

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ

"Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті" коммерциялық емес
акционерлік қоғамы

Ө.А. Байқоңыров атындағы тау – кен металлургия институты

«Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдар технологиясы»
кафедрасы

Ізбасхан Рамазан Оралбекұлы

Мыс өндірісінің қорғасын шаңдарын шаймалау процесін зерттеу

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

6В07203 – Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту

Алматы 2023

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ

"Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті" коммерциялық емес акционерлік қоғамы

Ө.А.Байқоңыров атындағы тау – кен металлургия институты

«Металлургиялық процестер, жылутехникасы және арнайы материалдар технологиясы» кафедрасы

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

МПЖжАМТ кафедра меңгерушісі қауымд. проф.,

Ph.D. тех. ғыл. канд,

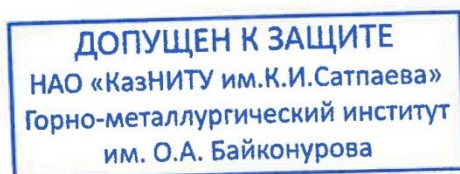
Мезгіл Чепуштанова Т.А.

« 09 » 06 2023 ж.

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: "Мыс өндірісінің қорғасын шаңдарын шаймалау процесін зерттеу"

6B07203 – Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту



Орындаған

Ізбасхан Рамазан Оралбекұлы

Рецензент

«ҚР МШҚҚӨ ҰО» РМК филиалы «Қазмеханобр» Мемлекеттік өнеркәсіптік экология ғылыми-өндірістік бірлестігі. Асыл металдар лабораториясының аға ғылыми қызметкері, PhD

С. Бауы Суримов Б.А.
« 26 » 05 2023 ж.

Ғылыми жетекші

PhD, "МПЖжАМТ" кафедрасының қауымдастырылған профессоры

Ө.С. Байгенженов Ө.С.
« 26 » 05 2023 ж.



Алматы 2023

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ
МИНИСТРЛІГІ

"Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті"
коммерциялық емес акционерлік қоғамы

Ө.А.Байқоңыров атындағы тау – кен металлургия институты

«Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдар
технологиясы» кафедрасы

6В07203 – Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту



БЕКІТЕМІН

МҚЖАМТ кафедра меңгерушісі

Қауымд. проф., Ph.D., техн.ғыл. канд.

Чепуштанова Т.А.

« 23 » 12 2023 ж.

**Дипломдық жұмысты орындауға арналған
ТАПСЫРМА**

Білім алушы Ізбасхан Рамазан Оралбекұлы

Тақырыбы: Тиосульфат негізіндегі ерітінділер көмегімен алтынды шаймалау процесін зерттеу

Университет Ректорының 2022 жылғы " 23 " қараша № 408–П/Ө бұйрығымен бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі: «08» маусым 2023 ж.

Дипломдық жұмыстың бастапқы деректері: Мыс өндірісінің қорғасын шаңдарын шаймалау процесін зерттеу

Дипломдық жұмыста қарастырылатын мәселелер тізімі:

- а) зерттеу жұмысында қолданылатын реагенттер мен жабдықтар;
- б) мыс өндірісінің қорғасын шаңдарын шаймалау процесін зерттеу;
- в) қышқыл мен тұзды шаймалаудың тиімділігін зерттеу;
- г) жұмыс істеу кезіндегі қауіпсіздік қорғау бөлімін қарастыру;
- д) жұмыстың экономикалық тиімділігі мен жұмысқа кеткен шығындарды есептеу;




Графикалық материалдар тізімі (міндетті сызбаларды дәл көрсете отырып) жұмыс презентациясы слайдтарда 10 көрсетілген.

Ұсынылатын негізгі әдебиеттер: 38 атаулардан тұрады

**Дипломдық жұмысты (жобаны) дайындау
КЕСТЕСІ**

| Бөлімдердің атауы, зерттеп дайындалатын мәселелер тізімі | Ғылыми жетекшіге ұсыну мерзімдері | Ескерту |
|--|-----------------------------------|---------|
| Аналитикалық бөлім | | |
| Тәжірибелік бөлім | | |
| Экономикалық бөлім | | |
| Еңбекті қорғау | | |
| Қорытынды | | |
| Норма бақылау | | |

Аяқталған дипломдық жұмыс (жоба) үшін оған қатысты бөлімдердің жұмыстарын (жобасын) көрсетумен, кеңесшілер мен норма бақылаушының қойған қолдары

| Бөлімдер атауы | Кеңесшілер, тегі, аты, әкесінің аты, (ғылыми дәрежесі, атағы) | Қол қойылған күні | Қолы |
|-----------------------|---|-------------------|---|
| Экономикалық бөлімі | Ө.С.Байгенженов PhD, қауымдастырылған профессоры | |  |
| Еңбекті қорғау бөлімі | Ө.С.Байгенженов PhD, қауымдастырылған профессоры | |  |
| Норма бақылаушы | С.С. Коныратбекова Т.ғ.к., аға оқытушы | 13.06.2023 |  |

Ғылыми жетекші

 Байгенженов Ө.С.

Білім алушы тапсырманы орындауға алды

 Избасхан. Р.О.

Күні

"__" _____ 2022 ж.

АНДАТПА

Дипломдық жұмыс компьютермен терілген, 52 беттен, 4 бөлімнен, 13 суреттен, 15 кестеден тұрады. Оның ішінде тапсырма, кіріспе, Мыс өндірісінің қорғасын шаңдарын шаймалау процесін зерттеудің әдеби көздерін талдау, тәжірибелік бөлімі, экономикалық бөлімі, қауіпсіздік және еңбек қорғау бөлімі, қорытынды және пайдаланылған әдебиеттер тізімі келтірілген. Пайдаланылған әдебиеттер тізімі 38 аталымнан тұрады.

Дипломдық жұмыстың мақсаты – Мыс өндірісінің қорғасын шаңдарын шаймалау процесін зерттеу

Зерттелетін нысаны: мыс өндірісінің қорғасынқұрамдас шаңдары.

Мыс өндірісінің қорғасын шаңын шаймалау процесін зерттеу қазіргі ғылым мен өнеркәсіптегі өзекті тақырып болып табылады, Өндірістің тепе-теңдік құрамын анықтау және процестердің дәрежесін болжау, Мыс өндірісіндегі қорғасын шаңдарын шаймалаудың зертханалық нәтижелерін зерттеу, зерттеу жұмысы кезінде қолданылған реагенттердің экономикалық есептеулері, еңбек қорғау және техникалық қауіпсіздік шаралары көрсетілген.

Түйінді сөздер: қышқылдар, термодинамикалық аспектрлер, шаймалау.

АННОТАЦИЯ

Дипломная работа набрана компьютером, состоит из 52 страниц, 4 разделов, 13 рисунков, 15 таблиц. В том числе задание, введение, анализ литературных источников исследования процесса выщелачивания свинцовой пыли медного производства, практический раздел, экономический отдел, отдел безопасности и охраны труда, заключение и список использованной литературы. Список использованной литературы состоит из 38 наименований.

Цель дипломной работы-изучение процесса выщелачивания свинцовой пыли медного производства

Исследуемая форма: свинцосодержащая пыль медного производства.

Изучение процесса выщелачивания свинцовой пыли при производстве меди является актуальной темой в современной науке и промышленности, показано определение равновесного состава производства и прогнозирование степени протекания процессов, изучение лабораторных результатов выщелачивания свинцовой пыли при производстве меди, экономические расчеты реагентов, применяемых при исследовательской работе, меры охраны труда и технической безопасности.

Ключевые слова: кислоты, термодинамические аспекты, выщелачивание.

ANNOTATION

The thesis is typed by a computer, consists of 52 pages, 4 sections, 13 figures, 15 tables. Including a task, an introduction, an analysis of literary sources for the study of the lead dust leaching process of copper production, a practical section, an economic department, an occupational safety and health department, a conclusion and a list of references. The list of references consists of 38 titles.

The purpose of the thesis is to study the leaching process of lead dust of copper production

Investigated form: lead-containing dust of copper production.

The study of the leaching process of lead dust in the production of copper is an urgent topic in modern science and industry, the determination of the equilibrium composition of production and the prediction of the degree of processes, the study of laboratory results of lead dust leaching in the production of copper, economic calculations of reagents used in research work, occupational safety and technical safety measures are shown.

Keywords: acids, thermodynamic aspects, leaching.

МАЗМҰНЫ

| | |
|--|----|
| Кіріспе | 3 |
| 1 Мыс өндірісінің қорғасын шаңдарын шаймалау процесін зерттеудің әдеби көздерін талдау | 5 |
| 1.1 Мыс өндірісінің қасиеттері мен құрамы | 5 |
| 1.2 Қышқыл мен тұзды шаймалаудың тиімділігін зерттеу | 7 |
| 1.3 Сілтілік шаймалаудың тиімділігін бағалау | 11 |
| 1.4 Бейтарап шаймалау әлеуетін зерттеу | 12 |
| 1.5 Бактериялық шаймалау тиімділігін бағалау | 13 |
| 1.6 Баламалы шаймалау әдісі ретінде органикалық еріткіштерді қолдану әлеуетін зерттеу | 15 |
| 2 Мыс өндірісінің қорғасын шаңдарын шаймалаудың құрылымдық және термодинамикалық аспектілерін зертханалық жағдайда зерттеу | 17 |
| 2.1 Өндірістің тепе-теңдік құрамын анықтау және процестердің дәрежесін болжау | 17 |
| 2.2 Мыс өндірісіндегі қорғасын шаңдарын шаймалаудың сипаттамасы | 22 |
| 2.3 Мыс өндірісіндегі қорғасын шаңдарын шаймалаудың зертханалық нәтижелерін зерттеу | 32 |
| 2.4 Мыс өндірісінің қорғасын шаңдарын шаймалау процесстерінің математикалық үлгілері арқылы талдауды жүргізу | 34 |
| 3 Жобаның экономикалық бөлімі | 38 |
| 4 Қауіпті экологиялық өндірістік факторларды талдау | 40 |
| Қорытынды | 42 |
| Қолданылған әдебиеттер тізімі | 43 |

КІРІСПЕ

Жобаның өзектілігі. Мыс өндірісінің қорғасын шаңын шаймалау процесін зерттеу қазіргі ғылым мен өнеркәсіптегі өзекті тақырып болып табылады. Себебі металдар өндірісі қоршаған ортаға және адамдарға қауіпті металдардан тұратын қорғасын шаңын қоса алғанда, көптеген қалдықтардың пайда болуымен бірге жүреді.

Қорғасын шаңын шаймалау – оны қайта өңдеудің және қорғасын мен күміс сияқты бағалы металдарды алудың бір жолы. Бұл процесте экологиялық және экономикалық аспектілерді ескеру өте маңызды, өйткені жабдықтар мен реагенттердің жоғары құны, сондай-ақ шаймалау технологиясының күрделілігі бұл процесті тиімсіз етуі мүмкін.

Мыс өндірісінің қорғасын шаңын шаймалау процесін зерттеу металл қалдықтарын өңдеудің экологиялық таза және тиімді технологиясын дамытуға үлкен әсер етеді. Бұл өндірістің қоршаған ортаға теріс әсерін азайтуға және қайта өңдеу шығындарын азайтуға мүмкіндік береді.

