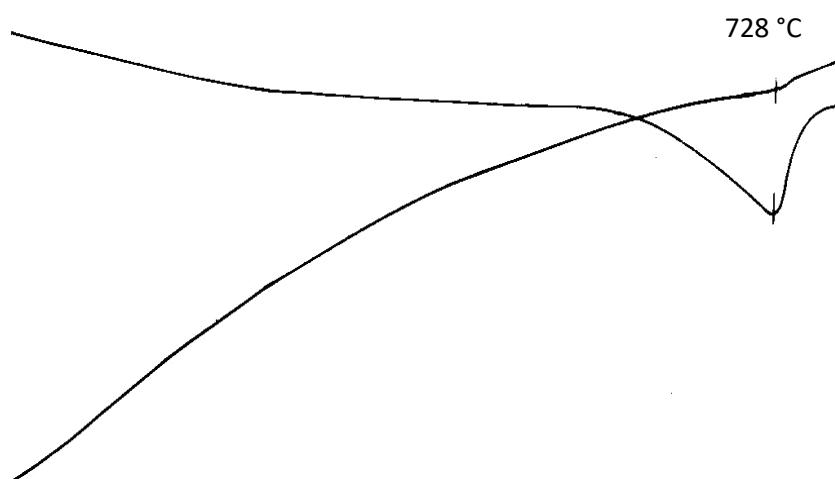
2.6 сурет – Na₂SeS₃ типті тиотұз термограммалары



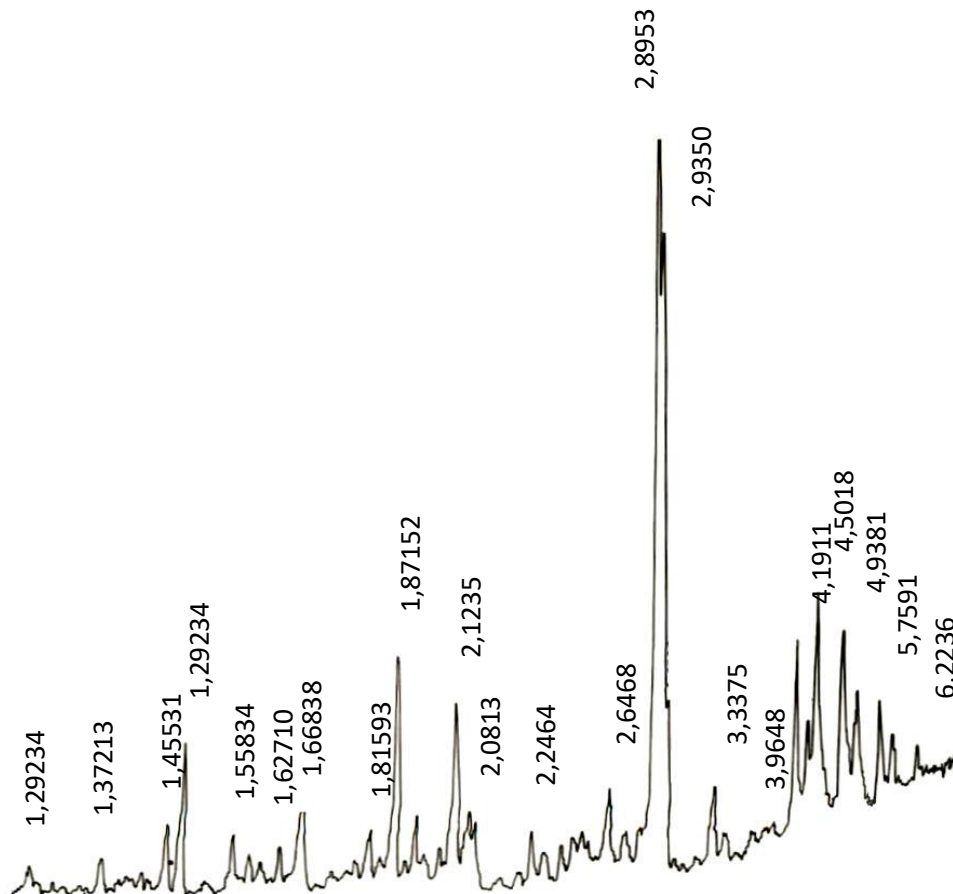
2.7 сурет – Селен тиотұзының дифрактограммасы

Натрий тиотеллуриі (Na_2TeS_3)-жасыл-сары түсті кристалды масса, ауада гигроскопиялық, алайда суда ериді, ерітіндіге қоңыр-қызыл түс береді. Атомдық қатынас Na:Te:S теориялық 2:1:3-ке қарсы 1,9:1: 2,94 құрайды.

Термографиялық зерттеулердің деректері (сурет 2.9) термограммада қыздыру кезінде бір эндотермиялық әсер байқалады – тиотұздың балқу температурасына сәйкес келеді – 728 °C.



2.8 сурет – Тиотұз термограммалары Na_2TeS_3



2.9 сурет – Селен тиотұзының диффрактограммасы

Осылайша, жоғарыда келтірілген тиотұз анализдерінің нәтижелерін салыстыра отырып, біз селеннің салыстырмалы таза тиотұздарын 671 °С және теллурды 728 °С температурада алдық деп айта аламыз.

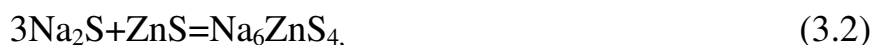
3 Натрийлі штейн-балқымасын өңдеудің физика-химиялық негіздері

Шаңды қайта өңдеудің әзірленген аралас әдісінде натрий-штейн балқымасын қайта өңдеу мәселесін шешу көбінесе қорғасын шикізатын пайдаланудың күрделілігін анықтайды. Натрий штейн-шлак балқымасын ұтымды қайта өңдеу белгілі бір дәрежеде мырыш, селен, теллур және мышьяқты қорғасын өндірісінен шығаруды қамтамасыз етеді. Осыған байланысты, технологиялық жағдайлардың егжей-тегжейлі дамуы және оларды жетілдіру өте маңызды болып табылады.

Бұл бөлімде негізінен селен, теллур және мышьяқтың сульфидті-сілтілі ерітінділерге максималды шығарылуын және олардың концентрацияланған өнімдерге ерітінділерге шығарылуын қамтамасыз ететін зерттеу нәтижелері ұсынды. Осыған байланысты осы металдарға қатысты технологияның қолданбалы және кейбір теориялық мәселелері қарастырылды.

3.1 Негізгі реакциялардың термодинамикалық талдауы

Металлургиялық өндірістің өнеркәсіптік өнімдерін, атап айтқанда құрамында қорғасыны бар шаңдарды тиотұздар металлургиясының әдістерін пайдалана отырып қайта өңдеу кезінде тиосқосылыстардың пайда болуының негізгі реакциялары келесідей [16-17]:



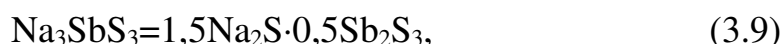
Демек, тиотұздар металлургиясының әдістерін қолдана отырып, металлургиялық шикізаттың әр түрлі түрлерін қайта өңдеудің жаңа құрылған және қолданыстағы технологияларын теориялық негіздеу үшін физика-химиялық заңдылықтарды зерттеу және тиісті металл тиотұздарын

калыптастыру үшін алдымен құрамында қорғасыны бар шаңды натрий тұздарымен электрлі балқыту процесін жүзеге асырудың термодинамикалық мүмкіндігінің температуралық шекараларын белгілеу қажет.

Химиялық реакцияның типтік жағдайлары үшін ($T=\text{const}$, $P=\text{const}$) реакцияның термодинамикалық мүмкіндігі Гиббс энергиясының (ΔG) мәнімен анықталады. Анықтамалықтарда келтірілген деректерді қолдана отырып, заттардың термодинамикалық қасиеттеріне сәйкес осы функцияның стандартты өзгеруін ΔG° есептеуге болады. Негізінде, бұл сипаттаманы реакцияның термодинамикалық ықтималдығын бағалау үшін де қолдануға болады.

Бұрын энтропияны анықтау үшін қызықтыратын реакциялардың термодинамикалық есептеулеріне қажетті мәліметтердің болмауына байланысты қосылысты құрайтын жеке иондардың энтропия өсінділерін қорытындылауға негізделген Келлидің аддитивті әдісі қолданылған [18].

Тиотұздар мен окситұздардың стандартты энтропиясы, кестелік мәліметтердің болмауына байланысты Герц әдісі бойынша есептелді [19]. Бұл әдіс күрделі қосылыс екі қосылыс түрінде ұсынылатындығына негізделген, мысалы,



бұл қосылыстың пайда болуының стандартты жылуы келесі формула бойынша анықталады:

$$\Delta H_{298}^0(1,5\text{Na}_2\text{S} \cdot 0,5\text{Sb}_2\text{S}_3) = 1,5\Delta H_{298}^0\text{Na}_2\text{S} + 0,5\Delta H_{298}^0\text{Sb}_2\text{S}_3 + \Delta H_R^0 \quad (3.10)$$

Жылу әсері ΔH_R^0 мына формула бойынша есептеледі:

$$\Delta H_R^0 = -4,19(k - A)^n, \quad (3.11)$$

мұндағы k – катион параметрі;

A – қосылу анионының параметрі;

d – зерттелетін металл сульфиді молекулаларының саны;

n – қосылыс анионының түрімен анықталатын дәреже көрсеткіші.

Жалпы заттардың термодинамикалық шамалары анықтамалықтардан алынды [20-21], сондай-ақ Outokumpu Technology Engineering Reseach Stainless Steel Copper Zinc Metals компаниясының HSC Chemistry 5.11 термодинамикалық есептеу бағдарламасын пайдалана отырып, жоғарыда келтірілген әдістемелер бойынша есептелді. Бұл бағдарламалық кешен жеке компьютердегі тепе-теңдік термодинамикалық күйлер мен процестерді модельдеуге арналған. Бағдарламалық кешеннің құрамына кіретін заттардың термодинамикалық қасиеттері туралы мәліметтер базасы құрастырушы

болып табылады, мәліметтер базасында бар заттардың саны 10000-нан асады. Есептеулер [22] жұмыста сипатталған теңдеулер бойынша орындалды:

$$\Delta G_T^0 = \Delta_f H_{298}^0 + \int_{298}^{T_1} \Delta C_{p,1} dT + L_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p,1} dT + \dots + L_i + \int_{T_i}^T \Delta C_{p,i} dT - T(dS_{298} +$$

$$+ \int_{298}^{T_1} (\Delta C_{p,1}/T) dT + L_1/T_1 + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta C_{p,2}/T_2) dT + L_2/T_2 + \dots + L_i/T_i + \int_{T_i}^T (\Delta C_{p,i}/T) dT), \quad (3.12)$$

мұндағы $\Delta_f H_{298}^0$ – реакция энтальпиясы; Дж/моль;

$T_1 \dots T_i$ – фазалық және модификациялық ауысулардың температурасы, К;

$L_1 \dots L_i$ – реакция компоненттерінің фазалық түрленуінің жылуы, Дж/моль;

T – соңғы температура, К;

$C_{p1} \dots C_{pi}$ – реакцияның изобарлық жылу сыйымдылығының өзгеруі; Дж/(моль·град).

Бұл формула реакция компоненттерінің фазалық және модификациялық ауысуларының температурасындағы негізгі термодинамикалық шамалардың өзгеруін ескере отырып, ΔH_T^0 және G_T^0 есептеулерін қарастырады.

Жоғарыда келтірілген формулада $\int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$, $\int_{T_1}^{T_2} (\Delta C_p / T) dT$ типтегі интегралдар келесідей шешілді:

$$\int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT = \Delta a(T_2 - T_1) + \left(\frac{\Delta b}{2}\right) \cdot 10^{-3} \cdot (T_2^2 - T_1^2) +$$

$$+ \frac{1}{3} \Delta c(T_2^3 - T_1^3) \cdot 10^{-6} - \Delta d(373^{-1} - 298^{-1}) \cdot 10^5, \quad (3.13)$$

$$\int_{T_1}^{T_2} (\Delta C_p / T) dT = \Delta a(\ln T_2 - \ln T_1) + \Delta b \cdot 10^{-3} \cdot (T_2 - T_1) -$$

$$- \frac{1}{2} \Delta c \cdot 10^{-6} \cdot (T_2^2 - T_1^2) - \frac{1}{2} \Delta d \cdot (T_2^{-2} - T_1^{-2}). \quad (3.14)$$

Есептеулер үшін бастапқы деректер ретінде температура, фазалық және модификациялық ауысулардың температурасы және соңғы температура (773-1473 К аралығында), реакция компоненттерінің жылу түзілуі мен стандартты энтропиясының мәндері, реакциялардың барлық компоненттерінің агрегаттық күйлері ескертілген жылу сыйымдылықтар теңдеулеріндегі a, b, c коэффициенттері, реакциялардың барлық компоненттерінің фазалық және

модификациялық ауысуларының жылу мәндері алынды. Термодинамикалық есептеулердің нәтижелері 3.1 кестеде келтірілген.

