

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

О.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту» кафедрасы

Кульчикаева Айжан Асқарқызы

Мыс балқыту өндірісінің шаңы мен шламдарын бірлесіп өңдеу процесін
зерттеу.

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

7М07204- Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту

Алматы 2022

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

О.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту» кафедрасы

ӘОЖ 622.7:669.33(043)

Қолжазба құқығында

Кульчикова Айжан Асқарқызы

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

Магистр академиялық дәрежесін алу үшін дайындалған

Диссертация тақырыбы:

Мыс балқыту өндірісінің шаңы мен
шламдарын бірлесіп өңдеу процесін
зерттеу

Оқу бағыты:

7M07204 - Металлургия және пайдалы
қазбаларды байыту

Ғылыми жетекші:

техн. ғылымд. кандидаты,
қауымд.проф.

Молдабаева Г.Ж. Молдабаева Г.Ж.

«06» 06 2022 ж.

Рецензент:

PhD докторы, «ҚР МШКҚӨ ҰО» РМК

Сирек металдар металлургиясы зертханасының
аға ғылыми қызметкері

Малдыбаев Ғ.К. Малдыбаев Ғ.К.

«07» 06 2022 ж.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
НАО «КазНТУ им.К.И.Сатпаева»
Горно-металлургический институт
им. О.А. Байконурова

Норма бақылау:

техника ғылымдарының магистрі,
кафедраның жетекші инженері

Таймасова А.Н. Таймасова А.Н.

«07» 06 2022 ж.

ҚОРҒАУҒА БЕКІТІЛДІ

МжПҚБ каф. меңгерушісі,

Т.Ғ.К.

Барменшинова М.Б. Барменшинова М.Б.

«07» 06 2022 ж.

Алматы 2022

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

О.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

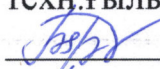
«Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту» кафедрасы

7М07204- Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту

БЕКІТЕМІН

МжПҚБ каф. меңгерушісі,

техн. ғылым. канд.

 Барменшинова М.Б.

«11» 01 2021 ж.

**Магистрлік диссертацияны орындауға
ТАПСЫРМА**

Магистрант: Кульчикеева Айжан Асқарқызы

Тақырыбы: Мыс балқыту өндірісінің шаңы мен шламдарын бірлесіп өңдеу процесін зерттеу.

Университет ректорының «03» қаңтар 2020 жылғы №2026-м бұйрығымен бекітілді

Аяқталған диссертацияны тапсыру уақыты « 3 » 06 2022 ж.

Магистратураға арналған негізгі мәліметтер: Мыс балқыту өндірісінің шаңы мен шламдарын бірлесіп өңдеу процесін зерттеу.

Зерттеу әдістері: тотықсыздандырып электр балқыту, конвертерлеу

Магистрлік диссертацияда әзірленетін сұрақтар тізбесі:

1 Металлургиялық кәсіпорындардың қорғасынды шаңы мен күкірт қышқылды шламдарынан ауыр түсті, сирек металдарды алу технологияларының қазіргі жағдайына талдау жүргізу.

2 Қорғасын сульфаттарының термохимиялық ыдырауының физика-химиялық заңдылықтарын зерттеу.

3 Электротермиялық балқытудың жартылай өнімдері бойынша металдардың таралуын зерттеу.

4 Конвертерлік шандар мен шламдарды электротермиялық әдіспен бірлесіп өңдеу технологиясының параметрлерін (шихта құрамын, балқыту температурасын, ұстау ұзақтығын) негіздеу;

5 Мыс балқыту өндірісінің конвертерлік шандары мен күкірт қышқылды шламдарын кешенді бірлесіп өңдеудің технологиялық схемасын әзірлеу.

Демонстрациялық графикалық мәлімет зерттеу нәтижелерімен бірге кем дегенде 10 беттік слайд ретінде ұсынылуы қажет.

Ұсынылатын дереккөздер: 71 дан

**Магистрлік диссертацияны дайындау
КЕСТЕСІ**

Бөлімдердің атауы, әзірленетін мәселелер тізімі	Ғылыми жетекшіге тапсыру мерзімдері	Ескертулер
Кіріспе	15.10.2021	
Әдебиетке шолу, талдау	20.11.2021	
Технологиялық зерттеулер	24.02.2022	
Әдістің тиімділігі	02.03.2022	
Қорытынды	06.04.2022	

**Аяқталған магистрлік диссертацияға қатысты бөлімдерін
көрсете отырып, бөлімдер бойынша кеңес берушілер мен
қалып бақылаушының
ҚОЛТАҢБАЛАРЫ**

Бөлімдердің атаулары	Кеңес берушілер Т.А.Ж. (ғылыми дәрежесі, атағы, қызметі)	Қол қойған күні	Қолы
Технологиялық бөлім	Молдабаева Г.Ж. техн. ғылым. канд., қаумд. проф.	24.02.2022	Мм-
Экономикалық бөлім	Молдабаева Г.Ж. техн. ғылым. канд., қаумд. проф.	02.03.2022	Мм-
Норма бақылау	Таймасова А.Н. техн. ғылым. маг-рі, жетекші инженер	07.06.2022	Таймасова А.Н.

Ғылыми жетекшісі

Мм- Молдабаева Г.Ж.

Тапсырманы орындауға қабылдаған білім алушы

А.А. Кульчикаева А.А.

Күні

«20» 09 2021 ж.

АНДАТПА

Диссертациялық жұмыс тапсырмадан, кіріспеден, 4 тараудан, қорытындыдан, әдебиеттер тізімінен тұрады. Диссертациялық жұмыс 69 беттен тұрады, 21 сурет, 12 кестеден тұрады.

Зерттеу жұмысының мақсаты – мыс балқыту өндірісінің қорғасын шаңы мен күкірт қышқылды шламдарды бірлесіп кешенді өндеудің технологиялық сызбасын әзірлеу, оларды бірлесіп өндеудің негізгі заңдылықтары мен шарттарын зерттеу.

Диссертациялық жұмыста металлургия өндірісінің шаңы мен күкірт қышқылды шламдарын өндеудің негізгі әдістері баяндалған. Әдеби мәліметтерді талдау негізінде қорғасын шаңы мен шламды бірлесіп өндеу ұсынылады, оның ішінде негізгі метал – қорғасынды (95,5-97,5%) металл фазасына ауыстыра отырып, төмен температурада электротермиялық балқыту, мырыш (85%), мыс, селен, теллур – штейн-шлак балқымасына, рений және басқа сирек металдар – ұшырынды шаңдарға айналады.

Құрамында қорғасын бар шаң мен күкірт қышқылды шламдарды бірлесіп өндеу процесінің физика-химиялық негіздері зерттелді, қорғасын сульфидті, окисульфидті қосылыстар мен натрий сульфаты, сода және көміртегі арасындағы негізгі реакциялардың пайда болу ықтималдығына термодинамикалық талдау жасалды. Сонымен қатар, қорғасын сульфаттарының термохимиялық ыдырау кинетикасы зерттелді. Жүргізілген зерттеулер қорғасын шаңдары мен шламдарды өндеудің біріктірілген электротермиялық әдісінің негізгі реакцияларының кинетикалық ерекшеліктерін анықтауға және зерттелген реакциялардың бағытын анықтауға мүмкіндік берді.

Эксперименттерді ұтымды жоспарлау әдісін қолдана отырып, тиісті жартылай өнімдерге қорғасын, мыс, мырыш, мышьяк алудың оңтайлы шарттары анықталды және қорғасын шаңдары мен мыс балқыту өндірісінің шламдарын бірлесіп өндеудің жаңа технологиялық схемасы ұсынылды.

АННОТАЦИЯ

Диссертационная работа состоит из задания, введения, 4 глав, заключения, списка литературы. Диссертационная работа изложена на 69 страницах, содержит 21 рисунок, 12 таблиц.

Цель исследовательской работы – разработка технологической схемы совместной комплексной переработки свинецсодержащих пылей и сернокислотных шламов медеплавильного производства, изучение основных закономерностей и условий их совместной переработки.

В диссертационной работе изложены основные методы переработки пылей и сернокислотных шламов металлургического производства. На основе анализа литературных данных предложена совместная переработка свинецсодержащих пылей и шламов, включающая низкотемпературную электротермическую плавку с переводом основного металла – свинца (95,5-97,5 %) в металлическую фазу, цинка (85%), меди, селена, теллура – в штейно-шлаковый расплав, рения и других редких металлов – во вторичные возгоны.

Исследованы физико-химические основы процесса совместной переработки свинецсодержащих пылей и сернокислотных шламов, выполнен термодинамический анализ вероятности протекания основных реакций между сульфидными, окисульфидными соединениями свинца и сульфатом натрия, содой и углеродом. Кроме того, изучена кинетика термохимического разложения сульфатов свинца. Проведенные исследования позволили выявить кинетические особенности основных реакций комбинированного электротермического метода переработки свинецсодержащих пылей и сернокислотных шламов и определить области протекания исследуемых реакций.

С применением метода рационального планирования экспериментов определены оптимальные условия извлечения свинца, меди, цинка, мышьяка в соответствующие полупродукты и предложена новая технологическая схема совместной переработки свинецсодержащих пылей и сернокислотных шламов медеплавильного производства.

ANNOTATION

This dissertation work consists of a task, an introduction, 4 chapters, a conclusion, and a list of references. The dissertation work is presented on 69 pages, contains 21 figures and 12 tables.

The purpose of the research work is to develop a technological scheme for the joint integrated processing of lead dust and copper smelting sludge, to study the basic laws and conditions of their joint processing.

The dissertation work outlines the main methods of processing dusts and sulfuric acid slurries of metallurgical production. Based on the analysis of the literature data, a joint processing of lead dusts and slurries is proposed, including low-temperature electrothermal melting with the transfer of the base metal - lead (95.5–97.5%) into the metal phase, zinc (85%), copper, selenium, tellurium - into a matte-slag melt, rhenium and other rare metals – into secondary ignitions.

The physicochemical foundations of the process of joint processing of lead-containing dusts and sulfuric acid slurries were investigated, a thermodynamic analysis of the probability of the main reactions between sulfide, oxysulfide compounds of lead and sodium sulfate, soda and carbon was performed. In addition, the kinetics of thermochemical decomposition of lead sulfates has been studied. The conducted studies allowed to identify the kinetic features of the main reactions of the combined electrothermal method of processing lead dusts and slurries and to determine the areas of the studied reactions.

Using the method of rational planning of experiments, optimal conditions for the extraction of lead, copper, zinc, arsenic into the corresponding intermediates were determined and a new technological scheme for the joint processing of lead dust and copper smelting sludge was proposed.

МАЗМҰНЫ

Кіріспе	10
1 Әдебиетке талдамалық шолу	11
1.1 Құрамында қорғасын бар шаңдарды қайта өңдеу тәсілдері	11
1.2 Күкіртқышқылды шламдарды қайта өңдеу тәсілдері	21
1.3 1-ші бөлім бойынша қорытынды	23
2 Бастапқы материалдардың сипаттамасы және зерттеу әдістемесі	24
2.1 Бастапқы материалдардың сипаттамасы	24
2.1.1 «Қазақмыс корпорациясы» ЖШС құрамында қорғасын бар шаң мен шламдардың ИК-спектрлері	28
2.2 Зерттеу жүргізілген қондырғылардың сипаттамасы	30
2.3 2-ші бөлім бойынша қорытынды	33
3 Құрамында қорғасын бар шаңдар мен күкіртқышқылды шламдарды өңдеудің физика-химиялық негіздері	34
3.1 Негізгі реакциялардың термодинамикалық талдауы	34
3.2 Қорғасын сульфаттарының термохимиялық ыдырау кинетикасы	42
3.2.1 Қорғасын моноксисульфатының ыдырау кинетикасын зерттеу ($\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$)	44
3.2.2 Қорғасын тиосульфатының ыдырау кинетикасын зерттеу ($2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$)	46
3.2.3 $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ типті қорғасын оксисульфатының ыдырау кинетикасын зерттеу	47
3 3-ші бөлім бойынша қорытынды	49
4 Тәжірибелік бөлім	51
4.1 Шаңдар мен шламдарды электрмен балқыту процесінде ауыр түсті, шағын және сирек металдардың мінез-құлқын эксперименттік зерттеу	51
4.2 Мыс балқыту зауыттарының шламдарымен бірге қорғасын шаңдарын кешенді өңдеу кезінде экспериментті ұтымды жоспарлау әдісін пайдалану	55
4.3 «Қазақмыс корпорациясы» ЖШС қорғасын шаңы мен шламын бірлесіп өңдеудің технологиялық сұлбасын әзірлеу	60
4 4-ші бөлім бойынша қорытынды	63
Қорытынды	64
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	
Қосымша А	

КІРІСПЕ

Ғылыми зерттеу тақырыбының өзектілігі. Соңғы жылдары түсті металдар өндірісіне сапасы төмен, нысаналы компоненті нашар шикізат тартылуда, бұл қоршаған ортаға қойылатын талаптарды қатандату жағдайында қолданыстағы технологияларды түбегейлі жетілдіруді немесе мүлдем жаңа технологияларды әзірлеуді талап етеді.

Металлургиялық кәсіпорындарда шаң, шлам және т.б. түрінде жүздеген миллион тонна қалдықтар жиналды, олардың құрамында түсті және сирек металдардың қосылыстары түрінде көптеген құнды компоненттер бар. Бұл аумағында кәсіпорындар орналасқан өңірлердің экологиялық қауіпсіздігінің нашарлауына ықпал етеді.

Тағы бір маңызды мәселе – шикізатты жеткіліксіз кешенді пайдалану. Осының салдарынан құнды металлургия өнімдерінің көптеген түрлері жоғалады. Минералды және техногендік шикізатты кешенді және ұтымды пайдалану барлық құнды компоненттерді алу арқылы оны тиімді өңдеуді қамтиды.

Жұмыстың мақсаты және зерттеу бағыттары. Мыс балқыту өндірісінің қорғасынды шаңдары мен күкірт қышқылды шламдарын бірлесіп өңдеудің технологиялық схемасын әзірлеу, оларды бірлесіп өңдеудің негізгі заңдылықтары мен шарттарын зерттеу. Алға қойылған мақсаттарға қол жеткізу үшін келесі ғылыми тапсырмаларды шешу қажет:

- металлургиялық кәсіпорындардың қорғасынды шаңы мен күкірт қышқылды шламдарынан ауыр түсті, сирек металдарды алу технологияларының қазіргі жағдайына талдау жүргізу;
- қорғасын сульфаттарының термохимиялық ыдырау кинетикасының негізгі заңдылықтарын зерттеу;
- кешенді электртермиялық балқыту процесі кезінде металдардың аралық өнімдерге таралуын зерттеу;
- конвертерлік шаңдар мен шламдарды электртермиялық әдіспен бірлесіп өңдеу технологиясының параметрлерін (шихта құрамын, балқыту температурасын, ұстау ұзақтығын) негіздеу;
- мыс балқыту өндірісінің конвертерлік шаңдары мен күкірт қышқылды шламдарын кешенді бірлесіп өңдеудің технологиялық сұлбасын әзірлеу.

Диссертациялық жұмыстың ғылыми жаңалығы

- термодинамикалық есептеулердің нәтижесінде қорғасынды шаңдар мен күкірт қышқылды шламдардың негізгі компоненттерінің натрийлі тұздарымен өзара әрекеттесу мүмкіндігі расталды;
- шаңдар мен шламдарда кездесетін қорғасынның сульфатты және окисульфатты қосылыстарының ыдырау процесінің кинетикалық заңдылықтары мен зерттелген реакциялардың бағыттары анықталды;
- құрамында қорғасын бар шаңдар мен шламдарды бірлесіп балқыту процесі эксперименттерді ұтымды жоспарлау әдісін қолдана отырып зерттеліп, нәтижесінде процестің оңтайлы параметрлері белгіленді;

- зерттеулер нәтижесінде мыс балқыту зауыттарының конвертерлік шаңдары мен күкірт қышқылды шламдарын бірлесіп өңдеудің аралас технологиясының түбегейлі жаңа схемасы жасалды.

Зерттеу объектісі: мыс балқыту зауыттарының конвертерлік шаңдары мен күкірт қышқылды шламдары.

Зерттеу әдістері: Зерттеу жұмыстары аккредиттелген ғылыми зертханаларда жүзеге асырылды. Зерттеулер мен зертханалық сынақтар жүргізу үшін қажетті жабдықтар мен аспаптар бар, оның ішінде: бастапқы шикізат пен өңдеу кезінде түзілетін өнімдердің құрамын рентгендік-спектрлік талдауға арналған СПАРК-1 қондырғысы; газдың құрамын талдауға арналған МАГ-6-Т және «Газохром-1» қондырғылары; реакцияларды термодинамикалық талдау кезінде қолданылатын Outotec фирмасының HSC-8 Chemistry бағдарламасы және т.б. Сонымен қатар тәжірибелерді жоспарлаудың ықтималды-детерминирленген әдісі және тәжірибелік деректерді өңдеудің статистикалық әдістері пайдаланылды.

Жұмыстың практикалық құндылығы. Теориялық және тәжірибелік зерттеулер негізінде Pb, Cu, Zn, Se, Te металдарын тауарлық жартылай өнімдер түрінде және мышьяқты өндірістік айналымнан шығарумен мыс балқыту өндірісінің конвертерлік шаңдары мен күкірт қышқылды шламдарын кешенді өңдеудің аралас технологиясы жасалды.

1 Металлургия кәсіпорындарының техногендік шикізатынан металдарды алудың қазіргі жай-күйіне талдамалық шолу

Қазақстанда бай және оңай өңделетін кендер іс жүзінде игерілген. Өтелген қорлар мен істен шыққан қуаттардың орнын толтыру негізінен күрделі тау-кен геологиялық жағдайларда, техногендік жартылай өнімдер мен қалдықтарда жатқан неғұрлым кедей қиын байытылатын кендерді айналымға тарту есебінен жүргізіледі. Минералды және техногендік шикізатты кешенді және ұтымды пайдалану барлық құнды компоненттерді алу арқылы оны тиімді өңдеуді қамтиды. Шығарудың толықтығы қоршаған ортаға зиянды шығарындыларды болдырмайтын процестерді қолдануға мүмкіндік беретін ғылым мен техниканың қазіргі даму деңгейімен анықталады. Металлургия өндірісінің экологиясы мен экономикасының проблемалары құрамында қорғасыны бар өнеркәсіп өнімдерін қайта өңдеу үшін жаңа технологияларды іздестірудің орындылығын айқындайды.

1.1 Metallургиялық өндірістің шаңын қайта өңдеу

Қазақстан Республикасының металлургия зауыттарында кен шикізатын пирометаллургиялық өңдеу процестерінде пайда болатын шаңдар құрамында көп мөлшерде қорғасын (47-60%), мырыш (12-28 %) және басқа металдар (рений, осмий) бар бағалы техногендік жартылай өнімдер болып табылады. Шаңның ең үлкен үлес салмағы қорғасын – 40-60 %, мырыш – 12-28 %, кадмий 20-25 %, селен, теллур, индий, рений және осмий 12-ден 15% - ға дейін.

Физика-химиялық қасиеттердің ерекшеліктері мыс балқыту зауыттарының түрлендіргіштерінің шаңындағы қорғасын мен шашыраңқы металдардың салыстырмалы түрде жоғары концентрациясы. Бұл алғышарттар қорғасын, мырыш, мыс, сирек таралған металдарды алу үшін осы өрістерді бөлек өңдеудің технологиялық сызбаларын жасауға негіз болды.

Құрамында қорғасын және сирек металдар бар шаңды өңдеудің бірқатар технологиялары белгілі. Құрамында қорғасын бар шаңды өңдеудің негізгі әдістері:

- 1) кадмий, мырыш және сирек шашыранды металдарды (Se, Te, In, Re) ала отырып, күкірт қышқылын шаймалау;
- 2) сол металдарды шығарып және қорғасынды ерімейтін сульфатты кекке ауыстыра отырып, күшті күкірт қышқылымен шаңды сульфаттау;
- 3) қорғасын-мырыш шаңдарын күшті натрий сілтілі ерітінділерінде сілтілі (және сода) өңдеу тәсілі ($300 \text{ г/дм}^3 \text{ NaOH}$);
- 4) оксидті-сульфатты және хлоридті қорғасынды-құрамында сирек металдар бар қорғасын-мырыш-мыс өндірістерінің шаңдарын өңдеудің аралас тәсілі.

Шаңды сульфаттау [2] және одан кейін күкірт қышқылын шаймалау және тікелей сульфатты шаймалау ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ерітіндісі), сондай-ақ алдын ала

күйдірілген шаңды сілтілі ерітіндімен (150-170 г/дм³) өңдеудің сілтілі әдісі арқылы өңдеу әдістері кеңінен қолданылады.

Кейбір мыс концентраттарында қорғасынның едәуір мөлшері – 10% – ға дейін, висмутта-0,05 – 0,1% - ға дейін, кадмийде-0,1% - ға дейін, ренийде-10-30 г/т, селен мен теллурда 50-ден 120 г/т-ға дейін, 150 г/т-дан астам күміс пен мышьякта 0,5% - ға дейін болатыны белгілі. Metallургиялық өндіріс процесінде (кен термиялық, Ванюков пешінде немесе шахталық пеште балқыту) көрсетілген металдар мыс штейндерде шоғырланады: қорғасын 85-тен 90% - ға дейін, кадмий 75% - ға дейін, рений, селен, теллур концентраттардағы олардың құрамынан 70-80% - ға дейін.

Мыс және мыс-қорғасын концентраттарын электрмен балқыту кезінде кадмий және рений сияқты металдар возгондарға, сондай-ақ штейнге өтеді.

Рений мен кадмийдің мыс штейндерін 95-98% - ға, ал қорғасын 80-90% - ға шаңға ауысатынын атап өткен жөн; бұл ретте жұқа шаңдарда кадмий мен ренийдің 80% - дан астамы шоғырланады. Осылайша, бұл шаң түсті және сирек кездесетін металдарды өндіру үшін құнды шикізат болып табылады. Осы шаңның заттық және фазалық құрамы шикіқұрамдағы компоненттердің құрамына, балқытудың технологиялық режиміне, балқыту агрегаттарының конструкциясына және шаң тұтқыш құрылғыларға байланысты [3].

Мыс балқыту зауыттарының ең жұқа шаң фракциялары Re, Te, Se, Os сияқты сирек кездесетін және шашыраңқы элементтермен, сондай-ақ басқа ұшпа қосылыстармен байытылған. Мыс концентраттарын металлургиялық өңдеу кезінде сирек және шашыраңқы элементтердің таралуы мынадай деректермен сипатталады, % [4]:

	Se	Te	Cd
Шикі концентраттарды балқыту			
Қара мыс	55	30	-
Шлак	10	23	20
Шаң	35	47	80
Огарка балқыту			
Қара мыс	35	30	-
Шлак	10	10	20
Шаң	55	60	80

Кестелік мәліметтерден кадмий, теллур және аз дәрежеде селен негізінен өрістерде шоғырланғаны көрінеді. Индий мен таллийге келетін болсақ, олардың үшінші бөлігі бастапқы мөлшерден шикізатқа шаңға өтеді.

Балқыту және конвертерлеу процесінде пайда болған шаңның көлемі аз, сондықтан олардағы сирек таралған элементтердің концентрациясы бастапқы шикізатқа қарағанда 4-10 есе жоғары.

Әдетте мыс зауыттарының жұқа шаңдары мыс өндірісінде өңделмейді және қорғасын зауыттарына жіберіледі, онда көрсетілген шаңнан қорғасын, кадмий, висмут, селен, теллур, рений алынады. Мыс зауыттарының жұқа түрлендіргіш шаңы іс жүзінде өздігінен өңделмейді. Мыс балқыту зауытта-

рының конвертерлік қайта бөліністерінің жұқа қорғасын шаңының құндылығын және олардың едәуір көлемін ескере отырып, қорғасынды ғана емес, кадмий, висмут, рений және басқа да сирек кездесетін шашыранды металдарды да ала отырып, оларды ұтымды және кешенді өңдеу проблемасы алға қойылады.

Авторлар [5-12] мыс өндірісінің шаңын қайта өңдеп, олардан тек ренийді электро – сілтілеу арқылы [5-9], тотықтырғыштардың-сутегі асқын тотығы мен азот қышқылының қатысуымен сілтілеу арқылы [10, 11], тотықтырғыштардың қатысуымен тазарту [12].

Зерттеулердің едәуір бөлігі шаңнан сирек кездесетін металдарды (Tl, In, Cd, Se, Te, Re) алуға арналған, бірақ бұл жұмыстарда осмий мен қорғасын алу туралы ақпарат жоқ.

Жұмыста [13] қорғасын шаңын электрмен қанықтыру арқылы сирек кездесетін және түсті металдар ерітіндіге ауысады, ал қорғасын сульфаты тұнбаға түседі, одан $PbCO_3$ карбонизация мен кальцийленгеннен кейін қорғасынды сұр бояу алынады.

Жұмыста [14] мыс зауыттарының шаңын сода ерітіндісімен шаймалау кезінде Қорғасын қосылыстары (қорғасын нитраты, қорғасын сульфаты, үш негізді қорғасын сульфаты – $3PbO$, натрий тұздары (сульфат және нитрат) алынады; бұл ретте рений ерітіндіге алынады, ал түсті металдар карбонатты кекке аударылады. Әдістің кемшіліктеріне құнды компоненттерді алу дәрежесін төмендету және бірнеше рет булану мен кристалдану есебінен ренийдің жоғалуы, сондай-ақ түсті металдарды түпкілікті өнім түрінде емес, карбонаттар қоспасы түрінде алу жатады.

«Сумитомо» фирмасы мыс өндірісінің өнімдерінен ренийді алу тәсілін патенттеді [15-17], оған күкірт қышқылын өндіруге берер алдында мыс балқытудың шығатын газдарын жуу және алынған CaO жуу ерітінділерін бейтараптандыру кіреді.

«Тойо» зауытында «Сумитомо» фирмалары тазалығы 99,990 МКМ рений ұнтағын және мыс балқыту жартылай өнімдерінен түйіршіктер мөлшері 1-10 мкм өндіреді [18, 19].

Польша патентінде [20] $K:C=1:3-5$ кезінде күкірт қышқылының ерітіндісінде ($30-100 \text{ г/дм}^3$) шахталық пештердің, конвертерлердің және дымқыл шаңтұтқыштың шаңын екі сатылы шаймалау әдісі ұсынылған. Сілтілеу ерітіндісін рН 2,5-3,5 дейін бейтараптандырады, тотықтырғыш болған кезде $30-80 \text{ }^\circ\text{C}$ температурада темір ионы ($10-50 \text{ г/дм}^3$) енгізіледі. Темір-мышьякты кек ерітіндіден шығарылады, содан кейін оған карбонат немесе сілтілі металл гидроксиді қосылып, рН 6,5-7,5 дейін жетеді. Бөлінген карбонаттар немесе мырыш пен кадмий гидроксидтері алынып тасталады, ал рений ерітіндіден сорбция немесе экстракция арқылы алынады [21].

Авторлар [22] мыс балқыту өндірісінің шаңын өңдеуде селен, сынап, мышьяк сияқты металдардың әрекетін зерттеді. Сонымен қатар, құрамында газ тазарту өнімдері бар целлюлоза қорғасынды тұндыру үшін Na_2S өңделді. Содан кейін ерітіндіні күкірт қышқылымен кезең-кезеңмен Қышқылдандыру жүргізілді. рН 11 кезінде сынаптың 80% тұндырылды, рН 10,75 кезінде про-

цестің басына бағытталған Se-Hg қоспасы тұндырылды; рН 9 кезінде се элементтік тұндырылды, ал мышьяк 99,4% ерітіндіде қалды. Селенді алу 96,5% құрады, қайта балқытудан кейінгі тазалық – 98,6%. Сынаптың жалпы шығарылуы 94% құрады.