Дипломдық жобаның мақсаты мыс өндірісінің қорғасын шаңдарын шаймалау процесін зерттеу болып табылады.

Мыс өндірісінің қорғасын шаңдарын шаймалау процесін зерттеуді сәтті түрде жүргізу үшін келесідей міндеттер орындалуы қажет:

- Мыс өндірісінің қасиеттері мен құрамын зерттеу;
- мыс өндірісінің қасиеттері мен құрамы;
- шаймалау әдестерінің тиімділіктерін зерттеу;
- өндірістің тепе-теңдік құрамын анықтау және процестердің дәрежесін болжау;
- зертханалық жағдайда қорғасынды электроэкстракциялау процесін зерттеу;
- мыс өндірісіндегі қорғасын шаңдарын шаймалаудың зертханалық нәтижелерін зерттеу;
- мыс өндірісінің қорғасын шаңдарын шаймалау процесстерінің математикалық үлгілері арқылы талдауды жүргізу.

Дипломдық жобада зерттеу объектісі ретінде мыс өндірісіндегі шаймалау процесстері алынды.

Дипломдық жобада зерттеу пәні мыс өндірісі болып табылады.

Жобаның ғылыми жаңалығы. Оксиэтилендифосфон қышқылы (ОЭДФҚ) мен ерітіндінің рН комплексі мен тұрақсыздығы металл иондары мен ОЭДФҚ арасындағы реакциялардың аяқталу дәрежесін анықтауда шешуші рөл атқарады. Бұл факторлардың негізінде $MeSO_4 \times nH_2O$ оксиэтилендифосфон қышқылымен шаймалаудың кинетикалық моделі жасалды және эксперименттік деректер диффузиялық аймақтағы "ОЭДФҚ – $MeSO_4 \times nH_2O$ " жүйесінде түсті металдардың кешендену процестерінің барысын растайды.

Сонымен қатар, бұл зерттеуде рН кең диапазонындағы металл фосфонаттарының ерігіштігі мен тұрақтылығы, сондай-ақ алынған кешендердің

протондану дәрежесі туралы жаңа мәліметтер келтірілген. Осы мәліметтер негізінде ерітіндіден қорғасын мен қоспаларды селективті бөлу әдісі ұсынылды.

Алайда, зерттеу тек мұнымен шектелмеді. Алғаш рет катодтағы қорғасын иондарының разрядының энергетикалық сипаттамалары анықталды және поляризацияның концентрациялық табиғаты туралы гипотеза расталды. Осылайша, бұл зерттеу ғылыми жаңалыққа ие және металдарды шаймалау және оларды кешендеу саласында жаңа мүмкіндіктер ашады.

Жобаның іс-тәжірибелік құндылығы. Кешенді түзуші реагент – ОЭДФҚ пайдалана отырып, шаңды өңдеудің жаңа гидрометаллургиялық технологиясы тауарлық металға қорғасынды алудың жоғары дәрежесін (98 %-дан астам) қамтамасыз етеді, бұл дәстүрлі қайта өңдеу әдістерінен айтарлықтай асып түседі. Сонымен қатар, бұл технологияның тағы бір артықшылығы бар – еріткіш кешеннің электрохимиялық регенерация мүмкіндігі, бұл өндіріс шығындарын айтарлықтай төмендетеді және оның экологиялық тазалығын жақсартады.

Осылайша, бұл технологияның дамуы гидрометаллургия саласында үлкен ғылыми және практикалық маңыздылыққа ие, өйткені ол қалдықтарды тиімді өңдеу және тауарлық металды минималды шығындармен және қоршаған ортаға аз әсер ету үшін жаңа перспективалар ашады.

Мыс өндірісінің қорғасын шаңдарын шаймалау процесін зерттеу жұмысына кіріспе, 4 тарау, қорытынды, пайдаланылған әдебиеттер тізімі кіреді.

1 Аналитикалық шолу

1.1 Мыс өндірісінің қасиеттері мен құрамы

Мыс (лат. Cuprum) - периодтық жүйеде 29-шы орында тұрған бірегей химиялық элемент. Оның атомдық нөмірі 29, ал атомдық массасы 63,546. Табиғи мыс екі нуклидпен ұсынылған: ^{63}Cu (69,09 %) және ^{65}Cu (30,91 %). Мыс сыртқы электрондар қабатының конфигурациясы $3s^2p^6d^{10}4s^1$ және ол +2 (II валенттік) және +1 валенттік қышқылдардың қосылыстарын құра алады [1].

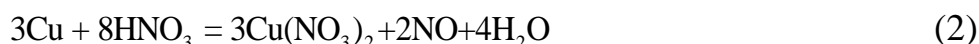
Мыс бірқатар ерекше физикалық және химиялық қасиеттерге ие. Оның тығыздығы $8,92 \text{ г/см}^3$, балқу температурасы - $1083,4 \text{ }^\circ\text{C}$, қайнау температурасы – $2567 \text{ }^\circ\text{C}$. Бұл ең аз электр кедергісі бар ең жылу өткізгіш металдардың бірі ($20 \text{ }^\circ\text{C}$ $1,68 \times 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{м}$) [1].

Мыс құрғақ атмосферада тұрақты. Ылғалды ауада оның бетінде көмірқышқыл газының қатысуымен Жасыл $\text{Cu}(\text{OH})_2$ қабаты пайда болады. Сондай-ақ, ауада күкіртті газ және күкіртті сутектің қалдықтары бар, сондықтан мыс бетінде күкіртті қосылыс пайда болып, металдың қараңғылануына алып келуі мүмкін.

CuO қышқылмен әрекеттескенде мыс (II) тұзы түзіледі. Cu_2O және CuO сияқты мыс оксидтерінің түзілуі мыстың ауамен әрекеттесуі кезінде де болуы мүмкін, бұл оның түсі мен қасиеттерінің өзгеруіне алып келеді.



3 %-ық азот қышқылымен реакция кезінде мыс өзінің химиялық қасиеттерін көрсетеді:



Мыс жоғары температура жағдайында концентрацияланған күкірт қышқылымен әрекеттескенде қызықты қасиеттерге ие:



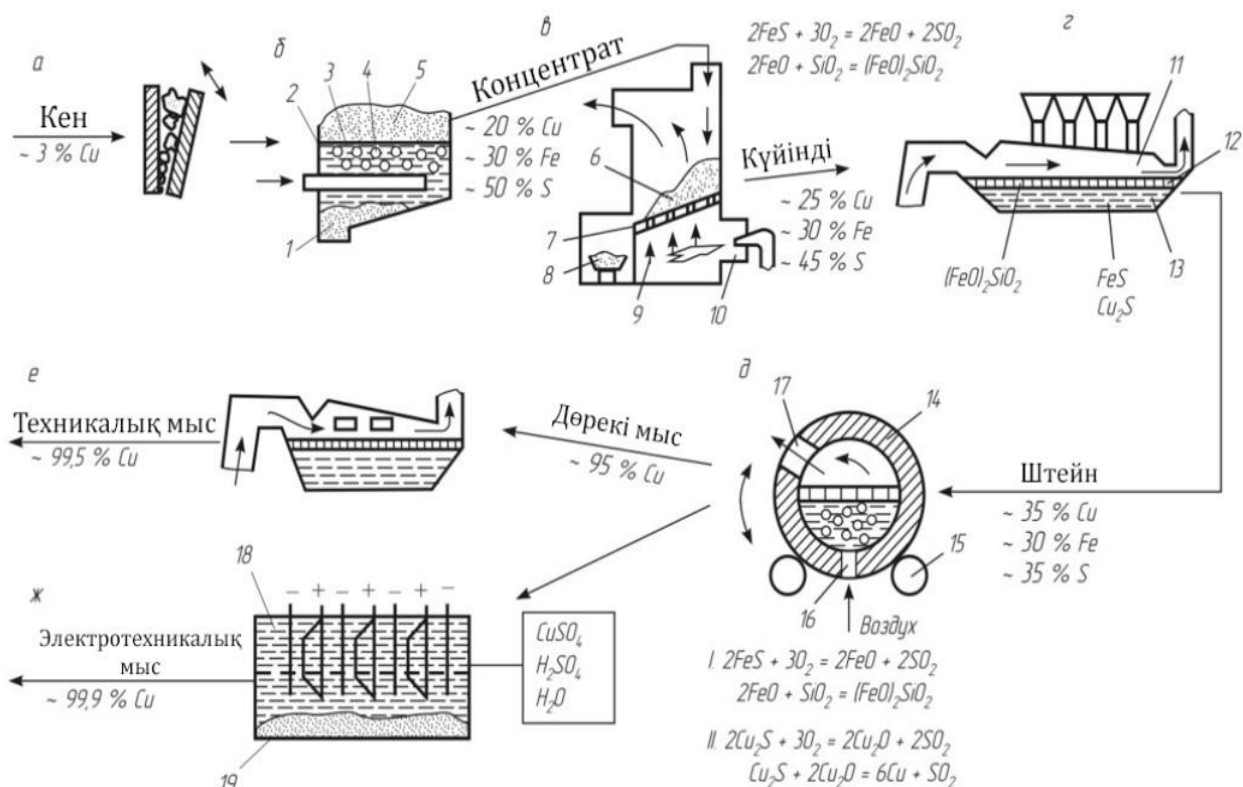
Қазіргі заманғы мыс өндірісі күрделі көп процессорлы процесс болып табылады. Мыс өндіруде пирометаллургия, гидрометаллургия және электролиз сияқты әртүрлі әдістер қолданылады. Бірақ осы әдістердің барлығына қарамастан, мыс өндірудегі негізгі мәселелердің бірі Кендегі мыс құрамының төмен пайызы болып қала береді. Мысты байыту өндірістің ажырамас бөлігі болып табылады, өйткені мыстың мөлшері әдетте өндірілген кеннің жалпы көлемінің 5 %-дан аспайды. Мыс алудың бірнеше әдісі бар, соның ішінде пирометаллургия, гидрометаллургия және электролиз.

Мыс өндіру технологиясы – бұл кенді байыту, күйдіру, ағын, электролиттік тазарту және басқа қадамдарды қамтитын күрделі және көп сатылы процесс. Осы кезеңдердің әрқайсысының өзіндік ерекшеліктері бар және технологиялық параметрлерді дәл сақтауды талап етеді.

Гидрометаллургия және электролиз мыс өндіру үшін де қолданылады, әсіресе қатты тотыққан кендер жағдайында да қолданылады. Гидрометаллургиялық процестерге ұнтақтау, агломерация, темірді кетіру және шаймалау жатады. Электролиз сонымен қатар жоғары сапалы мыс алу үшін кеңінен қолданылады.

Жоғары катодты мыс алудың бір жолы – электролиттік тазарту. Бұл жағдайда дайын өнім металл пластиналардың бетіне түседі, бұл әртүрлі салаларда кеңінен қолданылатын сапалы катодты мыс алуға мүмкіндік береді.