3.1 кесте – Тиотұздар түзілу реакцияларында Гиббс (ΔG^0) энергиясының өзгеруі

Температура, К						
	773	973	1173	1273	1373	1473
$\text{Na}_2\text{S} + \text{ZnS} = \text{Na}_2\text{ZnS}_2$						
ΔG^0 , кДж/моль	-56,4	-57,0	-57,9	-59,0	-60,0	-61,1
$3\text{Na}_2\text{S} + \text{ZnS} = \text{Na}_6\text{ZnS}_4$						
ΔG^0 , кДж/моль	-127,3	-335,0	-817,0	-927,0	-1060,0	-1225,0
$\text{Na}_2\text{S} + 2\text{Cu}_2\text{S} = \text{Na}_2\text{Cu}_4\text{S}_3$						
ΔG^0 , кДж/моль	-62,0	-65,7	-74,5	-83,0	-87,5	-91,1
$\text{Na}_2\text{S} + 4\text{Cu}_2\text{S} = \text{Na}_2\text{Cu}_8\text{S}_5$						
ΔG^0 , кДж/моль	-50,0	-81,3	-150,0	-208,5	-235,2	-262,0
$3\text{Na}_2\text{S} + \text{Sb}_2\text{S}_3 = 2\text{Na}_3\text{SbS}_3$						
ΔG^0 , кДж/моль	150,8	185,4	218,5	235,7	252,3	260,1
$\text{Na}_2\text{S} + \text{Sb}_2\text{S}_3 = 2\text{NaSbS}_2$						
ΔG^0 , кДж/моль	114,9	130,7	145,0	151,8	160,8	167,5
$\text{Na}_2\text{S} + \text{CdS} = \text{Na}_2\text{CdS}_2$						
ΔG^0 , кДж/моль	64,3	111,5	193,6	242,8	260,0	292,0
$3\text{Na}_2\text{S} + \text{CdS} = \text{Na}_6\text{CdS}_4$						
ΔG^0 , кДж/моль	100,0	330,6	565,6	766,5	837,2	975,1

Кестеде көрсетілгендей, зерттелген барлық реакциялар айтарлықтай төмен температураларда термодинамикалық мүмкін болып табылады. Бұл реакциялар 573 К-ден төмен температурада Гиббс энергиясының теріс мәніне ие болғандықтан, түсті металдардың тиотұздарының синтез реакциялары қатты фазаларда мүмкін болады деп қорытынды жасауға болады.

Осылайша, натрийдің сульфаты мен содасын қосып, қорғасынқұрамды шандарды электрбалқыту кезінде алынған натрийлі штейн-шлак балқымасы – 560-700 °С температурада балқитын, суда еритін, химиялық құрамы күрделі материал болып табылады. Мұндай балқыманың негізгі компоненттері – мырыш пен мыстың натрийлі тиотұздары, сонымен қатар оларда кіші және сирек металдардың тио- және окситиотұздарының белгілі бір мөлшері бар болып келеді.

Бұл жағдайда түзілетін ауыр түсті металдардың (мырыш, мыс және қорғасын) сульфидтері мен тотықтары суда өте аз ерігіштікке ие, ал кіші және сирек металдардың тио- және окситиотұздары сулы сульфидті-сілтілі ерітінділерде жақсы ериді. Осылайша, жолай металдарын (As, Se, Te) ауыр түсті металдардан (Zn, Cu) бөліп, оларды сулы ерітінділерге шығару жолдары ашылады.

3.2 Селен және теллур тиотұздарының түзілу кинетикасы

Жаңа технологиялық схемаларды әзірлеу және тиотұз металлургиясы әдістерімен қорғасын және мыс балқыту өндірістерінің жартылай өнімдерін өңдеудің қазіргі процестерін жетілдіру кезінде металл тиотұздарының пайда болуының кинетикалық заңдылықтарын білу қажет. Бұрын жүргізілген есептеулер көрсеткендей, тиотұз синтезінің реакциялары Гиббс энергиясының теріс мәндерін 573 К-ден төмен температурада алады, яғни бұл реакциялар қатты фазаларда мүмкін болады. Алайда, осы температурадағы реакциялар жылдамдығы аз болуы мүмкін. Сондықтан тиотұз синтезінің шарттарын тек процестің кинетикасын зерттеу негізінде зерттеуге болады.

Іс жүзінде селен мен теллур тиотұздарының түзілу реакциясы гетерогенді болып табылады, яғни өзара әрекеттесу фазалық бөлімнің бетінде жүзеге асырылады, және кез-келген топохимиялық өзара әрекеттесу сияқты, ол реактивті компоненттердің кеңістіктік орналасуына байланысты, өзгертілген құрамның жаңа фазаларының пайда болуымен байланысты және жалпы жағдайда бірқатар қарапайым процестерден тұрады. Кристалдық тордың бұзылуы, компоненттердің химиялық өзара әрекеттесуі, қатты дененің бетіндегі сорбциялық процестер, диффузия процестері және реакция өнімдерінің фазалық шекарасында түзілу және олардың кристалдануы жүреді [23-26].

Гиббс бос энергиясын есептеу селен мен теллур тиотұздарының пайда болуының термодинамикалық ықтималдығын өте төмен температурада жүргізуге болатындығын көрсетті. Алайда, мұндай жағдайда қалыптасу жылдамдығы шамалы болады. Осыған байланысты 5, 10, 15, 30, 60 минут тәжірибе ұзақтығымен 573-873 К температура аралығында тиоселенит пен натрий тиотеллуриінің түзілу кинетикасына зерттеулер жүргізілді.

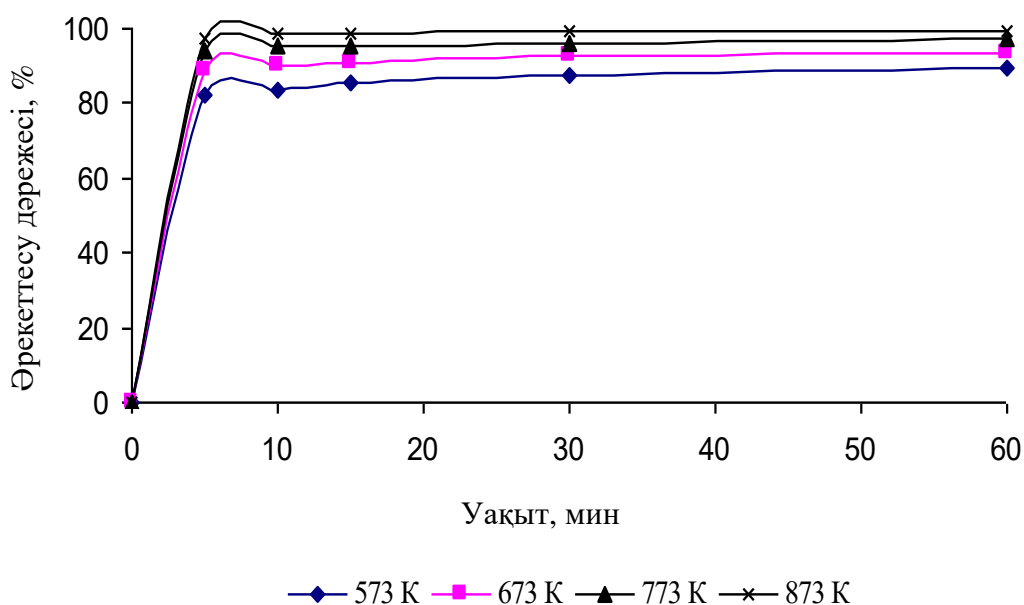
Селен және теллурий тиотұздарының пайда болу кинетикасын зерттеу нәтижелері металл селен – натрий сульфиді – күкірт және металл теллур – натрий сульфиді-күкірт селен мен теллурий тиотұздарының пайда болуы өте тиімді екенін көрсетті.

3.2 кестеден көріп отырғанымыздай, 573 К температурада және 5 минуттық экспозицияда қарастырылып отырған жүйеде өзара әрекеттесу дәрежесі айтарлықтай мөлшерге жетеді және 82,1% - ға тең. 873 температурада және тәжірибенің бірдей ұзақтығында өзара әрекеттесу дәрежесі 97,1% құрайды. Айта кету керек, температураның жоғарылауы селен тиотұзының түзілуіне айтарлықтай әсер етеді, ал тәжірибе ұзақтығының артуы әлдеқайда аз әсер етеді.

1073 К температурада және 60 минут ұстау кезінде өзара әрекеттесу дәрежесі 99,5% - ға жетеді. Өзара әрекеттесу дәрежесінің тәуелділігі асимптотикалық түрде 100% - ға жақындады (3.1 сурет).

3.2 кесте – Se-Na₂S-S₂ жүйесіндегі өзара әрекеттесу дәрежесінің өзгеруі

Уақыт, мин	573 К	673 К	773 К	873 К
	Өзара әрекеттесу дәрежесі, %			
5	82,1	88,5	94,3	97,1
10	83,8	90,3	95,1	98,5
15	85,2	91,1	95,4	98,9
30	87,3	92,7	96,1	99,2
60	89,2	93,4	97,2	99,5



3.1 сурет – Se-Na₂S-S₂ жүйесіндегі уақыт бойынша өзара әрекеттесу дәрежесінің тәуелділігі

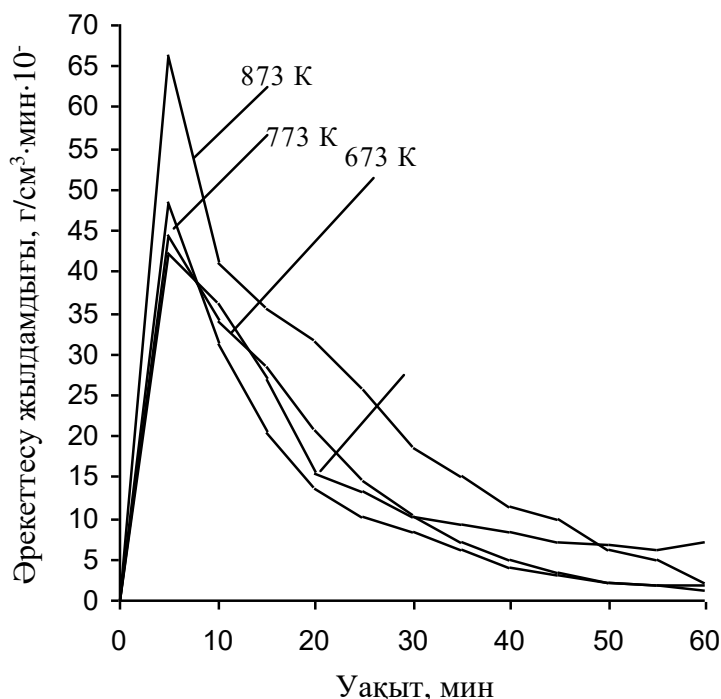
Бұл жүйеде жылдамдық тұрақтысы келесі мәндерге ие: 573 К температурада 1,505мин⁻¹ және 873 К температурада 3,449мин⁻¹, яғни температураның жоғарылауымен өзара әрекеттесу жылдамдығының тұрақтысы артады. 573-673 К, 673-773 К, 773-873 К температура аралығында активтендіру энергиясы келесі мәндерге ие: 44,9; 42,1; 38,4 кДж/моль.

Компьютерде алынған мәліметтерді математикалық өңдеу зерттелген процестер үшін Авраами-Ерофеев-Колмогоров теңдеуі ең қолайлы екенін атап өтуге мүмкіндік береді:

$$\ln \ln(1/1-x) = \ln K + n \ln \tau, \quad (3.15)$$

мұндағы, x – өзара әрекеттесу дәрежесі;

K – өзара әрекеттесу жылдамдығының тұрақтысы, мин^{-1} ;
 N – коэффициент;
 T – өзара әрекеттесу уақыты.