1150-1200 °C [23, 24] кезінде мыс балқыту зауыттарының қорғасынды ренийі бар шанды тотықсыздандырғыш электр балқымасы белгілі, оған шанды алдын-ала түйіршіктеу, сода қоспасына қосу, Кокс пен темір скрабын салу кіреді. Шығатын газдар 300-500 °C температурада ренийді ерітіндіге ауыстыра отырып, ылғалды шаң тұтуға ұшырайды. Бұл әдіс ренийді ерітіндіге шығарудың төмен деңгейімен сипатталады, бұл осы металдың жоғалуына әкеледі. Сонымен қатар, шығатын газда рений мен осмийдің бір мезгілде болуымен олар байланыс ерітіндісінде шоғырланады; бұл металдарды іріктеп алу болмайды.

Мыс балқыту өндірісінің жұқа шандарын өндеудің гидрометаллургиялық тәсілі рН 3,5-4,5, 80-90 °C температурада, ұзақтығы 1,5-3 сағ болғанда, кейіннен қойыртпақты тұндырумен және сүзумен күкірт қышқылының ерітінділерімен (135-153 г/дм³) алдын ала түйіршіктелген шанды күкірт қышқылымен сілтісіздендіруді қамтиды [24]. Тұнбаны қайталама шаймалауды 75-90 °C кезінде күкірт қышқылының ерітіндісімен (40-60 г/дм³) жүргізеді, бұл ретте жиынтық алу % құрайды: ерітіндіге – 77,5 Zn, 79,0 Cd,; кекке – 53,5 Pb, 5,5 Zn, 2,3 Cu. Әдістің кемшіліктері-бұл процестің қышқыл сыйымдылығы, мыс пен мышьяқтың ерітіндіге ауысуымен байланысты селекцияның қанағаттанбауы; сонымен қатар, бұл әдіс қатаң шектеулі химиялық құрамдағы өнімдерді өндеуге қолданылады.

Пирометаллургиялық процестің жоғары дисперсті өнімдерінен рений алу мақсатында 2000°C температурада төмен температуралы плазмада құрамында рений бар материалды термоөндеу жүргізілді [25]. Ренийді газ фазасына шығарғаннан кейін және одан кейін оны күкірт қышқылының ерітіндісіне ауыстырғаннан кейін ренийді қышқылға алу 95% құрады. Әдістің кемшіліктері - бұл процестің жоғары температурасы және сәйкесінше энергияны тұтынудың жоғарылауы. Сонымен қатар, термоөндеу үшін қолданылатын құрылғы – плазмотрон қымбат, күрделі құрылғы болып табылады.

Камералық пеште құрамында рений бар шанды күйдірудің белгілі тәсілі [26]. Бұл жағдайда шаң қалыңдығы 2,5-4,5 см қабаты бар болат парақтың бетіне біркелкі бөлінеді. Әрі қарай, бастапқы материалы бар парак пешке орнатылады және 300-850°C температурада кальцийленеді. Берілген жағдайларда ренийді газ фазасына шығару 53,8-84,6% құрайды. Бұл әдіс ренийдің толық алынбауымен, процестің кезеңділігімен сипатталады. Бұл жағдайда қолданылатын камералық пештің ерекшеліктері-бұл құрылғының үлкендігі, материалды тиеу және түсіру жұмыстарын механикаландырудың күрделілігі.

Құрамында рений бар дисперсті шандардан рений алу үшін авторлар [27-29] оларды алдын ала түйіршіктеді. Диаметрі 5-9 мм дайын түйіршіктер 400-700 °C температурада кептіріліп, күйдірілді, бұл жағдайда ренийдің 71,5-

87,8% газ фазасына өтеді [27]. Күйдіру температурасы 850 °С -қа дейін көтерілгенде және бу-ауа қоспасының түйіршікті материалы қабатына 1 м/с жылдамдықпен берілгенде ренийдің алу дәрежесі 90,7% - ға дейін көтеріледі [28]. Бұл әдіс ренийді алудың төмен деңгейімен сипатталады, температураның 650°C -тан жоғары көтерілуі зарядты синтездеуге және ерітуге әкеледі, бұл күйдіру процесін қиындатады. Сонымен қатар, атыс алдында алынған түйіршіктерді алдын-ала түйіршіктеу және кептіру жұмыстары технологияны көп буынды етеді, нәтижесінде өндірістің экономикалық тиімділігі төмендейді.

Металлургиялық шикізаттан ренийді алудың белгілі әдісі [30], онда алдын-ала түйіршікті қорғасын-құрамында рений бар шаңның бетіне кальций оксидінің жабын қабаты қолданылады, оның шығыны құрғақ түйіршіктер массасының 15-40% құрайды және түйіршіктер 570-670 °С температурада жағылады. Сілтісіздендіру кезеңіне тек ренийдің көп бөлігі кальций перренаты түрінде өткен жабын материалы жіберіледі (85% дейін); алынған қатты күйдіру өнімдерінің екіншісі – қорғасын балқыту үшін шикізат.

Негізінен мыс балқыту өндірісінің шаңын қайта өңдеу тәсілі бастапқы шаңды натрий сульфатымен (шаң массасының 15-20%) және құрамында көміртегі бар тотықсыздандырғышпен араластыруды, Ж:Т=1,5-2,5:1 қатынасында сулы сульфидті-сілтілі шаймалауға ұшырайтын спека алумен 650-700°C кезінде термиялық өңдеуді, ал шаймалаудан кейін кекені сода балқытуға жібереді [31-32]. Спекті шаймалау операциясы нәтижесінде тек As, Se, Te толығымен сульфидті-сілтілі ерітіндіге өтеді, ал шаймалаудан кейін алынған кек құрамында барлық қорғасын, мыс мырыш, кадмий және рений бар.

ҚР МШКҚӨ ҰО РМК ғалымдары құрамында рений бар қорғасын шаңында рений әртүрлі қосылыстар түрінде болады (Re_2O_3 , ReO_2 , ReO_3 , ReS_3 , ReS_7 , Re_2S_7 және т.б.), олар оттегі болған кезде өртенген кезде суда еритін Re_2O_7 формасына өту қиын және ұшырынды шаңдарға кетеді[33]. Осыған байланысты, олар аммоний нитратының NH_4NO_3 түйіршіктелмеген бастапқы шаңына 1:0,05÷0,2 қатынасында енгізу ұсынылады. 350-700°C температурада ауаның оттегі қатысуымен алынған қоспаны жағу нәтижесінде 1-3 сағат ішінде рений қосылыстары суда еритін пішінге (Re_2O_7) іс жүзінде ауысады және жүйеден газ фазасына шығарылады. Осы әдіс бойынша айдалуға ренийдің максималды алынуы 97,86% құрайды.

Бұл әдістің кемшіліктері – қымбат аммоний нитратының қолданылуы.

Re, Zn және Cu алу дәрежесін арттыру мақсатында пирометаллургиялық әдіспен қатар, осы ғалымдар қорғасын шаңын автоклавты сумен шаймалаудан тұратын гидрометаллургиялық өңдеу әдісін де ұсынады. Ұсынылған әдіспен қорғасын шаңы автоклакта 100-130 °С температурада, 0,12-0,35 МПа қысым кезінде сутегі пероксидінің Сулы ерітіндісімен шаңның қатынасы кезінде өңделеді: $\text{H}_2\text{O}_2 = 1:0,001$ 0,01 және процестің ұзақтығы 0,5-1,5 сағат. Ерітіндіге қорғасын шаңынан алу дәрежесі: рений үшін – 95,0 %, мыс үшін – 72,9 %, мырыш үшін – 72,3% жетеді. Алтын мен күміс қорғасын

кегінде толығымен қалады және қара қорғасынды тазарту кезінде алынады.

Авторлар [34] бір агрегатта Жезқазған мыс балқыту зауытының түйіршіктелген шаңын, құрамын, массасын күйдірумен бір мезгілде. % : Pb – 51,07, Zn – 5,15, Cu – 3,3, S – 10,7, Fe – 0,62, Re – 0,0206, Os – 0,0005, ренийді газдан сорбциялауды жүзеге асырды. Сорбент ретінде әк қолданылды. 610 °C және Сорбент шығыны 20-40% болған кезде рений күйдіру өнімдері арасында былайша бөлінеді: 2-3% Күйікте қалады, 88-95% Сорбент түйіршіктерімен сіңеді, 2-10% шығатын газдары бар пештен шығарылды. Осмий газға 60-70% - ға шығарылды.

Авторлар [35] пайдаланылған катализаторлардан ренийді қалпына келтіру әдісін ұсынды. Ренийді қалпына келтіру үшін олар алюминий оксиді бар кеуекті субстратта рений оксидтері бар катализаторларды қолданды. Әдістің ерекшелігі-алдымен катализатор оттегімен қаныққан атмосферада қызады, содан кейін оттегімен қаныққан су ерітіндісімен өңделеді және соңында аммоний су ерітіндісімен алынады (pH >12).

Құрамында қорғасыны бар техногендік қалдықтарды, атап айтқанда, Орал өңірінің мыс балқыту өндірісінің (орта Орал металлургия зауыты, Красноурал металлургия комбинаты) шаңын күкірт қышқылымен ≈ 1250 °C қайта өңдеу кезінде пайда болатын қорғасын және қорғасын-қалайы кектерін қайта өңдеу үшін авторлар [36-37] карбонизацияланған кектерді сода-қалпына келтіру балқытуын қамтитын аралас технологияларды ұсынады. Тотықсыздандырғышты тұтыну кезінде 7-10%, сода 2-5% зарядтың массасына дейін қорытпаға 98,6% Pb және 88-92% Sn алынады; қорғасын мен қалайыдан басқа, қорытпаға шамамен 80% Cu, 85% Bi, 88,4% As, 83,6% Sb және толығымен Au және Ag кіреді. Мырыш 88-93% - ға және кадмий 98,9% - ға ұшырынды шандарға көшеді. Әрі қарай, қорғасын фторлы электролиттерде электролиттік тазартуға ұшырайды. Электролизден кейін қорғасын мен қалайымен байытылған электролит және In, As, Sb, Bi, Ag және Au шоғырланған анод шламы алынды.

Орал мемлекеттік техникалық университетінің ауыр түсті металдар металлургиясы кафедрасында қорғасын және қорғасын-қалайы кектерін қайта өңдеудің бірнеше нұсқалары зерттелді [38].

1) қорғасын карбонатын алу арқылы этилендиамин ерітінділерімен шаймалау;

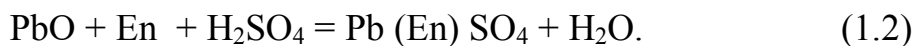
2) қалайы-қорғасын кектерді қалайы концентратын және қорғасынның электрэкстракциясына жіберілетін құрамында қорғасын бар ерітіндіні ала отырып, этилендиаминтетрауксус қышқылының Қос натрий тұзы ерітінділерінде сілтілеу;

3) қорғасын кектерін сульфамин қышқылы ерітінділерінде қорғасынның катодты тұнбасын ала отырып электрмен сілтілендіру;

4) фторбораттық және сульфаминдік электролиттерде кейіннен электролиттік тазартумен қара қорғасынға кектерді қалпына келтіру балқытулары;

5) кейіннен балқыту және электролиттік тазарту арқылы кектерді сода ерітінділерімен карбонизациялау.

Авторлар қорғасынның оксидті және сульфатты формаларының перспективалы еріткіштері этилендиамин (Еh) ерітінділері деп санайды. Бұл жағдайда келесі реакциялар жүреді:



Қорғасын оксидін белсенді еріту үшін ерітіндіде күкірт қышқылының болуы немесе алдын-ала сульфаттау қажет. С:Қ=10:1 жағдайында температура 23°C және ұзақтығы 20-30 мин ерітіндіге қорғасынның 90-95% дейін шығарылады. Кемшілігі тәсілі болып табылады үлкен шығыны күкірт қышқылы.

Кектерді сілтілеу кезінде этилендиаминтетрацет қышқылының (ЭДТА) Қос натрий тұзының ерітінділерінде қорғасынның сульфатты және оксидті формалары ериді. Ерітудің артықшылығы - экологиялық қауіпсіздік және құрылымдық болаттардың қол жетімді маркаларынан жабдықты пайдалану мүмкіндігі.

Құрамында қорғасын бар қалдықтарды өңдеудің барлық ұсынылған гидрометаллургиялық әдістерінің бірқатар кемшіліктері бар:

- қатты фазаны алдын-ала сумен жуу, нәтижесінде еритін улы өнеркәсіптік ерітінділер пайда болады;
- ластанған ерітінділерден қорғасынның электроэкстракциясы қосымша тазартуды қажет ететін кеуекті шөгінділердің пайда болуына әкеледі;
- қорғасыны бар ерітінділермен жасалатын гидрометаллургиялық операциялардың көпшілігі қауіпсіз қызмет көрсетуге қосымша шығындарды талап етеді.

Құрамында қорғасыны бар техногендік қалдықтарды қайта өңдеу үшін кешенді технологиялар қызықты [39, 40].

Күкірт ангидридiнiң атмосфераға шығарылуын болдырмау үшін балқыту алдында кектер карбонизацияланады.

Кептіруден және домалатудан кейін карбонатты өнім қара қорғасын алу үшін электр пештерінде өңделеді (95-97 %).

Кировоград мыс балқыту комбинатында өнеркәсіптік сынақтар жүргізу кезінде тотықсыздандырғыштың шығыны 7-10%, сода 2-3% болған кезде 96,8-98,6 Pb және 88-92% Sn алынады, мырыш 88-93% возгонға ауысады.

Бастапқы қорғасын сульфаминді (Pb-Sn – қорытпасының катодты тұнбасын алу үшін); кремний - немесе фторборатты (маркалы қорғасын алу үшін) электролиттерде қалайы құрамы 10-нан 30% - ға дейін реттелетін тауарлық қорытпалар алынды.

Әдістің кемшілігі-аралас технологияның көп сатылы болуы: (карбонизация, кептіру, илектеу, тотықсыздану, қорғасын электролизі және т.б.). Бұл аралас технология, оның ішінде карбонатталған кектерді сода-қалпына келтіру және электролиттік тазарту жоғары қорғасын қорғасын қалдықтарын өңдеуге перспективалы болып табылады.

[41] жұмыста зертханалық және өнеркәсіптік жағдайларда тексерілген қорғасын кектерін кәдеге жарату әдістеріне талдау, соның ішінде қорғасын концентраттары бар агломерацияға шикіқұрамға тиеу, хлоридті шаймалау, тиосульфат, алкиламин, натрий ацетаты, сілті, сегрегация ерітінділерінде шаймалау, сондай-ақ сода балқыту технологиясы келтірілген.

Сонымен қатар, сода балқыту процесі алдын-ала тесілген немесе карбонатты жууға ұшыраған бастапқы қорғасын кектері мен кекстерден өтті.

«Челябинск мырыш зауыты» ААҚ «Гинцветмет» институтымен бірлесіп құрамында қорғасын, мырыш, мыс және асыл металдар бар түрлі полиметалл кен материалдарын қайта өңдеу процесін әзірледі [43, 44]. Технология стандартты вельц-процесс схемасы бойынша одан әрі өңдеуге жарамды металл қорғасын (веркбль), штейн (Cu1Pb) және мырыш шлағын (15-20% Zn) алатын өнімдерді электрмен балқытуға негізделген.

Шлакқа мырыштың алынуы 95-96% құрады. Штейннен мыс алу 90-92% құрады, ал қорғасын веркблей (85-88%) мен штейн (13-14%) арасында бөлінді.

Электр балқыту 1250-1300 °C температурада темір оксидін мырышқа 1,1:2:1 қосу арқылы жүзеге асырылады.

Металлургиялық шандарды өңдеудің белгілі әдісі [45], негізінен рений және құрамында қорғасын бар, оның ішінде гидрометаллургиялық өңдеу бар, ол рений мен сурик сапасының жоғарылауымен, гидрометаллургиялық өңдеуден бұрын бастапқы шикізат плазмотрондағы тотығу атмосферасында 2000 °C - тан жоғары температурада термиялық өңдеуден өтеді, содан кейін алынған шаң мен газ қоспасын екі сатылы тазартады: бірінші кезеңде 1500-2000 °C кремнеземнен тазартылады, екінші кезеңде 800 °C 1500 °C қорғасын мен темір оксидтерін тұндырады.

Технология бойынша [46] қорғасыны бар қалдықтарды өңдеу оларды қорғасын зауыттарының агломерациясының зарядына араластыру арқылы жүзеге асырылады. Бөліп алу 20% құрайды.

[47] технологиясы бойынша 12-13 % Zn және 3-6 % Pb бар шаң сілтінің концентрацияланған ерітінділерімен сілтіленеді.

Ерітіндіге өткен қорғасын мырыш шаңымен тұндырылады. Процестің кемшілігі-оның көп сатылы болуы.

Агломерация процесінде немесе күкірт қышқылды сілтісіздендіру шлактарынан түзілетін құрамында қорғасын бар шандардан металдарды алу технологиясы белгілі [48, 49].

Шаң немесе шлам құрамында 10,5-15 масса.с Na_2CO_3 10,5-40,5 масса.с мөлшерінде кокспен араластырылады.

1100-1300 °C температурада плазмалық пеште 3-14 % су қосып шикіқұрамды балқытады. Қорғасын мен шлакты алу үшін мыс балқыту зауыттарының қорғасын оксидінің шаңын өңдеу технологиясы патенттелді [49].

Қорғасын, мырыш және мыс оксидтері бар Fe-Cu-Pb қорытпаларын қайта балқыту және конверсиялау шлактарының шаңын технологиялық қоспалармен араластырады және түйіршіктейді. Шикіқұрам келесі құраммен

дайындалады: 1-5 Na_2CO_3 , 4-8 кокс, 10-25 ыдыратылған шлак. Шикіқұрам электр пешінде балқытылады.

Қажет болса, балқыту кезінде кесілмеген шлак қосылады, өйткені оның қоспасы мырыш шлагының толық өтуіне ықпал етеді. Шлак одан әрі вельц пештеріне өңделеді. Электр пештеріндегі металдың температурасын 900-1000 °С, ал шлакты – 1200-1300 °С аралығында ұстайды.

Шлакты дезимитация шаңын балқыту нәтижесінде құрамында%: 80 Pb, Cu бар шлакты дезимитация шаңын балқыту нәтижесінде қорғасын (95 %) және 5 % Pb және 21 % Zn бар шлак алынады. Процестің кемшілігі-оның көп сатылы болуы.

Мыс балқыту өндірісінің Конвертер шаңын қайта өңдеу бойынша зертханалық зерттеулер жүргізілді [50] құрамы, %: 22, 10 Zn, 30,6 Pb; 1,98 Cu; 9,19 Sn; 0,41 Fe; 0,75 SiO_2 ; 3,49 CaO.

Қалдықтар мен тотықсыздандырғыштың қоспасын немесе әрқайсысын сілтілік металдар карбонаттарының балқымасына немесе олардың сілтілік жер металдары карбонаттарымен қоспаларына 1153-1423K кезінде 1-3 сағат ұстайды, алынған қорғасын қорытпасын алады. Қоспасы: 4,5 кг. Na_2CO_3 ; 5кг K_2CO_3 ; 16,34 кг шаң; 3,7 кг көміртек.

Қорғасын өндірісінің шикіқұрамы бар қорғасынды қайта өңдеу әдісі белгілі [51]. Осы технология бойынша қорғасын алу тек 20% және шаңның үлкен шығуы. Қорғасын - мырыш концентраттарын агломерациялау кезінде пайда болатын шаң кокс пен содамен араластырылады және 1100-1200 °С температурада жалын пешінде ерітіледі [52]. Балқыту өнімі – қорғасын шлагы, кадмийлі ұшырынды шандар. Әдістің келесі кемшілігі бар: шлактың үлкен шығымдылығы және процестің жоғары температурасы 1300 °С дейін.

Мыс балқыту өндірісінің шаңын өңдеудің белгілі әдісі [53], ол алдын-ала түйіршіктелген шаңды тотықсыздандырып балқытуды қамтиды (Na_2CO_3 = 10-20%, қорғасын немесе мыс балқыту шлактары – 20-40% және тотықсыздандырғыш – 5-10%). Газдар 300-475 °С температурада дымқыл шаңға ұшырайды, бұл ренийді жұқа шламдарға шоғырландыруға мүмкіндік береді.

Орал мыс қорыту зауыттарының конвертерлік қайта өңдеуінің жұқа шандары құнды компоненттермен қатар мышьяктың едәуір мөлшерін қамтиды [54].

[55] авторлары шаңды күйдіру процесі хлор мен фторды ұшырынды шандардан басқа, күйдіру өніміндегі еритін мырыш пен кадмий қосылыстарының мөлшерін арттыруға және одан әрі гидрометаллургиялық өңдеу кезінде олардың қалпына келуін арттыруға мүмкіндік беретінін атап өтеді. «ВНИИцветмет» институтының деректері бойынша [55] қыздырылған шаңды қалпына келтіріп балқыту кезінде бастапқы металға қорғасын алу 90% – ды, ал бу-газ фазасына мырыш алу-85% - ды құрайды.

Тотықсыздандырып балқытудың артықшылықтары:

- процестің әмбебаптығы (бай және кедей шикізатты өңдеу мүмкіндігі);

компонентті металл түрінде салыстырмалы түрде жоғары тікелей алу (шамамен 93 %); шикізатты пайдаланудың жоғары кешенділігі; үздіксіз

жұмыс істейтін жабдықтың жоғары өнімділігі.

Процестің кемшілігі:

- қымбат тапшы коксты салыстырмалы түрде көп мөлшерде тұтыну; күрделі шаң жинау жүйесін қажет ететін газдардың жоғары шаңдануы.

1.2 Күкіртқышқылды шламдарды қайта өңдеу тәсілдері

Күрделі шикізатты қайта өңдеу құнды компоненттерді алудың толықтығы тұрғысынан, егер компоненттерді жеке жартылай өнімдерге ауыстырудың максималды селективтілігіне қол жеткізілсе, тиімді болатыны анық. Тағы бір маңызды шарт-бұл жеке жартылай өнімдердің ең аз саны.

Бірқатар зерттеулер түсті және сирек металдарды алу мақсатында мыс балқыту өндірісінің қорғасын шламдарын өңдеуге арналған.

Конвертерлеуден мыс-қорғасын штейндерін тотықтырғыштармен (NaNO_3 , KMnO_4 , KNO_3 , MnO_2) балқыту арқылы айналмалы пештегі металл немесе тотыққан түрдегі темір ренийді шаңға айналдырып газды дымқыл тазартудан қорғасыны бар шламдардан рений алу үшін патенттер белгілі [59].

Құрамында қорғасын ренийі бар (560 г/т Re) түйіршіктелген шаңдар мен мыс балқыту өндірісінің күкірт қышқылды шламдарынан газ фазасына рений мен осмийді айдау [60, 61] 750-850°C кезінде шахта пешінде күйдіру тәсілімен, құрамында SO_2 бар 5% мас. ренийді (91 %) және осмийді (97 %) газ фазасына барынша алу мүмкіндігін көрсетті.

Бастапқы газ фазасында күкірт диоксидінің құрамы 100% және 800°C температурада рений алу бар болғаны 6% - ға, ал осмий 2,9% - ға артады.

Әдістің кемшілігі – техногендік шикізатты өңдеудің кешенділігінің болмауы, тек рений мен осмийді іріктеп алуында. Сонымен қатар, мышьяқтың көп бөлігі (30-60 мас. %) сондай-ақ газ фазасына ауысады, бұл осы ұшырынды шаңды одан әрі өңдеуді едәуір қиындатады. Барлық қалған құнды компоненттер (Pb, Zn, Cu, Cd, Bi) және мышьяқтың бір бөлігі шоғырланған огарканы күйдіргеннен кейін қалай өңдеу керек екендігі белгісіз.

Осындай зерттеулерді Қарағанды химия-металлургия институтының ғалымдары жүргізді. Олардың әдісінің ерекшелігі-алдымен тотықтырғыштың (азот қышқылы, сутегі асқын тотығы) қатысуымен күкірт қышқылының ерітіндісімен, содан кейін натрий гидроксидінің ерітіндісімен жану газының дәйекті байланысы [62]. Нәтижесінде рений оксиді қышқыл ерітіндісіне (88,44% дейін), ал осмий оңай буланатын OsO_4 түрінде сілтілі ерітіндіге (82,15% дейін) іріктеп алынады.

Мыс балқыту өндірісінің жартылай өнімдерінен ренийді алу жөніндегі зерттеулер негізінде, құрамы, мас. %: Pb – 39,3; Zn – 0,135; Cu – 0,43; Fe – 0,12; As – 0,1; SiO_2 – 3,3; Ca – 0,7; C – 2,2; $S_{\text{жалпы}}$ – 16, $S_{\text{сульфид}}$ – 8,45 құрамында рений бар өнеркәсіп өнімдерін қайта өңдеу тәсілі әзірленді және бастапқы материал ретінде қорғасын шламын күкірт қышқылы өндірісінің газдары тазарту пайдалана отырып ірілендірілген сынақтар жүргізілді [59];

бұл ретте құрамында 69,03% Re бар таза аммоний перренаты алынды. Ренийдің жалпы шығарылуы 81,7% құрады.

Авторлар [54] алдын - ала түйіршіктелген осмий мен рений бар шламдарды екі сатылы отқа ұшыратуды ұсынады, олар алдымен ауа ағынында 400-500 °C температурада, содан кейін 800-850 °C температурада оттегін үрлейді. Құрамында газ фазасы бар алынған осмий натрий гидроксидінің сілтілі ерітіндісіне енгізіледі. Сілтілі ерітіндіге түсетін газда рений мен осмий болған кезде селекцияның болмауы аталған металдарды бөлу үшін оған қосымша операцияларды қосу қажеттілігіне байланысты технологиялық схеманың күрделенуіне әкеледі.

Әр сатыдан кейін сұйық және қатты өнімдерді бөле отырып, мыс балқыту өндірісінің желдеткіш шаңдары мен күкірт қышқылды шламдарын екі сатылы шаймалаудың тәсілі белгілі [55]. Күкіртқышқылды шаймалаудың бірінші сатысында (90 °C, H₂SO₄ концентрациясы 100 г/дм³) құрамында рений бар ерітінді мен кек алынады. Кек толық бөлініп алынбаған рениймен 1,5-2,5: 1 кектегі қорғасынға сода қатынасы кезінде сода ерітіндісімен өңделеді, ал содамен кекті өңдегеннен кейін алынған ерітінді күкірт қышқылды шаймалауға жіберіледі. Бірінші және екінші сатылардағы ерітінділерге ренийдің жалпы алынуы 89,0-89,5% құрады.

[56-68] мыс балқыту өндірісінің қорғасын шламдарын қайта өңдеуді екі сатылы сілтісіздендіру арқылы, бірақ натрий карбонаты мен азот қышқылының сулы ерітінділерін дәйекті пайдалану арқылы жүргізу ұсынылды. Сілтісіздендірудің екі сатысының ерітінділері қорғасын сульфатын алу үшін біріктіріледі.

[67] әдісі бойынша ерітіндіге, %: Pb – 95, Re 94, Cu – 82, Zn – 95, Cd – 99, Se – 81 алынады. Осмий мен күміс толығымен кек құрамында қалады, оны осмий, күміс және рений концентраты ретінде қарастыруға болады. Осмийді, ренийді алу кезінде ілеспе түрде кальций перренатының жақсы еритін тұзына ауыстырылады, одан электродиализ әдісімен тауарлық рений өнімі алынады; күміс огаркада қалады.

Қорғасын сульфатының тұнбасының шығымдылығын және ондағы негізгі заттың (PbSO₄) құрамын арттыру, сондай-ақ азот қышқылымен сілтісіздендіру сатысының алдында ерітіндіге ренийдің алынуын [68] арттыру үшін пульпаға бастапқы шлам массасының 0,5-5,0% мөлшерінде ұсақталған күкірт беріледі.

Патентте [69] құрамында қорғасын-рений бар шлам екі сатылы шаймалау операциясының алдында 600-800 °C температурада түйіршіктеліп, күйдірілді.