Мыс өндірісінің заманауи технологиялары мен әдістері ресурстарды тиімдірек пайдалануға және кәсіпорындардың өнімділігін арттыруға мүмкіндік береді. Жаңа әдістер мен зерттеулер өндіріс технологиясын жақсартуға және қоршаған ортаға жағымсыз әсерлерді азайтуға көмектеседі, бұл мыс өндірісін экологиялық таза етеді. Мыс өндірісінің жалпы технологиялық сызбасы [2] 1-суретте көрсетілген.



1 - сурет – Мыс өндірісінің жалпы технологиялық сызбасы

Мыс пирометаллургиялық өндірісі – мыс өндірудің ең көне және кеңінен қолданылатын әдістерінің бірі. Алайда, технологияның үнемі дамуына және жаңа материалдардың пайда болуына байланысты бұл әдіс бір орында тұрмайды және үнемі жетілдіріліп отырады.

Бірінші кезеңде дайындық мыс құрамын арттыру мақсатында кенді ұсақтау және оны байыту жүзеге асырылады. Содан кейін балқыту қазандығының қадамы жүреді, онда кен қоспаларды кетіру және қож түрінде мыс алу үшін қоспалармен бірге ериді. Келесі кезең-штейнді түрлендіру-қождан қосымша қоспаларды кетіруге және құрамында мыс мөлшері жоғары материал алуға бағытталған. Соңғы тазалау өте жоғары тазалықпен мыс алуға мүмкіндік береді.

Мыстың өнімділігі мен сапасын жақсарту үшін кенді байытудың заманауи технологияларын, вакуумды айдауды және басқаларын пайдалану сияқты соңғы өңдеу әдістерін қолдануға болады. Бұл әдістер өндіріс шығындарын азайтуға және жоғары сапалы мыс алуға көмектеседі.

Мысты өңдеудің пирометаллургиялық процесі бірнеше кезеңнен тұрады, олардың әрқайсысы қажетті нәтижеге жету үшін маңызды. Негізгі әдістердің бірі-мыс концентратын көп отты пештерде жағу әдісі. Олар күкірт сульфидінің тотығуын белсендіретін белгілі бір температураға дейін қызады. Оңтайлы температураны таңдау жанармай жағу процесінің параметрлері, жылу алмасу сипаттамалары, пештің оқшаулау қасиеттерінің сапасы және қайта өңделетін материалдың жылу алмасу сипаттамалары сияқты әртүрлі жағдайларға байланысты. Сонымен қатар, көп отты пештер жүктелген қоспаны механикалық араластыруға мүмкіндік береді, бұл процестің тиімділігін арттырады.

1.2 Қышқыл мен тұзды шаймалаудың тиімділігін зерттеу

Өрістерді өңдеудің көптеген гидрометаллургиялық тәсілдері бар, бірақ олардың ішіндегі ең көп таралған және маңызды операция-шаймалау процесі. Бұл процесс қышқыл (H_2SO_4, HNO_3, HCl), сілтілі ($NaOH, NH_4OH$) немесе қышқылданған тұздар ($FeCl_3, Fe(SO_4)_3$) сияқты ерітінділердің әртүрлі түрлерінде жүзеге асырылады.

Металл немесе оксид түрінде болатын шаңнан Pb, Zn, Cu, Cd және Sn алудың ұсынылған әдісі бірінші кезеңде H_2SO_4 немесе NH_4HSO_4 шаймалауды қамтитын процесті сипаттайды. Содан кейін, сүзгі ZnO қосылуымен бейтараптандырылады, содан кейін Cu, Sn және Cd сатылы цементтеу жүргізіледі. Қалған ерітіндіден Zn сульфаты кристалданады.

Тағы бір зерттеу феррохромды өндіру процесінде пайда болатын қапшық сүзгілерінің (PRF) шаңдарынан H_2SO_4 ерітінділерімен Zn селективті шаймалаудың гидрометаллургиялық процесін сипаттайды [3]. PRF сипаттамалық құрамы келесі элементтерден тұрады, пайызбен: SiO_2 - 45,21 %; Fe-2,33 %; Al-5,62 %; Na-5,94 %; K-3,06 %; Cr-3,18 %; S-3,4 %; Zn-7,55 %; Pb-0,123 %; Ga-0,035 %.

PRF шаймалаудың оңтайлы режиміне H_2SO_4 -336 г/дм³ концентрациясы, Сұйық (С)/Қатты (К) фазаларының қатынасы 0,56, температура 371 К және ұзақтығы 20 минут кіреді. Осы жағдайларда ерітіндіге металдарды алу мынадай пайыздарды құрайды: Zn-71,2; Al-1,8; Fe-0,1.

PRF екі сатылы шаймалау қайта бөлу көрсеткіштеріне аздап әсер ететіні атап өтілді. Алынған ерітіндіде келесі элементтер бар: Zn-9628 мг/дм³; Al-147 мг/дм³; Fe<100 мг/дм³ және Ga-5,5 мг/дм³. Оны байытылған реэкстрактіден катодты Zn электролиттік тұндыруымен сұйық экстракцияға бағыттау ұсынылады.

Инновациялық технологиялық схема [4] әзірленді, ол балқыту пештері мен электр сүзгілерінің шаң концентраттарының шаң-газды ұстау жүйесінің қорғасын құрамын 7-19 % – дан 2-4 % – ға дейін айтарлықтай төмендетеді. Шаймалау үшін никель ұнтағы қолданылды, ол кем дегенде 75 % күміс хлоридін металдандыруға мүмкіндік берді және осылайша хлордың балқытуға түсуін едәуір азайтты. (230/270) мВ шегінде пульпаның тотығу-тотықсыздану потенциалын оңтайлы ұстап тұру 1-5 мг/дм және күміс – 10-60 мг/дм ерітінділеріндегі платина металдарының концентрациясына алып келеді.

Сондай-ақ, мысты ерітіндіге айналдыру және мыс сульфатын кристалдандыру үшін шағылыстыратын балқыту шаңын және мыс концентратын күкірт қышқылымен шаймалауды қолдану мүмкіндігі зерттелді. Сілтілеу реагенті ретінде цементтеу әдісімен селенді алдын ала тазартқаннан кейін мыс өндірісінің газ өткізгіш пульпаларға пайдаланылды. Шаймалау сүзгісінен Мыстың негізгі мөлшерін тиімді оқшаулау үшін кристалдану процесінің жағдайларының мыс сульфатының шығымы мен сапасына әсері зерттелді.

Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде тұздың бірнеше тәжірибелік партияларындағы негізгі элементтердің мөлшері шамамен 19,1-24 % Cu, 0,15-0,46 % Ni, 0,4-1,03 % Fe және 2,3-7 % H₂SO₄ екендігі анықталды. Булану дәрежесі 1,4 -1,5 г/см тығыздыққа дейін жоғарылаған кезде витриолдың шығымы артып, никель мен темірдің өсуі байқалды. Осыған байланысты, витриолдың шығымы (0,20-0,25 кг/дм ерітінді) мен оның сапасы [5] арасындағы оңтайлы қатынасқа қол жеткізу үшін одан әрі сүзгі ерітіндінің тығыздығы 1,36-1,38 г/см - ге дейін 1,75-2 еседен аспайтын мөлшерде буланған.

Алдын ала күйдірілгеннен кейін шаң мен концентраттар сияқты тотыққан қорғасын бар материалдарды қайта өңдеу үшін гидрометаллургиялық схема әзірленді [5]. Ол қорғасын қосылыстарының жоғары ерігіштігі бар ацетаты бар ерітінділермен шаймалауға және кейіннен электролиз немесе карбонизация сияқты белгілі тәсілдермен коммерциялық өнімдерге қорғасынның бөлінуіне негізделген.

Зерттеулер құрамында шамамен 48-56 % Pb, 4,0-6,2 % Zn, 0,73-1,4 % Cu, 0,87 % S, 10,5 % S, 1,74-4,85 % As және 1,0 % SiO₂ бар қорғасын шаңдарында жүргізілді. Сілтілеу үшін келесі құрамдағы ацетаты бар ерітінділер қолданылды, г/дм: 210-260 CH₃COONa, 10-30 CH₃COOH және 8-10 Ca²⁺.

Мұндай ерітінділерді қолдану ерітіндіге металл қорғасын мен оның оксидтерін ғана емес, сонымен қатар сульфатты да аударуға мүмкіндік береді. Қорғасын және мырыш пен кадмийдің едәуір бөлігі ерітіндіге өтеді.

Жылуды қолданбай технология жүзеге асырылады, өйткені зерттеулер 20-дан 60 °C-қа дейінгі шаймалау температурасының өзгеруі қорғасынның

ерітіндіге айналуына әсер етпейтінін көрсетті. Суды алдын-ала өңдеу Түсті металдардың едәуір бөлігін алуға алып келеді.

[6] әдісі 4 N азот қышқылын қолдана отырып, өндірістік қалдықтарды (шаң мен қорғасын кекстерін) шаймалауға негізделген. Алынған ерітіндіде рН 11-12 жеткенге дейін оксал қышқылы мен аммиак қосылады, бұл қорғасын оксалатының тұнбасына алып келеді. Әрі қарай, қорғасын 500-600 °С температурада қалпына келтіріледі, бұл металл қорғасынды аз шығынмен шығаруға мүмкіндік береді.

Мыс өндірісінде өндірілетін шаңды қайта өңдеу үшін [8] құрамында 27 % Cu, 11 % Fe, 7,5 % S, 13 % As, 5,8 % Zn және 1,5 % Pb бар сынамалар дайындалады. Сынамалар бөлме температурасында, араластыру жылдамдығы 700 айн/мин болғанда және шаңның реактивтілігін бағалау үшін сұйықтықтың 1:5 қатты бөліктеріне қатынасы кезінде 1 сағат бойы сумен шаймаланады. Сілтілеу қалдықтары әртүрлі қышқыл жүйелерде өңделеді: азот, күкірт және сутегі хлориді қышқылдары (0,1 М). Шаң суда 54 % ериді. Мыс мыс сульфаты ретінде ериді. Әр түрлі ортадағы қалдықтарды өңдеу мыс пен мышьяқтың алынуын арттырады, мырыштың алынуын едәуір арттырады, ал барлық дерлік темір қалдықта қалады.

[7] мақалада тотыққан өнімдерден қорғасын алу үшін фтор-титан қышқылы мен фтор иондары қосылған тұз қышқылымен шаймалау әдісін қолдану ұсынылады. Шаймалау процесінің оңтайлы параметрлері 70-75 °С температураны, 3 сағаттық уақытты және сұйықтық пен қатты материалдың арақатынасын 20:1 құрайды.

Мыс балқыту өндірісінің түрлендіргіш шаңдарында, соның ішінде Орал зауыттарының түрлендіргіш қайта өңдеу электрофилтрлерінің шаңында түсті және сирек металдардан басқа, мышьяқтың едәуір мөлшері (2,5 % дейін) және сурьманың жоғарылауы (0,5 % дейін) бар [8]. Зерттеу мырыш, кадмий, таллий және қоспа элементтерінің мінез-құлқын, сондай-ақ тұзу және кері әдістермен ортаның әртүрлі рН мәндерінде жұқа түрлендіргіш шаңдарды шаймалау кезінде пульпаның тұндыру дәрежесі мен сүзу жылдамдығын қарастырады. Тәжірибелер мыс балқыту зауыттарының түрлендіргіш шаңдарының мысалында жүргізілді. Шаңдағы қорғасын, мырыш және кадмийдің жартысынан көбі сульфат қосылыстары түрінде болады (57-74 % мырыш; 50-60 % кадмий). Шаңның аз еритін қосылыстары (1,8-7,5 % мырыш; 4,8-8 % кадмий) мырыш пен кадмийді ерітіндіге аз қышқылды сілтілеу режимінде арсенаттарды ерітпей алуға мүмкіндік береді.