3.2 сурет – Se-Na₂S-S₂ жүйесіндегі уақытқа байланысты өзара әрекеттесу жылдамдығы

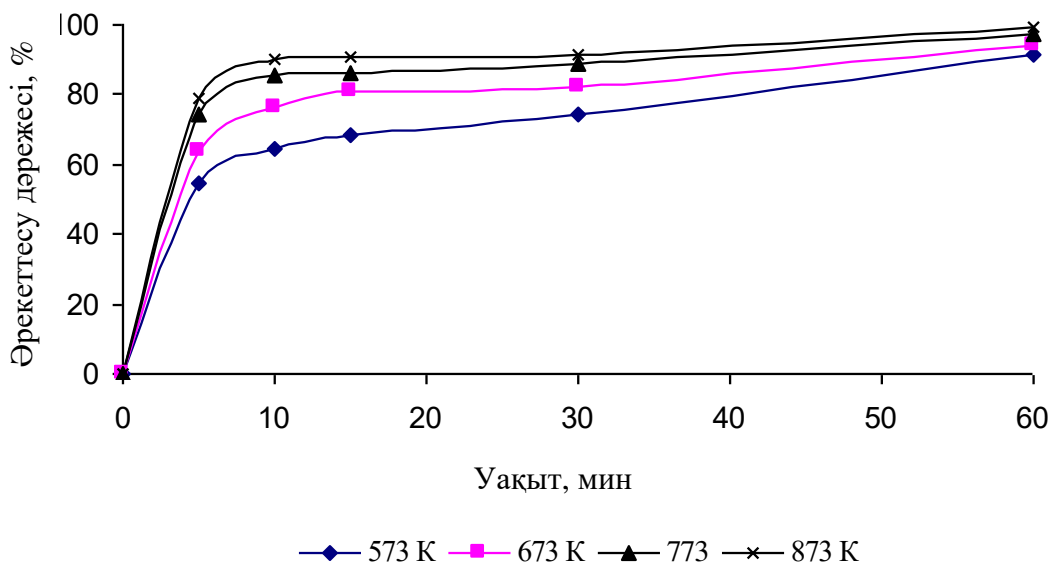
Теллур тиотұзының пайда болу кинетикасын зерттеу нәтижелері термодинамикалық талдау деректерін растайды және бастапқы реактивтер тиотұз түзілу үшін қатты фазаларда белсенді әрекеттесетінін көрсетеді. 5 минут ішінде 573 К дейін реактивті компоненттердің қоспасы қызған кезде Na₂TeS₃ синтезі жағдайында өзара әрекеттесу деңгейі 54,5 % құрайды.

Өзара әрекеттесу дәрежесі температураның жоғарылауымен тез өсіп, 873 К-да 79,2 % жетеді, 60 минут ұсталған кезде ол 93,3 % құрайды. 573-тен 873 К дейінгі температурадағы жылдамдық константасы 0,894-тен 2,312 мин^{-1} -ге дейін ұлғаю жағына өзгереді. 573-673 К, 673-773 К, 773-873 К температура аралығында активтендіру энергиясы келесі мәндерді алады: 29,5; 19,7; 11,4 кДж/моль.

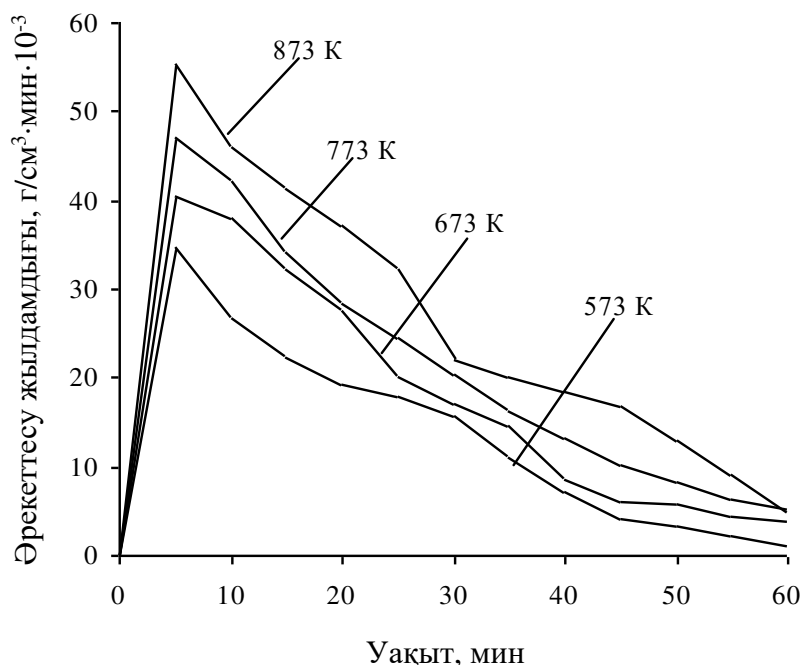
3.3 кесте – Te-Na₂S-S₂ жүйесіндегі өзара әрекеттесу дәрежесінің өзгеруі

Уақыт, мин	573 К	673 К	773 К	873 К
	Өзара әрекеттесу дәрежесі, %			
5	54,5	63,6	74,2	79,2
10	63,8	76,3	85,8	90,4
15	68,3	80,7	86,4	90,9
30	74,4	82,1	88,5	91,3
60	80,3	87,7	90,6	93,3

Тиотұздар синтезінің қатты фазалық реакцияларын жүзеге асыру кезінде натрий сульфидінің тоғыздысулы кристаллогидратын вакуумды кептіру нәтижесінде пайда болатын тепе-теңдік ақауларының жоғары концентрациясы бар натрий сульфиді пайдаланылғанын атап өткен жөн.



3.3 сурет – Те-Na₂S-S₂ жүйесіндегі уақыт бойынша өзара әрекеттесу дәрежесінің тәуелділігі



3.4 сурет – Те-Na₂S-S₂ жүйесіндегі уақытқа байланысты өзара әрекеттесу жылдамдығы

Атап айтқанда, бұл жағдай күкірт иондарын қосымша енгізумен бірге кристалл торының құрамдас бөліктерінің диффузиялық қозғалғыштығын едәуір арттырады, өзара әрекеттесу жылдамдығын арттырады. Сонымен қатар, реакция барысында жүзеге асырылатын жылу әсерінің артуы тепе-тең емес ақаулардың жойылуына ықпал етеді. Бұдан натрий сульфидін вакуумдық кептіру кезінде пайда болатын тепе-тең емес ақаулардың концентрациясы процестің бастапқы сатысында өзара әрекеттесудің жоғары жылдамдығын анықтайтын селен мен теллур тиотұздарының синтезіне белгілі бір әсер етеді.

3.3 Сульфидті-сілтілі ерітінділерде селен мен теллур қосылыстарының еру жылдамдығын зерттеу

Сульфидті-сілтілі ерітінділердегі түсті металдардың гидрохимиялық өзара әрекеттесуі гетерогенді процестердің қатарына жатады, сондықтан гетерогенді процестердің кинетика заңдары тұрғысынан қарастырылады.

Зерттеу міндеті сульфидті-сілтілі ерітінділердегі металл қосылыстарының гидрохимиялық еру процесінің жалпы кезеңдерін анықтау, сонымен қатар процестің жылдамдығына әртүрлі факторлардың әсерін зерттеу болды. Тәжірибелерді орындау барысында күкірт натрийінің концентрациясына, температураға, ерітіндінің араластыру ұзақтығына және жылдамдығына байланысты күкірт натрийінің сулы ерітінділеріндегі селен мен теллурдың кейбір қосылыстарының гидрохимиялық еру кинетикасын зерттеу нәтижелері ішінара қарастырылды.

3.3.1 Сулы ерітінділердегі күкіртті натрий концентрациясының еру жылдамдығына әсерін зерттеу

Гидрохимиялық өзара әрекеттесу процесінің ерітінді - қатты жүйесінде, процестің жылдамдығы фазалық бөлімнің бетіне пропорционал және бетінің ұлғаюымен өсетіні белгілі. Сульфидті-сілтілі ерітінділерде сирек кездесетін металдардың оксидтерінің еріту процесі келесідей жүруі мүмкін.

Сұйықты араластырған кезде суда ерітілген күкірт натрийінің иондары оны жылжитқан кезде сумен алып кетеді және онымен бірге биіктікте тасымалданады. Қалыптасқан концентрация айырмашылығымен жоғары концентрациядан және кіші концентрациядан күкіртті натрий иондарының бағытталған ағынын анықтайтын молекулалы диффузия пайда болуы мүмкін.

Иондардың молекулалық диффузиясының коэффициенттері әдетте өте аз болатыны белгілі, яғни иондардың молекулалық диффузиямен берілуі өте баяу жүруі мүмкін. Ерітінді араласқан кезде күкірт натрий иондарының конвекциямен берілуі молекулалық диффузиямен берілуден едәуір басым

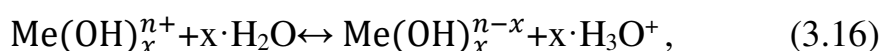
болады, сондықтан тек шекара қабатында иондардың берілуі молекулалық диффузиямен, қалған ағымында конвекциямен жүзеге асырылуы мүмкін.

Төмендегі мәліметтерден селен мен теллур оксидтерінің, сондай-ақ күкірт натрийінің сулы ерітінділеріндегі металдардың еруі әр түрлі болады. Сонымен, басқа факторлардың тұрақтылығымен 30 минут ішінде оксид пен металл селен еріген жағдайда, олардың негізгі мөлшері ерітіндіге өтеді, ал сол жағдайларда теллур оксиді мен металл еріген кезде тек бірнеше пайыз болады.

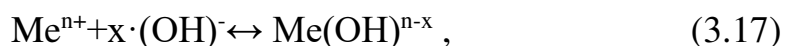
Тотықтар мен металлдық теллур еріген кезде қатты бөлшектердің ауысуы тек беткі бөлігінде болатыны анық. Бұл жағдайда еріту процесінің жылдамдығы ерітінді иондарының конвективті диффузиясының шарттары мен химиялық әрекеттің жылдамдығымен анықталады.

Сулы сульфидті-сілтілі ерітінділерде гидрохимиялық өзара әрекеттесу нәтижесінде негізінен гидро-, гидрооксид-тио және тиогидрат кешендерінің түзілу процесі жүруі мүмкін. Гидратация, гидролиз және комплексті түзілу процесінің өзара әсері комплексті аниондар мен сутегі иондарының концентрациясымен анықталады. Сулы ерітінділерде тиотұздардың күрделі түзілу процесі схемамен көрсетілуі мүмкін.

Натрий сульфатының сұйылтылған сулы ерітінділерінде гидратация және гидролиз процесі үлкен рөл атқарады, бұл гидро және гидроксид кешендерінің пайда болуына әкеледі.



немесе



мұндағы x – орталық атомның координациялық саны.

Комплексті түзуші концентрациясының біртіндеп жоғарылауымен алдымен $S_y(\text{OH})_x^-$ сияқты аралас гидраттар мен гидрооксид кешендерінің түзілу процесі біртіндеп жүреді, содан кейін $S_y(\text{OH})_x^-$ кешені S_2^{2-} анионымен ауыстырылады.

Тиотұздардың кешенді түзілу реакциясының механизмі орталық металл атомын қоршап тұрған иондардың 3 тобының $(\text{OH})^-$, $S(\text{OH})_x^{2-}$ және S^{2-} үйлестірілген иондарының дәйекті орналасуына немесе ығысуына, содан кейін гидратталған тиокешендердің пайда болуына дейін азаяды, белгілі бір жағдайларда (күкірт натрийінің жоғары концентрациясы кезінде) дегидратациялануы мүмкін.

Жалпы процестің келесі кезеңі күрделі топтарды фазалық бөлімнің бетінен ерітінді ағынының қалыңдығына бұру болып табылады. Бұл кезең, белгілі бір жағдайларда, химиялық реакцияның едәуір жылдамдығы жағдайында және реакция өнімдерінің тікелей және беттік қабатында

жинақталуы ең баяу болуы мүмкін, сондықтан гидрахимиялық еру процесін анықтай алады.

Еру жылдамдығының теңдеуін алғаш рет 60 жылдан астам уақыт бұрын А.Н. Щукарев [27] келесі түрде ұсынған:

$$\frac{ds}{dt} = K \cdot F(C_H - C) \quad (3.18)$$

мұндағы C_H – диффузиялық қабаттағы қаныққан ерітіндідегі ерітінді концентрациясы;
 C – қазіргі уақытта сол заттың концентрациясы;
 F – қатты фаза беті;
 K – жылдамдық тұрақтысы.

Нернстің көзқарасына сәйкес А. Н. Щукаревтің теңдеуі келесідей берілген:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{D \cdot F}{\delta} (C_H - C) \quad (3.19)$$

мұндағы D – диффузия коэффициенті;
 δ – диффузиялық қабаттың қалыңдығы.

Щукарев, Нернст және т.б. тікелей еріту жылдамдығы әрдайым диффузиялық процестерден едәуір үлкен деп санайды, сондықтан ерітін заттың бетінде қаныққан ерітінді қабаты болады. Қазіргі уақытта бұл теория фазалық шекарадағы шекара қабаты туралы ұғымды ауыстыру арқылы, сондай-ақ химиялық реакция жылдамдығы әрдайым диффузия жылдамдығынан үлкен емес, кейде олардың шамалары сәйкес келуі мүмкін деген түсініктерді өзгерту арқылы тереңдік пен өзгеріске ие болды.

Сондықтан гидрахимиялық ерітуді қарастырған кезде екі факторды да ескеру қажет. 3.3 кесте және 3.5 суретте келтірілген тәжірибелік деректерді талдау, селен мен теллурдың, сондай-ақ металлдық селен мен теллурдың гидрахимиялық еру жылдамдығы күкірт натрийінің концентрациясына тікелей тәуелді екенін және бастапқы кезеңде (алғашқы 12-15 минут ішінде) химиялық еріту реакциясының тәуелділігі бірінші ретті теңдеумен жүретінін айтуға мүмкіндік береді.