[68] әдісі бойынша қорғасын сульфатының шөгуі 84,91%, [69] әдісі бойынша – 81,26% құрады, рений ерітіндіге тиісінше 94,10 және 93,64% өтті.

Күйдіру процесінде материалдың балқуы мен жабысуын болдырмау, газ фазасына ренийдің алу дәрежесін арттыру және реагенттердің шығынын азайту үшін құрамында Pb, Re, органикалық қоспалар бар дисперсті өнеркәсіптік өнім ұсынылады және үш сатылы термиялық өңдеуге

ұшырайды [70]. Термоөндеудің бірінші кезеңінде 150-250 °C температурада құрамында 5-20% органикалық заттар бар қорғасын шламы сусыздандырылады, ондағы органикалық заттар ішінара күйіп кетеді және күйеді. Әрі қарай, өндеудің бірінші кезеңінің өнімі қоспаның массасының 10-50% мөлшерінде дөрекі түйіршікті отқа төзімді зат қоспасымен араластырылады, түйіршіктеледі және 300-450 °C температурада (термиялық өндеудің екінші кезеңі) шахталық күйдіру пешінде күйдіріледі. Бұл кезеңде процесс органикалық компоненттер толығымен жанғанға дейін жүзеге асырылады. Содан кейін термиялық өндеудің үшінші кезеңі жүреді, оның температурасы 600-900 °C құрайды. Қоспа ретінде пайдаланылатын темір немесе марганец кендері немесе олардың концентраттары екі функцияны орындайды: біріншіден, олар материалдың босатылуына және газдардың қозғалысы үшін шикіқұрам түйіршіктерінің ішіндегі арналардың пайда болуына ықпал етеді, сонымен қатар осы қоспаның қатысуымен алынған шикіқұрамның балқу температурасы көтеріледі.

Мыс балқыту өндірісінің қорғасын шламынан осмий концентратын алу тәсілі алынған спекті одан әрі сілтілендіре отырып, қалпына келтіру атмосферасында 800-850 °C температурада шламды сульфидтейтін түйістіруден тұрады [71]. Кектегі осмийдің максималды шығарылуы 98,9% жетеді.

1-бөлім бойынша қорытындылар

Жоғарыда айтылғандардың негізінде зерттеудің келесі бағыттары мен кезеңдерін сипаттауға болады.

1 Қазақстан Республикасының металлургия зауыттарында кен шикізатын өндеу процесінде пайда болатын шаң мен шламдар бірқатар ауыр, аз ауыр және сирек металдарды алудың неғұрлым перспективалы көзі болып табылады.

2 Негізгі металды – қорғасын (95,5-97,5 %) металл фазаға, мырышты (85% – ға) және мысты, селенді, теллурды – штейн-шлакты балқымаға, ренийді және басқа да сирек металдарды – ұшырынды шандарға ала отырып, төмен температуралы электротермиялық балқытуды қамтитын қорғасын шандары мен шламдарды өндеудің аралас тәсілдерін әзірлеу және игеру неғұрлым перспективалы және экологиялық тұрғыдан орынды болып табылады.

3 1100-1175 °C температурада натрийдің тұздарымен конвертерлік шандар мен шламдарды бірлесіп өндеу кезінде тотықсыздандырғыш ортада тиотұздардың селективті түзілу мүмкіндігін зерттеу қажет.

4 Мыс балқыту өндірісінің шаңы мен шламдарын бірлесіп өндеу кезінде балқыту шарттары мен параметрлерін негіздеу мақсатында зерттелетін реакциялардың термодинамикалық, кинетикалық сипаттамаларын анықтау қажет.

2 Бастапқы материалдардың сипаттамасы

2.1 Бастапқы материалдар

Қалпына келтіру ортасында кешенді түзгіштерді (сульфат, натрий карбонаты) қолдана отырып, шаңды электротермиялық өңдеуді зерттеу үшін:

- «Қазақмыс корпорациясы» ЖШС «Жезқазғантүстімет» ӨБ және «Балқаштүстімет» ӨБ конвертерлік шаңдары, мыс балқыту өндірісінің күкірт қышқылды шламдары.

- «таза» маркалы натрий сульфаты, техникалық сода;

- тотықсыздандырғыш ретінде – көмір.

Шаңдағы қорғасын, мырыш, сирек кездесетін металдардың (Se, Te, Re, Os) құрамы әр түрлі зауыттарда әр түрлі. Мысалы, БКМК шаңы жоғары мыс құрамымен (10% дейін), қорғасынның төмен мөлшерімен (23,5 %) сипатталады. Оларда рений мен осмий жоқ. ЖМЗ шаңының құрамында рений (0,0172 %) және осмий (0,0005%) бар. Оларға қорғасынның жоғары мөлшері (43 %) және мыстың төмен мөлшері (3,75%) тән. Бұл өрістерде сирек кездесетін және асыл металдардың мөлшері салыстырмалы түрде тұрақты емес. Шикізаттың материалдық құрамының тұрақсыздығы өңделген шикізат сипатының өзгеруін негіздейді және әртүрлі аппараттық құралдарды қолдануды талап етеді.

ҚР мыс балқыту зауыттарының конвертерлік түйіршіктелген және түйіршіктелмеген шаңдарының рентгенқұрылымдық талдауы көрсеткендей, қорғасын негізінен оксидті, сульфатты және окисульфатты формаларда болады.

Қорғасын, мырыш және сирек металдардың оксидті, сульфатты және сульфидті формаларының мөлшері әр түрлі болады.

Құрамында мыс бар шикізатты пирометаллургиялық өңдеу (балқыту, конвертерлеу) кезінде технологиялық газдармен (электр және конвертерлік қоспалар) бірге күкірт қышқылы өндірісіне металдардың жалпы санының 57%-на дейін түседі.

Технологиялық газдарды дымқыл тазарту нәтижесінде екі өнім пайда болады: шайынды қышқыл және шлам. 49,01% Re және 40,2% Os шайынды күкірт қышқылына, сәйкесінше 3,87% және 17% шламға өтеді. Бұл ретте шламдағы ренийдің мөлшері олардың бастапқы концентраттағы құрамымен салыстырғанда шамамен 10 есе, осмий 400 есе артады. Шламдарды металдармен байыту шаң-газ қоспасын жуу кезінде пайда болатын тотығу процестерінен туындайды, төмен тотығу дәрежесіндегі аз еритін металл оксидтерін құрайды.

Мыс шламда жұқа скрап, Cu_2S сульфидінің және Cu_2Se селенидінің бөлшектері түрінде болады. Асыл металдар селенидтер мен теллуридтер түрінде (Ag_2Se , CuAgSe , Ag_2Te), сондай-ақ металл күйінде болады. Күмістің бір бөлігі AgCl түрінде шламда болады.

Шламдардың қорғасыны негізінен сульфатпен, сондай-ақ арсенаттармен және антимонаттармен ұсынылған. Мышьяк және күкірт

қышқылы шламының сүрмесі типтегі қосылыстармен ұсынылған: $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$, $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$.

Шламда мышьяк, қорғасын, висмут, антимонаттар мен мыс арсенаттарының, мышьяк және сурьма сульфидтерінің үштік сульфидтерінің болуын атап өткен жөн. Сонымен қатар, шлам құрамында мыс және никель сульфаттары және бетіне сіңірілетін жұқа шлам бөлшектері түрінде органикалық компоненттер бар. Шламдағы селен элемент түрінде болады, Cu_2Se , CuAgSe , PbSe , Cu_2Te . Шламда теллур элементтік күйде де, формада да болады AuTe_2 , AgTe , Cu_2Te .

Зерттеу нысаны ретінде біз дымқыл тазартудың қатты өнімін – күкірт қышқылы өндірісінің шламын таңдадық, оның негізін қорғасын құрайды (50 масса. %), сондай-ақ рений және айтарлықтай мөлшерде күміс бар.

Сүзуден кейін регламентке сәйкес шлам бастапқыда $\text{pH}=1$ дейін сумен, содан кейін $\text{pH}=5$ дейін содамен жуылады және технологиялық процестен шығарылады. Шламды металлургиялық циклге қайтару техникалық-экономикалық көрсеткіштерге және мыс алу сапасына теріс әсер етеді. Жезқазғанның мыс балқыту зауытында күкірт қышқылы цехының тұндырғыштарында шламның жиналуына қарай шламның негізгі мөлшері тазарту құрылыстарына, содан кейін шикіқұрамды дайындау цехына шығарылады. Жуу күкірт қышқылындағы шламның бір бөлігі «Жезқазғанредмет» ЕМК сирек металды цехына түседі.

Шламдар мен шаңдардың элементтік және сандық құрамын анықтау үшін осы өнімдердің сынама үлгілері алынды. Алынған сынамалар спектрлік әдіспен алдын ала талданды. Қорғасын, рений, күмістің құрамы талдаудың химиялық әдістерімен нақтыланды.

Спектрлік талдау нәтижелері 2.1 - кестеде келтірілген. Шаңда қорғасын, мыс, мырыш бар; 1 масс. олардың % құрамында мышьяк, кадмий бар; 0,01 – рений, висмут, марганец, сурьма, никель, күміс; шламдарда айтарлықтай мөлшерде қорғасын, мыс, кремний, мырыш бар (> 1 масс. %); $\sim 0,2$ % – рений, кадмий, мышьяк, сурьма бар. Химиялық талдау көрсеткендей қорғасын мөлшері (2.2 - кесте) шламдарда масса ауытқиды. %: 61,7-ден 64,6-ға дейін; рений 0,02-0,13; күкірт 8,9 – 10,0; мыс 0,33 – 0,44; мырыш 0,05 – 0,1; күміс 0,004 – 0,011; мышьяк 0,046 – 0,066, Se-0,29, Te-1,2.

Химиялық және рентгенофазалық талдаулардың деректері 2.1 - кестеде келтірілген, одан шаңдағы қорғасын, мырыш, мыс, кадмий негізінен сульфаттармен, оксидтермен, сульфидтермен, силикаттармен ұсынылған (2.1 - кесте). Химиялық талдау кен орындарындағы күкірт сульфат түрінде болатындығын және оның тек 10%-ы сульфидтердің құрамында болатындығын анықтады.

«Қазақмыс корпорациясы» ЖШС ЖМЗ және БМЗ Конвертерлік шаңдарына жүргізілген рентгенофазалық талдау қорғасынның сульфатты және окисульфатты нысанда екенін көрсетті; қорғасын сульфатының құрамында 83% бар.

2.1 Кесте – «Қазақмыс корпорациясы» ЖШС мыс балқыту зауыттарының шаңы мен шламдарының сандық және фазалық құрамы

Қосылыстар құрамы,%	Элементтер				
	Pb	Zn	Cu	Cd	S
сульфаттар	81,43	81,54	58,18	82,72	89,6
оксидтер	6,10	6,20	27,70	5,43	
сульфидтер	5,85	10,77	12,73	11,45	10,4
металл	6,36	-	1,82	-	
силикаттар	-	1,54	-	0,52	

Күкірт қышқылы шламында 62,8 масс.% қорғасын табылды, оның ішінде 56,4 PbSO_4 , 1,6 – PbS және 0,8 – PbO_2 түрінде, яғни шламдағы қорғасын 90 % – дан астам PbSO_4 , 5,86 % – сульфид, 3,4% - қорғасын оксидімен ұсынылған. Сондай-ақ, шламда сынап, хлор, йод қосылыстары, сондай-ақ органикалық қосылыстардың аз мөлшері бар.

Рентгендік фазалық талдау химиялық талдау деректерін растады. Шаң мен шлам-бұл қорғасын сульфатының монофазасы, аз мөлшерде диоксид пен қорғасын сульфидінің фазасы және аморфты фаза.

2.2 Кесте – Мыс балқыту зауыттарының шаңы мен шламы сынамаларының орташа жылдық химиялық құрамы

Шаңның атауы	Құрамы, %													
	Pb	Cu	Zn	Cd	S	Bi	As	Sb	Se	Te	SiO ₂	CaO	FeO	Re
Жезқазған конвертерлік шаңы:	42,95	3,73	6,5	0,67	10,37	0,046	1,1	0,01	-	-	1,0	1,6	1,95	0,014
Балқаш конвертерлік шаңы:	35,62	4,42	7,79	0,24	10,77	0,17	0,26	0,24	-	-	-	-	-	-
Күкірт қышқылы шламы	62,8	0,44	0,1	0,075	10,4	0,045	0,06	-	0,29	1,2	-	-	-	0,15

2.3 Кесте – Спектрлік талдау нәтижелері

Сынамалар атауы	Құрамы, масс. %						
	Pb	Zn	Cu	Re	As	Bi	Si
«Қазақмыс корпорациясы» ЖШС күкірт қышқылды шламы	өте көп	>1,0	көп	0,1	≥1,01	>0,1	көп
«Қазақмыс корпорациясы» ЖШС ЖМЗ шаңы	өте көп	көп	көп	<0,1	<1	>3	көп
«Қазақмыс корпорациясы» ЖШС БМЗ шаңы	өте көп	көп	көп	-	<1	>3	көп

2.1.1 «Қазақмыс корпорациясы» ЖШС құрамында қорғасын бар шаң мен шламдардың ИҚ-спектрлері

Спектрдің ИҚ аймағында заттың жарық сіңіруі молекулалардың тербелістерінің қозуымен байланысты. ИҚ-ның жақын және орта аймақтарында ($0,76-50$ мкм; $13000-200$ см⁻¹) молекуланы құрайтын атомдардың ядроларының салыстырмалы орналасуы өзгертін молекулааралық тербелістер пайда болады.

Әр молекулалық тербеліске белгілі бір дәрежеде молекуланың барлық атомдары қатысады. Алайда, негізінен белгілі бір атомдар немесе атомдар тобы қатысатын осындай тербелістерді ажыратуға болады. Сипаттамалық тербелістердің жиілігі әртүрлі қосылыстардың спектрлерінде сақталады.

Қазіргі металлургиялық кәсіпорындардың қорғасыны бар шаңдарының фазалық құрамын анықтау және салыстыру үшін ИҚ спектроскопиясы қолданылды:

- Жезқазған мыс қорыту зауытының шаңы «Қазақмыс корпорациясы» ЖШС құрамы, масс. %: Pb – 42,93; Cd – 1,14; Cu – 3,73; Re – 0,0162; Se – 0,008; Os – 0,0005;

- «Қазақмыс корпорациясы» ЖШС БГМК құрамындағы шаң, масс. %: Pb – 35,62; Cd – 0,24; Cu – 3,42; Zn – 7,79; Au – 2,4 г/т; Ag – 142 г/т;

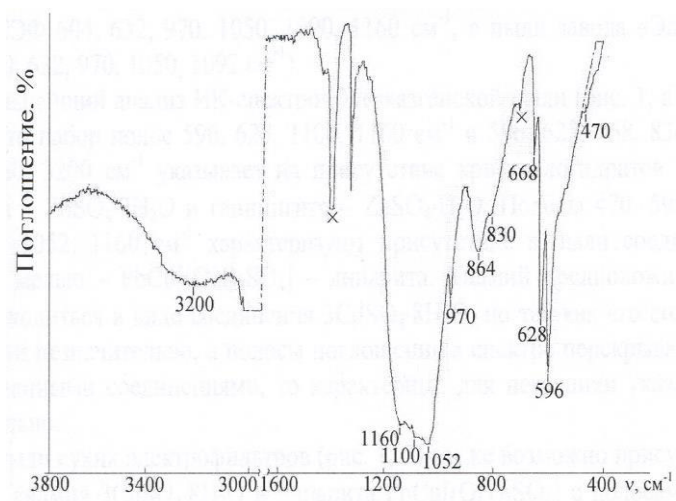
- ЖМЗ «Қазақмыс корпорациясы» ЖШС құрамының күкірт қышқылды шламы, масс. %: Pb – 62,8; Cu – 0,8; Zn – 0,2; As – 0,06; Ag – 0,018; Re – 0,062.

Осы шаңның ИҚ-спектрлері $3800-400$ см⁻¹ спектрлік диапазонда вазелин майы бар суспензия түрінде дайындалған препараттардың көмегімен «Спекорд М-80» екі арналы ИҚ-спектрофотометрінде тіркелді. Вазелин майын сіңіру жолақтары салыстыру каналына кювет пен майды салыстыру каналына орналастырумен өтелді.

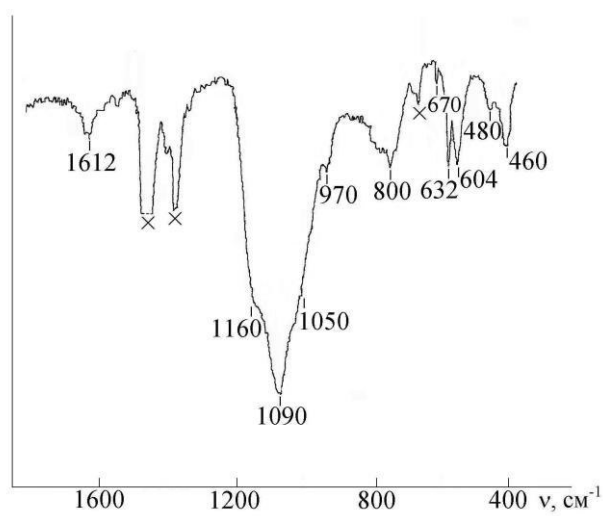
Шаңның барлық түрлерінің ИҚ-спектрлерін салыстыру нәтижесінде шаңның негізі англезит – PbSO₄ екендігі анықталды (мұны спектрлік жолақтардың жиынтығы көрсетеді: Жезқазған шаңында 596, 628, 970, 1052, 1100, 1160 см⁻¹, БГМК шаңында 604, 632, 970, 1050, 1090, 1160 см⁻¹). Жолақтармен қатар PbCu[(OH)₂SO₄] линаритінің болуы да мүмкін 480, 604, 632, 970, 1050, 1160 см⁻¹.

Шлам сынамасының негізін англезит – PbSO₄ (600, 628, 968, 1072, 1168 см⁻¹ спектрлік жолақтар жиынтығы) құрайды.

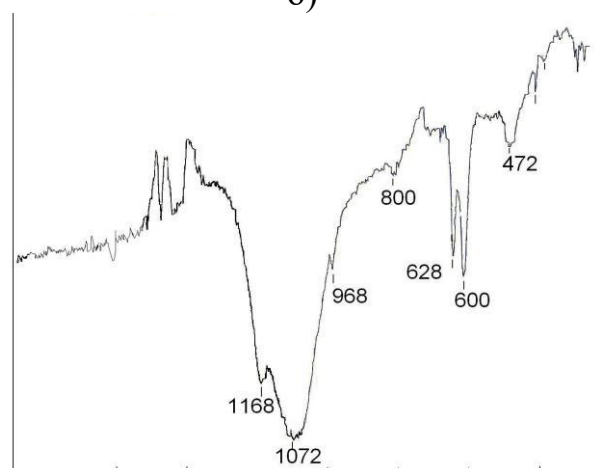
Жоғары жиіліктерге қарай қисықтың төмен түсуі, әдетте, металл сульфидтерінің сіңуіне тән, олардың сынамада болуы айтарлықтай мөлшерде мүмкін. $472, 800$ см⁻¹ кезінде англезиттің қабаттасу жолақтарымен қабаттаспайтын қосымша сіңіру жолақтарын линариттің – PbCu [(OH)₂SO₄] болуына жатқызуға болады.



а)



б)



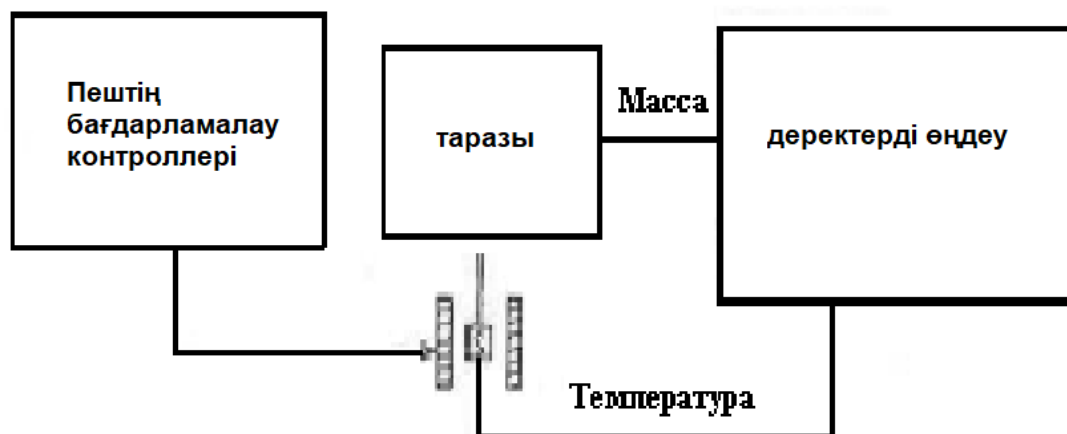
в)

2.1 Сурет – Қорғасын шаңы мен шламдарының ИК-спектрлері: а) ЖМЗ шандары; б) БМЗ шандары; в) «Қазақмыс корпорациясы» ЖШС шламдары

2.2 Зерттеу жүргізілген қондырғылардың сипаттамасы

Процестердің кинетикасы NETCH термогравиметриялық қондырғысында зерттелді.

ТГ үшін аспап-термовесалар, сынама аналитикалық таразыларға механикалық қосылған пеш негізінде салынған.



2.2 Сурет – Термо салмақтардың схемалық бейнесі

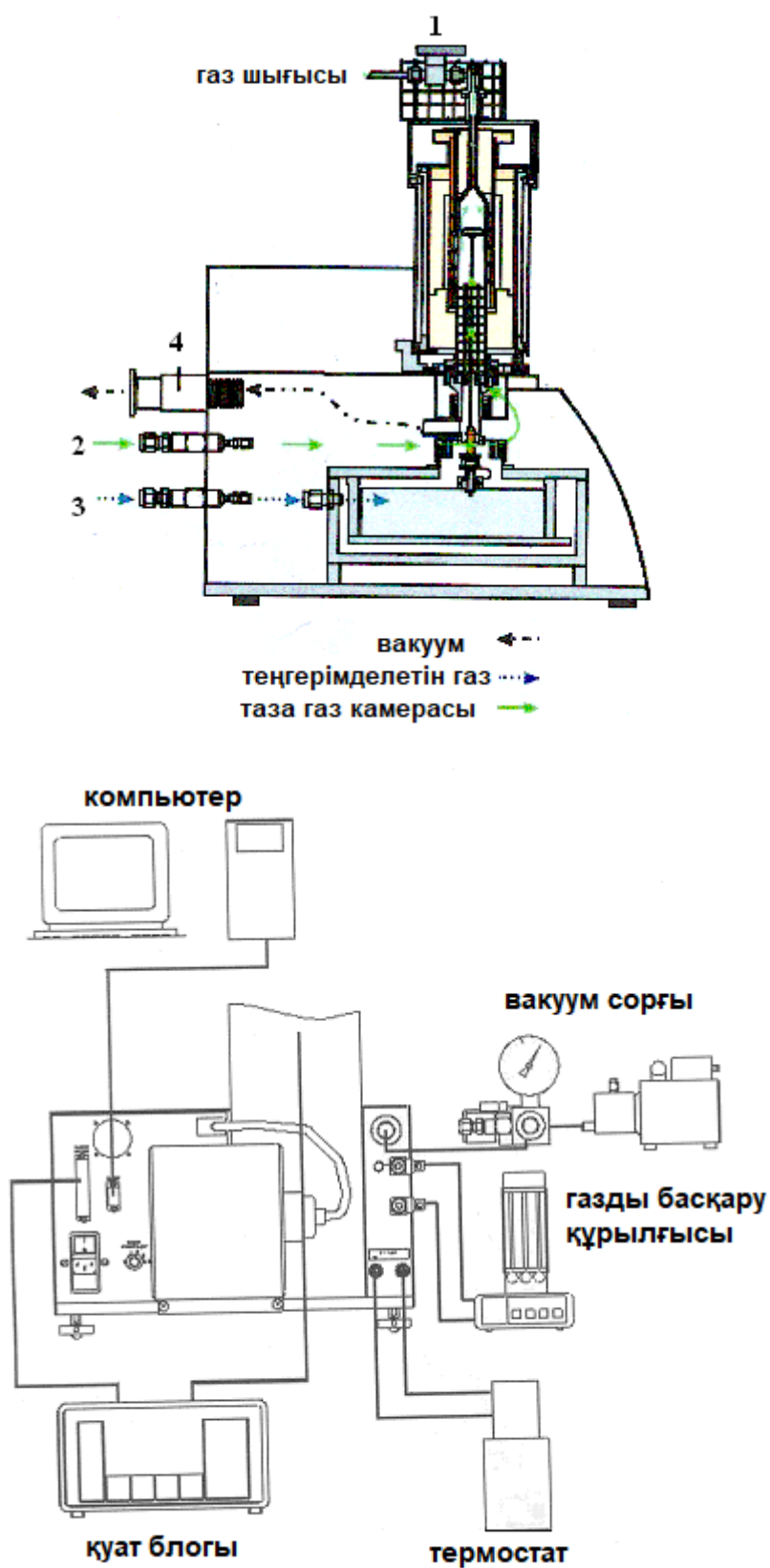
Заманауи ТГ-аспабының үш маңызды құрамдас бөлігі таразы, пеш және аспапты басқару және деректерді өңдеу жүйесі болып табылады. Суретте типтік термо салмақтардың схемалық бейнесі көрсетілген.

Сезімтал таразылар ТГ құрылысының орталық бөлігін білдіреді. Таразы үшін 1 мкг ретті сезімталдық және 1 г максималды жүктеме қажет. Көп жағдайда ТГ-эксперименттердегі сынамалардың салмағы іс жүзінде 10-нан 30 мг-ға дейін болады. Таразы механизмдерінің бірнеше түрлері бар, олардың ішінде серіппелі ровер, консоль және бұралу таразысы бар, бірақ нөлдік нүктелі өлшеу механизміне артықшылық беріледі, өйткені содан кейін сынама әрқашан пештің бірдей қыздыру аймағында қалады.

Жылу пештерінде қолданылатын пештің температуралық диапазоны негізінен пеш жасалған материалдарға байланысты.

Құрылымы қыздыру және салқындату циклдерін басқаруға, сондай-ақ деректерді өңдеуге және сақтауға арналған дербес компьютермен біріктірілген. Ол сонымен қатар Термогравиметрия туындысы (PTG) деп аталатын Т (TG) қисығының алғашқы Δm туындысын есептей алады. ПТГ Қисық ТГ қисығын түсіндіру үшін қабаттасатын химиялық реакциялар есебінен айтарлықтай көмектесе алады. Реакцияларды шешудің және термодинамикалық тепе-теңдікке жетудің тағы бір тәсілі – изотермиялық қыздыруды немесе өте төмен қыздыру жылдамдығын қолдану. Квази-изотермиялық жағдайда (жоғары ажыратымдылықтағы ТК немесе бақыланатын жылдамдықтағы ТК деп те аталады) салмақтың өзгеруі басталған кезде қыздыру баяулайды. Бұл ажыратымдылықты жақсартады, бірақ екінші жағынан, ТГ цикліне көбірек уақытты қажет етеді. Уақыттың

жоғалуын ешқандай өзгеріс болмайтын аудандар үшін салыстырмалы түрде жоғары жылдамдықты орнату арқылы ішінара өтеуге болады.