Шаймалау процесін бастамас бұрын түйіршікті шаң – 0,2 мм бөлшектердің мөлшеріне дейін ұсақталып, бейтарап айналым ерітіндісімен С:Қ = (2/3):1 қатынасында араластырылды. Айналымды шаймалау эксперименттерін жүргізу үшін күкірт қышқылының ерітіндісі (135-153 г/дм³) қолданылды, ол пульпаға қосылды және берілген рН (2,0-4,5) және температурада (60-90 °С) сақталады. Шаңды тікелей шаймалау кезінде күкірт қышқылы рН – 1,5-ке жеткенге дейін қосылды. Қышқылды бейтараптандыру бастапқы шаңды қосу және 2,0-4,5 ортаның рН деңгейінде екі сағат бойы пульпаны араластыру арқылы жүзеге

асырылды. Қажетті пульпа тығыздығына қол жеткізу үшін 105-115 г/дм³ диапазонында мырыш бар ерітінділерді алу шарты қолданылды.

Тауарлық металдарға мырыш пен кадмийді алу шикізатты пайдаланудың кешенділігін едәуір арттыруға мүмкіндік беретін осы технологияны пайдалану кезінде 12-18 % - ға артты. Сонымен қатар, технология тауарлық өнімдерге сирек металдарды іріктеп алуды, сондай-ақ шаңды қайта өңдеу шығындарын азайтуды қамтамасыз етеді. рН 3 ерітіндісінің қышқылдығы бар шаңды тікелей шаймалау кезінде мырыш пен кадмийдің кері шаймалауға қарағанда төмен шығарылуы тіркелді. Бұл $Zn_3(AsO_4)_2$ еруі және $Pb_3(AsSO_4)_2$ метаболикалық ыдырау реакциясының H_2SO_4 -пен қышқыл шаймалау сатысында жүруі, сондай-ақ пульпаны бейтараптандыру сатысында гидратталған Zn, Cu, Cd арсенаттарының тұндырылуы салдарынан ерітіндіге ауысуымен түсіндіріледі.

Жапон зерттеушілері [9] тұрмыстық қоқыстарды жағу кезінде пайда болатын шаңды қайта өңдеудің жаңа әдісін ойлап тапты. Олар металдарды шаңнан шаймалау үшін күкірт, сутегі хлориді және сірке суы сияқты әртүрлі қышқылдарды қолдануды ұсынды. Күкірт қышқылы мырышты ерітуде ең тиімді болып шықты, ал сутегі хлориді мен сірке қышқылдары қорғасын мен мырышты жақсы ерітеді. Сонымен қатар, қышқыл кейбір металдарды-қоспаларды ерітеді, сондықтан натрий гидроксиді көмегімен сілтілі сілтілеу қолданылады. Дегенмен, бұл процестің кемшілігі мырыштың төмен ерігіштігі болып табылады. Мырыштың ерігіштігін арттыру үшін қалдық 2-5 % тұз қышқылымен жуылады. Бұл әдісті қолданған кезде металдардың жалпы алынуы 98 % қорғасын және 68,6 % мырыш құрайды.

Күкірт қышқылы – гидрометаллургиялық тізбектер үшін ең көп зерттелген қышқыл. Қорғасын сульфатының басқа металл сульфаттарымен салыстырғанда төмен құны мен төмен ерігіштігінің арқасында күкірт қышқылының схемалары жоғары селективтілікке ие.

Алайда, мұндай схемаларды қолдануда айтарлықтай кемшіліктер бар:

- сульфат иондарын жою мәселелері;
- ерітінділердің регенерациясы реагенттердің үлкен шығынымен бірге жүреді (әр циклде шамамен 20 %).

[10] жұмыста электрофильдердің шаңын кальций хлоридімен шаймалау әдісі ұсынылды. Осыдан кейін пульпа мыс-никель сүзіндісін тұндыру үшін әк сүтімен рН = 4,5 дейін бейтараптандырылады. Содан кейін рН = 8,0-8,5 кезінде қорғасын-мырыш сүзіндісі тұндырылады (Pb мазмұны = 19-40 %, Zn = 4-20 %). Бұл технология тәжірибелік – өнеркәсіптік масштабта [11] құрамында 1,7-3,6 % Pb, 1,2-1,6 % Zn, 6,4-7,3 % Ni және 5,8-6,3 % сі бар түрлендіргіш шаң партияларында сыналды.

25 % $CaCl_2$ ерітіндісімен шаймалағаннан кейін құрамында Pb = 35 %, Zn = 1,8 %, Ni = 0,32 % және Cu = 1,2 % бар қорғасын концентраты алынды. Суды жуғаннан кейін сүзінді құрамындағы қорғасын мөлшері 68 %-ға дейін өсті.

Жұмыста сипатталған тағы бір әдіс [12] 350-420 К температурада және 0,1-1,8 МПа қысымда NH_4Cl ерітіндісімен (5 %-дан 80 %-ға дейін) автоклавтағы шаңды (құрамында 60 % Zn бар) шаймалау болып табылады. Содан кейін мырыш

ерітіндіден аммоний фосфор қышқылымен шығарылады, бұл NH_4Cl -ді сандық қатынаста қалпына келтіруге мүмкіндік береді. Алынған мырыштың құрамында 10^{-2} %-дан аз қоспалар бар.

Металлургиялық шаңды өңдеудің хлоридті гидрometаллургиялық схемалары металдарды алудың жоғары дәрежесінің болашағын ұсынады. Алайда, бұл схемалардың кемшілігі процестің әртүрлі кезеңдерінде агрессивті және өте улы хлор газының бөлінуі болып табылады. Экологиялық тұрғыдан алғанда, бұл әсіресе жоғары ылғалдылық пен температурада қауіпті болуы мүмкін. Осыған байланысты арнайы герметикалық жабдықты пайдалану, сондай-ақ. Қызмет көрсетуші персоналды қорғау және пайда болған қалдықтарды бейтараптандыру әдістерін қолдану қажеттілігі туындайды.

1.3 Сілтілік шаймалаудың тиімділігін бағалау

Шаң мен сүзінділерден қорғасынды алу үшін ұсынылған технология [13] сілтілі ерітінділердегі қорғасын формаларын (оксид және сульфат) селективті шаймалауға және кейіннен электролиз арқылы қорғасынды алуға негізделген. Катодты қорғасын губкасы сілтілік қабаттың астында ериді, бұл винтажды қорғасын алуға мүмкіндік береді. Бұл жағдайда ерітіндіні әкпен қалпына келтіру кезінде алынған әк-гипс сүзіндісін құрылыс материалы ретінде пайдалануға болады. Шаймалау нәтижесінде пайда болған сүзіндісі мырыш өндірісінде күйдірілген сақиналы пештерді қуаттандыру арқылы да қолдануға болады.

Екінші мыс қорытпаларын балқыту және жез өндіру кезінде алынатын [14] шаңды қайта өңдеу схемасында белгілі. Шаң сілтімен (7-ЮМ) 370 К температурада шаймаланады $\text{K}_2\text{C} = 1:10$. Мыстың еруін басу үшін ерітіндіге шаңмен бір мезгілде 1-4 % мырыш ұнтағы енгізіледі, оның беткі қабаты $> 1 \text{ м}^2 / \text{г}$. Содан кейін ерітіндіден қорғасын цементтеу әдісімен, ал мырыш электролизімен алынады. Шаймалаудан қалған қалдық мыс балқыту өндірісіне қайтарылады.

[15] әдісін қолдана отырып, шахта пештерінде пайда болатын шаңды құрамында РЬ (65-тен 75 %-ға дейін) және мырыш (8-ден 10 %-ға дейін) бар сульфаттар мен оксидтерге өңдеуге болады. Ол үшін екі кезең қолданылады: $-85 \text{ }^\circ\text{C}$ температурада NaOH концентрациясы 300 г/дм^3 дейін сілтілі ерітіндіде шаймалау және электролиз. Осылайша, РЬ мен мырыштың іс жүзінде толық алынуына қол жеткізіледі. Сілтілеу және электролиз перфорацияланған матадан жасалған диафрагмасы бар аппаратта жүргізіледі. Электролизерден шығатын Электролит оның және шаймалау реакторының арасында айналады. Токтың катодтық тығыздығы 500 А/м^2 , ал токтың анодтық тығыздығы 250 А/м^2 құрайды.

Жұмыста [16] авторлар аммоний карбонатының сілтілі ерітіндісін Cl иондарының қатысуымен қолданудың тиімділігін көрсетеді диафрагма жасушасында электролизден кейін шаңды шаймалау үшін пайдаланылады. Бастапқы электролиттің құрамында мырыштың төмен концентрациясы бар

(0,7-1,5 мг/дм³) және сілтілі реакциясы бар (рН=9,5). Ұяшықтағы катодтар-титан немесе тот баспайтын болаттан жасалған парақтар.

Алайда, бұл әдістің кейбір кемшіліктері де бар. Оларға қымбат сілтінің жоғалуы, шаймалаудан кейін кектерде қалған асыл металдар, өнеркәсіптік өнімдер мен өндіріс қалдықтарының жоғары өнімділігі және ағынды сулардың болуы жатады.

1.4 Бейтарап шаймалау әлеуетін зерттеу

Мыс балқыту өндірісінің құрғақ электр сүзгілерінің шаңын өңдеу үшін (құрамы [17]: Cu = 2,1 %, Pb = 45,11 %, Zn = 1,05 %, Fe = 0,57 %, As = 0,8 %, Sb = 0,1 %, Cd = 0,2 % және Re = 0,0018 %) құнды металдарды алу үшін суды шаймалау принципіне негізделген гидрометаллургиялық схема жасалды. Зерттеулер көрсеткендей, шаңды сумен шаймалау кезінде С:Қ ең оңтайлы қатынасы рН = 3 кезінде 4:1 (шаңның құрамындағы күкірт қышқылының арқасында) мырыш, кадмий және ішінара висмут алуға мүмкіндік береді. Ерітіндінің қышқылдығының жоғарылауы құнды компоненттердің алынуын аздап арттырады және ерітіндінің мышьякпен ластануына алып келеді. Температураны 60-70 °С-тан жоғары көтермеу керек, өйткені мыс, мырыш және кадмий осы температурада ерітіндіге толығымен енеді. Бұл шаймалау жағдайында ерітіндіге экстракция мырыш үшін 95-97 %, кадмий үшін 84 %, мыс үшін 87 % және рений үшін 90 % құрайды.