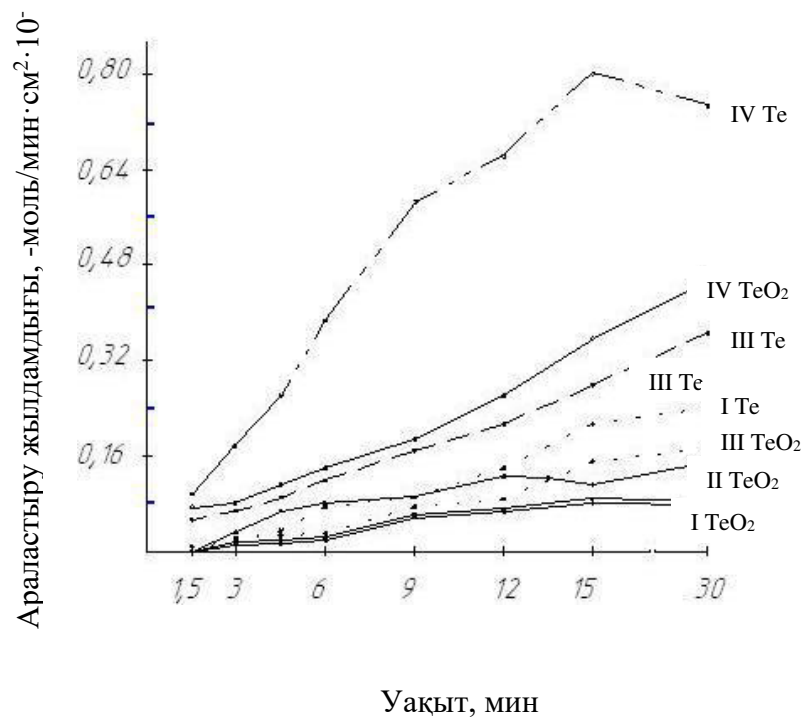
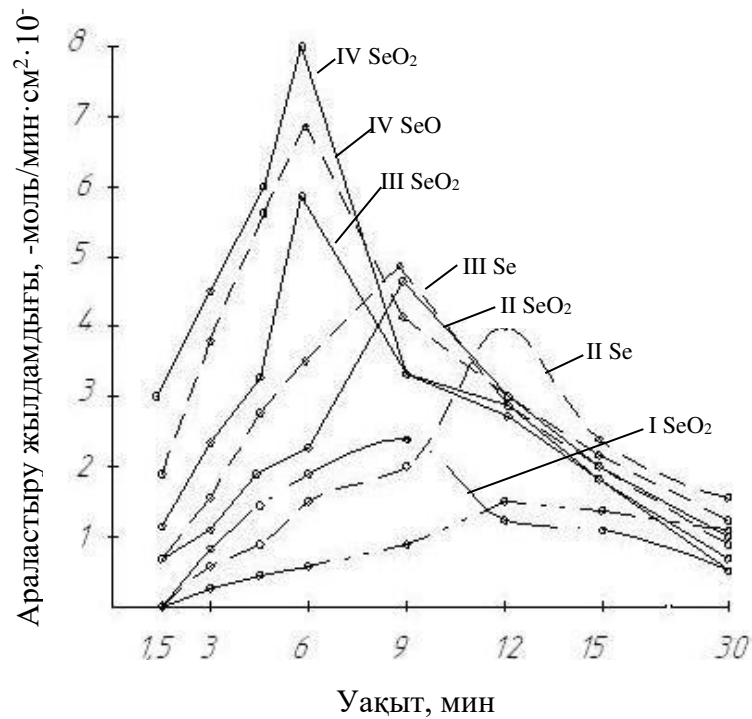
Ерудің бастапқы кезеңінде (0-15 минут) уақыт бойынша еру жылдамдығының өзгеруі 0,2-ден 1,2 г-моль күкірт натрийінің зерттелетін концентрациясы кезінде өрлемелі қисықтар бойынша өтеді. Бұл селен мен теллур қосылыстарының анықталған брикеттерінің жалпы реакциялық беті процестің бастапқы кезеңінде дамитындығымен, сондай-ақ фазалардың (қатты ерітінді) интерфейсындағы күкірт натрийінің концентрациясының жоғарылауынан кейінгі қосылыстармен химиялық реакцияға түсетіндігімен түсіндіріледі. Ерітіндідегі күкірт натрийі концентрациясының жоғарылауымен SeO_2 және $Se_{мет}$ үшін еру жылдамдығының уақыт бойынша

3.3 Кесте – Ерітіндідегі күкіртті натрий концентрациясының гидрохимиялық өзара әрекеттесу жылдамдығына әсері

Тәжірибе шарттары			Еру жылдамдығы, г·моль/мин·см ² ×10 ⁻³								
Ерітіндідегі концентрация, моль/л	Тәжірибенің басталу уақыты, мин	Сынама алу аралығы, мин	TeO ₂		Te _{мет}		SeO ₂		Se _{мет}		
			V	γ, г/см ³	V	γ, г/см ³	V	γ, г/см ³	V	γ, г/см ³	
<p><i>Шарттар: температура 60 °С, екі пресс формасының реакциялық беті 2,04 см²; үлгі салмақтары: Te_{мет}: 5,06-5,09 г; TeO₂: 2,86-2,90 г; Se_{мет}: 4,09-1,14; SeO₂: 2,03-2,08 г. Араластыру жылдамдығы (араластырғыштың айналуы 400 айн/мин)</i></p>											
0,2	1,5	1,5	0,0026		0,0099			0,121		0,063	
	3	1,5	0,117		0,0184			0,785		0,182	
	4,5	1,5	0,019		0,028			1,47		0,308	
	6	1,5	0,026		0,0398			2,03		0,604	
	9	3	0,038		0,0628			2,41		0,903	
	12	3	0,046		0,1226			1,26		1,495	
	15	3	0,064		0,169			1,06		1,387	
	30	15	0,0805	0,014	0,206	1,015		0,54	1,02	1,298	1,018
0,4	1,5	1,5	0,0105		0,0225			0,7		0,254	
	3	1,5	0,02		0,38			1,21		0,713	
	4,5	1,5	0,0293		0,537			1,98		1,009	
	6	1,5	0,0415		0,722			2,24		1,604	
	9	3	0,058		0,1086			2,69		1,993	
	12	3	0,0756		0,1419			2,82		3,965	
	15	3	0,0895		0,226			1,87		2,13	

3.3 кестенің жалғасы

Тәжірибе шарттары			Еру жылдамдығы, г·моль/мин·см ² ×10 ⁻³								
Ерітіндідегі концентрация, моль/л	Тәжірибенің басталу уақыты, мин	Сынама алу аралығы, мин	TeO ₂		Te _{мет}		SeO ₂		Se _{мет}		
			V	γ, г/см ³	V	γ, г/см ³	V	γ, г/см ³	V	γ, г/см ³	
0,6	1,5	1,5	0,0235		0,0486			1,27		0,784	
	3	1,5	0,0386		0,0718			2,43		1,66	
	4,5	1,5	0,05		0,0988			3,61		2,836	
	6	1,5	0,696		0,1287			5,94		8,497	
	9	3	0,0864		0,1935			3,29		4,78	
	12	3	0,129		0,224			2,81		2,69	
	15	3	0,1366		0,269			1,8		1,73	
	30	15	0,167	1,04	0,382	1,042	0,83	1,052	0,88	1,05	
1,2	1,5	1,5	0,0616		0,092			3,14		1,82	
	3	1,5	0,835		0,192			4,51		3,69	
	4,5	1,5	0,118		0,289			6,05		5,57	
	6	1,5	0,145		0,367			8,04		6,89	
	9	3	0,193		0,595			3,43		4,17	
	12	3	0,257		0,682			2,61		2,87	
	15	3	0,382		0,804			1,78		1,9	
	30	15	0,464	1,08	0,687	1,086	0,68	1,08	0,74	1,102	



3.5 сурет – Ерітіндідегі күкіртті натрий концентрациясына (г·моль/л: I – 0,2; II – 0,4; III – 0,6; IV – 1,2) байланысты металды селен мен теллурдың және олардың оксидтерінің уақыт бойынша еру жылдамдығының өзгеруі

жоғарылауы жылдамдық – уақыт қисықтарында міндетті максимуммен жүретіні тән. Бұл келесі ережемен түсіндіріледі. Ерудің бастапқы кезеңінде, тәжірибенің ұзақтығы артқан сайын реакциялық бет ұлғайып, максималды болатын сәтке жетеді, әрине, бетінің дамуына тікелей тәуелді болатын еру жылдамдығы максимумға дейін артады. Әрі қарай, реакция өнімдерінің ерітіндісінде жиналған сайын, белгілі бір температурада және қозғалу жылдамдығында ауа ағындарының саны азаяды. Сондықтан реакция жылдамдығы баяулайды, бұл ерітіндідегі металл қосылыстарының ауысу жылдамдығының төмендеуімен белгіленеді. Сонымен қатар, жалпы еріту процесі азаяды және белгілі бір уақыттан кейін жылдамдық шамалы болады

3.3.2 Температураның гидрохимиялық еру жылдамдығына әсері

Әдетте реакция жылдамдығының температураға тәуелділігі Аррениус – Вант – Гофф теңдеуімен өрнектеледі [27]:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}, \quad (3.20)$$

мұндағы E_A – активтендіру энергиясы.

Бұдан келесі түрдегі теңдеу шығады:

$$\lg K = \frac{E_A}{RT} + \text{const}, \quad (3.21)$$

Сонда, $\lg A = \text{const}$ болған жағдайда:

$$K = A \cdot e^{\frac{E_A}{RT}}. \quad (3.22)$$

A және K_A тұрақтылары $\lg K = -\frac{1}{T}$ тәуелділік графигінен табылады.

Дифференциалды түрдегі Аррениус теңдеуі барлық жағдайларда қолданылғанымен, оның E_A -ның температурадан тәуелсіздігін болжауға негізделген интегралдық формасы шектеулі қолдану аймағына ие. Оны температураның аз аймағында қолдану керек. Диффузия коэффициентіне температураның әсері жоғарыда көрсетілгенге ұқсас теңдеумен сипатталады.

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}}, \quad (3.23)$$

мұндағы D – диффузия коэффициенті.

Сульфидті-сілтілі ерітінділердегі гидрохимиялық еріту реакциясының температуралық тәуелділігі 3.4 кестеде және 3.6 суретте көрсетілген.

3.4-кесте мен 3.6 суреттен температура күкірт натрийінің сулы ерітіндісіндегі селен мен теллур қосылыстарының жылдамдығына белгілі бір әсер ететіндігін көруге болады.

Еру температурасының 25-тен 95 °С -қа дейін көтерілуі гидрохимиялық еру процесінің жалпы жылдамдығының артуына әкеледі. Сонымен қатар, селен мен теллур оксидтерінің және металлдық селен мен теллурдың еруі жағдайында уақыт бойынша еру жылдамдығы температураға байланысты әр кейінгі температура үшін шығыс қисықтармен өзгереді. Айта кету керек, салыстырмалы жағдайларда селен диоксиді, содан кейін металлдық селен және металлдық теллур ең жоғары еріту жылдамдығына ие. Теллур диоксиді металл теллурға, сонымен қатар металл селен мен оның диоксидіне қарағанда баяу ериді. Ерітіндінің тұрақты температурасы мен араластыру жылдамдығында еріген қосылыстардың әрқайсысы белгілі бір еріту жылдамдығымен сипатталады және оның дамуы келтірілген қисықтарға сәйкес жүзеге асырылады.

Температура жоғарылаған сайын химиялық реакция жылдамдығы артады, өйткені қатты заттардың кристалдық торының байланыстарының әлсіреу мүмкіндігі және жаңа қосылыстардың пайда болу ықтималдығы және олардың ерітіндіге ауысуы артады. Сонымен қатар, ерітіндіге молекулалық диффузия да артады. Бұл қатты заттың сұйық фазаға ауысуының жоғарылауына әкеледі.

Бұл жағдайда жалпы жылдамдық реакция аймағынан өнімдерді шығару және реагентті еріген заттың бетіне жеткізу жылдамдығымен шектеледі.

Концентрациядан жылдамдық константасының өзгеруін жалпы талдау үшін әдетте дифференциалдық тендеулер қолданылады.

М.В. Товбин қолданған формуланың мысалында бірінші ретті реакциялар үшін мынаны көрсетуге болады.

$$\frac{dc}{dt} = \frac{K_1 \cdot F \cdot D}{K_1 \cdot \delta_d \cdot D} \cdot C, \quad (3.24)$$

мұндағы C – t уақыт кезінде ерітіндінің қалыңдығындағы реагент концентрациясы.