2.3 Сурет – STA 409 PC термогравиметриялық, дифференциалық сканерлеу калориметрінің толық қондырғысы

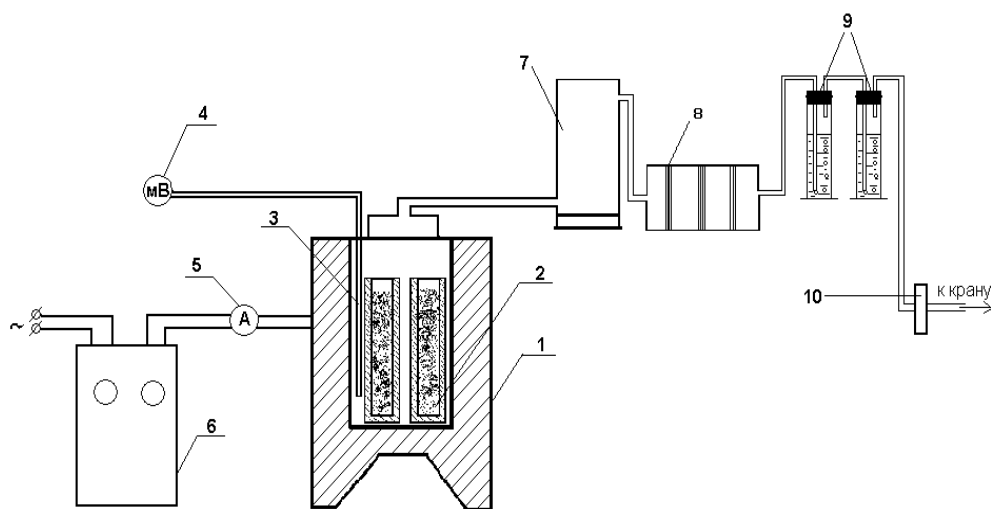
Зерттеу жұмысының міндеті реагенттердің оңтайлы шығынын анықтау, сонымен қатар балқытудың оңтайлы режимін, яғни балқу температурасы мен ұзақтығын анықтау болды.

Мыс балқыту өндірісінің конвертерлік шаңдары мен шламдарын карбонатпен және натрий сульфатымен балқыту, қалпына келтіру атмосферасында балқыту бойынша тәжірибелер қондырғыда жүргізілді (2.4 - сурет.). Қондырғы шахталық силит пешінен, шаң жинайтын құрылғылардан және басқару жүйесінен тұрды.

Шикіқұрамның бастапқы компоненттері электронды таразыда өлшенді. Қойылған міндеттерге байланысты шикіқұрам әртүрлі салмақта дайындалды. Шикіқұрам алундтық тигельге салынып, ол силиттік пешке әкелінді және біртіндеп қыздырылды, шығатын газдарды сору үшін су ағынды сорғы қолданылды. Температура платинодиялық термопарамен өлшенді. Қажетті температураға жеткенде шикіқұрамды белгілі бір уақытқа ұстау жүргізілді.

Тәжірибе аяқталғаннан кейін тигель салқындатылды, тигельдің құрамы химиялық және фазалық талдаудан өтті.

Мыс балқыту өндірісінің шаңы мен шламдарын балқыту кезінде металл қорғасыннан және рений возгондарынан басқа, мырыш, мышьяк, натрий, сирек шашырайтын металдар шоғырланған натрий штейн-шлак балқымасы алынады.



1 – шахталық электр пеші; 2 – шикіқұраммен тигель; 3 – термопара; 4 – милливольтметр; 5 – амперметр; 6 – вариатор; 7 – шаң камерасы; 8 – қаптамалы сүзгілер; 9 – газдарды талдауға және шаңды қосымша алуға арналған бағаналар; 10 – су ағынды сорғы

2.4 Сурет – Мыс балқыту өндірісінің өнеркәсіптік өнімдерін балқытуды зерттеуге арналған қондырғының схемасы

2-бөлім бойынша қорытындылар

1 Мыс балқыту өндірісінің шаңы мен шламын талдаудың физика-химиялық әдістері шаңның негізі қорғасын, мыс, мырыш екенін көрсетті. Сондай-ақ, олардың құрамында мышьяк, рений, висмут, сурьма және басқа элементтер бар екендігі анықталды.

2 Химиялық және рентгендік фазалық талдаулардың деректері шаң мен шламдардағы қорғасын, мырыш, мыс, кадмий негізінен сульфаттармен, оксидтермен, сульфидтермен, силикаттармен ұсынылатындығын көрсетті. Химиялық талдау кен орындарындағы күкірт сульфат түрінде болатындығын және оның тек 10% - ы сульфидтердің құрамында болатындығын анықтады.

3 Қорғасыны бар шикізатты тікелей балқыту процесінде қорғасын сульфатының жоғары сульфаттар мен окси сульфаттарға тотығуы да, металл қорғасында ерітілген қорғасын сульфиді де жүреді. Қорғасында ерітілген қорғасын сульфидінің әрекетін зерттеу үшін рентгенографиялық 700, 800, 900 және 1000°C температурада балқытылған қорғасында қорғасын сульфидін еріту кезінде алынған қорытпалар үлгілерінің фазалық құрамы зерттелді.

4 Түсті металдардың тиотүздарының түзілу реакцияларының кинетикасын зерттеу бастапқы реагенттер мен синтезделген тиотүздарды қоршаған ортаның гигроскопиялық ылғалының әсерінен оқшаулаумен байланысты, сондықтан реакциялардың газ тәрізді өнімдерін талдауға негізделген дәстүрлі әдістерді қолдану дұрыс емес, бұл олардың бөліну жылдамдығын үнемі түзетуге мүмкіндік береді.

3 Мыс балқыту өндірісінің шламдарымен бірге шанды өндеудің аралас тәсілінің физика-химиялық негіздері

Технологиялық жартылай өнімдерді – шандарды, мыс балқыту өндірісінің шламдарын флюсациялық реагенттер ретінде Na_2SO_4 , Na_2CO_3 натрий тұздарын немесе олардың қоспаларын қолдана отырып, электротермиялық өндеумен бірге жүретін негізгі реакцияларды термодинамикалық талдау, процестердің негізгі реакцияларының кинетикалық заңдылықтарын белгілеу белгілі бір қызығушылық тудырады.

3.1 Негізгі реакциялардың термодинамикалық талдауы

Химиялық реакциялардың термодинамикалық есептеулері берілген температурада, қысым мен концентрацияда, қажетті бағытта және қажетті дәрежеде қарастырылатын жүйеде реакциялардың пайда болу мүмкіндігін анықтауға мүмкіндік береді. Термодинамикалық есептеулер негізінде жүйеден алынатын жұмыстың максималды мөлшерін немесе процесті жүзеге асыру үшін сырттан жұмсалуды керек жұмыстың минималды мөлшерін де анықтауға болады. Сонымен қатар, термодинамикалық әдістер әртүрлі процестердің (химиялық өзара әрекеттесу және фазалық ауысулар) жылу әсерін анықтауға мүмкіндік береді. Мұның бәрі теориялық зерттеулер үшін де, қолданбалы сипаттағы мәселелерді шешу үшін де үлкен маңызға ие.

Металлургиялық жартылай өнімдерді электротермиялық және аралас тәсілдермен өндеу кезінде металл сульфидтері, оксидтері, сульфаттары процестің барысына айтарлықтай әсер ететін құрамында натрий бар қосылыстармен өзара әрекеттеседі. Осыған байланысты флюстеуші реагенттер ретінде құрамында натрий бар тұздарды қолдана отырып, жартылай өнімдерді (шандар мен шламдарды) электротермиялық қайта өндеумен бірге жүретін негізгі реакциялардың термодинамикалық есептеулерін жүргізу қажет болды.

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.

Әрі қарай есептеулер Outokumpu Technology Engineering Research Stainless Steel Copper Zinc Metals компаниясында HSC Chemistry 5.11 термодинамикалық есептеу бағдарламасын қолдана отырып жүргізілді. 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. Деректер базасында ақпараты бар

заттардың саны 10000-нан асады, сондай-ақ жұмыста сипатталған формулалар бойынша.

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

$$+ \int_{298}^{T_1} (\Delta C_{p,1}/T) dT + L_1/T_1 + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta C_{p,2}/T_2) dT + L_2/T_2 + \dots + L_i/T_i + \int_{T_i}^T (\Delta C_{p,i}/T) dT))$$
(3.1)

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° және G_T° есептеулерін қарастырады.

(3.1) Формулада типті интегралдар: $\int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$, $\int_{T_1}^{T_2} (\Delta C_p / T) dT$ келесідей шешілді:

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

$$+ \frac{1}{3} \Delta C(T^3 - 298^3) \cdot 10^{-6} - \Delta d(373^{-1} - 298^{-1}) \cdot 10^5$$
(3.2)

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

$$- \frac{1}{2} C \cdot 10^{-6} \cdot (T_2^2 - T_1^2) - \frac{1}{2} \Delta d \cdot (T_2^{-2} - T_1^{-2})$$
(3.3)

Есептеулер үшін бастапқы деректер ретінде температураны, фазалық және модификациялық ауысулардың температурасын және соңғы температураны (573-1473К аралықта), реакция компоненттерінің түзілу жылуы мен стандартты энтропиясының мәндерін, реакциялардың барлық компоненттерінің жылу сыйымдылығын теңдеудегі А, b, с

коэффициенттерін, реакцияның барлық компоненттерінің фазалық және модификациялық ауысуларының жылу мәндерін алынды.

Шаңдарды шламдармен бірге электрмен балқыту механизмі негізгі реакциялармен анықталады:

а) сұйық сода-сульфидті ваннадағы қорғасынды оның әртүрлі қосылыстарынан металға дейін қалпына келтіру (1-3 реакциялар);

б) мыс селенидтерінің бұзылуы (4-5 реакциялар);

в) штейн-шлак балқымасын үрлеу кезінде рений тотықтарын айдау (реакциялар 6-26).

Қорғасында ерітілген натрий селен мен теллурды цементтейді және оларды тиотұз балқымасына аударады.

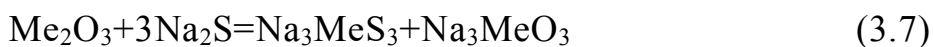
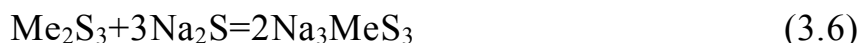
Мырыш сульфиді, натрий сульфиді, мырыш оксиді, натрий карбонаты кейбір мышьяк, селен және басқа металдардың сульфидтерімен натрий штейн-шлак балқымасын құрайды (реакциялар 27-28).

Сондай-ақ, біз 31-32 реакциялары бойынша селен мен теллур тиотұздарын синтездедік.

Сонымен қатар, балқыту процесінде натрий силикаттарының түзілу реакциясы, сондай-ақ қорғасын-натрий интерметалл қосылыстарының түзілу реакциясы мүмкін:



Құрамында натрий бар тұздары бар шикізатты пирометаллургиялық өңдеу процесінде мынадай схемалар бойынша металл тиотұздарының түзілуі орын алады:



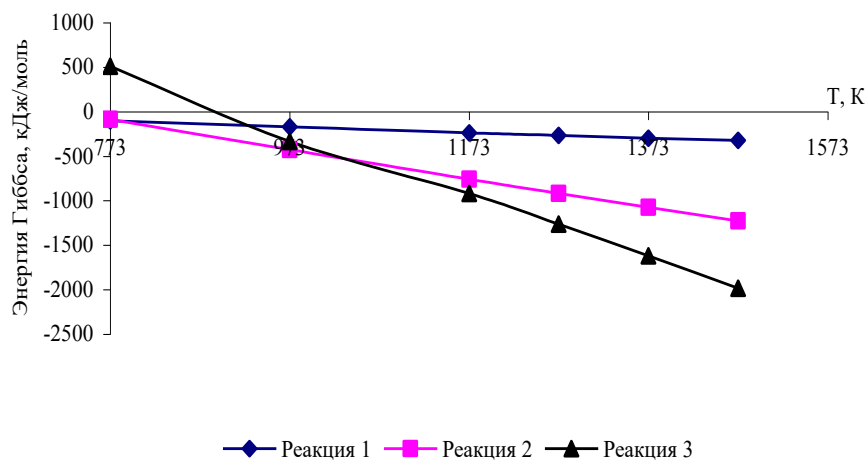
Осылайша, балқытудың негізгі өнімдері – металды қорғасын және натрий штейн-шлак балқымасы (тиотұз балқымасы) болады.

Натрий карбонаты қорғасын сульфидінің балқымада еруіне жол бермейді.

Металл қорғасын және штейн-шлак балқымасы (тиотұз балқымасы) электр пешінің ваннасында екі сұйық қабатты құрайды, олардың бөлу шекарасында осы балқыту өнімдері арасында металдардың өзара әрекеттесуі мен таралуы жүреді.

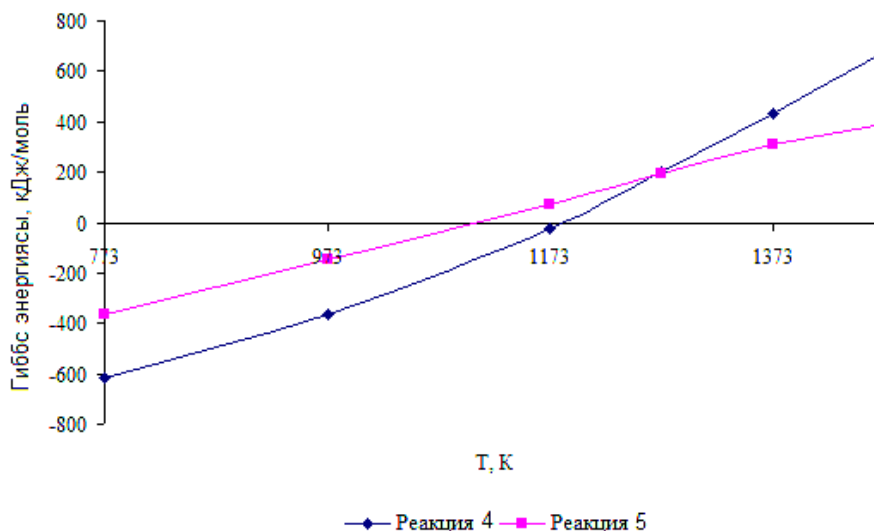
Гиббс энергиясының мөлшерін есептеу жоғарыда аталған 1-3 реакциялардың ықтималдығы өте төмен температурада мүмкін

болатындығын көрсетті 3.1 - сурет 973 К-де осы реакциялардың Гиббс энергиясының теріс мәндерінің бар екенін көрсетеді, бұл сода мен көміртекті қосқанда қорғасынның сульфаттан қалпына келу мүмкіндігін көрсетеді.



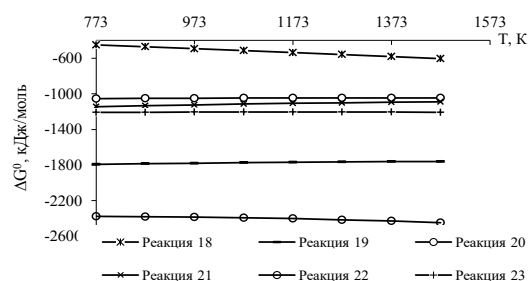
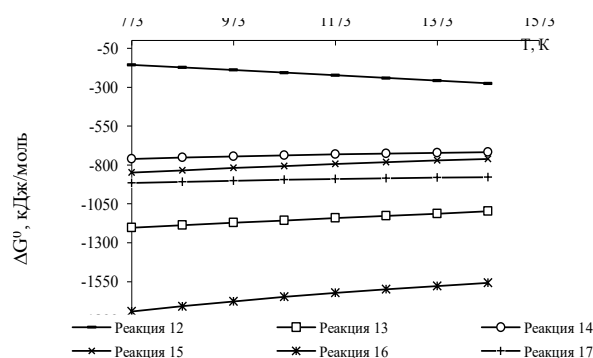
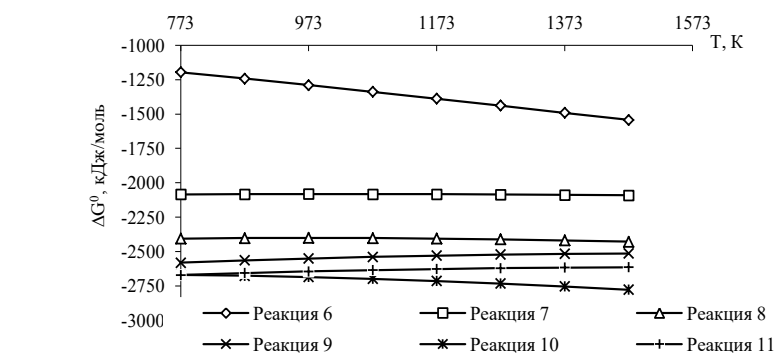
3.1 Сурет – Температураға байланысты қорғасын түзілуінің негізгі реакцияларының Гиббс энергиясының өзгеруі

4-5 реакциялар үшін төмен температурада реакциялардың термодинамикалық ықтималдығы мүмкін. Температураның жоғарылауымен бұл реакциялардың ықтималдығы төмендейді.



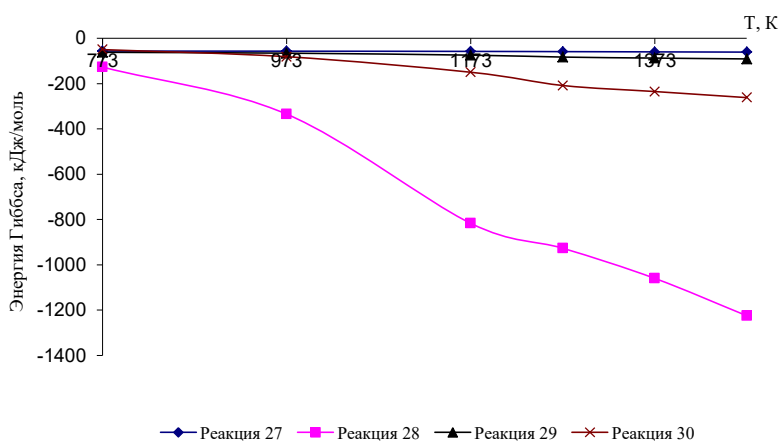
3.2 Сурет – Температураға байланысты мыс селенаттарының бұзылуының негізгі реакцияларының Гиббс энергиясының өзгеруі

773-1473 К температура аралығында рений оксидтерінің түзілу реакцияларына арналған кестеде келтірілген мәліметтер осы реакцияларға белгілі бір баға береді. Гиббс энергиясының теріс мәні берілген оксидтердің түзілу реакциясы толығымен жүретіндігі көрсетеді.



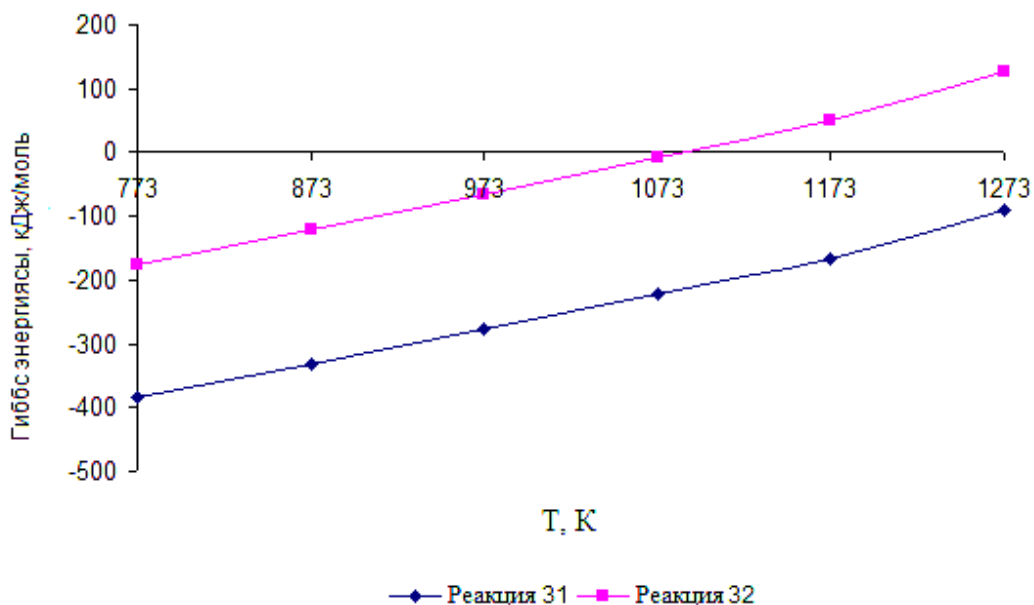
3.3 Сурет – Температураға байланысты рений оксидтері мен сульфидтерін айдаудың негізгі реакцияларының Гиббс энергиясының өзгеруі

Мырыш сульфиді мен мыс пен натрий сульфидінің өзара әрекеттесу реакциялары (29-30 реакциялар) термодинамикалық тұрғыдан мүмкін және өте төмен температурада жүруі мүмкін.



3.4 Сурет – Температураға байланысты мыс пен мырыш тиотұздарының пайда болуының негізгі реакцияларының Гиббс энергиясының өзгеруі.

31-32 реакциялары Гиббс бос энергиясының артуымен сипатталады. Тиотұз селен мен натрий теллурының түзілуінің термодинамикалық талдауы бұл тиотұздардың төмен температурада пайда болу мүмкіндігін көрсетті, осыған сүйене отырып, тиотұздардың әлі де қатты күйде қалыптасуына қатысатын бастапқы материалдардың өзара әсері туралы болжам жасауға болады.



3.5 Сурет – Температураға байланысты селен және теллур тиотұздары түзілуінің негізгі реакцияларының Гиббс энергиясының өзгеруі

3.1 Кесте – 373К-ден 1273К -ге дейінгі температуралар аралығындағы Гиббс энергиясының мәні (ΔG_T^0) (кДж/моль)

Реакциялар		Гиббс энергиясының өзгеруі (ΔG_T^0), кДж/моль					
		773 К	973 К	1173 К	1273 К	1373 К	1473 К
1	$\text{PbSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{Pb} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 + \text{CO}$	-101,5	-170,4	-235,9	-266,1	-295,5	-323,0
2	$\text{PbSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 9\text{C} \rightarrow \text{Pb} + 2\text{Na}_2\text{S} + \text{CO}_2 + 9\text{CO}$	-83,4	-425,5	-758,2	-916,8	-1073,9	-1228,3
3	$\text{PbSe} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{Pb}_{\text{мет}} + \text{Na}_2\text{SeO}_3 + \text{Na}_2\text{S} + 2\text{CO}_2$	510,2	-332,6	-917,06	-1264,2	-1619,1	-1981,8
4	$\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SeO}_3 + 2\text{CuO} + \text{CO}_2$	-613,2	-365,3	-25,9	203,2	469,8	687,2
5	$\text{CuSe} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SeO}_3 + \text{CuO} + \text{CO}_2$	-364,8	-148,4	-69,2	194,9	220,9	260,6
6	$\text{Re}_2\text{S}_7 + 8\text{O}_2 = 2\text{ReO} + 7\text{SO}_2$	-1195,6	-1289,9	-1388,2	-1438,9	-1490,5	-1542,9
7	$\text{Re}_2\text{S}_7 + 8,5\text{O}_2 = \text{Re}_2\text{O}_3 + 7\text{SO}_2$	-2084,7	-2082,4	-2083,6	-2085,3	-2087,9	-2091,2
8	$\text{Re}_2\text{S}_7 + 9\text{O}_2 = 2\text{ReO}_2 + 7\text{SO}_2$	-2405,8	-2401,4	-2406,1	-2411,6	-2419,1	-2428,4
9	$\text{Re}_2\text{S}_7 + 10\text{O}_2 = 2\text{ReO}_3 + 7\text{SO}_2$	-2581,4	-2550,8	-2529,8	-2522,5	-2517,3	-2513,9
10	$\text{Re}_2\text{S}_7 + 10,5\text{O}_2 = \text{Re}_2\text{O}_7 + 7\text{SO}_2$	-2669,8	-2685,7	-2714,7	-2733,4	-2754,6	-2778,3
11	$\text{Re}_2\text{S}_7 + 11\text{O}_2 = 2\text{ReO}_4 + 7\text{SO}_2$	-2671,3	-2657,1	-2627,3	-2621,2	-2617,1	-2614,7
12	$\text{ReS}_2 + 2,5\text{O}_2 = \text{ReO} + 2\text{SO}_2$	-156,5	-189,3	-222,9	-240,1	-257,4	-274,9
13	$2\text{ReS}_2 + 5,5\text{O}_2 = \text{Re}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$	-1202,3	-1171,2	-1141,2	-1126,6	-1112,2	-1098,1
14	$\text{ReS}_2 + 3\text{O}_2 = \text{ReO}_2 + 2\text{SO}_2$	-761,7	-745,1	-731,9	-726,4	-721,7	-717,6
15	$\text{ReS}_2 + 3,5\text{O}_2 = \text{ReO}_3 + 2\text{SO}_2$	-849,5	-819,8	-793,7	-781,9	-770,8	-760,5
16	$2\text{ReS}_2 + 7,5\text{O}_2 = \text{Re}_2\text{O}_7 + 4\text{SO}_2$	-1742,3	-1676,7	-1621,8	-1598,2	-1577,1	-1558,5
17	$\text{ReS}_2 + 4\text{O}_2 = \text{ReO}_4 + 2\text{SO}_2$	-915,5	-901,1	-889,7	-885,0	-881,1	-877,8
18	$\text{ReS}_3 + 3,5\text{O}_2 = \text{ReO} + 3\text{SO}_2$	-451,3	-493,3	-537,1	-559,6	-582,4	-605,6
19	$2\text{ReS}_3 + 7,5\text{O}_2 = \text{Re}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2$	-1791,8	-1779,3	-1769,5	-1765,5	-1762,2	-1759,4
20	$\text{ReS}_3 + 4\text{O}_2 = \text{ReO}_2 + 3\text{SO}_2$	-1056,4	-1049,1	-1046,0	-1045,9	-1046,7	-1048,3
21	$\text{ReS}_3 + 4,5\text{O}_2 = \text{ReO}_3 + 3\text{SO}_2$	-1144,2	-1133,4	-1107,9	-1101,4	-1095,8	-1091,1

3.1 Кестенің жалғасы

Реакциялар		Гиббс энергиясының өзгеруі (ΔG_T^0), кДж/моль					
		773 К	973 К	1173 К	1273 К	1373 К	1473 К
22	$2\text{ReS}_3 + 9,5\text{O}_2 = \text{Re}_2\text{O}_7 + 6\text{SO}_2$	-2376,9	-2382,7	-2400,6	-2413,6	-2428,9	-2446,5
23	$\text{ReS}_3 + 5\text{O}_2 = \text{ReO}_4 + 3\text{SO}_2$	-1210,2	-1205,2	-1203,9	-1204,5	-1206,1	-1208,4
24	$2\text{ReO}_3 + 0,5\text{O}_2 = \text{Re}_2\text{O}_7$	-43,36	-37,13	-34,41	-34,46	-35,51	-37,57
25	$2\text{ReO}_2 + 1,5\text{O}_2 = \text{Re}_2\text{O}_7$	-218,88	-186,57	-158,06	-145,35	-133,73	-123,22
26	$\text{Re}_2\text{O}_3 + 2\text{O}_2 = \text{Re}_2\text{O}_7$	-54,00	-50,55	-48,07	-47,17	-46,49	-46,04
27	$\text{ZnS} + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnS}_2$	-56,4	-57,0	-57,9	-59,0	-60,0	-61,1
28	$\text{ZnS} + 3\text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_6\text{ZnS}_4$	-127,3	-335,0	-817,0	-927,0	-1060,0	-1225,0
29	$2\text{Cu}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{Cu}_4\text{S}_3$	62,0	-65,7	-74,5	-83,0	-87,5	-91,1
30	$4\text{Cu}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{Cu}_8\text{S}_5$	-50,0	-81,3	-150,0	-208,5	-235,2	-262,0
31	$\text{Te} + \text{Na}_2\text{S} + \text{S}_2 = \text{Na}_2\text{TeS}_3$	-382,57	-330,92	-277,42	-222,23	-165,51	-91,045
32	$\text{Se} + \text{Na}_2\text{S} + \text{S}_2 = \text{Na}_2\text{SeS}_3$	-175,92	-122,24	-66,485	-8,8692	50,4489	127,663

3.2 Қорғасын сульфаттарының термохимиялық ыдырау кинетикасын зерттеу

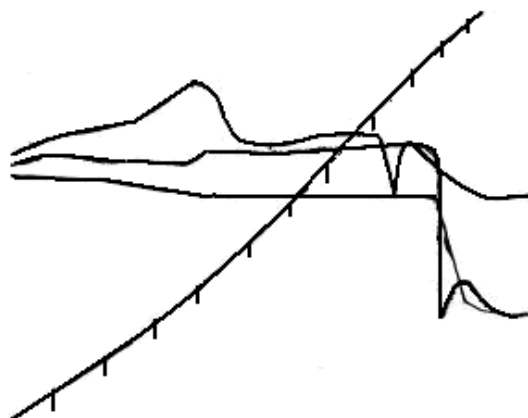
Жоғарыда айтылғандай шаң мен шламдардағы қорғасын негізінен оксид, сульфат және окисульфат түрінде болады.