Шаймалаудан кейін пайда болатын қорғасын сульфатын сульфидтеуге болады. Негізгі шаңды шаймалау ерітінділері рений сорбциясы үшін көмір бағаналары арқылы өтеді. Содан кейін рений көмірден 1 % ыстық сода ерітіндісімен бөлінеді. Мырыш ерітінділері рН 5,2-5,4 аралығындамешыстырылады. Осылайша, ұсынылған гидрометаллургиялық схема мыс балқыту өндірісінің құрғақ электр сүзгілерінің шаңын тиімді өңдеуге және қалдықтардан құнды металдарды алуға мүмкіндік береді.

Мыс балқыту өндірісінің құрғақ электр сүзгілерінің шаңын өңдеу және бағалы металдарды алу үшін суды шаймалау негізінде гидрометаллургиялық схема жасалды. Бұл жағдайда ең тиімдісі мырыш, кадмий және висмутты шаймалау үшін шаңның құрамындағы күкірт қышқылының арқасында рН=3 кезінде С:Қ = 4:1 қатынасы екені анықталды. Алайда, ерітіндінің қышқылдығының жоғарылауы ерітінділердің мышьякпен ластануына алып келеді, ал температураның жоғарылауы 60-70 °С дейін шектелуі керек, өйткені жоғары температурада мыс, мырыш және кадмий ерітіндіге толығымен енеді.

Мырыш ерітінділерін дезинфекциялау үшін рН 5,2-5,4 аралығы қолданылады, өйткені рН 5,4-тен жоғары болған кезде мырыштың тұнбасы байқалады. Мыстың қалдық мөлшері рН = 5,0-5,2 кезінде 0,5-0,8 г/дм³ болатын сәтке дейін дезинфекциялау жүргізіледі.

Әрі қарай, ерітінділерден мыс бөлінгеннен кейін мырыш-кадмий өнеркәсіптік өнімін рН=7-7,5 кезінде 30 % техникалық сода ерітіндісімен және

тұрақты араластыру кезінде 60-70 °С температурада тұндыру жүргізіледі. Бұл операция металдарды 99 % алуға мүмкіндік береді. Алынған өнімдерге сульфидті қорғасын концентраты, мырыш-кадмий өнеркәсіптік өнімі, мыс-кальций сүзіндісі және аммоний перренаты жатады. Өзірленген технология шикізатты пайдаланудың кешенділігін арттырады және қорғасын сүзінділерін сульфидтеу арқылы 99 % алу кезінде құрамында 60 %-дан астам рН бар концентрат алуға мүмкіндік береді.

Мыс 70 % түпкілікті алу кезінде $\text{Cu} = 10-15\%$ бар өнеркәсіптік өнім түрінде алынады. Рений 90 % алынған кезде аммоний перренатын алу үшін ерітінділерден сорылады.

Ерітінділерден сода тұндыру әдісін қолдана отырып, құрамында $\text{Zn} = 40-45\%$, $\text{Cd} = 0,7-0,9\%$ және аз мөлшерде Тl бар мырыш-кадмий өндірісі алынды. Алайда, [18] ұсынған электрофилтрлердің шаңын гидрометаллургиялық өңдеу мінсіз болған жоқ. Металдарды алудың төмен дәрежесі, ағындардың үлкен көлемі, сондай-ақ алынған мыс және мырыш концентраттарындағы мышьяқтың жоғары мөлшері байқалды.

Шаңды шаймалау үшін құрамында г/дм^3 : $\text{H}_2\text{SO}_4 = 53,3-12,8$, $\text{Zn} = 0,58-0,8$, $\text{Cu} = 0,06-0,07$, $\text{As} = 3,6-5,1$ бар газдарды ("жуу" қышқылы) кәдеге жаратылмайтын дымқыл тазалау ерітінділері пайдаланылды. Шаймалау ерітіндісі ион алмастырғыш өңдеуге жіберілді, ал шаймалау ерітіндісінің сүзгісі бағаннан шыққан кезде жиналды. Мышьяқты алу үшін күкіртті сутекпен тұндыру қолданылды, ал аналық ерітіндідегі мышьяқтың қалдық мөлшері $0,026-0,031 \text{ г/дм}^3$ (экстракция дәрежесі 99,8 %) болды. Содан кейін аналық ерітінді ионитті қалпына келтіру ерітіндісін дайындау үшін немесе мыс балқыту өндірісінің газдарын дымқыл тазарту жүйесіне жіберу үшін пайдаланылды. Катиониттен ұжымдық десорбция натрий сульфатының қаныққан ерітіндісімен жүргізілді.

Катионитке ұжымдық десорбция жүргізу үшін натрий сульфатының қаныққан ерітіндісі қолданылды.

1.5 Бактериялық шаймалау тиімділігін бағалау

Иранда [19], [20], [21] конвертерлер мен рефлекторлы пештер жұмыс істеп тұрған кезде шаң жинағыштардан алынған мыс шаңдарын қайта өңдеудің өзіндік әдісі жасалды. Эксперименттер Эрленмейер колбасында табиғи мезофильді бактерияларды қолдана отырып, ерітіндінің қышқылдығы 1,8, пульпа тығыздығы 7 %, температура 31 °С және араластыру жылдамдығы 150 айн/мин. Пульпаға тығыздығының жоғарылауы бактериялардың көбеюі, металл иондарының уыттылығы, мыс концентрациясы және тангенциалды кернеу сияқты жағымсыз салдарға алып келуі мүмкін. Алынған мәліметтер қисықтары Мыстың максималды алынуы сәйкесінше 2 %, 3 %, 4 % және 7 % тығыздықтар үшін 42,2 %, 45,9 % және 83,1 % екенін көрсетеді. Мезофильді бактерияларды

қолдана отырып, мыс шаңын қайта өңдеудің бұл перспективалық әдісі кәсіпорындарда шаң жинау мәселесін шешуге көмектеседі.

Мыс балқыту процесінде пайда болатын мыс шаңын тиімді өңдеу үшін бактериялық шаймалаудың инновациялық әдісі қолданылады [21]. Бұл процеске *Acidithiobacillus ferrooxidans* және *Acidithiobacillus thiooxidans* – темір мен күкіртті тотықтыруға қабілетті микроорганизмдер қатысады. Бөлшектердің орташа мөлшері 80 мкм-ден аз, ал шаңдағы мыстың орташа мөлшері 30 % құрайды. Сульфидті мыс минералдарының негізінде халькозин, халькопирит, борнит және ковелин сияқты компоненттер жатыр. Алайда, Мыстың едәуір бөлігі оксид түрінде болғандықтан, биологиялық сілтілеу процесіне дейін сұйылтылған күкірт қышқылымен химиялық сілтілеу қажет.

Шаймалау процесі 31 °С температурада 500 мл мамандандырылған ыдыста және араластыру жылдамдығы 150 айн/мин. алайда, жоғары пульпа тығыздығына қол жеткізу үшін уыттылықтың жоғарылауы, тангенциалды кернеу және масса тасымалының төмендеуі сияқты арнайы жағдайлар жасалды. Мұндай жағдайлар процестің баяулауына және мыстың алынуына алып келді, сондықтан процесті жақсарту үшін микроорганизмдердің үлкен колониялары, қоректік орта және пульпадағы бөлшектердің көбеюі қажет. Оңтайлы жағдайда био сілтілеу процесі шаңнан мыстың 91 %-на дейін алуға мүмкіндік береді.

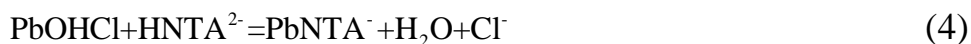
Технологияның пирометаллургиялық процестермен салыстырғанда көптеген жақсы бар, соның ішінде салыстырмалы қарапайымдылық, жұмсақ пайдалану жағдайлары, күрделі шығындардың төмендігі, энергия тұтынудың төмендігі және экологиялық қауіпсіздік. Қайта өңдеу схемасы жабық, бұл оны тиімдірек және экологиялық таза етеді. Регенерациядан кейін қайта өңделген ерітінділерді бактериялар мен шаймалау ерітіндісі үшін өсіру ортасы ретінде пайдалануға болады, бұл да осы әдістің маңызды артықшылығы болып табылады.

Дегенмен, бактериялық шаймалаудың кейбір кемшіліктері бар, мысалы, белгілі бір орта үшін бактериялардың тіршілік әрекетін белсендіру қажеттілігі (кен түрі, ерітінділердің химиялық құрамы, температура және т. б.), сондай-ақ шаймалау үшін рН-ны белгілі бір деңгейде (1,5-2,5 бірлік) және жоғары тотығу-тотықсыздану потенциалын (E_h 600-750 мВ) сақтау қажеттілігі. Сонымен қатар, тиімді жұмыс істеу үшін ерітінділердің белгілі бір химиялық құрамы қажет және бактерия жасушаларының саны ерітінді мен кенде жеткілікті жоғары болуы керек. Бұл әдісті қолданған кезде мыс өндірісінің құны өнімнің 1 тоннасына дәстүрлі әдістерге қарағанда 1,5-2 есе аз, бұл оны үнемді етеді.

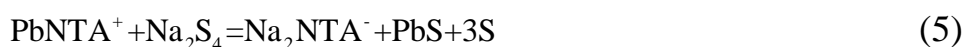
1.6 Баламалы шаймалау әдісі ретінде органикалық еріткіштерді қолдану әлеуетін зерттеу

Болат скрапты электрмен балқыту процесінде шаң пайда болады, оның құрамында Pb (7,8 % дейін) және Zn (28 % дейін) жоғары концентрациясы бар [22]. Әдетте мұндай шаң байланыстырғышпен араласады және арнайы

жағдайларда сақтау үшін көпбұрыштарға жіберіледі, бұл тиімсіз ғана емес, сонымен қатар қоршаған ортаға теріс әсер етуі мүмкін. Алайда, Fe-ді шламда қалдырып, осы шаңнан Pb және Zn селективті алу әдісі жасалды. Ол үшін гидроден-нитрило-үш-ацетат аниондары бар хелатталған агентпен шаңды шаймалау әдісі қолданылады. Бұл әдіс қоршаған ортаның ластануынан арылуға ғана емес, сонымен қатар қалдықтардан құнды металдарды тиімді алуға мүмкіндік береді.



Осыдан кейін Pb металдар өндірісінде қолдануға болатын сульфидтер түрінде тұнбаға түседі:

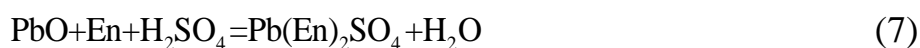


Авторлардың зерттеулері [23] күрделі еріткіштерді, соның ішінде трилон Б - ны қолдану қорғасынды ерітіндіге, ал қалайы қатты қалдыққа сандық түрде шығаруға мүмкіндік беретінін дәлелдеді. Комплекс түзетін реагенттің артықшылықтарының бірі-еріткіштің электрохимиялық регенерациясы және оны процестің басында қайта пайдалану мүмкіндігі. Қорғасын-қалайы жартылай өнімдерін өңдеуге арналған гидрометаллургиялық технология әзірленді, оған бастапқы материалды жуу, этилендиаминтетрацет қышқылы ерітіндісінде шаю, қалайы сүзіндісін жуу және кептіру, қорғасынды электроэкстракциялау және еріткішті қалпына келтіру кіреді.