3.4 кесте – Күкіртті натрийдің теллур мен селеннің қосылыстарымен гидрохимиялық өзара әрекеттесу жылдамдығына температураның әсері

Тәжірибе шарттары			Еру жылдамдығы, г·моль/мин·см ² ×10 ⁻³							
Температура, °С	Тәжірибе басталу уақыты, мин	Сынама алу аралығы, мин	TeO ₂		Te _{мет}		SeO ₂		Se _{мет}	
			V	γ, г/см ³	V	γ, г/см ³	V	γ, г/см ³	V	γ, г/см ³
<i>Шарттары: Na₂S концентрациясы: 0,6 г·моль/л, араластыру жылдамдығы – 400 айн/мин, бастапқы ерітіндінің тығыздығы 1,04 г/см³. Үлгінің шамасы 3.2 кестеде көрсетілгенімен бірдей</i>										
25	1,5	1,5	0,011		0,0125		0,627		0,097	
	3	1,5	0,0208		0,034		1,084		0,284	
	4,5	1,5	0,035		0,059		1,96		0,439	
	6	1,5	0,043		0,0815		2,843		0,804	
	9	3	0,081		0,0999		3,19		1,22	
	12	3	0,105		0,1304		3,684		1,887	
	15	3	0,13		0,169		2,97		1,401	
	30	15	0,13	1,041	0,2	1,041	1,88	1,046	1,098	
40	1,5	1,5	0,0198		0,0306		0,968		0,483	
	3	1,5	0,038		0,0574		1,697		0,998	
	4,5	1,5	0,0545		0,842		2,446		1,73	
	6	1,5	0,068		0,0984		3,86		2,86	
	9	3	0,0987		0,1635		4,19		3,82	
	12	3	0,1165		0,196		3,175		2,37	
	15	3	0,1308		0,241		1,964		1,645	

3.4 кестенің жалғасы

Тәжірибе шарттары			Еру жылдамдығы, г·моль/мин·см ² ×10 ⁻³							
Температура, °С	Тәжірибе басталу уақыты, мин	Сынама алу аралығы, мин	TeO ₂		Te _{мет}		SeO ₂		Se _{мет}	
			V	γ, г/см ³	V	γ, г/см ³	V	γ, г/см ³	V	γ, г/см ³
80	1,5	1,5	0,037		0,0613		1,694		1,093	
	3	1,5	0,0529		0,0824		3,05		2,837	
	4,5	1,5	0,09403		0,1335		4,27		3,693	
	6	1,5	0,164		0,1864		7,29		5,615	
	9	3	0,248		0,267		4,184		6,284	
	12	3	0,305		0,369		2,69		3,17	
	15	3	0,408		0,628		1,78		1,89	
	30	15	0,465	1,042	0,605	1,043	0,98	1,06	0,86	
95	1,5	1,5	0,142		0,097		3,2		1,932	
	3	1,5	0,298		0,189		4,498		3,845	
	4,5	1,5	0,503		0,225		5,784		5,836	
	6	1,5	0,684		0,607		8,493		7,724	
	9	3	0,906		1,756		4,07		4,882	
	12	3	0,983		1,294		2,83		3,06	
	15	3	0,679		0,915		1,96		2,045	
	30	15	0,405	1,043	0,627	1,044	0,89	1,068	0,74	

В. Г. Девичтің теориясына сәйкес диффузиялық қабаттың қалыңдығы δ_d қатты фазаның бүкіл бетіндегі тұрақты мән емес, сонымен қатар дәл есептеулер жүргізуге өте күрделі. Осыған байланысты, әдетте, есептеу үшін қабаттың қалыңдығы бірдей болады.

Содан кейін жоғарыда келтірілген теңдеу түрлендіріледі:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{K_1 \cdot F + D}{K_1 \cdot \delta_d + D} \cdot C = K_2 \cdot C, \quad (3.25)$$

мұндағы

$$K_2 = \frac{K_1 \cdot F \cdot D}{K_1 \cdot \delta_d + D}. \quad (3.26)$$

Бұл теңдеудің интегралы $T=0$ және $C=C_0$ жағдайында болады:

$$\ln \frac{C_0}{C} = K_2 t, \quad (3.27)$$

немесе

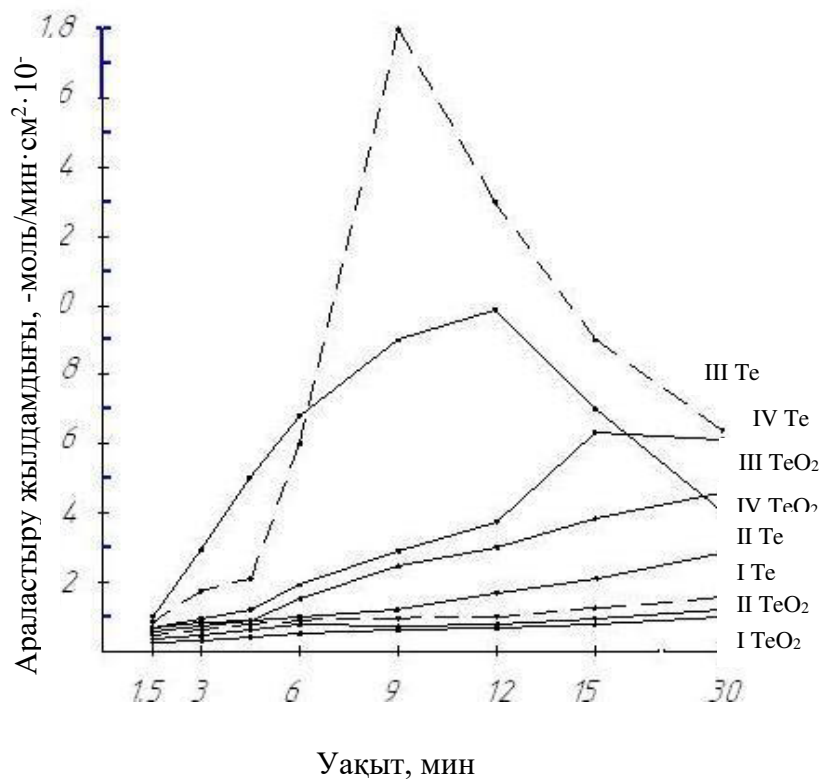
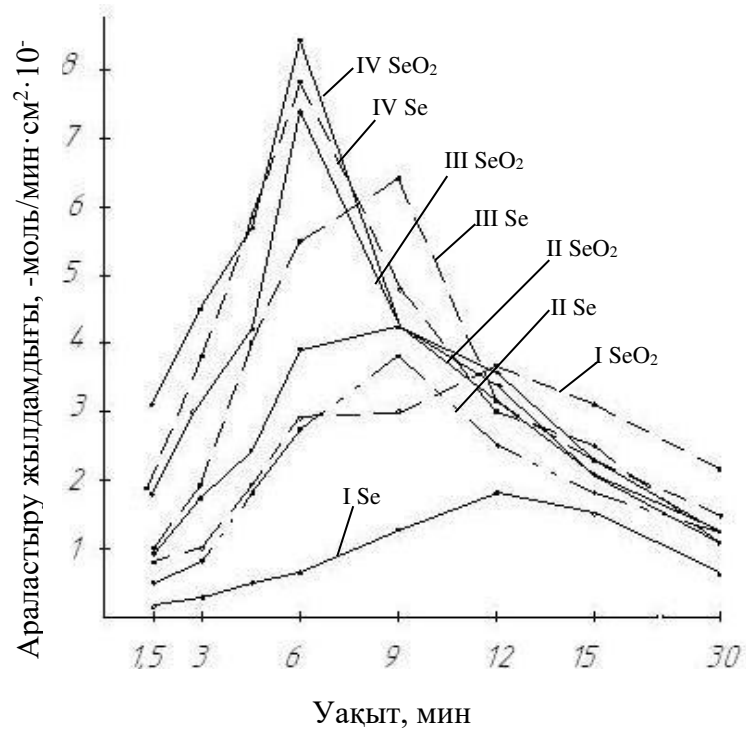
$$K_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{2.303}{t} \lg \frac{C_0}{C}. \quad (3.28)$$

Есептеулер жүргізу кезінде қатты дененің нақты бетінің мөлшерінің өзгеруін және процесс барысында диффузиялық қабаттың қалыңдығының өзгеруіне байланысты көбінесе нақты жылдамдықты және сәйкесінше гидрохимиялық еріту жылдамдығының константасын анықтау мүмкін емес.

Осыған байланысты біз белгілі бір интервалда сұйық фазаға түскен зат концентрациясының өзгеруін анықтадық, яғни, ерудің орташа жылдамдығы анықталды. Нәтижелер селен мен теллур диоксидінің, сондай-ақ тұрақты температурада күкірт натрийінің сулы ерітінділеріндегі металдардың еру жылдамдығының тұрақтысын анықтау 3.4 кестеде келтірілген.

Осы кестеде температураның жоғарылауымен алдын-ала жылдамдық тұрақтысы жоғарылауын, температура 25-тен 40 °С -қа дейін (кейде 60 °С -қа дейін) көтерілгенде жылдамдық тұрақтысы 6-30% - ға артатынын байқауға болады.

60-95°С температура аралығында барлық дерлік жағдайларда, теллур диоксидінің еруін қоспағанда, жылдамдық тұрақтысы 1,5-1,6 есе артады. Температураның жоғарылауымен жылдамдық константасының көрсетілген өзгерісі (25-тен 95 °С-қа дейін) екі аймақтың болуы туралы пікір білдіруге мүмкіндік береді: 25-тен 65°С-қа дейінгі температурада өтпелі және 60-тан 95 °С-қа дейінгі кинетикалық. Селеннің қостотығы мен металл селен 20-65 °С шегінде еріген жағдайда процестің дамуы өтпелі аймақта, ал 60-95 °С кезінде кинетикалық аймақта өтеді.



(I – 25; II – 40; III – 60; IV – 95)

3.6 сурет – Металды селен мен теллурдың және олардың оксидтерінің температураға байланысты күкіртті натрий ерітіндісінде еру жылдамдығының өзгеруі, °C

3.3.3 Араластыру жылдамдығының еру жылдамдығына әсері

Араластыру жылдамдығы реактивтің қатты дененің бетіне таралуына әсер етеді. Мұны растау үшін біз ерітіндінің араластыру жылдамдығының селен диоксидінің гидрохимиялық еру жылдамдығына, сондай-ақ металдық селенге әсерін зерттедік.

Тәжірибелер тұрақты температурада (60 °С) және ерітіндідегі натрий сульфатының концентрациясында жүргізілді. Араластыру жылдамдығы біртіндеп өзгеріп, араластырғыштарда 0,200 және 500 айн/мин болды. Зерттеу нәтижелері төмендегі 3.5 кестеде келтірілген.

Кестеден селен қосылыстарының гидрохимиялық ерігіштігінің жалпы жылдамдығы араластыру жылдамдығына тікелей байланысты.

Зерттеулер көрсеткендей, араластырғыштың 200 айн/мин және 400 айн/мин айналымында уақыт бойынша еріту жылдамдығы жоғары қисықтармен өзгереді. Еріту жылдамдығының максималды мәні алғашқы минуттарда 400 айн/мин-ге жетеді, содан кейін уақыт азаяды.

Селен қосылыстарының еру жылдамдығы араластырусыз ерумен салыстырғанда күрт артады. Егер 9 минут араластырусыз ерітінді жылдамдығы $SeO_2=0,0854 \text{ г}\cdot\text{моль}/\text{мин}\cdot\text{см}^2 \cdot 10^{-3}$, $Se_{мет}=0,0437$, содан кейін араластырғыштың жылдамдығымен араластырғанда 200 айн/мин еріту жылдамдығы 6 минут сәйкесінше 4,97 және 2,973, ал 400 айн/мин – 5,94 және 3,497 құрайды. 900 айн/мин кезінде жылдамдық 400 айн/мин араластырумен салыстырғанда аздап артады.