Қоспасыз қыздыру кезінде бастапқы шаң мен шламдардың әрекетін анықтау үшін олардың термограммасы алынды.

Дифференциалды жылу шламының қисық сызығында 70 және 840 °С температурада екі эндотермиялық әсер және 400°С температурада бір экзотермиялық әсер байқалады. Біріншісі 70°С температурада ылғалды кетіруге сәйкес келеді. 840 °С температурада эндотермиялық әсер қорғасын сульфатының фазалық түрлену және ыдырау реакцияларына жауап береді, бұл оның оксидтерінің пайда болуына әкеледі. Қорғасын сульфатының ыдырауы схема бойынша қадаммен жүреді $2\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \rightarrow 2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \rightarrow 3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbO}$. Соңғысын растау ретінде – бөлінген күкірт ангидридіне сәйкес келетін TG қисығындағы салмақтың күрт төмендеуі болып табылады.

Біз реакция газ тәрізді өнімдерін йодометриялық титрлеуді қолдана отырып, 1000-1200°С температура аралығында қорғасын сульфатының термохимиялық ыдырау кинетикасын зерттедік [55].

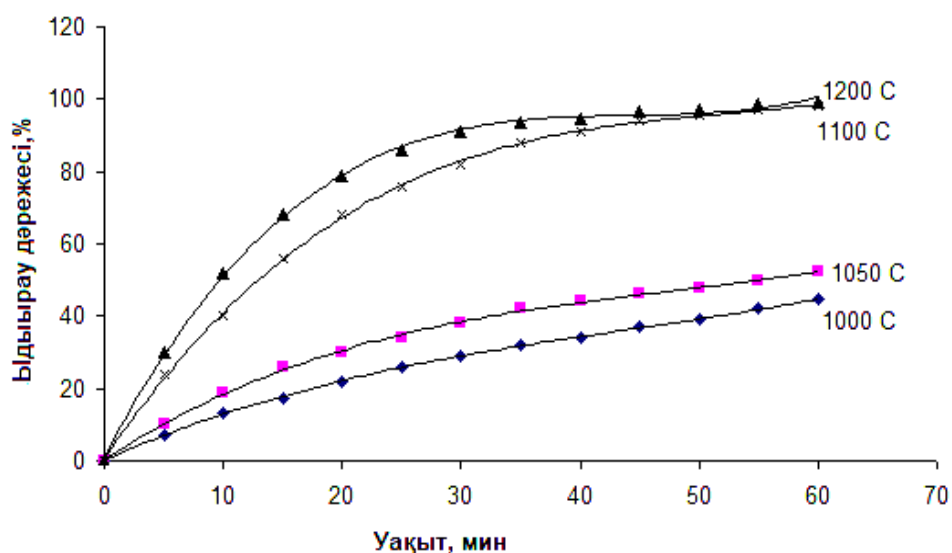
Бастапқы заттың массасы толық ыдырау кезінде 0,001 г-моль күкірт диоксидінің бөлінуі есебінен алынды. 1000, 1050, 1100 және 1150 °С температурада қорғасын сульфатының диссоциациясының изотермиялық емес кинетикасын зерттеу нәтижелерін талдау негізінде температураның жоғарылауымен күкірт диоксидінің бөліну жылдамдығы мен ыдырау дәрежесі жоғарылайтыны анықталды. 1000 °С кезінде бастапқы кезеңдегі реакция жылдамдығы 0,79 мг/мин SO_2 құрайды және 60 минут ішінде ыдырау дәрежесі 44,6% жетеді. 1150 °С температурада реакция жылдамдығы 5,7 мг/мин SO_2 - ге жетеді және 60 минут ішінде қорғасын сульфаты толығымен ыдырайды (3.2-кесте).



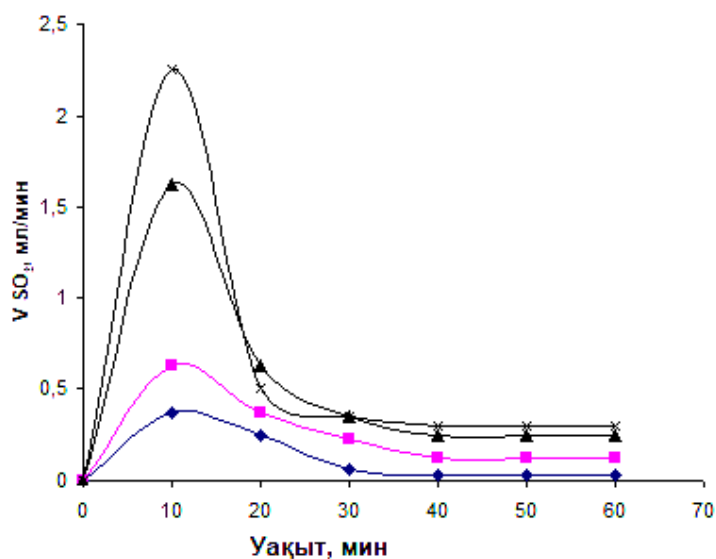
3.8 Сурет – «Қазақмыс корпорациясы» ЖШС шламының термограмма-сы

3.2 Кесте – Қорғасын сульфаты мен активтендіру энергиясының ыдырау жылдамдығы мен тұрақтысының температураға тәуелділігі

Темпе- ратура, °C	Ыдырау дәрежесі, %	Жылдамдық тұрақтысы К, мин-1	Температура аралығы, °C	Активтендіру энергиясы, кДж/моль
1000	44,60	0,0126	1000-1050	39,5
1050	45,80	0,0360		
1100	95,98	0,0527	1050-1100	34,0
1150	99,99	0,1021	1100-1150	28,5



3.9 Сурет – Температураға байланысты қорғасын сульфатының ыдырау дәрежесі



3.10 Сурет – Температураға байланысты қорғасын сульфатының ыдырау жылдамдығы

3.2.1 Қорғасын монооксисульфатының ыдырау кинетикасын зерттеу ($\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$)

$\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ оксисульфатының ыдырау процесінің кинетикасы 1000, 1050, 1100, 1150 және 1200°C температураларда зерттелді.

Реакция кинетикасын зерттеу барысында 1000°C температурада ыдырау жылдамдығы шамалы, іс жүзінде өзгермейді және тәжірибе кезінде (60 минут) оның мәні 0,29 мг/мин болатыны анықталды. 23,0 % өзгеру дәрежесіндегі ыдырау жылдамдығының тұрақтысы 0,0013 мин⁻¹ құрайды.

Температураның 1050°C-қа дейін жоғарылауымен оксисульфаттың ыдырау жылдамдығы жоғарылайды және 0,0028 мин⁻¹ шамасына тең болады. 60 минут ішінде ыдырау дәрежесі 48,5 %-ға жетеді.

1100°C кезінде реакция жылдамдығының тұрақтысы 0,0055 мин⁻¹ дейін көтеріледі. $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ қосылысының максималды ыдырау жылдамдығы реакция басталғаннан бастап алтыншы минутта байқалады. Ол 1,86 мг/мин күкірт диоксидін құрайды. Максимумға жеткеннен кейін жылдамдық баяу төмендейді және өзара әрекеттесудің алпысыншы минутында ол 0,34 мг/мин шамаға тең; сонда қорғасын оксисульфатының 1100°C температурада 60 минут ішінде ыдырау дәрежесі 69,7 %-ға жетеді.

Температураның 1150°C-қа дейін көтерілуі ыдырау жылдамдығының тұрақтысын 0,0097 мин⁻¹ шамасына дейін арттырады. Реакция жылдамдығы төртінші минутта максималды мәнге жетеді және 3 мг/мин SO_2 құрайды. $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ құрамындағы қорғасын оксисульфатының 60 минут ішінде ыдырау дәрежесі 92,65 %-ға тең.

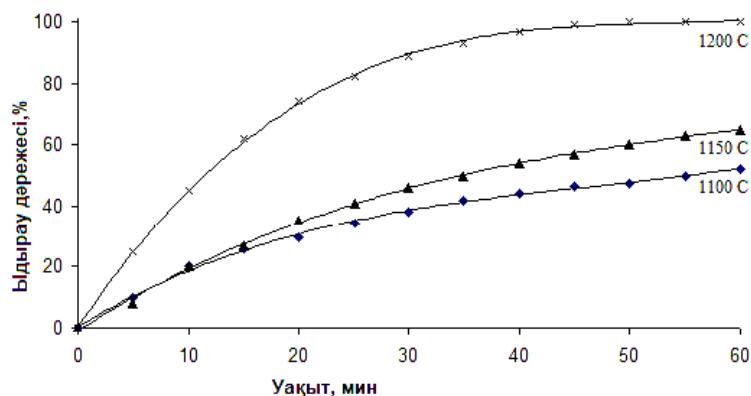
Температураның одан әрі 1200°C-қа көтерілуі ыдырау жылдамдығының тұрақтысын 0,03 мин⁻¹-ге дейін арттырады. Реакция жылдамдығы бірінші минутта 2,85 мг/мин көрсеткішке жетіп, төртінші минутта ол күрт максимумға дейін – 5,4 мг/мин – артады. 1200°C температурада диссоциация дәрежесі 60 минут уақытта шамамен 100 %-ға жетеді.

$\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ қорғасын оксисульфатының ыдырау кинетикасы бойынша эксперименттік мәліметтерді математикалық өңдеу кезінде процесті толық сипаттау үшін фазалық шекарада шектелген реакциялардың математикалық модельдерінің түріне жататын Рогинский теңдеуін қолдануға болатыны анықталды. 1000-1050, 1050-1100 және 1100-1150°C температура аралығында активтендіру энергиясының мәні іс жүзінде өзгермейді және 18-20 кДж/моль құрайды. Активтендіру энергиясы мәнінің шамалы артуы 1150-1200°C температура аралығында 30 кДж/моль дейін байқалады (3.3 кесте).

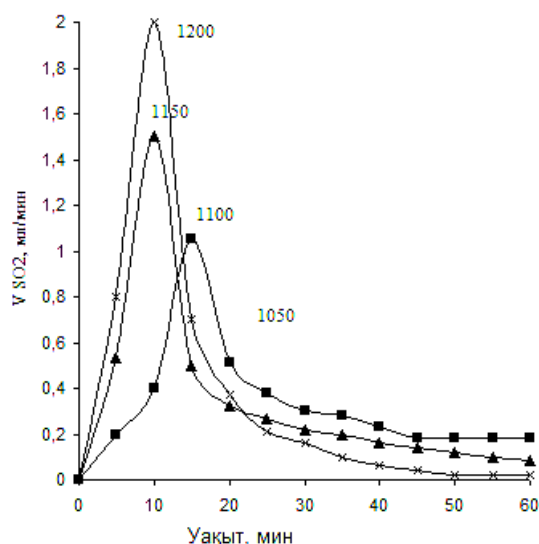
Кинетикалық қисықтардың табиғаты, реакциялар жылдамдығының тұрақтыларының мәні және активтену энергиясының $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ типті қорғасын оксисульфатының ыдырау процесі кинетикалық режимнен диффузияға ауысу режимінде жүретіндігін көрсетуі мүмкін.

Кинетикалық қисықтардың табиғаты, реакциялар жылдамдығының тұрақтыларының мәні және активтендіру энергиясының мөлшері $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$

типті қорғасын оксисульфатының ыдырау процесі кинетикалық режимнен диффузияға ауысу режимінде жүруін көрсетуі мүмкін.



3.11 Сурет – Температурға байланысты PbO·PbSO₄ типті қорғасын оксисульфатының ыдырау дәрежесі



3.12 Сурет – Температурға байланысты PbO·PbSO₄ типті қорғасын оксисульфатының ыдырау жылдамдығы

3.3 Кесте – Жылдамдық константасы мен ыдырау дәрежесі мен активтендіру энергиясының қорғасын оксисульфаты PbO·PbSO₄ үшін температураға тәуелділігі

Температура, °C	Жылдамдық тұрақтысы, К мин ⁻¹	Температура интервалы, °C	Активтендіру энергиясы, кДж/моль
PbO·PbSO ₄			
1000	0,0013		
1050	0,0028	1000-1050	21,75
1100	0,0055	1050-1100	20,0
1150	0,0097	1100-1150	18,50
1200	0,03	1150-1200	30,10

3.2.2 Қорғасын оксисульфатының ыдырау кинетикасын зерттеу ($2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$)

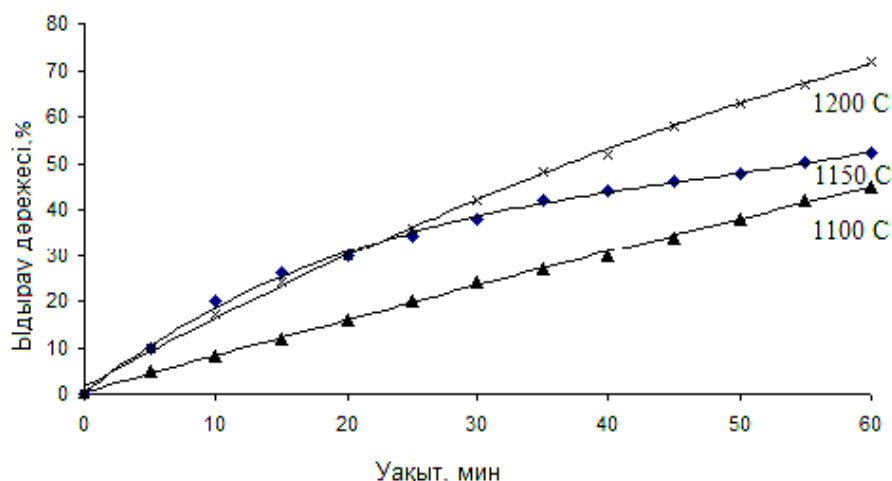
$2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ типті қорғасын оксисульфатының ыдырау кинетикасын зерттеу 1000, 1100, 1150 және 1200°C температураларда жүргізілді. Зерттеулер көрсеткендей, 1000°C температурада ыдырау процесі өте төмен жылдамдықпен жүреді. Процесс жылдамдығының тұрақтысы 0,0003 мин⁻¹ және 60 минуттан кейін ыдырау дәрежесі тек 6,1 % құрайды.

Температураның 1100°C-қа көтерілуімен $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ ыдырау жылдамдығының тұрақтысы 0,0027 мин⁻¹-ге дейін, ал максималды жылдамдық он екінші минутта 0,7 мг/мин SO_2 -ге дейін артып, содан кейін біртіндеп төмендейді және 60 минуттан кейін 0,36 мг/мин құрайды; осы уақыт ішінде ыдырау дәрежесі 42,33 % жетеді.

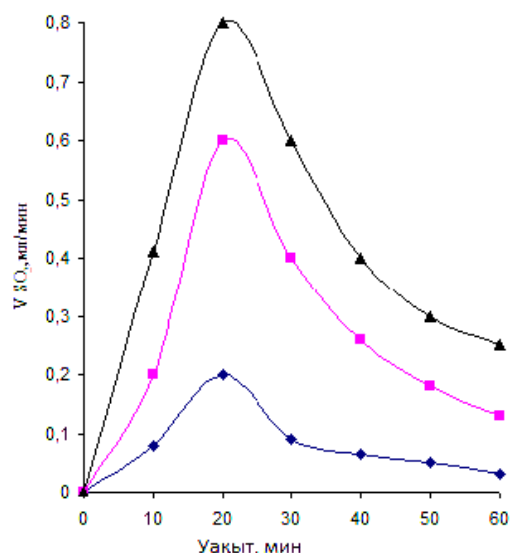
1150°C температурада ыдырау жылдамдығының тұрақтысы 0,0055 мин⁻¹ құрайды. Оксисульфаттың ыдырау жылдамдығы оныншы минутта максималды мәнге ие және 1,7 мг/мин құрайды, 60 минут ішінде ыдырау дәрежесі 65,6 %-ға жетеді.

$2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ типті қорғасын оксисульфатының ыдырау жылдамдығының тұрақтысы 1200°C кезінде күкірт диоксиді бойынша 0,0073 мин⁻¹ құрайды. 60 минут ішінде ыдырау дәрежесі 88,0 % жетеді.

$2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ типті қорғасын оксисульфатының ыдырау кинетикасы үлкен дәлдікпен Рогинский теңдеуімен сипатталады. 1000-1100°C аралығындағы активтендіру энергиясының мәні 30 кДж/моль құрайды, ал 1100-1150 және 1150-1200°C температура аралығында ол сәйкесінше 23 және 16 кДж/моль құрайды (3.4 - кесте). Кинетикалық қисықтардың табиғаты, жылдамдық константаларының мәні, сондай-ақ активтендірудің көрінетін энергиясының мәні процестің өтпелі режимде жүретінін көрсетеді



3.13 Сурет – $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ типті қорғасын оксисульфатының температураға байланысты ыдырау дәрежесі



3.14 Сурет – $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ типті қорғасын оксисульфатының температураға байланысты ыдырау жылдамдығы

3.4 Кесте – Жылдамдық константасы мен ыдырау дәрежесі мен активтендіру энергиясының қорғасын $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ типті оксисульфаттар үшін температураға тәуелділігі

Температура, °C	Жылдамдық тұрақтысы, $\text{K}_{\text{мин}}^{-1}$	Температура интервалы, °C	Активтендіру энергиясы, кДж/моль
$2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$			
1000	0,0003	1000-1100	30,0
1100	0,0027	1100-1150	23,213
1150	0,0055		
1200	0,0073	1150-1200	16,25

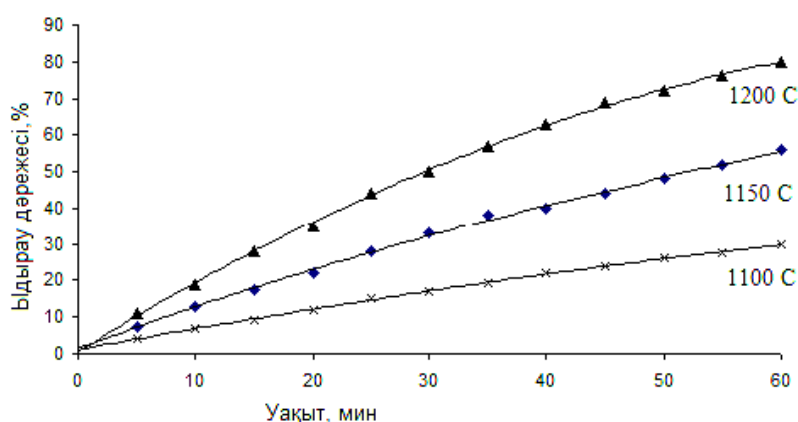
3.2.3 $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ қорғасын типті оксисульфаттың ыдырау кинетикасын зерттеу

$4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ қосылыстың ыдырау кинетикасын зерттеу 1050, 1100, 1150 және 1200°C температураларда жүргізілді. Осы температуралардағы ыдырау жылдамдығының константалары сәйкесінше мәндерді құрайды: 0,0005; 0,0017; 0,0038; 0,0058 мин^{-1} .

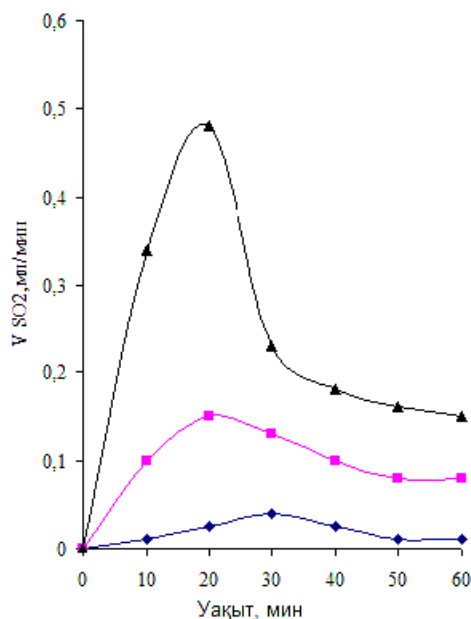
$4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ қосылысының ыдырау жылдамдығының тұрақтылары сәйкес температураларда $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ және $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ қосылыстарына карағанда едәуір төмен болғандықтан, бірдей уақыт аралығында ыдырау дәрежесі төмен мәндерге жетеді. Сонымен, 60 минут ішінде 1050°C температурада ыдырау дәрежесі 10,95 %, 1100°C кезінде – 28,55 %, 1150°C кезінде – 54,0 %, ал 1200°C кезінде – 71,65 % құрайды. 1050-1100°C температуралық аралықта активтендіру энергиясы 35 кДж/моль тең болса, температура 1100-

ден 1150°C-қа дейін көтерілгенде ол 26 кДж/моль мәнге дейін төмендейді. Одан әрі температураны 1150-1200°C аралыққа дейін жоғарылатқан жағдайда активтендіру энергиясының мәні 15,0 кДж/моль дейін төмендейді. Температураның жоғарылауымен активтендіру энергиясы мәндерінің төмендеуі диффузиялық факторлардың реакция жылдамдығына тежеу әсерінің жоғарылауын көрсетуі мүмкін (3.16 - сурет).

Температураның жоғарылауы себебінен активтендіру энергиясының мәндерінің төмендеуі диффузиялық факторлардың реакция жылдамдығына тежегіш әсердің жоғарылауын көрсетуі мүмкін. $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ типті қорғасын оксисульфатының ыдырау процесі 1050-1100°C интервалында кинетикалықтан диффузияға ауысу режимінде дамиды, ал 1150-1200°C интервалында күкірт диоксидінің конденсацияланған және газ тәрізді фазалардың бөліну шекарасына диффузиясы шектеуші сатыға айналады (3.5 - кесте).



3.15 Сурет – $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ типті қорғасын оксисульфатының температураға байланысты ыдырау дәрежесі



3.16 Сурет – $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ типті қорғасын оксисульфатының температураға байланысты ыдырау жылдамдығы

3.5 Кесте – Жылдамдық константасы мен ыдырау дәрежесінің және активтену энергиясының $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ қорғасын типті оксисульфаттар үшін температураға тәуелділігі

Температура, °C	Жылдамдық тұрақтысы, $\text{K}_{\text{мин}}^{-1}$	Температура интервалы, °C	Активтендіру энергиясы, кДж/моль
$4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$			
1050	0,0005	1050-1100	34,90
1100	0,0017	1100-1150	26,20
1150	0,0038		
1200	0,0058	1150-1200	14,70

$\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ және $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ сияқты қорғасын оксисульфаттарының ыдырау кинетикасын зерттеудің формальды математикалық түсіндірмесі барлық осы қосылыстар үшін эксперименттік мәліметтер Рогинский теңдеуімен толығымен қанағаттандырылатындығын көрсетті, оның негізінде процесс жылдамдығы бастапқы және соңғы фазалардың интерфейсінде бақыланады және әдетте реакцияға түскен реагент бетіне пропорционал болады. $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ және $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ типті оксисульфаттар негізінен қорғасын моносальфатының ыдырау өнімдері болып табылады ($\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$). Осыған байланысты ыдырау жылдамдығының константалары ыдырайтын бастапқы заттағы әрекеттеспеген сульфаттың құрамына тікелей байланысты. Сульфаттың концентрациясы неғұрлым аз болса, диффузиялық факторлардың ыдырау жылдамдығына әсері соғұрлым көп болады және сол уақыт аралығында конверсия тереңдігі соғұрлым аз болады [54].

3 - бөлім бойынша қорытындылар

1 Қорғасынның сульфатты және оксисульфатты қосылыстарының натрий сульфаты, сода және көміртегімен металдық қорғасынның бөлінуімен реакцияларының ықтималдығының термодинамикалық талдауы Гиббс энергиясының 573 К теріс мәніне ие.

2 Термодинамикалық деректерді талдаудан металл (мыс, мырыш, селен, теллур) – күкірт-натрий сульфиді жүйесіндегі реакциялардың ықтималдығы тиісті металдардың тиотұздарының түзілуі 573-873К төмен температурада мүмкін болатындығын көрсетті.

3 Барлық зерттелген рений қосылыстарының тотығу процестері Гиббс энергиясының теріс мәндеріне ие. Термодинамикалық тұрғыдан оның сульфидтерінен жеті балама рений оксиді – Re_2O_7 түзілуі мүмкін.

4 $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ және $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ сияқты қорғасын оксисульфаттарының ыдырау кинетикасын зерттеу барлық осы қосылыстар үшін эксперименттік мәліметтер Рогинский теңдеуімен сипатталатындығы

анықталды. $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ және $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ типті оксисульфаттар негізінен қорғасын моносulfатының ыдырау өнімдері болып табылады ($\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$). Осыған байланысты ыдырау жылдамдығының константалары ыдырайтын бастапқы заттағы әрекеттеспеген сульфаттың құрамына тікелей байланысты.

Жүргізілген зерттеулер қорғасын шаңын өңдеудің кешенді электротермиялық әдісінің негізгі реакцияларының жүруінің кинетикалық ерекшеліктерін белгілеуге, зерттелетін реакциялардың жүру аймақтарын анықтауға мүмкіндік берді.

4 Тәжірибелік бөлім

4.1 Шандар мен шламдарды электрбалқыту процесінде металдардың әрекетін эксперименттік зерттеу

Мыс балқыту зауыттарының шандары мен шламдарында қорғасын, мыс, мырыштан басқа, құрамында серіктес металдар, әсіресе шашыраңқы элементтер бар екені белгілі.

Материалдық құрамның өзгеруі натрий сульфатын немесе оның сода қоспасын қолдана отырып, мыс балқыту өндірісінің шаңын ұтымды өндеудің жаңа әдістерін жасау міндетін қояды. Мыс балқыту зауыттарының шандары мен шламдары қорғасынға (27-62%), шағын (3% дейін) және шашыранды металдарға бай (0,1-0,3 %) [55].

Біздің зерттеулеріміз мыс балқыту зауыттарының шандары мен шламдарын натрий сульфатымен немесе оның содасы мен құрамында көміртегі бар тотықсыздандырғыш қоспасымен балқыту кезінде ауыр түсті, аз ауыр және сирек шашыраңқы металдардың әрекетін зерттеуге арналған.

Тотықсыздандырғыш ортасында кешенді түзгіштерді (сульфат, натрий карбонаты) қолдана отырып, шаңды электротермиялық өндеуді зерттеу үшін:

1) «Қазақмыс корпорациясы» ЖШС мыс балқыту өндірісінің шаңы мен шламдары;

2) «таза» маркалы натрий сульфаты, техникалық сода және ағаш көмір БАУ енгізілді.

Құрамында күкірт пен мышьяқтың едәуір мөлшері бар мыс балқыту өндірісінің шаңдары мен шөгінділерінің балқуын азайту сирек кездесетін және ізді металдарды тиотүздар балқымасына неғұрлым толық алу мақсатында жүргізілді. Мұндай шаңды натрий сульфаты мен сода қоспасымен, кейде шаңда күкірт көп болған кезде – тек содамен еріту ұсынылады [56].

Бастапқыда тек «Жезқазғантүстімет» ӨБ және «Балқаштүстімет» ӨБ шаңдарынан, содан кейін осы шаңдардың мыс балқыту өндірісінің натрий сульфаты мен карбонаты бар шламдарымен қоспасынан тұратын шикіқұрамға аздаған мөлшерде сода (15-20 %) құйылған кезде қорғасынды алу шамамен 84% - ды құрайды.

Шикіқұрамдағы соданың көбеюі қорғасынның металға бөліп алынуын одан әрі арттыруға әкеледі. Сода шығыны шаңның 35-40% болған кезде қорғасынды металға шығару 98-99% құрайды.