[24] мақалада қорғасын өндірісінің қалдықтарынан металл қорғасын өндіру әдісі сипатталған. Процесс бірнеше кезеңдерді қамтиды:

- сульфат пен қорғасын оксидін алкиламиндердің Сулы ерітінділерімен алу;
- амин ерітінділерін көмірқышқыл газымен карбонизациялау, нәтижесінде тұнба ретінде қорғасын карбонаты пайда болады;
- металл қорғасынды кейіннен қалпына келтіре отырып, карбонатты балқыту;
- амин ерітіндісінің кальций оксидімен регенерациясы.

Зерттеу барысында авторлар әртүрлі аминдердегі PbSO₄ ерігіштігін зерттеді. Диэтилентриаминді (ДЭТА) және этилендиаминді (En) еріткіш ретінде қолданғанда қорғасынның жоғары концентрациясына (650 г/дм³ дейін) қол жеткізуге болатындығы анықталды. PbSO₄ және PbO теңдеулерге сәйкес En да ериді:



Еріту процесі әдетте 20-25 °С температурада 5-10 минут ішінде жүреді, бір қызығы, суда еритін тұздар мен металл оксидтері, мысалы, Cu, Ni, Zn, Cd, Co және Ag амин кешендерін құра алады, ал сульфидтер (мысалы, Pb, Zn, Fe және т. б.), металл Au және Ag, FeO және бос тау жыныстарының минералдары, соның ішінде Bi қосылыстары ерімейді. Sn, As және Sb гидроксид түрінде болса, ерігіштігі төмен болады.

Пульпа тығыздығы бар қорғасын өнімдерін шаймалау кезінде С:Қ = 5:1 құрамында 150 г/дм³ дейін қорғасын мөлшері жоғары ерітінділер алынды. Нәтижесінде қорғасын алу 95 %-дан асты.

[25] электролизді және электролитті металл қоспаларынан алдын ала тазартуды қолдана отырып, жоғары таза қорғасын алудың жаңа схемасы ұсынылды. Бұл процесте электролиз жасушасы мембранамен бөлінеді және күкірт қышқылының ерітіндісі анолит ретінде қолданылады. Қорғасынның тұндыру деңгейі шамамен 55-60 % құрайды, ал электролиз процесі Аминнің ішінара регенерациясына алып келеді (шамамен 50 %).

[26] кедей қорғасын өнеркәсіптік қалдықтарынан қорғасынды алудың балама әдісі ұсынылды, ол полиэтиленполиаминді (ПЭПА), әртүрлі молекулалық салмақтағы аминдердің қоспасын (диэтилентриамин, триэтилентетрамин және т.б.) пайдаланады. Бұл әдіс алдын ала дайындықсыз қорғасын негізіндегі техногендік қалдықтарды шаймалау үшін тиімді болуы мүмкін.

Этилендиамин ерітінділері қорғасынның оксидті және тұзды формалары үшін перспективалы еріткіштер болып табылады. Еріткіш концентрациясының жоғарылауы және араластыру жылдамдығы қорғасын сульфатының еру процесінің қарқындылығын арттырады. Күрделі қосылыстар қорғасынға қатысты жоғары сыйымдылық пен селективтілікке ие және оларды қалпына келтіруге болады. Этилендиамин ең көп зерттелген еріткіш болып табылады және этилендиаминтетрацет қышқылының натрий тұзының ерітіндісін пайдалану алдын ала дайындықсыз қорғасын негізіндегі техногендік қалдықтарды шаймалауға мүмкіндік береді. Бұл процестің артықшылықтары экологиялық қауіпсіздік болып табылады

2 Тәжірибелік бөлім

2.1 Мыс өндірісінің қорғасын шаңдарын шаймалаудың құрылымдық және термодинамикалық аспектілерін зерттеу

2.1.1 Өндірістің тепе-теңдік құрамын анықтау және процестердің дәрежесін болжау

Барлық процестердің бірлескен ағымын есептеу (1-4 реакциялары) күрделі математикалық мәселе болып табылады. Алайда, жүйені талдауды жеңілдететін болжамдар бар, бұл кейбір реакциялар белгілі бір жағдайларда болмайды деп болжайды. Қарапайым модель үшін біз шешімді қарастыра аламыз ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_4\text{L} \rightarrow \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4$) әр түрлі рН деңгейлерінде, олар ең маңызды көрсеткіш болып табылады.

Сілтілі орта жағдайындағы. Қоршаған ортаның рН=11 кезінде H^+ иондарының концентрациясы шамалы және $C_{\text{H}^+}=10^{-11}$ құрайды. Бұл гидроксидилендифосфон қышқылы соңғы сатыда диссоциацияланғанға дейін етке толық диссоциацияланғанын көрсетеді (реакция (7-8)). Нәтижесінде комплекс түзуші L^{4-} түріндегі ерітіндіде және бірмолярлы ерітіндіде $\text{L}^{4-}-\text{C}_{\text{L}^{4-}}=1$ моль/дм³ иондарының концентрациясы болады [37].

Жоғары сілтілі орта жағдайында ерітіндінің металл иондарына қанығуы металл сульфаттарының ерігіштігіне емес, металл гидроксидтерінің ерігіштігіне байланысты. 2.1-кестеде гидроксидтер мен сульфаттардың ерігіштігі [31] және металл иондары бойынша есептелген қанығу концентрациясы көрсетілген. Бұл мәндер ерітіндіден металл иондарының қандай концентрациясында негізгі тұз немесе гидроксид тұнбасы түсетінін анықтауға мүмкіндік береді.

Егер ерітіндідегі металл иондарының концентрациясы шамалы болса, $\text{Me}(\text{OH})_2$ түседі. Алайда, егер концентрация металл гидроксидінің түзілуімен анықталатын мүмкін болатын шектен асып кетсе, онда тұнба түзілмейді, бұл комплексонаттардың пайда болуын көрсетеді.

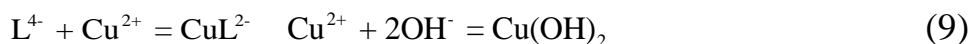
Кесте 2.1 – рН=11 және Т=20 °С-де сульфаттар мен гидроксидтердің қанығуын анықтауға бағытталған күшейтілген концентрация мәні

| Элемент атауы | SMeSO_4 | $\text{CMe}^{2+}, \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$ | $\text{Me}(\text{OH})_2$ | $\text{CMe}^{2+}, \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$ |
|------------------|---------------------|--|--------------------------|--|
| Cu^{2+} | 1.7 | 1.28 | $5.6 \cdot 10^{-20}$ | $5.6 \cdot 10^{-6}$ |
| Pb^{2+} | $1.7 \cdot 10^{-8}$ | $1.3 \cdot 10^{-4}$ | $5.5 \cdot 10^{-16}$ | $5.5 \cdot 10^{-10}$ |

Ерітіндідегі мыс және қорғасын иондарының төмен концентрациясына жеткенде тиісті металдар гидроксидтер түрінде бөлінеді. Бұл рН=11-де, ерітіндідегі бос формадағы металдың мөлшері іс жүзінде болмаған кезде пайда

болады. Осылайша, сүзілгеннен кейін табылған барлық металдарды еритін кешен ретінде қарастыруға болады.

Молярлығы 1 ерітіндісінде кешендер түзуге қабілетті барлық иондар L^4 түрінде болатынын ескере отырып, келесі типтегі реакциялар болуы мүмкін деген қорытынды жасауға болады:



Жүргізілген есептеулерден көп жағдайда MeL^{2-} түрінің металл кешендері пайда болады, ал Me_2L түзілуін ескермеуге болады. Біз Me_2L концентрациясын [32] - де келтірілген кешендердің тұрақтылық константалары арқылы есептедік және келесі мәндерді алдық: $C_{Cu^{2+}}=10$ г/дм, $C_{Cu^{2+}}=61$ г/дм³, $C_{Cu^{2+}}=28$ г/дм³ (комплекс түзетін иондардың жалпы концентрациясы 1 моль/дм³). Кешен түзуші иондардың жалпы концентрациясы 0,5 моль/дм³ дейін төмендегенде, MeL^{2-} концентрациясы $C_{Cu^{2+}}=5$ г/дм³, $C_{Cu^{2+}}=33$ г/дм³ және $C_{Cu^{2+}}=16$ г/дм³ құрайды.

Сондай-ақ тепе-теңдік күйінде 0,5 моль/дм³ комплекс түзетін иондардың жалпы концентрациясы бар ОЭДФҚ ерітіндісін пайдаланып сульфаттарды шаймалау бойынша тәжірибелер жүргізілді (ол үшін 1 моль/дм³ ОЭДФҚ ерітіндісін алып, оны рН=11 ұстап тұру үшін сілтімен сұйытылды). Алынған эксперименттік деректер біздің есептеулерімізбен қанағаттанарлық сәйкестікті көрсетеді (2.2-кестеде көрсетілген).

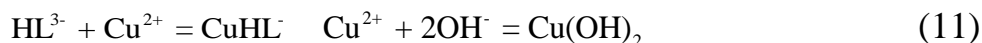
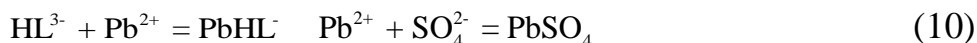
Кесте 2.2 – Ph = 11 және 20 °С температурада бақылау кезінде эксперименттік және есептік нәтижелер арасындағы сәйкестікті талдау

| Элемент атауы | Нақты | Химиялық талдау | Есептік нәтиже |
|---------------|-------|-----------------|----------------|
| Cu^{2+} | 6,4 | 13 | 5 |
| Pb^{2+} | 131 | 105 | - |

PbL^{2-} және Pb_2L^- – металл кешендерінде жүргізілген қорғасын сульфатын шаймалау экспериментінің нәтижелері негізінде $K_{101}=10,8$ және $K_{201}=15$ сәйкес тұрақтылық константалары есептелді. Бұл жағдайда ерітіндідегі қорғасын концентрациясы 2.3-кестеде көрсетілген орташа мән болып табылады, атап айтқанда $C_{Pb}=120$ г/дм³.

Бейтарап рН ортасы жағдайында.

рН=7 мәнінде ОЭДФҚ HL^{3-} түрінде болады, бұл толық емес диссоциацияны көрсетеді. Мұндай жүйеде келесі реакциялар басым:



рН=11 үшін сипатталған жағдайлардан айырмашылығы, ОЭДФҚ мен қос комплекстер түзеді, өйткені олардың реакцияға төзімділік константасы $K_{211}K_{111} * K_{111}$ – өнімінен едәуір асып түседі. Бұл ретте, Pb^{2+} иондары Pb^{2+} қанығу концентрациясына жеткенде қорғасын сульфаты түрінде тұнбаға түседі, бұл олардың гидроксидтері ерітіндіден түскен кезде мыс үшін қанығу концентрациясынан айтарлықтай аз болады (2.3-кестеде көрсетілген).