3.5 кесте – Араластыру жылдамдығының гидрохимиялық еріту жылдамдығына әсері

Тәжірибе шарттары			Еру жылдамдығы, г-моль/мин·см ² x10			
Температура, °С	Тәжірибе басталу уақыты, мин	Сынама алу аралығы, мин	SeO ₂		Se _{мет}	
			V	γ, гм/см ³	V	γ, гм/см ³
<i>Шарттары: күкіртті натрийдің концентрациясы-0,6 г-моль/л, температурасы 60 °С, бастапқы ерітіндінің тығыздығы-1,04 г/см³</i>						
	3	1,5	0		0	
	4,5	1,5	0,0085		0,0044	
	6	1,5	0,017		0,009	
	9	3	0,0854		0,0437	
	12	3	0,1557		0,0954	
	15	3	0,267		0,187	
	30	15	0,798	1,042	0,596	1,041
40	1,5	1,5	1,05		0,579	
	3	1,5	2,12		1,286	
	4,5	1,5	3,02		2,145	
	6	1,5	4,97		2,973	

3.5 кестенің жалғасы

Тәжірибе шарттары			Еру жылдамдығы, г-моль/мин·см ² x10			
Температура, °С	Тәжірибе басталу уақыты, мин	Сынама алу аралығы, мин	SeO ₂		Se _{мет}	
			V	γ, гм/см ³	V	γ, гм/см ³
<i>Шарттары: күкіртті натрийдің концентрациясы-0,6 г-моль/л, температурасы 60 °С, бастапқы ерітіндінің тығыздығы-1,04 г/см³</i>						
	9	3	3,62		4,004	
	12	3	2,91		2,59	
	15	3	1,89		1,8	
	30	15	0,81	1,048	0,77	1,046
80	1,5	1,5	1,27		0,784	
	3	1,5	2,43		1,66	
	4,5	1,5	3,61		2,636	
	6	1,5	5,94		3,497	
	9	3	3,29		4,78	
	12	3	2,81		2,69	
	15	3	1,8		1,73	
	30	15	0,83	1,052	0,88	1,05
95	1,5	1,5	1,3		0,802	
	3	1,5	2,44		1,66	
	4,5	1,5	3,69		2,78	
	6	1,5	6,13		3,52	
	9	3	3,34		4,84	
	12	3	3,79		2,79	
	15	3	1,82		1,79	
	30	15	0,96	1,058	0,88	1,056

4 Натрийлі штейн-шлакты балқыманы гидрометаллургиялық қайта өңдеу

Натрий сульфаты мен сода бар конвертер шаңын балқыту кезінде алынған тиотүздардың балқуы мырыш, мыс алуға болатын, сондай-ақ мышьяк өндірісінен шығарылатын тәуелсіз жартылай өнім ретінде белгілі бір практикалық қызығушылық тудырады. Гидрометаллургиялық әдістермен өңдеуге ұшыратылатын натрийлі штейн-шлакты балқыманың (тиотүз балқымасының) химиялық құрамы 2-ші бөлімде көрсетілген.

Эксперименттік зерттеулер [28,29] сілтілік-сульфидтік ерітінділердегі ауыр түсті, кіші және сирек металдар қосылыстарының ерігіштігінің сандық сипаттамасын анықтады. Кіші және сирек металдардың қосылыстары сілтілік-сульфидтік ерітінділерде жоғары ерігіштігі бар екендігі анықталды – $0,36 \div 1,87$ г-ион/дм³.

Сілтілік-сульфидтік ерітінділердегі ауыр түсті металдар сульфидтерінің ерігіштігі 60 °С аз және $0,77 \div 3,28 \cdot 10^{-4}$ г-ион/дм³ құрайды; ал осы металдар тотықтарының ерігіштігі $0,18 \cdot 10^{-5}$ тен $5,54 \cdot 10^{-4}$ г-ион/дм³- ға дейін өзгереді. Бұл белгілі бір ортада ауыр түсті металдар қатты фазада болатындығын білдіреді.

Сульфидті-сілтілі және сульфидті-карбонатты ерітінділерден металдарды тұндыру ерітінділердің рН-ын өзгерту (күкірт, тұз қышқылдары, күкірт ангидридi немесе көмірқышқыл газы арқылы), ерітіндіге тотықсыздандырғыш ретінде натрий сульфитін енгізу, темір тұздарымен тұндыру, кальцийдің хлориді немесе тотығымен бөліп алу, электролиз немесе металдарды цементтеу арқылы жүзеге асырылуы мүмкін.

4.1 Натрийлі штейн-шлакты балқыманы сумен шаймалау

Натрийлі штейн-шлакты балқымасын қайта өңдеу сумен шаймалау схемасы бойынша жүргізілді, содан кейін сулы шаймалау кектерін сульфаттау жүргізілді.

Шаймалау зертханалық ұнтақтағышта алдын ала ұсақталған 40 г штейн-шлак ілгіштерімен жүргізілді. Натрий тұздарын ерітіндіге неғұрлым толық аудару үшін, шаймалаудан кейін кек 40 °С температурада және с:қ = 1:1 қатынасында сумен 3 рет шайылды.

Тиотүз балқымасының сумен ыдырау дәрежесі ерітіндіге өткен натрий сульфидінің мөлшерімен және нәтижесінде ерітіндіге өткен мышьяк мөлшерімен анықталды. Осыған байланысты, штейн-шлак балқымасын сумен шаймалаудың оңтайлы жағдайларын белгілеу мақсатында температураға, сұйықтың қаттыға қатынасына, шаймалаудың ұзақтығына байланысты сулы шаймалау зерттеулері жүргізілді. Ерітіндінің араластыру жылдамдығы тұрақты болды (500 айн/мин).

Алдын ала натрийлі штейн-шлакты балқыма 80 % - 0,074-0,076 мм

ірілігіне дейін ұсақталды және кері тоңазытқышы бар термостатталған колбада шаймалануға және температураны $\pm 0,1$ °C дәлдікпен автоматты реттеуге ұшырады, шаймалау 90-99 °C температурада 30 г балқыманың үлгісімен, с:қ=3:1 қатынасында жүргізілді. Шаймалаудан кейін кек 40 °C температурада сумен 3 рет шайылып, с:қ=1:1 қатынасында шайылды. Балқыманы шаймалау бойынша зерттеулердің нәтижелері 4.1 кестеде келтірілген.

4.1 кесте – Температурада мен процесс ұзақтығында балқыманы сумен шаймалау бойынша зертханалық тәжірибелердің нәтижелері

Тәжірибе реті	Тәжірибе жүргізу шарттары			Кек ылғалдығы, %	Кектің шығуы, %	25 °C та ерітіндінің тығыздығы, г/см ³	Ерітіндінің pH мәні	
	С:Қ	°C	τ, сағ				25 °C	90 °C
1	3:1	90,0	1,0	27,5	72,5	1,099	-	-
2	3:1	90,0	2,0	26,5	73,5	1,092	13,85	11,8
3	3:1	90,0	4,0	28,0	72,0	-	13,80	11,7
4	3:1	90,0	6,0	26,75	73,25	1,095	13,81	11,75
5	3:1	99,0	1,0	27,0	73,0	1,096	-	-
6	3:1	99,0	2,0	26,0	74,0	1,095	-	-
7	3:1	99,0	4,0	28,0	72,0	1,10	-	-
8	3:1	99,0	6,0	26,5	73,5	1,103	-	-
9	3:1	101,0	1,0	28,0	72,0	1,109	-	-
10	3:1	101,0	2,0	27,8	72,2	1,096	-	-
11	3:1	101,0	4,0	28,0	72,0	1,10	-	-
12	3:1	101,0	6,0	27,5	72,5	1,101	-	-
Тәжірибе реті	Кектегі құрамы, %							
	Pb	Zn	Se	Te	As	Na	S _{общ}	
1	0,88	59,04	0,204	0,03	0,048	2,16	17,40	
2	0,87	58,06	0,20	0,027	0,042	1,96	17,42	
3	0,88	59,04	0,195	0,025	0,040	1,92	17,58	
4	0,87	58,40	0,190	0,023	0,038	1,58	17,6	
5	0,87	58,5	0,20	0,025	0,040	1,86	16,7	
6	0,86	57,5	0,19	0,017	0,030	1,83	16,90	
7	0,89	59,04	0,18	0,015	0,025	1,81	17,94	
8	0,87	57,82	0,14	0,015	0,019	1,64	17,65	
9	0,87	59,0	0,20	0,025	0,038	1,9	17,22	
10	0,88	59,04	0,204	0,020	0,042	1,82	17,02	
11	0,87	58,8	0,204	0,020	0,043	1,71	17,65	
12	0,88	59,0	0,208	0,020	0,044	1,48	17,60	
Тәжірибе реті	Кекке алынуы, %							
	Pb	Zn	Se	Te	As	Na	S _{общ}	
1	99,65	100,0	82,2	21,7	15,8	8,50	61,50	
2	99,99	100,0	81,7	19,8	14,0	7,83	61,60	
3	99,0	99,7	77,8	18,0	13,7	7,52	62,20	
4	99,3	100,0	77,4	16,75	12,6	6,3	62,25	

4.1 кестенің жалғасы

Тәжірибе реті	Тәжірибе жүргізу шарттары			Кек ылғалдығы, %	Кектің шығуы, %	25 °С та ерітіндінің тығыздығы, г/см ³	Ерітіндінің рН мәні	
	С:Қ	°С	τ, сағ				25 °С	90 °С
5	99,3	100,0		81,3	18,2	11,2	6,63	59,5
6	99,8	99,7		78,0	12,6	8,53	6,61	59,6
7	100,0	99,7		72,0	10,8	6,92	6,35	62,8
8	99,9	99,8		57,0	11,0	5,36	5,87	64,3
9	99,0	99,5		80,0	18,0	10,5	6,68	10,5
10	99,4	100,0		81,7	14,45	11,7	6,41	60,0
11	100,0	99,4		81,6	14,4	11,9	6,00	62,0
12	99,8	100,0		83,6	14,5	12,3	5,24	62,3
Тәжірибе реті	Ерітіндіге алынуы, %							
	Se	Te	As	Na	S			
1	17,8	78,3	84,2	91,50	38,5			
2	18,3	80,2	86,0	92,17	38,4			
3	12,2	82,0	86,3	92,48	37,8			
4	22,6	83,25	87,4	93,7	37,75			
5	18,7	81,8	88,8	93,37	40,5			
6	22,0	87,4	91,47	93,39	40,4			
7	28,0	91,2	93,08	93,65	37,2			
8	43,0	88,9	94,64	94,13	35,7			
9	20,0	82,0	89,5	93,32	39,5			
10	18,3	85,55	88,3	93,59	40,0			
11	18,4	85,5	88,1	94,0	38,0			
12	16,4	85,5	87,7	94,76	37,7			

Балқыманы шаймалау кезінде бай мырыш концентраты (шамамен 59 % мырыш) болып табылатын мырыш толығымен қатты фазада қалады. Селен ерітіндіге толығымен шығарылмайды, өйткені ол мырыш сульфидімен тұндырылуы мүмкін. Кектерде хлор мөлшері 0,1% - дан аспайды. Сипатталған жағдайларда ерітіндіге күкірт алу аздап өзгереді. Зертханалық зерттеулер негізінде балқыманы сумен шаймалаудың мынадай оңтайлы шарттары анықталды: ерітінділердің температурасы 97-99°С , шаймалаудың ұзақтығы 3-4 сағат, С:Қ=3: 1.

4.2 Шаймалау жиілігінің металдарды сульфидті-карбонатты ерітіндіге шығаруға әсері

Схеманы жасау кезінде шаймалау жиілігінің ерітіндідегі металдарды алуға әсерін анықтау маңызды болды. 4.2 кестедегі мәліметтерден көрініп тұрғандай, шаймалау жиілігінің артуымен ерітіндідегі натрий тұздарының концентрациясы артады. Бұл жағдайда ерітіндідегі балқыманың әрбір кейінгі

шаймалауымен металдардың алынуы артады.

4.2 кесте – Шаймалау жиілігінің металдарды алуға әсері

Шаймалау жиілігі	Ерітіндіге алынуы, %		
	Se	Te	Na
I	28,0	89,1	91,2
II	30,2	90,1	92,0
III	35,5	92,4	93,1
<i>Шарты: C:K=3:1, үлгі салмағы 700 гр., температура 99 °C, ұзақтығы– 3 сағат</i>			

4.3 Сульфидті-карбонатты ерітінділерден металдардың (Se, Te және As) бөлінуін зерттеу

Сульфидті-карбонатты ерітінділерден теллур, селен және мышьякты селективті бөлу үшін кремний диоксиді кальций оксидімен алдын-ала тұндырылды. SiO₂ тұндырылғаннан кейін ерітінділерден теллур, селен және мышьяк күкірт ангидридіден таңдалып алынды. Натрий тұздары қалпына келтірілді.

4.3.1 Сульфидті-карбонатты ерітінділерден кремний диоксидін кальций оксидімен тұндыру

SiO₂ тұндыру бар балқыманы үш рет шаймалаудан кейін алынған, құрамында, г/дм³: кремний диоксиді – 1,45; теллур – 0,26; селен – 0,067; мышьяк – 1,25; натрий – 51 және күкірт – 19,06 бар ерітіндіден жүргізілді.

Құрамында кремний қосылыстары бар бастапқы ерітінді 500 мл мөлшерінде кері тоңазытқышы бар тығынмен жабылған реакциялық ыдысқа құйылды. Реакциялық ыдыс термостатқа орналастырылды. 95 °C температураға жеткенде реакция ыдысына зерттелетін ерітіндімен қажетті мөлшерде кальций оксиді салынды және целлюлоза бір сағат ішінде араластырылды. Зерттеу нәтижелері төмендегі 4.3 кестеде көрсетілген.

4.3 кесте - ерітінділерден кремний диоксидін 95 °C кезінде кальций оксидімен тұндыру

Кальций оксидінің шығыны, г	CaO SiO ₂ қатынасы	Кремний диоксидінің ерітіндідегі құрамы, г/дм ³		Кремний диоксидінің қатты фазаға бөлінуі, %
		Тұндыруға дейін	Тұндырудан кейін	
15,0	3:1	1,45	0,01	99,3
<i>Шарты:Ерітінді көлемі– 500 мл; температура 25 °C; ерітіндідегі рН мәні– 14,0 (25 °C кезінде) және тәжірибе ұзақтығы– 1 сағат</i>				

4.3 кестеден көріп отырғанымыздай, CaO: SiO₂ қатынасы 3:1-ге тең болса, кремний диоксиді толығымен CaSiO₃ түрінде тұндырылады. SiO₂ экстракциясы 99,3 % құрады.