Шаңда бос жыныстың құрамдас бөліктері аз болғандықтан, балқыту кезінде шлақтың пайда болуы аз және оны натрий штейн-шлак балқымасынан ажырату өте қиын.

Балқыту өнімдерін жақсы бөлу, бос жыныстың компоненттерін процестен шығару үшін зарядқа белгілі бір мөлшерде ағынды компоненттерді, кальций оксидін, темір оксидін және т. б. енгізу керек.

Сонымен, сода шығыны шаңның 35-40% болған кезде, қара металға қорғасын алу 98-99% құрайды. Штейн-шлакқа айналады: мырыш 87-88,0 %,

мышьяк 82-84 %. Шихта құрамындағы сода мөлшерінің одан әрі жоғарылауы (40% - дан жоғары) қара металға қорғасын алу мөлшері жоғарыламайды.

Шихтаға натрий сульфаты енгізілгеннен кейін балқыту өнімдері тез ериді және бір-бірінен оңай бөлінеді. Қорғасынның жоғары бөлінуіне қол жеткізіледі.

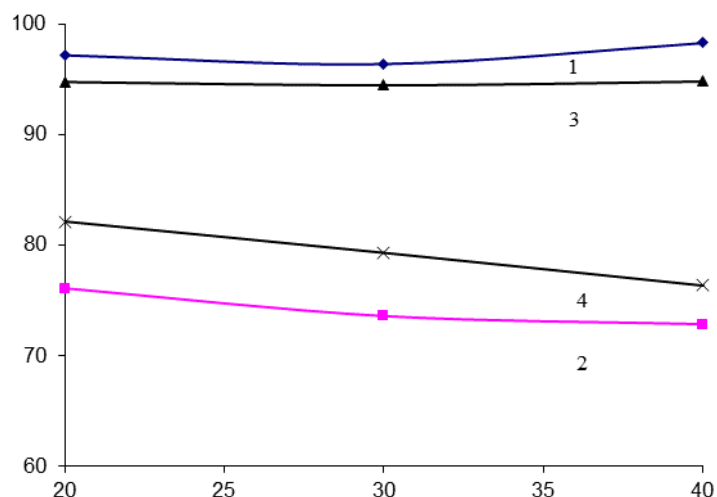
Тотықсыздандырғыш ортасында шаң мен шламды балқыту процесін 1100°C температурада жүргізуге болады, шламға қатысты:шаң=1:3. сода шығыны 20-25%, натрий сульфаты – 5% құрайды. Бұл ретте қара металда қорғасынның жоғары бөлінуі байқалады – 98,31 %, айдау кезінде рений мен кадмий – тиісінше 70 және 94%-дан астам (4.2 - кесте, 4.1-4.4 - суреттер).

4.1 Кесте – Шихта компоненттеріне байланысты «Қазақмыс корпорациясы» ЖШС шламдары мен шаңдарынан металдарды алу

Шаң массасынан жүктелген, %			Алынған, г		Металдардың құрамы, масс. %						Бөліп алу, %								
Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	C	қара қорғасын	балқыма	қара қорғасын құрамында		тиотұздар балқымасында				қара қорғасын құрамында		тиотұздар балқымасында				ұшырынды шаңдарға		
					Pb	Cu	Pb	Cu	Cd	Re	Pb	Cu	Pb	Cu	Cd	Re	Cu	Cd	Re
ЖМЗ шаңы. Шарттары: шаңды ілу 50 г, t=1100 °С, ұстау уақыты – 30 мин. Химиялық құрамы, масс. %: Pb – 42,95; Cu – 3,73; Cd – 0,67; Re – 0,014																			
25	-	10	25,0	10,0	95,1	0,68	8,25	7,26	1,41	0,0071	94,32	12,7	3,6	78,42	3,9	11,0	6,88	93,1	81,0
30	-	10	25,05	14,5	97,29	1,12	3,59	3,76	0,18	0,0067	96,45	22,61	2,73	71,26	0,78	18,33	3,13	93,22	74,67
35	-	10	25,5	15,0	97,30	1,14	3,0	3,47	0,18	0,0067	99,96	25,0	2,2	68,96	0,82	19,2	4,04	93,18	74,8
40	-	10	25,6	15,2	96,2	1,18	3,0	3,34	0,18	0,0066	99,61	26,22	2,38	67,63	0,84	19,24	4,15	93,16	74,7
БМЗ шаңы. Шарттары: шаңды ілу 100 г, t=1100 °С, ұстау уақыты – 30 мин. Химиялық құрамы, масс. %: Pb – 35,62; Cu – 4,42; Cd – 0,24.																			
15	-	8	45,4	17	89,1	0,93	0,82	8,49	0,3	-	96,82	23,97	0,3	74,47	0,55	-	0,54	99,46	-
20	-	8	45,0	20	89,15	0,97	0,78	7,11	0,06	-	96,0	24,79	0,38	75,05	0,13	-	0,13	99,87	-
25	-	8	44,0	26	88,9	1,13	0,70	5,15	0,05	-	93,7	28,25	0,41	71,52	0,14	-	0,28	99,86	-
30	-	8	44,2	33	89,2	1,15	0,57	3,98	0,06	-	94,42	28,88	0,48	70,76	0,22	-	0,36	99,78	-

4.1 Кестенің жалғасы

Шаң массасынан жүктелген, %			Алынған, г		Металдардың құрамы, масс. %						Бөліп алу, %								
Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	C	қара қорғасын	балқыма	қара қорғасын құрамында		тиотұздар балқымасында				қара қорғасын құрамында		тиотұздар балқымасында				ұшырынды шаңдарға		
					Pb	Cu	Pb	Cu	Cd	Re	Pb	Cu	Pb	Cu	Cd	Re	Cu	Cd	Re
Аралас ЖМЗ және БМЗ шаңдары. Шарттары: шаңды ілу 50 г, шаң қатынасы ЖМЗ:БМЗ=1:1,t=1180 °С, ұстау уақыты – 30 мин. Химиялық құрамы, масс. %: Pb – 39,2; Cu – 4,0; Cd – 0,4; Re – 0,014																			
15	5	8	18,0	16,5	98,02	1,12	7,17	3,10	0,72	0,009	98,08	27,57	6,72	71,54	3,95	64,8	0,89	96,0	35,2
20	10	8	17,0	15,5	97,19	1,11	3,28	3,23	0,42	0,0094	93,14	26,18	2,94	71,22	2,2	32,34	2,6	97,8	67,66
25	15	8	15,8	19	98,08	1,09	9,72	2,91	0,42	0,012	89,08	24,37	9,00	74,61	2,56	48,0	1,02	97,4	52,0
30	20	8	16,0	19,4	97,1	1,13	8,5	2,79	0,40	0,013	89,01	25,49	8,99	72,68	2,48	52,83	1,83	97,5	47,1
«Қазақмыс корпорациясы» ЖШС аралас шаңдар мен шламдар. Шарттары: 130 г шаңды ілу, шаңның шламға қатынасы: = 3: 1, t=1175 °С,– 30 мин. , масс. %: Pb – 35,4; Cu – 2,8; Cd – 0,67; Re – 0,014																			
20	-	8	32,5	36	35,2	0,97	7,8	7,11	0,21	0,0067	97,2	24,79	5,42	76,02	82,06	94,7			
30	-	8	35,8	36,5	35,4	1,13	1,83	5,15	0,22	0,0081	96,4	28,25	1,21	73,54	79,27	94,4			
40	5	8	34,6	42,2	36,31	1,15	2,0	3,98	0,20	0,0083	98,31	28,88	1,48	72,81	76,34	94,8			



1 – қара қорғасынға қорғасын бөліп алу; 2 – штейн-шлакты балқымаға мыс; 3 – штейн-шлакты балқымаға теллур; 4 – штейн-шлакты балқымаға селен

4.1 Сурет – «Қазақмыс корпорациясы» ЖШС аралас шандары мен шламдарынан 1000°C кезінде сода шығынына байланысты тиісті жартылай өнімдерге Pb, Cu, Cd, Re бөліп алу

4.2 Мыс балқыту зауыттарының шламдарымен бірге қорғасын шандарын кешенді өңдеу кезінде экспериментті ұтымды жоспарлау әдісін пайдалану

Жаңа технологиялық процестерді әзірлеу кезінде зерттеудің оңтайлы стратегиясын таңдау үшін экспериментті жоспарлау әдісі қолданылды. Бұл эксперименттік жұмыстар көлемінің едәуір қысқаруына әкеледі, өйткені ол ең аз тәжірибе санымен ең көп ақпарат алуға мүмкіндік береді [57].

Металлургиялық эксперименттің ең көп таралған міндеті-температура, ұзақтығы, әртүрлі реагенттер мен қоспаларды тұтыну, сұйықтың қаттыға қатынасы, негізгі зат пен қоспалардың дәндерінің мөлшері және т. Б. сияқты бірқатар факторларға байланысты өнімнің шығымдылығын немесе заттың өзгеру дәрежесін табу. Барлық факторлардың белгілі бір мәнге бір уақытта әсер етуі белгілі бір нақты және іс жүзінде қайталанатын нәтиже береді, бұл объективті іргелі көп факторлы тәуелділіктің болуын көрсетеді.

Зерттеулер эксперименттерді жоспарлау матрицасының көмегімен жүргізілді. Матрица – бұл экспериментті ұтымды жоспарлауға қатысты m бағандары мен n жолдары бар тікбұрышты кесте түрінде ұсынылған сандар жиынтығы, бағандар саны зерттелетін факторлардың санына сәйкес келеді, ал жолдар саны эксперименттер санына тең. N эксперименттерінің саны $n = p^2$ формуласы бойынша әр факторға берілген p деңгейлерінің немесе мәндерінің санымен анықталады. Әдетте деңгейлер саны 5-ке тең таңдалады. Бұл жағдайда эксперименттер саны 25 болады [58-59].

Зерттеу үшін бастапқы материал ретінде:

- Балқаш мыс қорыту зауытының конвертерлік шаңдары, құрамында, %: Pb – 23,4 %; Cu – 7,45 %; Zn – 8,11 %; As – 0,26 %;
- Жезқазған мыс балқыту зауытының конвертерлік шаңдары, құрамында, %: Pb – 42,95 %; Cu – 3,73 %; Zn – 6,5 %; As – 1,1 %;
- күкірт қышқылды шламдар, құрамы, %: Pb – 62,8 %; Cu – 0,44 %; Zn – 0,1 %; As – 0,06 %;
- «химиялық таза» маркалы натрий сульфаты;
- «химиялық таза» маркалы натрий карбонаты;
- тотықсыздандырғыш ретінде – кокс (83-85 % көміртегі).

Шаңмен бірге шламды балқытудың зертханалық зерттеулері электр пештерінде жүргізілді. Құрамында медеэлектrolитті шлам, конвертерлік шаң, сульфат және натрий карбонаты, құрамында көміртегі бар тотықсыздандырғыш бар шикіқұрам алундтық тигельдерге салынып, белгілі бір температурада балқытылды.

Зерттеу міндеті реагенттердің оңтайлы шығынын анықтау, сонымен қатар балқытудың оңтайлы режимін, яғни балқу температурасы мен ұзақтығын анықтау болды. Жоспарлау матрицасына сәйкес бес фактор үшін әр фактордың 5 деңгейінде 25 тәуелсіз эксперимент жүргізілді (4.2 – кесте).

4.2 Кесте – Зерттелетін факторлардың деңгейлері

Фактор	Деңгей				
	1	2	3	4	5
x ₁ , температура, °C	850	950	1050	1150	1250
x ₂ , ұстау уақыты, мин.	12	24	36	48	60
x ₃ , Na ₂ CO ₃ құрамы, %	10	20	30	40	50
x ₄ , Na ₂ SO ₄ құрамы, %	2	4	6	8	10
x ₅ , C құрамы, %	4	8	12	16	20

Эксперимент жоспарының құрылымы барлық эксперименттерді жүргізу кезінде кез-келген фактордың әр деңгейі барлық басқа факторлардың әр деңгейімен бір рет кездесетіндігінде болды, осылайша эксперимент нәтижелерін кез-келген деңгейде іріктеу кезінде кез-келген фактордың әсерін орташалаңдыру қамтамасыз етілді. Ол үшін экспериментте әр фактордың әр деңгейі қабылданған деңгейлер сияқты бірнеше рет орнатылады. Бұл эксперимент нәтижелерін кез-келген фактордың кез-келген деңгейіне іріктеуде кез-келген фактордың орташа әсерін қамтамасыз етеді, яғни барлық факторлардың кездейсоқ өзгеруімен эксперименттердің шексіз үлкен санымен қол жеткізілетін әсер қамтамасыз етіледі. Осылайша, математикалық статистика заңдарын қолдануға мүмкіндік ашылады және эксперименттер арасында үнемдеуге қол жеткізіледі.

4.3 Кесте – Бес факторлы эксперименттің матрицасы

Тәжірибе №	Факторлар деңгейі				
	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₅
1	850	12	10	2	4
2	850	36	30	6	12
3	850	24	20	4	8
4	850	60	50	10	20
5	850	48	40	8	16
6	1050	12	30	4	20
7	1050	36	20	10	16
8	1050	24	50	8	4
9	1050	60	40	2	12
10	1050	48	10	6	8
11	950	12	20	8	12
12	950	36	50	2	8
13	950	24	40	6	20
14	950	60	10	4	16
15	950	48	30	10	4
16	1250	12	50	6	16
17	1250	36	40	4	4
18	1250	24	10	10	12
19	1250	60	30	8	8
20	1250	48	20	2	20
21	1150	12	40	10	8
22	1150	36	10	8	20
23	1150	24	30	2	16
24	1150	60	20	6	4
25	1150	48	50	4	12

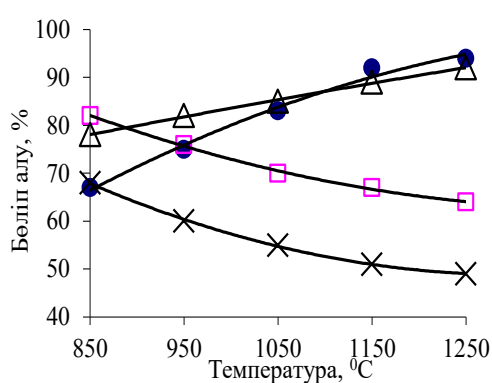
Шаңды электрлік балқыту бойынша тәжірибелік мәліметтерді математикалық өңдеуден кейін факторлар бойынша қорғасынның қара қорғасынға, мысға, мырышқа, мышьякқа – тиотүздар балқымасына алыну дәрежесінің жартылай тәуелділіктері анықталды (4.4 - кесте, 4.5 - сурет). зерттелуде. Кестеге тек маңызды факторлар енгізілді [60].

4.4 Кесте – Жартылай тәуелділік тендеулері, корреляция коэффициенттері және олардың маңыздылығы

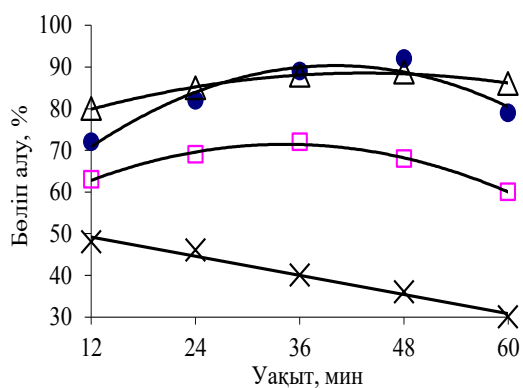
Бөліп алу дәрежесінің ішінара тәуелділіктері	Корреляция коэффициенті R	Корреляция коэффициентінің маңыздылығы t _R
Pb → қара қорғасын		
$y_1 = 12,7721 + 0,08484 \cdot x_1$	0,85	5,43 > 2

4.4 Кестенің жалғасы

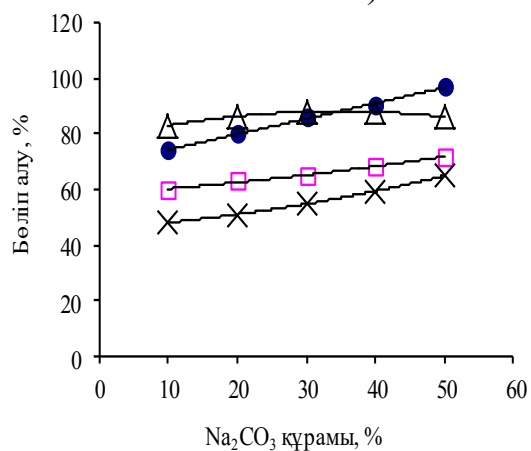
Бөліп алу дәрежесінің ішінара тәуелділіктері	Корреляция коэффициенті R	Корреляция коэффициентінің маңыздылығы t_R
$y_3=62,4862+0,46086 \cdot x_3$	0,86	5,87>2
$y_5=63,7752+0,8962 \cdot x_5$	0,71	2,49>2
Cu → тио тұздарға		
$y_1=76,5-0,00048 \cdot (x_1-1064)^2$	0,92	14,0>2
$y_2=70,86-0,0169 \cdot (x_2-36)^2$	0,66	5,20>2
$y_3=67,0-0,0609 \cdot (x_3-23)^2$	0,81	5,92>2
Zn → тио тұздарға		
$y_1=31,7302+0,0517 \cdot x_1$	0,85	5,33>2
$y_2=89+0,0033 \cdot (x_2-66)^2$	0,68	2,52>2
$y_4=84+0,06575 \cdot (x_4-3)^2$	0,68	2,23>2
$y_5=87,45+0,1487 \cdot x_5$	0,75	3,07>2
As → тио тұздарға		
$y_1=12,362+0,061 \cdot x_1$	0,95	17,62>2
$y_3=52,38+0,754 \cdot x_3$	0,90	10,35>2
$y_5=57,67+5,36 \cdot x_5$	0,94	15,86>2



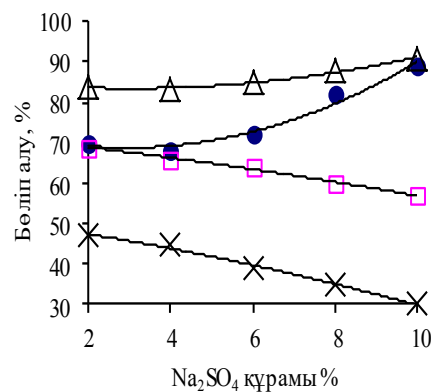
а)



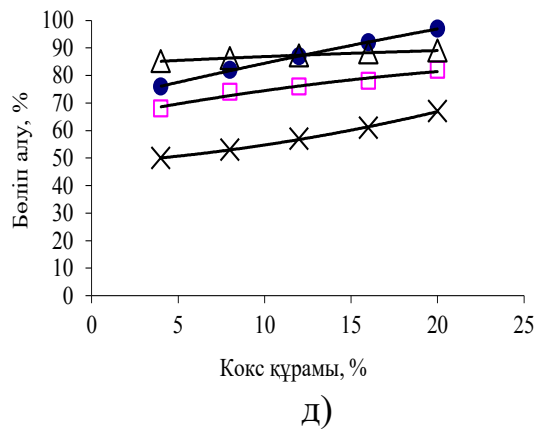
б)



в)



г)



4.2 Сурет – Қорғасынның қара қорғасынға (●) , мысқа (□), мырышқа (Δ), мышьякқа (×) штейнді-шлакты балқымаға алыну дәрежесінің ішінара тәуелділіктері: а) – температуралар (t); б) – ұстау уақыты (τ); в) – сода құрамы (Na₂CO₃); г) – натрий сульфатының құрамы (Na₂SO₄); д) – кокс құрамы (C)

$$y = \frac{[12,7721 + 0,08484 \cdot x_1] \times [62,4862 + 0,46086 \cdot x_3] \times [63,7752 + 0,8962 \cdot x_5]}{(58,48)^2} \quad (4.1)$$

$$y = \frac{[76,5 - 0,00048 \cdot (x_1 - 1064)^2] \times [70,86 - 0,0169 \cdot (x_2 - 36)^2] \times [67,0 - 0,0609 \cdot (x_3 - 23)^2]}{(76,31)^2} \quad (4.2)$$

$$y = \frac{[31,7302 + 0,0517 \cdot x_1] \times [89 + 0,0033 \cdot (x_2 - 66)^2] \times [84 + 0,06575 \cdot (x_4 - 3)^2] \times [87,45 + 0,1487 \cdot x_5]}{(64,5)^3} \quad (4.3)$$

$$y = \frac{[12,362 + 0,061 \cdot x_1] \times [52,38 + 0,754 \cdot x_3] \times [57,67 + 5,36 \cdot x_5]}{(36,5)^2} \quad (4.4)$$

Маңызды жартылай тәуелділіктер негізінде (4.6-кесте) жалпыланған көп факторлы М.М. тендеулер жасалды. Протодьяконов қорғасын (1), мыс (2), мырыш (3), мышьяк (4) алу дәрежесіне арналған.

4.2 - суреттен көріп отырғанымыздай, қорғасынның қара қорғасынға алыну дәрежесіне мыналар көбірек әсер етеді: а) температура, оңтайлы температура аймақтары 1050-1200°C аралығына сәйкес келеді, температураның одан әрі жоғарылауымен қорғасынды бөліп алу оның ұшырынды шаңға байланысты жоғары мәндерге жетпейді; б) ұстап тұру ұзақтығы; в) сода мен кокс концентрациясы (көміртегі қорғасынға қатысты тиімді тотықсыздандырғыш болғандықтан), натрий сульфатының концентрациясы қорғасынның шығарылуына аздап әсер етеді.

Мыс, мырыш, мышьякты штейн-шлакты балқымаға алу дәрежесіне кокс құрамының жоғарылауы әсер етеді, ал қалған факторлар айтарлықтай әсер етпейді.

Қорғасынды қара қорғасынға алудың оңтайлы жағдайларын есептеу (2), (3) және (4) теңдеулер бойынша (1), мыс, мырыш, мышьяк штейн-шлакқа теңдеу бойынша жүргізілді.

Металға қорғасынның толық алынуы (шамамен 97 %) келесі оңтайлы жағдайларда алынды: температура 1150°C; ұстау ұзақтығы – 36 минут; шихтадағы сода мөлшері – 25 %, кокс – 10 %.

Зертханалық зерттеулер барысында белгіленген технологиялық параметрлер ірілендірілген-зертханалық сынақтар жүргізу үшін пайдаланылды.

Бес факторлы жоспарлау матрицасын және ірілендірілген-зертханалық зерттеулерді қолдана отырып, зертханалық эксперименттер жағдайында тиісті жартылай өнімдерге Pb, Cu, Zn және As алу көрсеткіштері бірдей болып шықты.

4.3 «Қазақмыс корпорациясы» ЖШС қорғасын шаңы мен шламын бірлесіп өндеудің технологиялық сұлбасын әзірлеу

Теориялық және эксперименттік зерттеулердің нәтижелері шаң мен шламдарды бірлесіп өндеудің аппаратуралық-технологиялық схемасын әзірлеуге мүмкіндік берді. Барлық бағалы құрауыштарды кешенді ала отырып, осы техногендік қалдықтарды қайта өндеу жөніндегі өндірісті құру үшін қажетті негізгі технологиялық операциялар:

- 1) шикізатты металлургиялық қайта өндеуге дайындау;
- 2) тікелей металлургиялық қайта бөлу (электр балқыту);
- 3) таза қорғасынды тазарту және құю;
- 4) штейн-шлак балқымасын гидрометаллургиялық өндеу;
- 5) сирек металдарды алу.

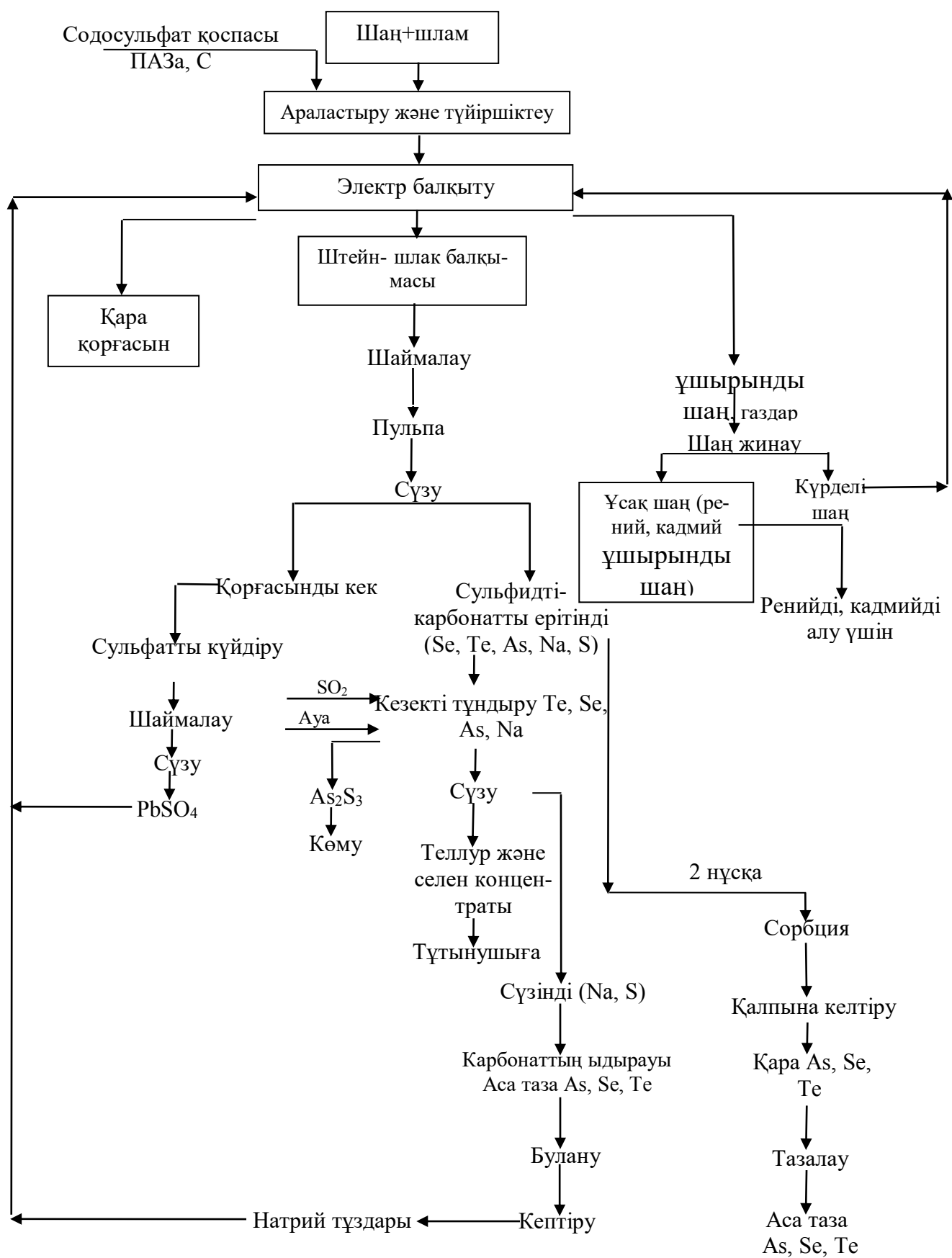
Шаң мен шламдар шихта дайындау цехынан пневмокөлікпен екі бункерге беріледі. Шаң мен шлам бункерлерден бұрандалы конвейерлер жүйесімен (бұрандалы құбыр) пеш үстіндегі жалпы конвейерге беріледі. Сол бұрандалы құбырда шикіқұрамның құрамдас бөліктері үш бункерден келеді: натрий сульфаты, сода, кокс. Біріктірілген бұрандалы қоректендіргіштің көмегімен бұл жерде қоспаны араластырады. Шикіқұрам берілген құрамға сәйкес компоненттерді алдын ала өлшеу арқылы дайындалады.