Кесте 2.3 – Стандартты Ph = 7 және температура 20 °С болған кезде сульфаттар мен гидроксидтердің қанығу нүктесін анықтау

| Элемент атауы | $SMeSO_4$ | $CMe^{2+}, \frac{MOJb}{DM^3}$ | $Me(OH)_2$ | $CMe^{2+}, \frac{MOJb}{DM^3}$ |
|---------------|-----------------|-------------------------------|------------------|-------------------------------|
| Cu^{2+} | 1.7 | 1.28 | $5.6 * 10^{-20}$ | $5.6 * 10^{-6}$ |
| Pb^{2+} | $1.7 * 10^{-8}$ | $1.3 * 10^{-4}$ | $5.5 * 10^{-16}$ | 0.055 |

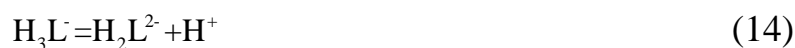
рН = 11 реакциялары үшін K_{211} және K_{111} тұрақтылық константалары K_{201} және K_{101} -ге қарағанда әлдеқайда аз болғанымен, металл иондарының ерітіндіге ауысу толықтығы рН = 11-ге қарағанда бос металл иондарының шекті концентрациясынан едәуір жоғары болғандықтан артады. басқа иондармен салыстырғанда. Бұл рН - да қорғасын ерімейтін сульфат түрінде түсетіндіктен болады.

Қышқыл рН ортасы жағдайында.

рН < 1-ден аз болған кезде, ОЭДФҚ түрінде болады H_3L^{-} және диссоциация реакциясы H_4L тек бірінші кезеңде жүреді. Екі валентті металл иондарымен әрекеттесудің жалғыз мүмкіндігі-тиісті реакциялар:



Қышқыл орта жағдайында HL^{3-} иондарының концентрациясы соншалықты аз, сондықтан металл кешендері сутегі иондарының вытысуымен және тиісті реакциялармен ғана түзіледі:



Реакцияларды біріктіру кезінде келесі теңдеуді алуға болады:



Бұл формуланы пайдаланып тепе-теңдік тұрақтысын есептеуге мүмкіндік береді:

$$K_{\text{Me}} = \frac{K_{\text{yc}}}{K_2 * K_3} \quad (18)$$

Мұнда K_{yc} металл кешенінің тұрақтылық константасын, ал MeHL^- , K_2 , K_3 – ОЭДФҚ тұрақсыздық константасын білдіреді.

(19) өрнекке сәйкес металл иондары ОЭДФҚ кешеніндегі орын үшін сутегі иондарымен бәсекелеседі, бұл металл неғұрлым берік кешен құрған жағдайда сутек ығыстырылуы алып келуі мүмкін. Металл иондары үшін (18) реакция тепе-теңдік константаларын келесідей есептеледі: Cu^{2+} . Нәтижелер осы тепе-теңдік тұрақтыларының мәндері сәйкесінше $K_{\text{Cu}} = 3,55 \times 10^{-4}$ екенін көрсетті.

Егер реакциялардың тепе-теңдік константаларын (18) реактивтердің концентрациясына тәуелді өрнектерге түрлендіретін болсақ, онда келесі формуланы алуға болады:

$$K_{\text{Cu}} = \frac{[\text{CuHL}^-][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_3\text{L}^-][\text{Cu}^{2+}]} \quad (19)$$

1 моль/дм³-ке тең бастапқы ОЭДФҚ концентрациясына сүйене отырып және "x" үшін реакцияға түскен заттардың мөлшерін белгілей отырып, сәйкесінше (1-x) ОЭДФҚ пен "x" металл кешенінің тепе-теңдік концентрациясын анықтауға болады. C_{Me} металл иондарының концентрациясына келетін болсақ, оны ерітінді металл сульфатымен мүмкіндігінше қаныққан және металл иондарының сульфат түрінде тұнбаға түсуіне байланысты концентрацияның қосымша жоғарылауы мүмкін емес деп есептей отырып, анықтауға болады (2.1-кестені қараңыз). Осылайша (39) формулалары келесі форманы алады:

$$K_{\text{Me}} = \frac{x}{[1-x]C_{\text{Me}}} \quad (20)$$

Егер H^+ иондарының концентрациясы 1 М немесе $pH=0$ -ге тең болса, онда [33] көздеріне сәйкес ерітіндідегі металл иондарының жоғары концентрациясында баламалы жол бойымен кешендердің түзілу реакциясы жүруі мүмкін:



$K_{Cu2} = 0,7$ тепе-теңдік константаларын ескере отырып, концентрациялар арқылы реакция тепе-теңдік константасын (21) келесідей көрсете аламыз:

$$K_{Me} = \frac{[Me_2HL^+][H^+]^2}{[H_3L][Me^{2+}]^2} \quad (22)$$

Егер $pH=0$ шарты C_{H^+} концентрациясы 1 моль/дм³ болса, онда $x' = [Me_2HL^+]$, $(1-x') = [H_3L]$ деп белгіленуі мүмкін, ал металл иондарының концентрациясын максималды, C_{Me} -ға тең етіп қабылдауға болады, бұл жазуға мүмкіндік береді:

$$K_{Me} = \frac{x'}{[1-x']C_{Me}^2} \quad (23)$$

2.4-кестеде $pH=0$ шартына және металл иондарының максималды концентрациясына сәйкес $[MeHL^-]$ және $[Me_2HL^+]$ есептелген тепе-теңдік концентрациялары, сондай-ақ K тепе-теңдік константасының әртүрлі мәндері бар ерітінділердегі $Me_2(H_3V)^{2+}$ иондарының концентрациясы берілген.

Кесте 2.4 – Литріне мольмен көрсетілген тепе-теңдік жағдайындағы кешендердің концентрациясының сандық анықтамасы

| Элемент атауы | $[MeHL^-]$, М | $[Me_2HL^+]$, М |
|---------------|----------------|------------------|
| Cu | 0.0005 | 0.50 |

$[MeHL^-]$ және $[Me_2HL^+]$ тепе-теңдік құрамын есептеуге сүйене отырып, pH төмен деңгейі ерітіндідегі бос металл иондарының жоғары концентрациясымен біріктірілген кезде емес, (1) схема бойынша комплекс түзілу жүреді деп айтуға болады. 2.4-кестедегі мәліметтердің көмегімен металл кешенінде байланысқан металдың мөлшерін оңай анықтауға болады. 1 дм³ ерітіндіде $Cu = 1$ моль бар.

Сонымен қатар, металл кешеніндегі ерітіндідегі және бос иондар түріндегі металдың мөлшерін қосқанда, металдың мүмкін болатын ең көп мөлшерін алуға болады (2.5-кестеде көрсетілген), оны ерітіндіден 1 моль/дм³ концентрациясы бар ОЭДФҚ ерітіндісінің сульфатымен шаймалау арқылы алуға болады.

Кесте 2.5 – Бір литр ерітіндідегі металдың моль мөлшері

| Элемент атауы | Бос иондар | Металл кешенінде | Жалпы соммасы |
|---------------|------------|------------------|---------------|
| Cu | 1.3 | 1.1 | 2.4 |

2.4-кестеден қышқыл ортада рН төмен болған кезде металл негізінен ерітіндіде бос иондар түрінде болатынын және комплекс түзілу процесі тек ішінара жүретінін көруге болады. Металдардың едәуір мөлшерін металл сульфаттарының жоғары ерігіштігіне байланысты 1 М ОЭДФҚ ерітіндісімен шаймалауға болады. Алайда, қорғасын сульфатының Cu қарағанда ерігіштігі өте төмен, яғни ерітіндідегі Pb^{2+} иондарының шамалы концентрациясында да осы иондардың қанықтылығына қол жеткізіледі.

Зерттелетін барлық Cu^{2+} иондары үшін $K_{Me} = \frac{K_{yc}}{K_2 * K_3}$ біршама аз. Қорғасын иондары үшін K_{Me} мәні Cu^{2+} иондарына қарағанда айтарлықтай жоғары болмауы мүмкін және қорғасын сульфатының қанығу концентрациясы өте төмен болғандықтан, қорғасын иондарымен ОЭДФҚ комплекс түзілу реакциясы шамалы дәрежеде өтеді және қышқыл ортадағы қорғасын сульфаты сілтіленбейді.

2.2 Мыс өндірісіндегі қорғасын шаңдарын шаймалаудың сипаттамасы

Рений - бірегей қасиеттері бар таңғажайып тапталатын металл. Оның көпжақты валенттілігі және ультра қатты қорытпаларды қалыптастыру қабілеті оны өнеркәсіптің ажырамас элементіне айналдырады. Қазіргі уақытта рений жоғары технологиялық салаларда кеңінен қолданылуының арқасында үлкен сұранысқа ие. Рений табиғатта негізінен мыс, молибден кендерінде және уран кен орындарында аз мөлшерде қосылыстар түрінде кездеседі. Ренийді осы металдың іздері бар әртүрлі көздерден алу ерекше маңызға ие. Мыс балқыту процесі кезінде құрамында рений (Re_2O_7) және SO_2 және SO_3 сияқты әртүрлі газдар бар шаң-газ қоспасының едәуір мөлшері түзіледі [6], [7]. Демек, мыс балқыту процесінің қалдықтары ренийді алу үшін құнды ресурс ретінде қарастырылады. Мыс өндірісінің қалдықтары, байыту фабрикалары мен шлактар ренийдің қосымша көздерін ұсынады. Ренийдің мазмұны мен формасына байланысты бастапқы материалда оны алудың әртүрлі технологиялық әдістері ұсынылған [10], [11], [12].

Қазіргі уақытта қорғасын шаңынан рений өндірісі дамып, өзіндік ерекшелікке ұмтылуда. Бұл қызығушылық үш маңызды факторға байланысты: шаңдағы ренийдің жоғары мөлшері, осы шикізаттың өңдеуге қол жетімділігі және оны өндірудің төмен құны.

Қорғасын шаңын жоюдың көптеген әдістері бар, соның ішінде шаймалау үшін суды пайдалану, сондай-ақ әртүрлі тотықтырғыштарды қолдану арқылы қышқыл шаймалауды (атмосфералық жағдайда, автоклавтарда және электрохимиялық) қолдану. Шаймалау процесі үшін белгілі бір реагентті таңдау шикізаттың химиялық құрамына байланысты. Осы мақсатта күкірт қышқылының, тұз қышқылының, азот қышқылының немесе натрий тұздарының ерітінділерін тотықтырғыштың қатысуымен қолдануға болады [13], [14].

Сонымен қатар, тотығу процестері қорғасын шаңын қайта өңдеудің перспективалы технологиясы ретінде қарастырылады. Мұндай процестердің негізгі мақсаты ренийдің ең төменгі валенттілігі бар қосылыстарды (мысалы, ReO_3 , ReS_2 және басқалары) рений бар ерітінділерді алу үшін рений гептоксидіне (Re_2O_7) айналдыру болып табылады [15].

Пирометаллургиялық процестермен салыстырғанда гидрометаллургиялық әдістер экологиялық таза, өйткені олар зиянды заттарды шығармайды. Сонымен қатар, мұндай процестер үнемді және энергияны үнемдейді [16].