Кальций силикатында теллур, селен және мышьяк табылған жоқ. Кальций силикатын фильтрация арқылы бөлгеннен кейін сульфидті-карбонатты ерітінді теллур, селен және мышьяк шығаруға жіберіледі.

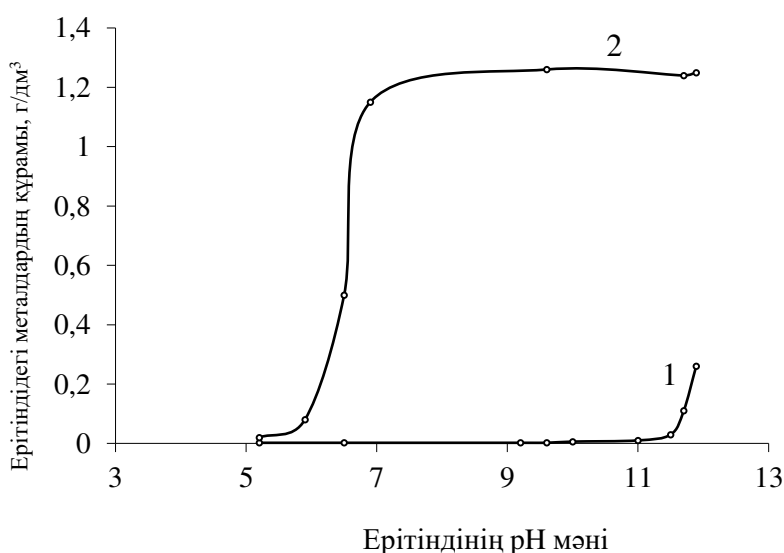
4.3.2 Сульфидті-карбонатты ерітінділерден теллур, селен және мышьяқты бөліп алу

Натрийлі штейн-шлакты балқыманы шаймалаудан кейін ерітінділерді өңдеу шарттарын зерделеу кезінде 2.3 суретте көрсетілген қондырғыда сульфидті-карбонатты ерітінділерден теллур, селен және мышьяқты бөлу бойынша тәжірибелер жүргізілді.

SiO₂ тұндырылғаннан кейін ерітінділерден Te, Se және As металдарының шығарылуы рН-ны 40 дм³/сағ жылдамдықпен күкірт ангидридмен төмендету арқылы жүргізілді. Тәжірибелер 75 °С кезінде ±0,5 °С дәлдікпен жүргізілді.

Реакция термостатталған бағанға 400 мл ерітінді құйылды. Тұрақты температураға жеткеннен кейін реакция ыдысының түбінде орналасқан Шотт сүзгісі арқылы цилиндрден күкірт ангидридін өтті. Күкірт ангидридін өту жылдамдығы реометрдің көмегімен жүргізілді. Ерітіндінің рН мәні рН-метрмен 75 °С кезінде ±0,1 рН дәлдікпен өлшенді.

Металдарды бөлу жөніндегі эксперименттік деректер 4.4 кестеде келтірілген және 4.1 суретте графикалық түрде ұсынылған.



1 – ерітіндідегі теллурдың құрамы; 2 – ерітіндідегі мышьяқтың құрамы

4.1 сурет – Ерітіндідегі металдар құрамының рН мәнінде 75 °С кезіндегі тәуелділігі

4.4 кесте – Теллур мен мышьяк құрамының ерітіндінің рН көрсеткішіне тәуелділігі

SO ₂ өтуінің ұзақтығы, мин	Ерітіндінің рН мәні	Ерітіндідегі құрамы, г/дм ³		Қатты фазаға бөлінуі, %	
		теллур	мышьяк	теллур	мышьяк
–	11,89 ^x	0,26	1,25	–	–
19	11,7	0,11	1,22	57,7	–
20	11,5	0,03	–	88,6	–
21	11,0	0,01	–	96,3	–
22	10,0	0,006	–	97,8	–
26	9,6	0,002	1,24	99,3	–
27	9,2	0,002	–	99,3	–
40	6,9	–	1,05	–	16,0
42	6,5	0,002	0,5	99,3	60,0
46	5,9	–	0,08	–	93,6
48	5,2	0,002	0,02	–	98,6

Ескерту: ^x) бастапқы рН мәні

Күкірт ангидридінің өтуі кезінде ерітіндінің түсі рН = 11,8-11,5 аралығында ашық шиеден қара шиеге дейін өзгереді. Ерітіндінің қараңғылануы байқалды, бұл теллурдың қатты фазаға бөлінуімен байланысты. Теллур элемент түрінде рН 11,0-10,0 кезінде бөлінеді. Ұнтақтағы теллурдың мөлшері 90-91 %.

рН 10,0-ға дейін төмендеген кезде ерітіндідегі теллурдың мөлшері - 0,006 г/дм³ құрайды.

Теллурды ерітіндіден бөліп алу 99,3 % құрады (4.4 кесте). Селен секрециясы оның ерітіндідегі құрамының аздығына байланысты жүргізілмеді.

Мышьяк 75 °С кезінде SO₂ көмегімен сульфид түрінде шығарылды.

4.4 кестеден және 4.1 суреттен көрініп тұрғандай, мышьяк рН=6,9-да тұндырыла бастайды және рН=5,2-де толығымен аяқталады. Бұл жағдайда қатты фазада %: рН=5,9 кезінде – 38,3 As және 30,01 S; рН=5,2 кезінде – 45,8 As және 26,03 S; рН=5,2 кезінде – 48,0 As және 23,0 S болады.

Сульфидте күкірттің мышьякқа қатынасы 1,45 құрайды (теориялық 1,5-ке қарсы), яғни мышьяк сульфиді үшвалентті түрде түседі (As₂S₃). Бұл жағдайда мышьяқты қатты фазаға шығару 98,6 % құрады.

рН 5,2 кезінде натрий бикарбонаттары ерітіндіде көмірқышқыл газын шығарумен толығымен ыдырайды. Карбонатты иондардың ерітіндісінде жойылып, мышьяк сульфидінің қатты фазаға толық шығарылуы жүреді (4.1 сурет).

рН 5,2 кезінде теллур мен мышьяк ерітінділерінен бөлінгеннен және ерітінділерді буландырғаннан кейін натрий тұздарының құрамын зерттеу олардың құрамында натрий – 27,5 %, гидрокарбонаттар – 0,53 %, жалпы күкірт – 31,0 %, сульфат күкірті – 16,9 % болатындығын көрсетті. Натрий мен күкірттің құрамы бойынша алынған тұздар сульфаттың құрамына жақын, осыған байланысты олар технологиялық схеманың басына, яғни

құрамында қорғасын бар шаңның электр балқымасына қайтарылады.

4.4 Сумен шаймалау кектерін сульфаттау және сульфатты күйіндіні әрі қарай шаймалау

Құрамында 0,58% қорғасын, 15,65 % мырыш және 7,44 % мыс бар натрийлі штейн-шлакты балқыманы сумен шаймалағаннан кейін алынған кек, кейіннен 350 °С температурада 60 минут бойы сульфаттандыратын күйдіруге, 80% күкірт қышқылының H_2SO_4 : кекке = 1,1-1,3 с шығыны жіберіледі.

Сульфаттаудан кейін алынған күйіндіні сумен шаймалау с:қ = 5:1 қатынасында 2 сағат ішінде 60 С температурада жүргізілді. Зерттеу нәтижелері 4.5 кестеде келтірілген.

4.5 кесте - Сумен шаймалау кектерін қайта өңдеу бойынша зерттеулердің нәтижелері

Тәжірибеге дейінгі кек массасы, г	Сульфатизация кезіндегі H_2SO_4 шығыны	Тәжірибеден кейінгі кек массасы, г	Күйіндіні сумен шаймалаудан кейінгі кектің алынуы, %
9,0	1,1	0,115	1,28
9,0	1,2	0,121	1,34
9,0	1,3	0,123	1,37

Құрамында, % : Pb – 67,2, S – 11,5, қорғасын сульфатының массасы бар, сульфатты күйіндіні сумен шаймалаудан кейінгі алынған ақ түсті - қалдық кейіннен балқытуға қайтарылуы мүмкін.

Мырыш пен мыс концентрациясын арттыру мақсатында бір еріткішпен үш рет шаймалау жүргізілді (Zn – 200 г/дм³ дейін, Cu – 120 г/дм³ дейін); кейіннен алынған ерітінді осы металдарды электролиттік бөлуге бағытталуы мүмкін.

Кекті штейн-шлакты балқыманы сумен шаймалаудан сульфатизациялаушы күйдіру әдісімен қайта өңдеу кезінде кейіннен сумен шаймалау арқылы негізгі құрауыштарды – қорғасын, мырыш, мысты тиімді бөлу және одан әрі қайта өңдеу кезінде олардың жоғары алынуы орын алатынын атап өту қажет.

4.5 Натрийлі штейн-шлакты балқыманы өндеудің технологиялық сұлбасын әзірлеу

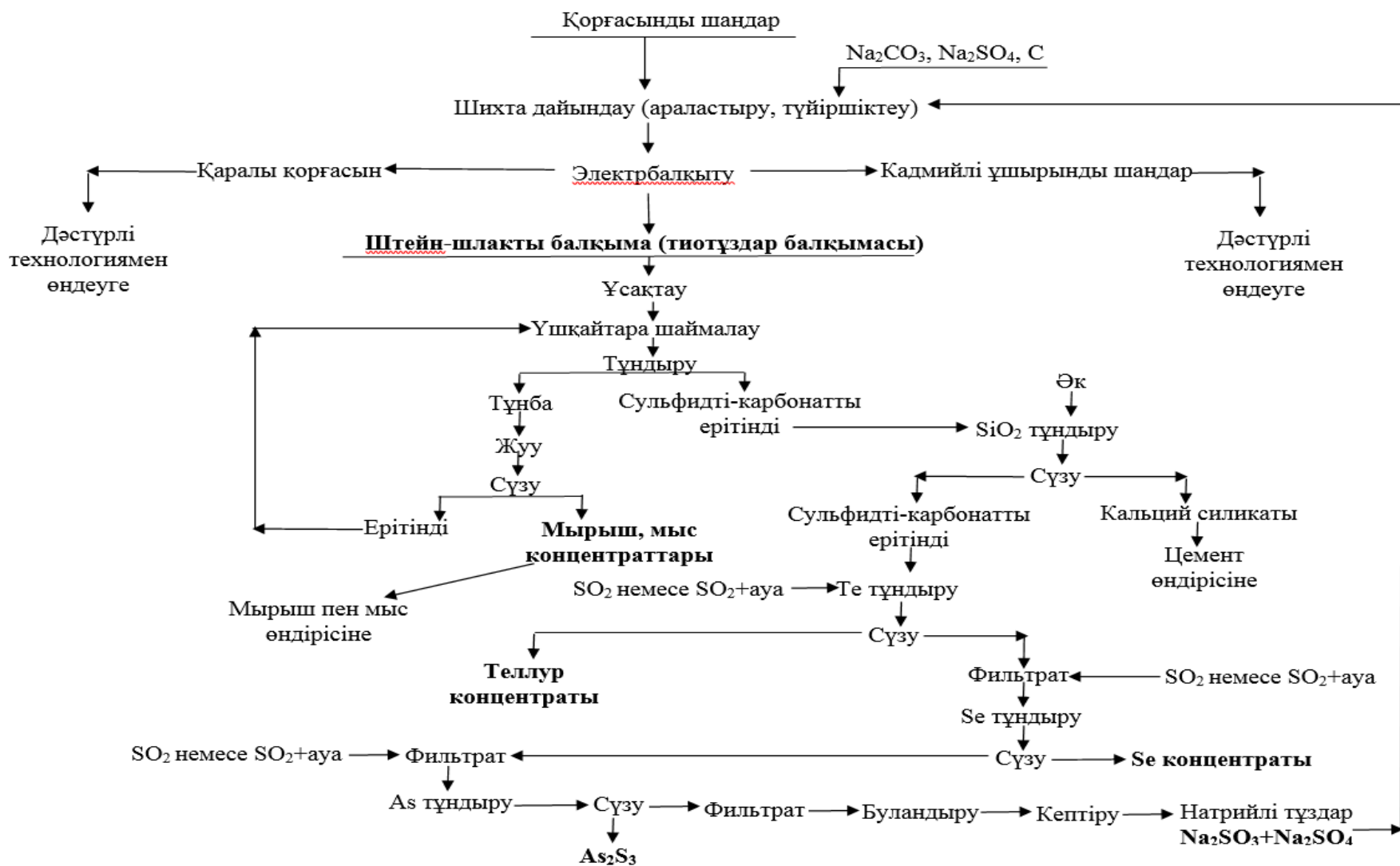
Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде тиотүз балқымасын гидрометаллургиялық өндеудің технологиялық сұлбасы ұсынылды (сурет

4.2). Осы сұлбаға сәйкес алдын ала 2 мм ірілігіне дейін ұсақталған штейн-шлакты балқыманы шаймалау - механикалық араластырғыштары бар, жылытылатын болат үгіткіштерде жүргізіледі. Тұнбаны қажетті температураға дейін қыздыру үгітуші катушкалар арқылы буды өткізу арқылы жүзеге асырылады.