Дайын шикіқұрам бұрандалы құбырдың көмегімен пештің төбесіндегі тиеу терезесі арқылы беріледі. Пештен балқыту өнімдері шығарылады: қара қорғасын сифон арқылы құймақалыптарға және тазарту бөлімшесіне тасымалданады, штейн-шлакты балқымалар қазандықтарға тасымалданады. Содан кейін штейн-шлак балқымасы кең көлемді құймақалыптарға құйылады; қатайғаннан кейін ол көпірлі кранның көмегімен гидрометаллургиялық цехқа жіберіледі.

Ұсақтау мен ұнтақтаудан кейін шлак балқымасы шаймалауға түседі. Шаймалағаннан кейін ерітінді сүзуге түседі. Сүзуден кейін алынған кек процестің басына оралады. Құрамында мышьяк және сирек металдар бар ерітінді сирек ме-

талл цехына түседі.

Құрамында рений бар ұшырынды шаң шаң камерасы, кулер және жеңдік сүзгілер түрінде ұсынылған шаң тұтқыш құрылғылар жүйесінде ұсталады және одан әрі күкірт қышқылы тәсілі бойынша қайта өңделеді.



4.3 Сурет – Ұсынылатын технологиялық сызба

4-бөлім бойынша қорытындылар

Аз мөлшерде сода (15-20 %) сульфат және натрий карбонаты бар мыс балқыту өндірісінің шламдары бар шаң қоспасынан тұратын шикіқұрамға қосылған кезде қорғасын алу шамамен 84% құрайды. Шикіқұрамдағы соданың көбеюі қорғасынның металға шығарылуын одан әрі арттыруға әкеледі. Сода шығыны шаңның 20-25% болған кезде қорғасынның металға шығарылуы 98-99% құрайды. Штейн-шлакқа өтеді: мырыш 87-88,0 %, мышьяк 82-84 %. Қоспаға натрий сульфаты енгізілгеннен кейін балқыту өнімдері тез ериді және бір-бірінен оңай бөлінеді. Қорғасынның жоғары бөліп алынуына қол жеткізіледі.

Қалпына келтіру ортасында шаң мен шламды балқыту процесін 1100 °С температурада жүргізуге болады, шламға қатысты:шаң=1:3. сода шығыны 40%, натрий сульфаты – 5 %. Бұл ретте қара металда қорғасынның жоғары алынуы байқалады – 98,31%.

Эксперименттерді ұтымды жоспарлау әдісін қолдану кезінде қорғасын шаңы мен мыс балқыту өндірісінің шламдарын электрмен балқыту технологиясы жасалды. Бұл жағдайда қорғасын қара қорғасынға, мысқа, мырышқа, мышьякқа штейн-шлак балқымасына қорғасын алу дәрежесінің бірнеше корреляция теңдеулері есептелді. Металға қорғасынның (шамамен 97 %), мыстың, мырыштың, мышьяқтың штейн-шлакты балқымаға толық алынуы мынадай оңтайлы жағдайларда алынды: температура 1150°С; ұстау ұзақтығы – 36 минут; шикіқұрамдағы сода мөлшері – 40 %, кокс – 16 %.

ҚОРЫТЫНДЫ

1 Конвертерлі шандар мен күкірт қышқылды шламдарды ауыр, аз ауыр және сирек металдардың көзі ретінде қарастыруға болады. Құнды компоненттерді алу үшін көрсетілген шикізатты өндеудің ең тиімді әдісі-сульфатпен және натрий карбонатымен тотықсыздандырғыш атмосферада төмен температуралы электротермиялық балқыту.

2 Бастапқы өнімге физика-химиялық талдау жүргізілді. Шламдағы қорғасын 90% сульфат, 3,4 – оксид және 5,9 - сульфид түрінде болатындығы анықталды. Қорғасын мөлшері 28 - ден 63% – ға дейін, рений – 0,04-тен 0,15-ке дейін, алтын-0,11 г/т, күміс-0,011 г/т.

3 $PbO \cdot PbSO_4$, $2PbO \cdot PbSO_4$ және $4PbO \cdot PbSO_4$ сияқты қорғасын оксисульфаттарының ыдырау кинетикасын зерттеу барлық осы қосылыстар үшін эксперименттік мәліметтер Рогинский теңдеуімен сипатталатындығы анықталды. $2PbO \cdot PbSO_4$ және $4PbO \cdot PbSO_4$ типті оксисульфаттар негізінен қорғасын моносльфатының ыдырау өнімдері болып табылады ($PbO \cdot PbSO_4$). Осыған байланысты ыдырау жылдамдығының константалары ыдырайтын бастапқы заттағы реакцияланбаған сульфаттың құрамына тікелей байланысты.

4 Аз мөлшерде сода (15-20 %) сульфат пен натрий карбонаты бар мыс балқыту өндірісінің шламдары бар шаң қоспасынан тұратын шикіқұрамға қосылған кезде қорғасын бөліп алу шамамен 84% құрайды. Шикіқұрамдағы соданың көбеюі қорғасынның металға өтуін одан әрі арттыруға әкеледі. Сода шығыны шаңның 35-40% болған кезде қорғасынды металға өтуі 98-99% құрайды. Штейн-шлакқа: мырыш 97-98, 0%, мышьяк 82-84%. Шикіқұрамда сода мөлшерінің одан әрі жоғарылауынан (40%-дан жоғары), қара металға қорғасын бөліп алу артпайды жоғарыламайды.

5 Эксперименттерді ұтымды жоспарлау әдісін қолдану арқылы қорғасын шаңы мен мыс балқыту өндірісінің шламдарын электрмен балқыту технологиясы жасалды. Бұл жағдайда қорғасын қара қорғасынға, мысқа, мырышқа, мышьякқа штейн-шлак балқымасына қорғасын алу дәрежесінің бірнеше корреляция теңдеулері есептелді. Металға қорғасынның (шамамен 97%), мыстың, мырыштың, мышьяқтың штейн-шлакты балқымаға толық алынуы мынадай оңтайлы жағдайларда алынды: температура 1150°C; ұстау ұзақтығы – 36 минут; шикіқұрамдағы сода мөлшері – 40 %, кокс – 16 %.

6 Зерттелген тәжірибе жұмыстарының нәтижелеріне сәйкес конвертерлі шандар мен күкірт қышқылды шламдарды бірлесіп өндеу мақсатында жаңа технологиялық сызба ұсынылды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Снурников А.П. Комплексное использование минеральных ресурсов в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1988. – 384 с.
- 2 Польшванний И.Р., Демченко Р.С. Электротермия в металлургии свинца. – Алма-Ата: Наука, 1971. – 315 с.
- 3 Гецкин Л.С., Батюк А.Г. и др. Переработка пылей свинцового завода методом сульфатизации. // Сб. науч. трудов ВНИИцветмета. – №3, 1958.
- 4 Чижиков Д.М. Кадмий. – М.: Металлургиздат, 1967.
- 5 Виноградова М.А. Пыли свинцового производства как один из источников получения рассеянных элементов //Цветные металлы.–1959.–№ 6.–С. 7-8.
- 6 Абишева З.С., Загородняя А.Н., Шарипова А.С., Букуров Т.Н., Абайдильдинов М.С. Комплексная переработка свинцовых шламов медного производства. // Цв. металлы, №3, 2002. С.33-36.
- 7 Пономарева Е.И., Цыб П.П. и др. Извлечение цветных и редких металлов из пылей плавильных печей Чимкентского свинцового завода //Там же. С. 78-87.
- 8 Предпатент РК №13016. Способ переработки дисперсного свинецсодержащего шлама /Беляев С.В., Габбасова А.М., Кузгибекова Х. и др. 2003, бюлл.№5.
- 9 А.С. 186681 СССР. Способ переработки пылей и возгонов металлургических пылей /Кузьмин Ю.А., Давыдов Е.В. и др.; опубл. 1966, Бюл. № 19.
- 10 Гладышев В.П., Ильющенко В.М., Козловский М.Т., Леванов Н.И., Сергиенко В.Я. Усовершенствование амальгамного способа получения таллия из пылей свинцовых заводов //Металлургическая и химическая промышленность Казахстана. - 1962. – № 4.–С. 12-22.
- 11 Давыдов Е.В., Козьмин Ю.А. Извлечение селена из агломерационных пылей электровыщелачиванием //Цветные металлы. - 1968.–№ 2.–С. 71-73.
- 12 Байсеитов А.А. Исследования и разработка способа извлечения селена из свинецсодержащих пылей: автореф. канд. техн. наук.– Алма-Ата.: ИМиО, 1973. – 30 с.
- 13 Буранбаев М.Е., Пинегина Н.Д., Суворова Л.И. Гидрометаллургическая переработка пылей электрофильтров медного производства //Цветная металлургия. - 1990. – № 5. – С. 39 - 41.
- 14 Предпатент РК №3351. Способ переработки окисленных материалов, содержащих серу, тяжелые цветные и редкие металлы /Беньяш Е.Я., Толстунова И.И., Резниченко В.В., Рыбакова В.А.
- 15 Заявка 62-56540, Япония. МКИ С22В61/00. Способ извлечения рения из продуктов медной плавки. Заявл. 05.09.85; опубл. 12.03.87.
- 16 Заявка 62-56539, Япония. МКИ С22В61/00. Способ извлечения рения при рафинировании меди. Заявл. 05.09.85; опубл. 12.03.87.
- 17 Заявка 62-70530, Япония. МКИ С22В61/00. Способ извлечения рения. Заявл. 24.09.85; опубл. 01.04.87.

18 Rhenium: Sumitomo move into rhenium metal powder replining // Roskills Zetter from Japan. – 1986. – №117. – P. 1, 2.

19. Oki T. Review of nonferrous metallurgy in Japan. 1986 // Met. Rev. MMIJ. – 1986. – Vol. 4, №1. – P. 1-7.

20 Пат. №132915, ПНР. МКИ C22B7/02. Способ извлечения металлов из пылей производства меди. №235469. Заявл. 15.03.82; опубл. 30.05.86.

21 Патент 70803 Польша, МКИ C22B 7/02. Способ переработки свинецсодержащих пылей, полученных при выплавке меди в шахтных печах, 1974.

22 Чимбулев М.Т., Стоименов Х.Е. Переработка селенсодержащего шлама газоочистки медеплавильного производства. // Балкан. Конф. По мет. Варна, 28-30 май, 1996. Докл. Т.3. – София. 1996 – С.206-212.

23 Смирнов М.П. и др. Комплексная переработка свинецсодержащих пылей медных заводов. // Цв. металлы, 1984, №6. С.3-6.

24 А.С. 572084 СССР, C22B7/02. Способ переработки пылей медного производства /Смирнов М.П., Хван В.Т., Бибенина Г.А., Акимов Б.М; опубл. 27.05.86

25 Иванов Б.Я., Ярославцев А.О., Ванюшин Г.Н. Гидрометаллургическая переработка тонких конверторных пылей медеплавильного производства. // Цв. Металлы. – 1982. – №5. – С.12-16.

26 А.с. 1718551. СССР (патент Казахстана №1905). C22B61/00, 13/02.

27 А.с. 1736190. СССР (патент Казахстана № 2001). C22B61/00.

28 Предпатент РК №8310. Способ извлечения рения из высокодисперсных продуктов пирометаллургических процессов /Беляев С.В., Оралов Т.А., Малышев В.П., Букуров Т.Н. и др. 1999. Бюлл.№12.

29 Предпатент РК №8311. Способ обжига материала, содержащего редкие элементы и печь для осуществления способа /Малышев В.П., Беляев С.В., Оралов Т.А., Букуров Т.Н. и др. 1999. Бюлл.№12.

30 Беляев С.В., Ниязбеков К.К., Соломатина Ю.В., Оралов Т.А., Байсанов С.О., Жарменов А.А., Толыбеков Ж.М. Извлечение рения из свинцово-цинковой пыли медеплавильного производства. //Комплекс. использ. минерал. сырья. - 2000. - № 3-4. - С. 40-42.

31 Предпатент РК №10338. Способ извлечения рения /Беляев С.В., Оралов Т.А., Жарменов А.А. и др. 2001, бюлл.№6.

32 Предпатент РК №13156. Способ переработки свинцовых пылей, преимущественно медного производства /Жалелев Р.З., Лата В.А., Соколовская Л.В. и др. 2003, бюлл.№6.

33 Соколовская Л.В., Алексеев С.О., Журавлева Г.М. Содо-сульфатная плавка свинцовых пылей медного производства. //Комплекс. использ. минерал. сырья. – 2001. – №4. – С.64-67.

34 Предпатент РК №13567. Способ переработки ренийсодержащих свинцовых пылей /Жарменов А.А., Раджибаев М.Ю., Тельбаев С.А. и др. 2003, бюлл.№10.

35 Предпатент РК №13678. Способ извлечения рения из ренийсодержащего сырья /Жарменов А.А., Тельбаев С.А., Романов Г.А. и др. 2003,

бюлл. №11.

36 Пат. №2690168, Франция. 5С22В61/00, В01І23/36. Способ рекуперации рения из использованных катализаторов.

37 Карелов С.В., Мамяченков С.В., Набойченко Е.С. Техногенные отходы медеплавильного производства и перспективы их переработки. //Цв. металлы - 2000. - № 9. - С. 47-49.

38 Карелов С.В., Якорнов С.А., Мамяченков С.В., Набойченко Е.С. Переработка свинцово-оловянных кеков медеплавильного производства. //Цв. металлургия. - 1998. - №2-3. - С. 29-33.

39 Карелов С.В., Мамяченков С.В., Набойченко С.С. и др. Комплексная переработка цинк-свинцовосодержащих пылей предприятий цветной металлургии. – М.: ЦНИИЦветмет экономики и информации. – 1999. – № 9.

40 Карелов С.В., Якорнов С.А., Мамяченков С.В., Набойченко С.С. //Цветная металлургия. – 1998. № 2-3. – С. 29-34.

41 Карелов С.В., Мамяченков С.В., Набойченко Е.С. Технические отходы медеплавильного производства и перспективы их переработки «Цветные металлы». 2000, № 9.

42 Гейхман В.В., Казанбаев Л.А., Козлов П.А., Колесников А.В., Чинкин Б. К вопросу об утилизации свинцовых кеков цинкового производства. Цветные металлы. – 2003. № 1.

43 V. Tarasov, A.D. Besser //Norferr. Extracе, Met. New Millennium: Indo – Russ. Microsymp. P Dec. 7–9, 1999: Nemnm 99. – Jamshedpur. 1999, с. 73–77.

44 Пат. России 2150520 /В.В. Гейхман, А.В. Тарасов, Л.А. Казанбаев и др. // Открытия. Изобретения. 2000. № 16.

45 Сулейменов Б.А., Досмухаметов Н.К., Ярмухамедова З.М., Подгорный А.Ц. Способ переработки металлургических пылей: Патент РК, № 4824104/02 (SU) 15.04.90. Опубликованный бюл. № 1 15.03.95.

46 Худяков И.Ф., Дорошкевич А.П., Карелов С.В. Металлургия тяжелых цветных металлов. – М.: Металлургия, 1987, – 528 с.

47 Pooley F., Wheatley B., Blockmore R //Processing. – 1981. – Vol.27. – № 3.

48 Пат. ПНР 110859/ М. Черняховский //Изобр. 1995, № 9.

49 Пат. ПНР 106192 /Г. Сенкевич //Изобр. 1994. № 2.

50 Пат РФ 2130501 /Г.Ф. Казанцев, Н.М. Барбин, Г.К. Моисеев, Ватолин Н.А. // Открытия. Изобретения. 2000. – № 28.

51 Барбин Н.М., Казанцев Г.Ф., Ватолин Н.А. Переработка вторичного свинцового сырья в ионных солевых расплавах. – Екатеринбург: УроРАН, 2002. – 160 с.

52 Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.К. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.

53 Саидахмедов А.А., Хамидов С.Б., Мажидова И.И. Исследование сернокислотного выщелачивания тонкой пыли медеплавильного производства "ACADEMY", 2020. - №1 (52). - С. 6-8.

54 Хасанов А.С., Шодиев А.Н., Туробов Ш.Н., Каршибоев Ш.Б., Рахимов К.Х., Ахматов А.А. Способы извлечения редких металлов из техногенных отходов металлургического производства. XIII International correspondence scientific specialized conference «International scientific review of the technical sciences, mathematics and computer science» BOSTON. (USA). December 29-30, 2019 г. С. 17-23.

55 A. Morales, M. Cruells, A. Roca, R. Bergy. Treatment of copper flash smelter flue dusts for copper and zinc extraction and arsenic stabilization. Hydrometallurgy. 2010. Vol.105. P.148-154.

56 В.И.Полывянный., А.К.Кобжасов., А.С.Инчин, Б.С. Рахимбаев Автоматизированное исследование кинетики и механизма окисления сульфидов свинца и некоторых сопутствующих металлов // Вторая международно-практическая, конференция, посвященная 15-летию независимости Республики Казахстан. – Алматы: КазНТУ им. К.И. Сатпаева, 2006. – С. 133-137

57 Полывянный И.Р., Джантуреев А., Кобжасов А.К., Молдабаева Г.Ж. Исследование поведения тяжелых цветных и малых металлов в процессе электроплавки пылей. // Вестник КазНТУ, №5, 2002. С.138-143.

58 Полывянный 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.

59 Малышев В.П. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента. Алма-Ата: Наука, 1977. С.37.

60134 Протодяконов М.М., Тедер Р.И. Методика рационального планирования экспериментов. М.: Наука, 1970. С.29.

61 Протодяконов М.М. Методика рационального планирования экспериментов. М., 1961.

62 Кобжасов А.К., Молдабаева Г.Ж. Исследования комбинированных электротермических технологий комплексной переработки свинцовых медь-редметсодержащих конвертерных пылей медных заводов методами математического анализа. // Труды Республиканской научной конференции «Молодые ученые – будущее науки». – Алматы: КазНТУ, 2004. – С. 377-381.

63 Полывянный И.Р. Растворимость малорастворимых соединений металлов в водных растворах сернистого натрия. // Труды ИМиО АН КазССР. 1967, том XXI. – С. 157-163.

64 Полывянный И.Р., Джантуреев А. Исследование влияния рН на равновесные концентрации малых металлов в сульфидно-щелочных растворах. // Труды ИМиО АН КазССР. 1967, том XXI. – С. 163-168.

65 Отчет № 02880042057. ИМиО АН КазССР. Комбинированный способ переработки пылей свинцового производства. Совершенствование гидрометаллургической переработки натриевого штейно-шлакового расплава и кадмиевых возгонов. Полывянный И.Р. и др. А-Ата, 1968, 196 с.

66 Бугенов Е.С. «Создание рациональной технологии получения особо чистых мышьяка и сурьмы из отходов и полупродуктов и получение на их основе полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$ ». Сб.трудов «Перспективы развития солнечной энергетики в Казахстане. Алматы, 2004, с.94-102»

67 Исабаев, С.М. Комплексная гидрометаллургическая переработка свинцовых мышьяксодержащих пылей медного производства / С.М. Исабаев и [др.] // Цветные металлы. - 2017. - №8. - С. 33-38.

68 Алтайбаев, Б.Т. Разработка технологии переработки рений- и осмийсодержащих свинцовых пылей медного производства автоклавно-дистилляционным способом: дис. на соиск. учен. степ. докт. филос. (PhD) / Алтайбаев Б.Т. - Алматы, 2014.

69 Патент РФ № 1007455 «Способ переработки медеелектролитного шлама, содержащего благородные металлы» Приоритет изобретения: 13.07.1998 г. Евтифьев В.М., Мельников Ю.Т., Беляев Ю.В., Бескаравайный В.В., Иванов А.В., Шурчков В.П., Пригоровский В.В., Шляхов М.Г., Титаренко А.Г., Калита В.Г., Навасарян Р.Ш., Голомзик И.А.

70 Пат. №2051192. Россия. С22В61/00, 11/02. Способ отгонки рения и осмия в газовую фазу из свинцовистых ренийсодержащих пылей и сернокислотных шламов медного производства. Опубл. 27.12.95.

71 Пат. №2051193. Россия. С22В61/00, 11/02. Способ отгонки рения и осмия в газовую фазу из свинцовистых ренийсодержащих пылей и сернокислотных шламов медного производства. Опубл. 27.12.95.

Қосымша А

Магистерлік диссертацияның тақырыбы бойынша жарияланған мақала



**"СӘТБАЕВ ОҚУЛАРЫ-2022. ҚАЗІРГІ ҒЫЛЫМИ ЗЕРТТЕУЛЕРДІҢ
ТРЕНДТЕРІ" ХАЛЫҚАРАЛЫҚ ҒЫЛЫМИ-ПРАКТИКАЛЫҚ
КОНФЕРЕНЦИЯ ЕҢБЕКТЕРІ**

12 сәуір 2022 ж.

III Том

**ТРУДЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ
КОНФЕРЕНЦИИ «САТБАЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ – 2022. ТRENDS
СОВРЕМЕННЫХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ»**

12 апреля 2022 г.

Том III

**PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND PRACTICAL
CONFERENCE "SATBAYEV CONFERENCE - 2022. TRENDS IN MODERN
SCIENTIFIC RESEARCH"**

12 April 2022

Volume III

Алматы 2022

ҚОРҒАСЫН СУЛЬФАТТАРЫНЫҢ ТЕРМОХИМИЯЛЫҚ ЫДЫРАУ КИНЕТИКАСЫ

Г. Ж. Молдабаева[✉], А. Кульчикаева[✉]

Satbayev University, Қазақстан, Алматы қаласы

g.moldabaeva@bk.ru, kulchikaevaai.09@gmail.com

Аңдатпа. $PbO \cdot PbSO_4$, $2PbO \cdot PbSO_4$ және $4PbO \cdot PbSO_4$ типті қорғасын оксисульфаттарының ыдырау кинетикасы зерттелді. Барлық осы қосылыстар үшін эксперименттік мәліметтер Рогинский теңдеуімен сипатталатыны анықталды. Осы теңдеуге сәйкес процестің жылдамдығы бастапқы және соңғы фазалардың бөліну шекарасында бақыланады және әдетте реакцияға түскен реагент бетіне пропорционалды болады. $2PbO \cdot PbSO_4$ және $4PbO \cdot PbSO_4$ типті қорғасын оксисульфаттары негізінен қорғасын моносльфатының ($PbO \cdot PbSO_4$) ыдырау өнімдері болып табылады. Осыған байланысты ыдырау жылдамдығының константалары ыдырауға ұшыратылған бастапқы заттағы реакцияға түспеген сульфаттың мөлшеріне тікелей тәуелді. Сульфаттың концентрациясы неғұрлым аз болса, диффузиялық факторлардың ыдырау жылдамдығына әсері соғұрлым көп болады және сол уақыт аралығында конверсия тереңдігі соғұрлым аз болады. Жүргізілген зерттеулер шаң мен шламдарда кездесетін қорғасынның сульфатты және оксисульфатты қосылыстарының ыдырау процесінің кинетикалық заңдылықтары мен зерттелген реакциялардың бағытын анықтауға мүмкіндік берді.

Негізгі сөздер. өзара әрекеттесу дәрежесі, өзара әрекеттесу жылдамдығы, кинетика, жылдамдық константасы, қорғасынның оксисульфаттары, шаң, шлам.

Бірқатар түсті металдарды алудың неғұрлым перспективалы көзі ретінде Қазақстан Республикасының металлургия зауыттарында кен шикізатын өңдеу процестерінде пайда болатын шаңдар мен шламдар болып табылады. Құрамында қорғасыны бар шаң мен шламды натрийлі тұздарды қосып, электртермиялық тотықсыздандырып балқыту әдісімен өндегенде, негізгі компонент – қорғасын – қара металға, мырыш, мыс, селен, теллур – штейн-шлакты балқымаға, ал ренийді және басқа да сирек металдар – ұшырынды шаңдарға шығарылады.

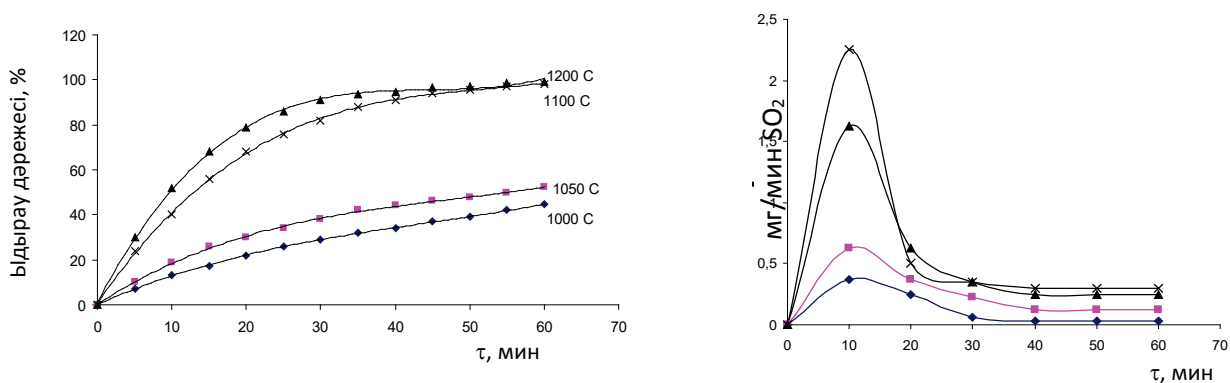
Зерттеулер көрсеткендей, шаңдар мен шламдарда қорғасын оксидті, сульфатты және оксисульфатты қосылыстар түрінде кездеседі. Сондықтан қорғасын бар шаңдар мен шламдарды бірлесіп балқытудың шарттары мен параметрлерін негіздеу үшін осы қорғасын қосылыстарының ыдырауының кинетикалық заңдылықтарын зерттеу нәтижелері маңызды болуы мүмкін.

1000-1200 °C температура аралығында қорғасын сульфаттарының термохимиялық ыдырауының кинетикалық зерттеулері реакцияның газ тәрізді өнімдерін йодометриялық титрлеуді қолдану арқылы жүргізілді [1].

Бастапқы заттың массасы толық ыдыраған кезде 0,001 г·моль күкірттің диоксиді бөлу есебінен алынды. 1000, 1050, 1100 және 1150 °C температурада қорғасын сульфатының диссоциациясының изотермиялық емес кинетикасын зерттеу нәтижелерін талдау негізінде температураның жоғарылауымен күкірт диоксидінің бөліну мен ыдырау дәрежесі жоғарылайтыны анықталды. 1000 °C кезінде бастапқы кезеңдегі реакция жылдамдығы 0,79 мг/мин SO_2 құрайды және 60 минут ішінде ыдырау дәрежесі 44,6 % жетеді. 1150 °C температурада реакция жылдамдығы 5,7 мг/мин SO_2 жетеді және 60 минут ішінде қорғасын сульфаты толығымен ыдырайды (кесте 1, сурет 1).

1 кесте – Қорғасын сульфатының термохимиялық ыдырауын кинетикалық зерттеу нәтижелері

Темпе- ратура, °C	Ыдырау дәрежесі, %	Жылдамдық тұрақтысы K, мин ⁻¹	Температура аралығы, °C	Активтендіру энергиясы, кДж/моль
1000	44,60	0,0126	1000-1050	39,5
1050	45,80	0,0360		
1100	95,98	0,0527	1050-1100	34,0
1150	99,99	0,1021	1100-1150	28,5



Сурет 1 – Қорғасын сульфатының ыдырау дәрежесі мен жылдамдығының температураға тәуелділігі

$\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ оксисульфатының ыдырау процесінің кинетикасы 1000, 1050, 1100, 1150 және 1200 °C температураларда зерттелді.

Реакция кинетикасын зерттеу барысында 1000 °C температурада ыдырау жылдамдығы шамалы, іс жүзінде өзгермейді және тәжірибе кезінде (60 минут) оның мәні 0,29 мг/мин болатыны анықталды. 23,0 % өзгеру дәрежесіндегі ыдырау жылдамдығының тұрақтысы $0,0013 \text{ мин}^{-1}$ құрайды.

Температураның 1050 °C-қа дейін жоғарылауымен оксисульфаттың ыдырау жылдамдығы жоғарылайды және $0,0028 \text{ мин}^{-1}$ шамасына тең болады. 60 минут ішінде ыдырау дәрежесі 48,5 %-ға жетеді.