Шаймалағаннан кейін түзілген тұнба тұндырғышқа шығарылады, онда ерітінді толық ағартылғанға дейін 1 сағат ішінде тұндырылады. Тазартылған жоғарғы ағызу сорғымен сорылады, ал қоюландырылған төменгі ағызу өнімділігі 5-10 м³/сағ болатын рамалық сүзгі прессінде сүзіледі.

Бұлғалды Zn, Cu бар кекті жуғаннан кейін, жуу суы фильтратпен біріктіріліп, шаймалау операциясында қолданылады. Жуылған кек сульфатты күйдіруге және кейіннен суды шаймалауға жіберіледі. Сүзгіленгеннен кейін PbSO₄ болып табылатын қатты қалдық процестің басына түседі. Бұл металдар мырыш пен мыс сульфаттары бар фильтраттан белгілі әдістермен алынады. 75 °C температурада As, Na, S бар жоғарғы ағызу (сульфидті-карбонатты ерітінді) арқылы SO₂ өтеді. Ерітіндінің рН 7,0-5,5-ке жеткеннен кейін күкіртті ангидридтің берілуі тоқтатылады және ерітінді тұндырылады.

Мышьяк сульфиді болып табылатын алынған мышьяқты кек сүзіледі және натрий тұздарын қалпына келтіру үшін сүзінді буланады. Алынған натрий тұздары бастапқы шихтаны дайындау сатысына жіберіледі.



4.2 сурет– Натрийлі штейн-шлакты балқыманы өңдеудің технологиялық сұлбасы

ҚОРЫТЫНДЫ

Натрийлі штейн-шлакты балқыманың (тиотұздар балқымасы) химиялық және фазалық құрамдары анықталды. Балқыманың негізі мырыш, мыс және мышьяк тиотұздарының кешенді қосылыстарынан құралғаны анықталды.

Тиотұздар түзілу процесінің термодинамикалық (ΔG^0 , K_p) және кинетикалық параметрлері (K , n , $E_{\text{акт}}$) анықталды, қорғасын шаңдарды электрбалқыту кезінде тиотұздардың түзілу мүмкіндігі негізделді және зерттелген реакциялардың өту аймақтары анықталды.

Реакция жылдамдығының ерітіндідегі күкіртті натрийдің концентрациясына тәуелділігі анықталды.

Селен мен теллур оксидтерінің гидрохимиялық еру реакциясы, сондай-ақ металдық селен мен теллур сульфидті-сілтілі ерітінділердегі бірінші ретті теңдеуге бағынатындығы көрсетілген. Реакция жылдамдығының константасы есептелінді.

Гидрохимиялық еріту реакциясының температуралық тәуелділігі табылды және SeO_2 , Se , TeO_2 және Te еріту тізбегі көрсетілді.

Араластыру жылдамдығының сульфидтердің еру жылдамдығына әсері анықталды. Араластыру жылдамдығының жоғарылауы диффузия жылдамдығының жоғарылауына айтарлықтай әсер ететіні көрсетілген.

Сульфидті-сілтілі (немесе сульфидті-карбонатты) ерітінділерден рН көрсеткішін күкірт ангидридмен немесе оның оттегі қоспасымен төмендету арқылы металдардың дәйекті түрде шығарылуы ең тиімді болып табылады, бұл ерітіндіде натрий сульфитінің пайда болуына әкеледі. Кіші және сирек металдар тиотұздарының болуы белгілі бір рН аралығымен шектеледі, сондықтан сульфидті-карбонатты ерітінділердің рН көрсеткіші төмендеген кезде металдардың таңдамалы тұндырылуы байқалады.

Осылайша, ерітінділердің белгілі бір рН көрсеткішінде сілтілі-сульфидті және сульфидті-карбонатты ерітінділердегі ауыр түсті, кіші және сирек металдардың тиотұздары мен окситиотұздарының ерігіштігінің айтарлықтай айырмашылықтарын қолдана отырып, мыс, мырыш, селен, теллурды жеке жартылай өнімдерге шығаруға болады, мышьяқты өндірістік айналымнан шығарып, натрий тұздарының қалпына келтіруіне байланысты олардың шығынын өтеуге болады. Осы байқаулардың нәтижесінде сумен шаймалау, сүзу және сирек металдарды тұндыру операцияларын қамтитын тиотұздар балқымасын өңдеу әдісі ұсынылды.

Балқыманы сумен шаймалаудың оңтайлы параметрлері белгіленді (температура 97-99 °С, шаймалаудың ұзақтығы-3-4 сағат және с:қ=3:1 қатынасы), 91% Te , 40% Se , 94% As және Na дейін сульфидті-сілтілі ерітіндіге ауысады. Целлюлозаны тұндыру және сүзу процестерінің параметрлері нақтыланды.

SO₂ көмегімен сульфидті-карбонатты ерітінділерден Se, Te және As бөлінуі зерттелді. Сульфидті-сілтілі ерітінділерден металдарды күкірт ангидридімен тұндыру тек таза ангидридпен ғана емес, сонымен қатар ангидридтің ауамен қоспасымен де тиімді жүретіні көрсетілген, бұл мырыш пен қорғасын концентраттарын агломерациялау кезінде алынған технологиялық күкірт газын пайдалануға мүмкіндік береді.

Жүргізілген зерттеулердің негізінде натрий штейн-шлак балқымасын қайта өңдеудің технологиялық схемасы жасалды, ол бірнеше тауар өнімдерін алуға, натрий тұздарын қалпына келтіруге және мышьяқты қауіпсіз түрде өндірістен шығаруға мүмкіндік береді.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 G. Moldabaeva, S. Akilbekova, K. Mamyrbayeva, B. Mishra Electrosmelting of Lead-Containing Dusts from Copper Smelters. [Journal of Sustainable Metallurgy](#). Published online: 28 august 2015. - P. 286-296.
- 2 Копылов Н.И., Лата В.А., Польшянный И.Р., Хегай Л.Д. Диаграммы состояния двойных и тройных тиосистем. КазГОСИНТИ: Алматы, 1997, -177 с.
- 3 Копылов Н.И., Лата В.А., Тогузов М.З. Взаимодействия и фазовые состояния в расплавах сульфидных систем. – Алматы: Ғылым, 2001. – 438 с.
- 4 Польшянный И.Р. и др. Химия и технология тиосолей некоторых металлов. - Тр. ИМО АН КазССР, т.ХХІ. Алма-Ата: Наука, 1967, -106 с.
- 5 Польшянный И.Р. и др. Перспективы металлургии тиосолей. - Тр. ИМО АН КазССР, т.ХХХ. Алма-Ата: Наука, 1970, -112 с.
- 6 Польшянный И.Р., Демченко Р.С. Электроплавка медных шликеров. - Алма-Ата: Наука, 1967, -190 с.
- 7 Севрюков Н.Н. Перспективы гидрометаллургии тиосолей. Автореферат докт. диссертации. М., 1959. -24 с.
- 8 Под общей редакцией Мельникова С.М. Сурьма. – М.: Металлургиздат, 1977. – 127 с.
- 9 Польшянный И.Р., Демченко Р.С. Электротермия в металлургии свинца. – Алма-Ата: Наука, 1971, - 314 с.
- 10 Кезниченко В.А., Палант А.А., Соловьев В.И. Комплексное использование сырья в технологии тугоплавких металлов. – М.: Наука, 1988, - 235 с.
- 11 Снурников А.П. Комплексное использование минеральных ресурсов в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1988, - 384 с.
- 12 Кунаев А.М., Польшянный И.Р., Демченко Р.С. Электротермия в металлургии вторичного свинца. – Алма-Ата, 1981. – 214 с.
- 13 Польшянный И.Р., Джантуреев А. Исследование влияния рН на равновесные концентрации малых металлов в сульфидно-щелочных растворах. // Труды ИМиО АН КазССР. 1967, том ХХІ. – С. 163-168.
- 14 Польшянный И.Р., Джантуреев А., Молдабаева Г.Ж. Исследование поведения тяжелых цветных и малых металлов в процессе электроплавки пылей. // Вестник КазНТУ, № 5, 2002, С. 138-143.
- 15 А.с. №363658 СССР. Способ получения безводного сернистого натрия. Бикинеев А.М., Огородников Ю.И., Пономарева Е.И.
- 16 Польшянный И.Р., Джантуреев А., Кобжасов А.К., Молдабаева Г.Ж. Исследование поведения редких металлов в процессе электроплавки пылей. // Вестник КазНТУ, №6, 2002. - С.168-171.
- 17 Кобжасов А.К., Молдабаева Г.Ж., Рахимбаев Б.С. Термодинамический анализ реакций электроплавки свинцовых конвертерных пылей совместно шламами // Вторая международно-практическая конференция, посвященная 15-летию независимости Республики Казахстан.

- Алматы: КазНТУ им. К.И. Сатпаева, 2006. – С.130-133
- 18 Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. – М.: Металлургия, 1985. – 32 с.
- 19 Киреев А.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1975. – 185 с.
- 20 Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. Равделя А.А. и Пономаревой А.М. Л.: Химия, 1983, - 232 с.
- 21 Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций. М.: Металлургия, 1975, - 416 с.
- 22 Шевко В.М., Шишкин А.П., Пашинкин А.С. Построение диаграммы парциальных давлений системы $Vi-O-Cl$ и $Cd-O-Cl$ с учетом образования оксихлорида Vi и Cd с использованием ЭВМ. – Алматы (Деп. В ВИНТИ 25.06.85. № 1010 Ка-85).
- 23 Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1976. – 374 с.
- 24 Болдырев В.В. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. – Томск, 1958. – 332 с.
- 25 Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. – М.: Химия, 1974. – 224 с.
- 26 Семиохин И.А. и др. Кинетика химических реакций. – М., 1995. – 346 с.
- 27 Справочник химика. Том 3. Под ред. Никольского Б.П. – М.: Химия, 1965. - 1008 с.
- 28 Молдабаева Г.Ж. Исследования по гидрометаллургической переработке натриевого штейно-шлакового расплава. Materials of the XIII International scientific and practical Conference «Cutting-edge science - 2017», Volume 15: Technical science. Sheffield. Science and education LTD. P.
- 29 Молдабаева Г.Ж., Сәулебекқызы Ш., Таймасова А.Н. Селен және теллур тиотүздарының түзілу кинетикасы. <https://official.satbayev.university.ru/materialy-satpaevskikh-chteniy>, 2021. 1 том – 973 с.

ҚОСЫМША А



Протокол анализа Отчета подобия Научным руководителем

Заявляю, что я ознакомился(-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

Автор: Сәулебекқызы Шынар

Название: Штейн-шлакты балшымадан қорамында қорпасын бар шақдарды балшытуды гидрометаллургиялық өңдеу процесін зерттеу

Координатор:Гульнар Молдабаева

Коэффициент подобия 1:0.1

Коэффициент подобия 2:0

Замена букв:45

Интервалы:198

Микропробелы:198

Белые знаки: 51

После анализа Отчета подобия констатирую следующее:

- обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, признаю работу самостоятельной и допускаю ее к защите;
- обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы по существу и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;
- обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, не допускаю работу к защите.

Обоснование:

.....

14.06.2021 г.

Дата



.....
Подпись Научного руководителя

Протокол анализа Отчета подобия

заведующего кафедрой / начальника структурного подразделения

Заведующий кафедрой / начальник структурного подразделения заявляет, что ознакомился(-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

Автор: Сәулебекқызы Шынар

Название: Штейн-шлакты балқымадан құрамында қорғасын бар шаңдарды балқытудың гидрометаллургиялық өңдеу процесін зерттеу

Координатор: Гульнар Молдабаева

Коэффициент подобия 1:0.1

Коэффициент подобия 2:0

Замена букв:45

Интервалы:198

Микропробелы:198

Белые знаки:51

После анализа отчета подобия заведующий кафедрой / начальник структурного подразделения констатирует следующее:

- обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, работа признается самостоятельной и допускается к защите;
- обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы по существу и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;
- обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, работа не допускается к защите.

Обоснование:

.....

.....

.....


.....

.....

.....

.....

Дата

 Подпись заведующего кафедрой /
начальника структурного подразделения

Окончательное решение в отношении допуска к защите, включая обоснование:


Допуск к защите.

.....
.....
.....
.....
.....

.....

.....

Дата 14.06.2021 г.

 Подпись заведующего кафедрой /
начальника структурного подразделения