1100 °C кезінде реакция жылдамдығының тұрақтысы $0,0055 \text{ мин}^{-1}$ дейін көтеріледі. $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ қосылысының максималды ыдырау жылдамдығы реакция басталғаннан бастап алтыншы минутта байқалады. Ол 1,86 мг/мин күкірт диоксидін құрайды. Максимумға жеткеннен кейін жылдамдық баяу төмендейді және өзара әрекеттесудің алпысыншы минутында ол 0,34 мг/мин шамаға тең; сонда қорғасын оксисульфатының 1100 °C температурада 60 минут ішінде ыдырау дәрежесі 69,7 %-ға жетеді.

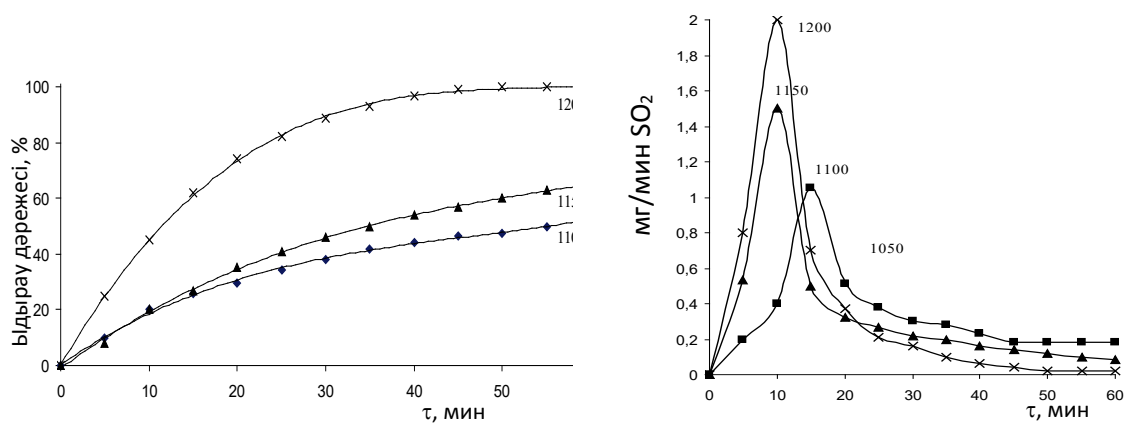
Температураның 1150 °C-қа дейін көтерілуі ыдырау жылдамдығының тұрақтысын $0,0097 \text{ мин}^{-1}$ шамасына дейін арттырады. Реакция жылдамдығы төртінші минутта максималды мәнге жетеді және 3 мг/мин SO_2 құрайды. $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ құрамындағы қорғасын оксисульфатының 60 минут ішінде ыдырау дәрежесі 92,65 %-ға тең.

Температураның одан әрі 1200 °C-қа көтерілуі ыдырау жылдамдығының тұрақтысын $0,03 \text{ мин}^{-1}$ -ге дейін арттырады. Реакция жылдамдығы бірінші минутта 2,85 мг/мин көрсеткішке жетіп, төртінші минутта ол күрт максимумға дейін – 5,4 мг/мин – артады. 1200 °C температурада диссоциация дәрежесі 60 минут уақытта шамамен 100 %-ға жетеді.

$\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ қорғасын оксисульфатының ыдырау кинетикасы бойынша эксперименттік мәліметтерді математикалық өңдеу кезінде процесті толық сипаттау үшін фазалық шекарада шектелген реакциялардың математикалық модельдерінің түріне жататын Рогинский теңдеуін қолдануға болатыны анықталды. 1000-1050, 1050-1100 және 1100-1150 °C температура аралығында активтендіру энергиясының мәні іс жүзінде өзгермейді және 18-20 кДж/моль құрайды. Активтендіру энергиясы мәнінің шамалы артуы 1150-1200 °C температура аралығында 30 кДж/моль дейін байқалады (сурет 2).

$2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ типті қорғасын оксисульфатының ыдырау кинетикасын зерттеу 1000, 1100, 1150 және 1200 °C температураларда жүргізілді. Зерттеулер көрсеткендей, 1000 °C температурада ыдырау процесі өте төмен жылдамдықпен жүреді. Процесс жылдамдығының тұрақтысы $0,0003 \text{ мин}^{-1}$ және 60 минуттан кейін ыдырау дәрежесі тек 6,1 % құрайды.

Температураның 1100 °C-қа көтерілуімен $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ ыдырау жылдамдығының тұрақтысы $0,0027 \text{ мин}^{-1}$ -ге дейін, ал максималды жылдамдық он екінші минутта 0,7 мг/мин SO_2 -ге дейін артып, содан кейін біртіндеп төмендейді және 60 минуттан кейін 0,36 мг/мин құрайды; осы уақыт ішінде ыдырау дәрежесі 42,33 % жетеді.

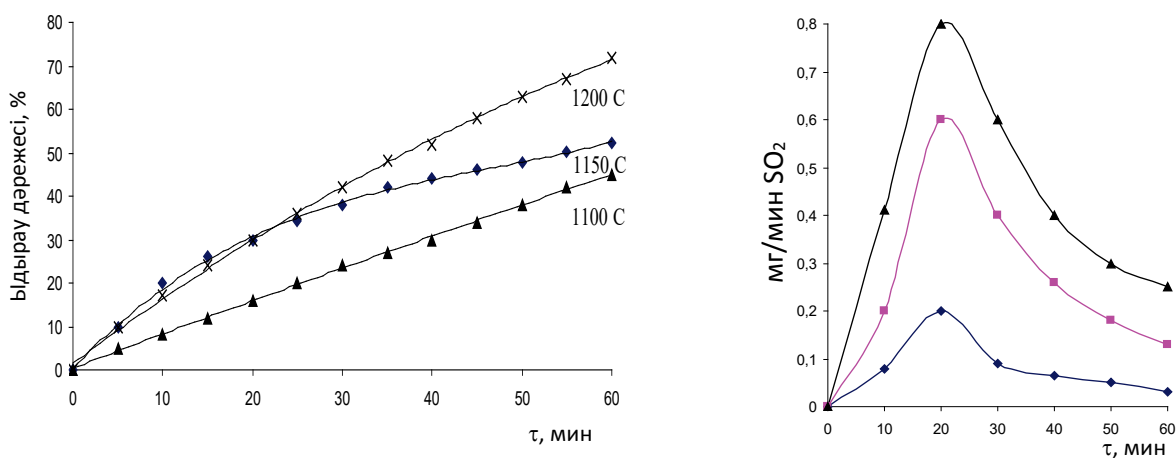


Сурет 2 – $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ қорғасын оксисульфатының ыдырау дәрежесі мен жылдамдығының температураға тәуелділігі

1150 °C температурада ыдырау жылдамдығының тұрақтысы $0,0055 \text{ мин}^{-1}$ құрайды. Оксисульфаттың ыдырау жылдамдығы оныншы минутта максималды мәнге ие және $1,7 \text{ мг/мин}$ құрайды, 60 минут ішінде ыдырау дәрежесі $65,6 \%$ -ға жетеді.

$2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ типті қорғасын оксисульфатының ыдырау жылдамдығының тұрақтысы 1200 °C кезінде күкірт диоксиді бойынша $0,0073 \text{ мин}^{-1}$ құрайды. 60 минут ішінде ыдырау дәрежесі $88,0 \%$ жетеді.

$2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ типті қорғасын оксисульфатының ыдырау кинетикасы үлкен дәлдікпен Рогинский теңдеуімен сипатталады. 1000-1100 °C аралығындағы активтендіру энергиясының мәні 30 кДж/моль құрайды, ал 1100-1150 және 1150-1200 °C температура аралығында ол сәйкесінше 23 және 16 кДж/моль құрайды (сурет 3).

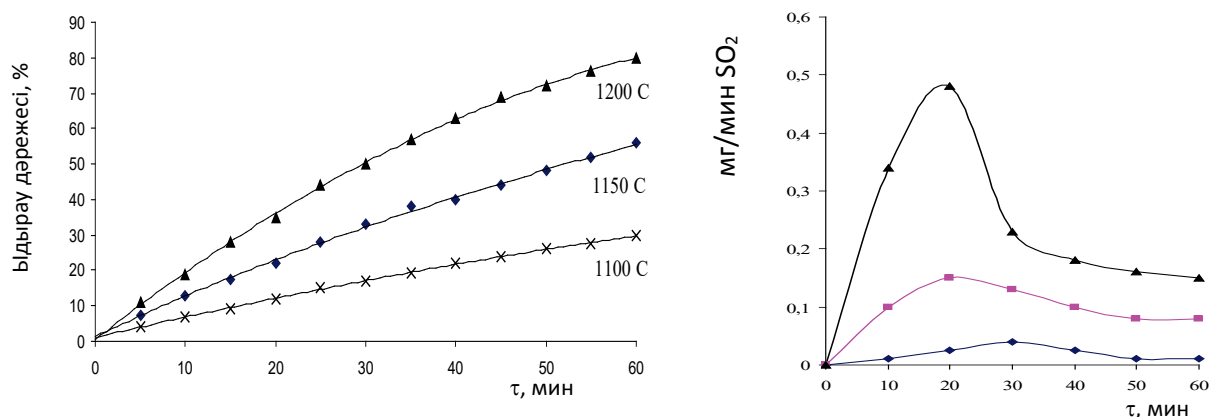


Сурет 3 – $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ қорғасын оксисульфатының ыдырау дәрежесі мен жылдамдығының температураға тәуелділігі

$4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ қосылыстың ыдырау кинетикасын зерттеу 1050, 1100, 1150 және 1200 °C температураларда жүргізілді. Осы температуралардағы ыдырау жылдамдығының константалары сәйкесінше мәндерді құрайды: $0,0005$; $0,0017$; $0,0038$; $0,0058 \text{ мин}^{-1}$.

$4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ қосылысының ыдырау жылдамдығының тұрақтылары сәйкес температураларда $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ және $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ қосылыстарына қарағанда едәуір төмен болғандықтан, бірдей уақыт аралығында ыдырау дәрежесі төмен мәндерге жетеді. Сонымен, 60 минут ішінде 1050 °C температурада ыдырау дәрежесі $10,95 \%$, 1100 °C кезінде – $28,55 \%$, 1150 °C кезінде – $54,0 \%$, ал 1200 °C кезінде – $71,65 \%$ құрайды. 1050-1100 °C температуралық аралықта активтендіру энергиясы 35 кДж/моль тең болса, температура 1100-ден 1150 °C-қа

дейін көтерілгенде ол 26 кДж/моль мәнге дейін төмендейді. Одан әрі температураны 1150-1200 °С аралыққа дейін жоғарылатқан жағдайда активтендіру энергиясының мәні 15,0 кДж/моль дейін төмендейді. Температураның жоғарылауымен активтендіру энергиясы мәндерінің төмендеуі диффузиялық факторлардың реакция жылдамдығына тежеу әсерінің жоғарылауын көрсетуі мүмкін (сурет 4).



Сурет 4 – $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ типті қорғасын оксисульфатының ыдырау дәрежесі мен жылдамдығының температураға тәуелділігі

Кинетикалық қисықтардың сипаты, реакциялар жылдамдығының тұрақтыларының мәні және активтендіру энергиясының шамасы $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ және $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ типті қорғасын оксисульфатының ыдырау процесі кинетикалық режимнен диффузиялық ауыспалы режимінде жүретіндігін көрсетуі мүмкін. $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ типті қорғасын оксисульфатының ыдырау процесі 1050-1100 °С аралығында кинетикалық режимнен диффузиялық ауыспалы режимінде дамиды, ал 1150-1200 °С аралығында күкірт диоксидінің конденсацияланған және газ тәрізді фазалардың бөліну шекарасындағы диффузиясы басты сатыға айналады [2-3].

Ыдырау жылдамдығының тұрақтылары ыдырайтын бастапқы заттағы реакцияға түспеген сульфаттың мөлшеріне тікелей байланысты. Сульфаттың концентрациясы неғұрлым аз болса, диффузиялық факторлардың ыдырау жылдамдығына әсері соғұрлым жоғары болады және сол уақыт аралығында өзгеру дәрежесі соғұрлым аз болады [4].

ӘДЕБИЕТТЕР

- 1 Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1976. – 374 с.
- 2 Болдырев В.В. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. – Томск, 1958. – 332 с.
- 3 Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. – М.: Химия, 1974. – 224 с.
- 4 Семиохин И.А. и др. Кинетика химических реакций. – М., 1995. – 346 с.

Кинетика термохимического разложения сульфатов свинца

Г. Ж. Молдабаева^{ib}, А. Кульчикова^{ib}

Аннотация. Исследована кинетика разложения оксисульфатов свинца типа $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ и $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$. Установлено, что для всех этих соединений экспериментальные данные описываются уравнением Рогинского, согласно которому скорость процесса контролируется на границе раздела исходной и конечной фаз и обычно пропорциональна поверхности реагента, вступившего в реакцию. Оксисульфаты свинца типа $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ и $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ по существу являются продуктами разложения моносulfата свинца ($\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$). В связи с этим константы скорости разложения находятся в прямой зависимости от содержания непрореагировавшего сульфата в исходном веществе, подвергающемся разложению.

Ключевые слова. степень взаимодействия, скорость взаимодействия, кинетика, константа скорости, оксисульфаты свинца, пыль, шлам.

Kinetics of thermochemical decomposition of lead sulphates

G. Zh. Moldabaeva^{ORCID} A. Kulchikayeva^{ORCID}

Abstract. The kinetics of lead oxysulphate decomposition of $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ and $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ types has been studied. It was found that for all these compounds the experimental data are described by Roginsky equation, according to which the process speed is controlled at the interface of the initial and final phases and is usually proportional to the surface of the reagent, which entered into the reaction. Lead oxysulphates such as $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ and $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ are essentially decomposition products of lead monosulphate ($\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$). Therefore, the rate of decomposition is directly related to the content of unreacted sulphate in the starting substance to be decomposed.

Keywords. degree of interaction, interaction rate, kinetics, rate constant, lead oxysulphates, dust, sludge.

Протокол

о проверке на наличие неавторизованных заимствований (плагиата)

Автор: Кульчикаева Айжан Асқарқызы

Соавтор (если имеется):

Тип работы: Магистерская диссертация

Название работы: Мыс балқыту өндірісінің шаңы мен шламдарын бірлесіп өңдеу процесін зерттеу

Научный руководитель: Гульнар Молдабаева

Коэффициент Подобия 1: 5.1

Коэффициент Подобия 2: 1.4

Микропробелы: 0

Знаки из других алфавитов: 12

Интервалы: 0

Белые Знаки: 0

После проверки Отчета Подобия было сделано следующее заключение:

☐ Заимствования, выявленные в работе, является законным и не является плагиатом. Уровень подобия не превышает допустимого предела. Таким образом работа независима и принимается.

☐ Заимствование не является плагиатом, но превышено пороговое значение уровня подобия. Таким образом работа возвращается на доработку.

☐ Выявлены заимствования и плагиат или преднамеренные текстовые искажения (манипуляции), как предполагаемые попытки укрытия плагиата, которые делают работу противоречащей требованиям приложения 5 приказа 595 МОН РК, закону об авторских и смежных правах РК, а также кодексу этики и процедурам. Таким образом работа не принимается.

☐ Обоснование:

Дата

03-06-2022 г.

Заведующий кафедрой

Ми О П И
Бариевникова М.Б.



Протокол

о проверке на наличие неавторизованных заимствований (плагиата)

Автор: Кульчикаева Айжан Асқарқызы

Соавтор (если имеется):

Тип работы: Магистерская диссертация

Название работы: Мыс балқыту өндірісінің шаңы мен шламдарын бірлесіп өңдеу процесін зерттеу

Научный руководитель: Гульнар Молдабаева

Коэффициент Подобия 1: 5.1

Коэффициент Подобия 2: 1.4

Микропробелы: 0

Знаки из здругих алфавитов: 12

Интервалы: 0

Белые Знаки: 0

После проверки Отчета Подобия было сделано следующее заключение:

☐ Заимствования, выявленные в работе, является законным и не является плагиатом. Уровень подобия не превышает допустимого предела. Таким образом работа независима и принимается.

☐ Заимствование не является плагиатом, но превышено пороговое значение уровня подобия. Таким образом работа возвращается на доработку.

☐ Выявлены заимствования и плагиат или преднамеренные текстовые искажения (манипуляции), как предполагаемые попытки укрытия плагиата, которые делают работу противоречащей требованиям приложения 5 приказа 595 МОН РК, закону об авторских и смежных правах РК, а также кодексу этики и процедурам. Таким образом работа не принимается.

☐ Обоснование:

Дата

03-06-2022 з.

проверяющий эксперт

Молдабаева Г. Ж.

Мт-

СЫН-ПІКІР

магистрлік диссертацияға
(жұмыстың аталуы)

Кульчикаева Айжан Асқарқызы
(білім алушының аты-жөні)

7M07204 - Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту
(шифр және мамандық атауы)

Тақырыбы: Мыс балқыту өндірісінің шаңы мен шламдарын бірлесіп өңдеу процесін зерттеу

Орындалды:

а) графикалық бөлім _____ 18 _____ бет
б) түсіндірме жазбасы _____ 65 _____ бет

ДИССЕРТАЦИЯНЫҢ СИПАТТАМАСЫ:

1. Мамандық пен ғылым саласына жұмыстың сәйкестігі

Рецензиялау үшін ұсынылған магистрлік жұмыс 7M07204 - Metallургия және пайдалы қазбаларды байыту мамандығына сәйкес келеді және мыс балқыту өндірісінің қорғасын шаңы мен күкірт қышқылды шламдарды бірлесіп кешенді өндеудің технологиялық сызбасын әзірлеу мен оларды бірлесіп өндеудің негізгі заңдылықтары мен шарттарын зерттеуге арналған.

2. Зерттеу тақырыбының өзектілігі және оның жалпы ғылыми және жалпы мемлекеттік бағдарламалармен байланысы (практика сұраныстары және ғылым мен техниканы дамыту)

Металлургиялық шикізатты өңдеу кезінде қалдықтар, шаң, шлам, лом және т.б. түрінде қатты өндірістік қалдықтар түзіледі. Қазіргі уақытта Қазақстан Республикасының минералды шикізат базасында техногендік қалдықтардың көлемі 20 млрд. тоннадан астам жиналған. Демек, Қазақстан Республикасының минералды-шикізат кешенінде техногендік шикізат маңызды рөл атқарады. Шикізаттың бұл түріне, атап айтқанда, құрамында ауыр түсті, шағын және сирек металдар бар түсті металлургияның шаңдары мен шламдары жатады. Сондықтан оларды негізгі және сирек кездесетін металдарды алу мақсатында кешенді қайта өңдеу металлургияның өзекті мәселесі болып табылады.

3. Магистрлік диссертацияда тұжырымдалған әрбір нәтижелер мен (ғылыми ереженің) қорытындылардың негізділік және анықтық дәрежесі

Магистрлік жұмыста ұсынылған нәтижелер, тұжырымдар мен қорытындылар жеткілікті негізделген және сенімді, өйткені жұмыста заманауи зерттеу және талдау әдістері қолданылады. Сонымен қатар, нәтижелердің сенімділігі зерттеу жұмыстарын орындауға қойылатын талаптардың сақталуымен расталады.

4. Әрбір ғылыми нәтиженің (ереженің) жаңашылдық дәрежесі, диссертацияда тұжырымдалған тұжырымдар мен қорытындылар

Магистрлік диссертация барлық құнды компоненттерді кешенді алу мақсатында құрамында қорғасын бар шаңдар мен күкірт қышқылды шламдарын бірлесіп өндеу процесіне натрий тұздары қоспаларының әсерін зерттеуге арналған. Бұл үшін термодинамикалық есептеулердің негізінде қара қорғасын, тиотұздар балқымасы мен ұшырынды шаңдарды ала отырып, қорғасынды шаңдар мен шламдардың негізгі

компоненттерінің тотықсыздандырғыш атмосферада натрийлі тұздармен өзара әрекеттесу мүмкіндігі расталды. Сонымен қоса, әдеби шолу, термодинамикалық және эксперименттік зерттеулер негізінде электр балқыту процесінің оңтайлы параметрлері анықталды.

5. Теориялық немесе қолданбалы міндеттің тиісті өзекті мәселесін шешуге ішкі бірлікті және алынған нәтижелердің бағытын бағалау

Қарастыруға ұсынылған жұмыс Ішкі бірлікпен және қойылған өзекті ғылыми және қолданбалы міндеттерді шешуге бағытталған зерттеулермен, яғни барлық құнды компоненттерді алу арқылы мыс балқыту өндірісінің техногендік қалдықтарын кешенді өңдеумен ерекшеленеді.

6. Диссертацияның негізгі ережелерін, нәтижелерін, қорытындыларын жариялаудың жеткілікті толықтығын растау

Зерттеу нәтижелері бір жарияланымда көрсетілген, зерттеу жұмысының маңызды нәтижелерін қамтиды және диссертацияның қорытындыларына сәйкес келеді. Жұмыс саны академиялық дәреже – техникалық ғылымдар магистрі үшін 2,0 жылдық оқу мерзімімен ізденушілер үшін жеткілікті болып табылады.

7. Жұмысқа ескертулер

Ұсынылған жұмыс бойынша келесі ескертулер мен тілектер бар:

1. Белгілі технологиялардың әдеби шолуы тым үлкен көлемді алады. Осы бағытта жүргізіліп жатқан негізгі заманауи зерттеулерді егжей-тегжейлі қарастыру жеткілікті болар еді.

ҚОРЫТЫНДЫ

Аталған ескертулер мен кемшіліктерге қарамастан, А.А. Кульчикаеваның диссертациялық жұмысы магистрлік диссертацияларға қойылатын талаптарға сәйкес келетін болғандықтан, 7M07204 - Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту мамандығы бойынша техникалық ғылымдар магистрінің академиялық дәрежесін алу үшін қорғауға ұсынуға болады.

Сын-пікір беруші

PhD докторы, «ҚР МШКҚӨ ҰО» РМК

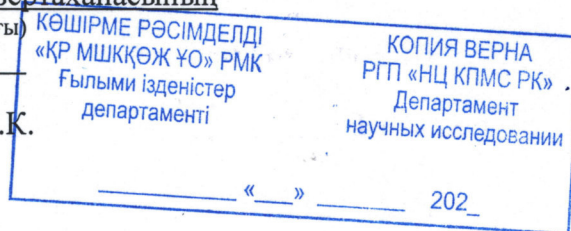
Сирек металдар металлургиясы зертханасының

(тауарымы, ғылыми дәрежесі, атағы)

аға ғылыми қызметкері

Малдыбаев Ғ.К.

(қолы)
« » маусым 2022 ж.



ҒЫЛЫМИ ЖЕТЕКШІНІҢ ПІКІРІ

магистрлік диссертация

(жұмыстың атауы)

Кульчикаева Айжан Асқарқызы

(студенттің аты-жөні)

7M07204 - Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту

(шифр және мамандық атауы)

Тақырып: **Мыс балқыту өндірісінің шаңы мен шламдарын бірлесіп өңдеу процесін зерттеу**

ДИССЕРТАЦИЯНЫҢ СИПАТТАМАСЫ:

1. Мамандық пен ғылым саласына жұмыстың сәйкестігі

Магистрлік жұмыс 7M07204 - Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту мамандығына сәйкес келеді және металлургия өндірісінің шаңдары мен күкірт қышқылды шламдарын өңдеудің нәтижелі технологиясын әзірлеуге бағытталған.

2. Зерттеу тақырыбының өзектілігі және оның жалпы ғылыми және жалпы мемлекеттік бағдарламалармен байланысы (практика сұраныстары және ғылым мен техниканы дамыту)

Қазақстан Республикасында жүзеге асырылып жатқан экономикалық қайта құрулардың қазіргі кезеңінде және нарықтық қатынастардың әлемдік жүйесіне кіруге ұмтылуда тау-кен металлургия кәсіпорындарының қалыптасқан қатты қалдықтарын ұтымды және тиімді пайдалану проблемасының ерекше маңызы бар.

Бұл проблеманың өзектілігі пайдалы қазбалар қорларының орны толмайтындығымен және шектелуімен, кенді орналастырудың тау-кен геологиялық жағдайларының үздіксіз күрделенуімен және пайдалы қазбаларды өндірудің қымбаттауымен, жер қойнауынан өндірілетін кендердің сапалық құрамының нашарлауымен, нарықтағы әлемдік бағалардың үздіксіз өсуімен, сондай-ақ жинақталатын қалдықтардың қоршаған ортаға теріс әсерімен айқындалады.

Тағы бір маңызды мәселе – шикізатты жеткіліксіз кешенді пайдалану. Осының салдарынан құнды металлургиялық өнімдерінің көптеген түрлері жоғалады.

3. Магистрлік диссертацияда тұжырымдалған әрбір нәтижелер мен (ғылыми ереженің) қорытындылардың негізділік және анықтық дәрежесі

Зерттеулерді жүргізу кезінде бастапқы және алынған балқыту өнімдерінің кіріс және шығыс материалдық ағындары мен құрамдарына үздіксіз бақылау жүргізе отырып, қазіргі заманғы физика-химиялық зерттеу әдістері қолданылды. Сондай-ақ, компьютерлік мониторинг жүйелері, бағдарламалық жасақтаманы әзірлеудің компьютерлік әдістері кеңінен қолданылды. Өзірленген технологияның негізгі сипаттамаларын бағалаудың қолданылатын әдістері жаңа технологияларды әзірлеу мен сертификаттауға қойылатын соңғы талаптарға сәйкес келеді. Нәтижелердің дұрыстығы мен жаңғыртылуы стандартты әдістемелер мен аспаптарды қолданумен, аккредиттелген зертханаларда талдаулар жүргізумен, қатарлас тәжірибелер жүргізумен және деректерді статистикалық өңдеумен қамтамасыз етіледі.

4. Әрбір ғылыми нәтиженің (ереженің) жаңашылдық дәрежесі, диссертацияда тұжырымдалған тұжырымдар мен қорытындылар

Магистрлік диссертация ауыр түсті, аз ауыр және сирек металдарды толығымен бөліп алу мақсатында құрамында қорғасын бар шаңдар мен күкірт қышқылды шламдарын бірлесіп өңдеу процесіне натрийлі тұздардың әсерін зерттеуге арналған. Қойылған мақсатқа

қол жеткізу үшін магистрант Кульчикаева А.А. бір қатар теориялық және тәжірибелік жұмыстарын жүргізіп, мұның нәтижесінде жаңа нәтижелер алды.

5. Теориялық немесе қолданбалы міндеттің тиісті өзекті мәселесін шешуге ішкі бірлікті және алынған нәтижелердің бағытын бағалау

Қарастыруға ұсынылған жұмыс ішкі бірлікпен және қойылған өзекті ғылыми және қолданбалы міндеттерді шешуге бағытталған зерттеулермен ерекшеленеді, өйткені мыс балқыту өндірісінің шаңдары мен шламдарын бірлесіп өңдеп, олардан толық және кешенді түрде барлық құнды компоненттерді шығарып алуды қарастырады.

6. Диссертацияның негізгі ережелерін, нәтижелерін, қорытындыларын жариялаудың жеткілікті толықтығын растау

Магистрлік диссертацияның маңызды нәтижелері бір жарияланымда көрсетілген, бұл техникалық ғылымдар магистрі академиялық дәрежені алуға жеткілікті болып табылады.

ҚОРЫТЫНДЫ ЖӘНЕ ЖҰМЫСТЫ БАҒАЛАУ

А.А. Кульчикаеваның диссертациялық жұмысы магистрлік диссертацияларға қойылатын талаптарға сәйкес келеді және "Өте жақсы" (93%) деп бағалануы мүмкін, ал автор оған 7M07204 - Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту мамандығы бойынша техникалық ғылымдар магистрінің академиялық дәрежесін беруге лайық деп санаймын.

Ғылыми жетекші

техн.ғыл.канд. сениор-лектор

(лауазымы, дәрежесі, атағы)

Г.Ж. Молдабаева Г.Ж.

(колы)

« 6 » маусым 2022 ж.