Осылайша, [16] зерттеуде екі сатылы шаймалауды қолдана отырып, құрамында рений, мыс өндірісі бар қорғасын шаңын бағалау жүргізілді. Бұл зерттеудің негізгі мақсаты атмосфералық жағдайда күкірт қышқылын қолдану арқылы қорғасын шаңынан рений, мырыш және мыс алу процесін зерттеу болды. Зерттеу күкірт қышқылының концентрациясының, сұйықтық пен қатты заттардың арақатынасының, шаймалау температурасының және шаймалау уақытының әсерін зерттеді.

2.2.1 Шаймалауға қолданылған материалдың сипаттамасы

Материалдар мен әдістер. Зерттелген үлгі Қазақстандағы Жезқазған мыс балқыту зауыттарының электр пештерінен алынды, бұл оған ерекше мән береді. Үлгілердің нақты химиялық құрамын анықтау үшін сенімді нәтижелерді қамтамасыз ететін рентгендік фазалық талдау қолданылды.

Талдау нәтижелері бойынша қорғасын шаңы негізінен қорғасын, мыс және мырыш сияқты бірнеше негізгі компоненттерден тұратыны анықталды (2.6-кестеде көрсетілген). Бір қызығы, бұл шаңның рений мөлшері 0,0312 % құрайды, бұл үлгінің тоннасына 312 граммға тең.

Кесте 2.6 – Қорғасын шаңының химиялық құрамы

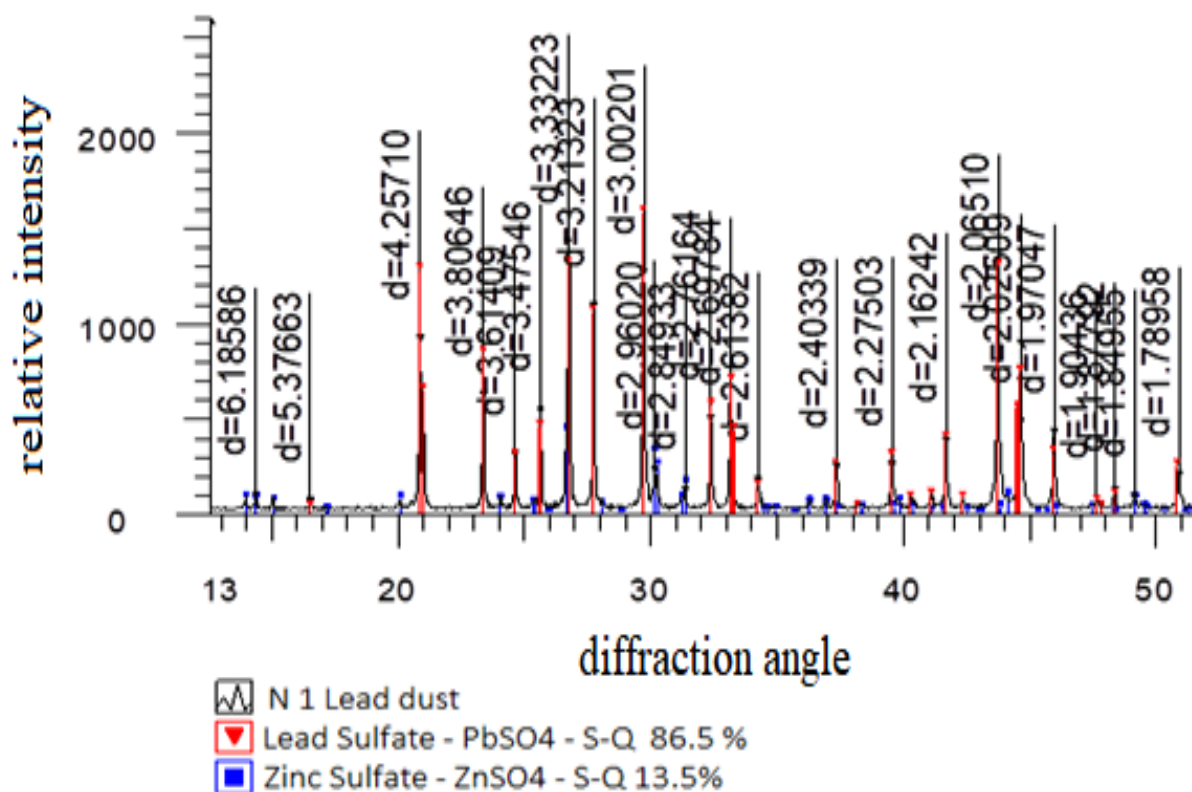
| № | Элементтер | Құрамы, % | № | Элементтер | Құрамы, % |
|---|------------|-----------|----|------------|-----------|
| 1 | Re | 0.0312 | 10 | Bi | 0.034 |
| 2 | Cu | 3.48 | 11 | Ca | 0.20 |
| 3 | Cd | 0.9 | 12 | Ag | 0.0082 |
| 4 | Zn | 12.35 | 13 | Na | 0.253 |
| 5 | Pb | 41.0 | 14 | Ni | 0.001 |
| 6 | Fe | 0.43 | 15 | Si | 0.202 |

2.6-кестенің жалғасы

| № | Элементтер | Құрамы, % | № | Элементтер | Құрамы, % |
|---|------------|-----------|----|------------|-----------|
| 7 | As | 1.16 | 16 | Se | 0.0003 |
| 8 | Mo | 0.0023 | 17 | Te | 0.0007 |
| 9 | Tl | 0.036 | 18 | Sn | 0.0145 |

Бұл осы шикізаттың маңыздылығы мен әлеуетін көрсетеді, өйткені рений жоғары құны мен қолданудың кең спектрі бар маңызды элемент болып табылады.

Жартылай сандық рентгендік фазалық талдаудың нәтижелері қорғасын шаңының негізгі құрамдас бөлігі қорғасын мен мырыш сульфаттары екенін анық көрсетеді (2-суретте көрсетілген). Бұл жаңалық осы қосылыстардың шаңның құрамындағы маңыздылығын және олардың қайта өңдеу және кәдеге жарату процестеріне әсерін көрсетеді. Қорғасын мен мырыш сульфаттарының өзіндік ерекше қасиеттері бар және әртүрлі өнеркәсіптік және техникалық қосымшаларда маңызды.



2 - сурет – Қорғасын шаңының дифракциялық үлгісі

Түсті металдарды химиялық фазалық талдау әдісін қолдана отырып, қорғасын, мырыш және мыс сульфатты, сульфидті-тотықты қосылыстардың сандық құрамы анықталды (2.7-кестеде көрсетілген). Бұл талдау әдісі дәл нәтижелерді қамтамасыз етеді және химиялық реакцияларға негізделген үлгінің құрамы туралы ақпарат алуға мүмкіндік береді

Кесте 2.7 – Қорғасын шаңының фазалық құрамы

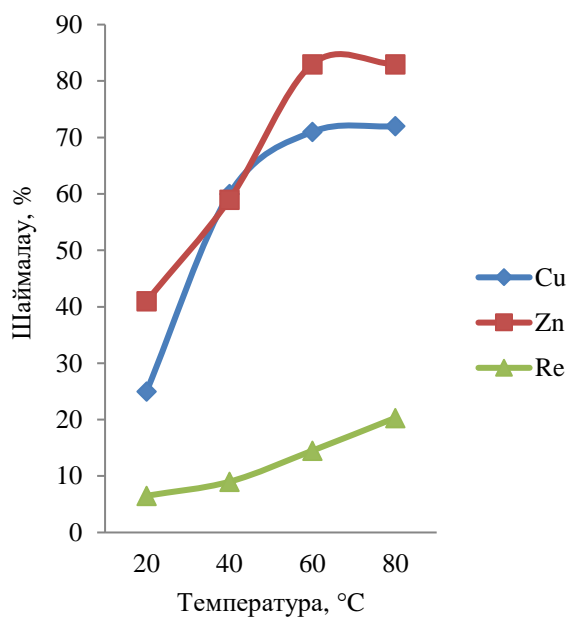
| Элементтер | Фазаның мазмұны, % | | |
|------------|--------------------|----------|------------|
| | Сульфаттар | Оксидтер | Сульфидтер |
| Қорғасын | 93 | 4 | 3 |
| Мырыш | 89 | 4 | 7 |
| Мыс | 78 | 7 | 5 |

Шаймалау әдісі. Барлық шаймалау эксперименттері реттелетін термостаттармен (250 мл) жабдықталған үш мойны бар жалпақ түбі бар шыны колбада жүргізілді. Шам минутына тұрақты айналымды (400) сақтайтын магнитті араластырғышпен ыстық пешке қойылды және булану салдарынан заттың жоғалуын болдырмау үшін кері Тоңазытқыш жүйесі қолданылды. Бірінші кезеңде су мен күкірт қышқылын қолдану арқылы шаймалау тиімділігі салыстырылды. Шаймалау уақыты қорғасын шаңын шаймалау реакциялық колбаға дәйекті қосқаннан кейін бекітілді, содан кейін ол температурамен басқарылатын май ваннасына орналастырылды (диапазоны 20-дан 90 °С-қа дейін). Шаймалаудың екінші кезеңінде судағы сутегі асқын тотығының 3-9 % ерітіндісі қолданылды. Әр эксперимент аяқталғаннан кейін қалдық сүзіліп, ионсыздандырылған сумен жуылып, 70 °С температурада электр пешінде кептірілді. 0,5 % дәлдікпен қайталанатын нәтижелерге қол жеткізу үшін эксперименттер үш рет қайталанды.

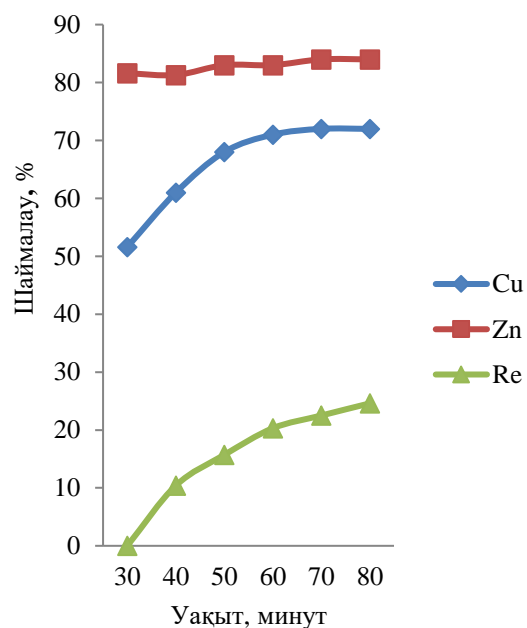
Талдау әдістемесі. Қорғасын шаңының химиялық құрамы индуктивті байланысқан плазмамен iCAP 7200duo эмиссиялық спектрометрінің көмегімен анықталды. Қорғасын, мыс және мырыш пайызына айналдырылған қорғасын шаңының құрамы химиялық фазалық талдау арқылы анықталды. Өңделген үлгілердегі рений мөлшері ҚКФ-3-01-ЗОМЗ фотоколориметрін қолдана отырып, рений кешенінің рениймен реакциясы негізінде спектрофотометриялық әдіспен өлшенді. Шаймалау ерітінділерінің химиялық құрамы Atomirer 240 z AA графит түтігі бар Agilent Technologies 200 GTA 120 атомдық сіңіру спектрометрінде талданды.

2.2.2 Шаймалау процесінің нәтижесі

Мыс, мырыш және ренийді ерітіндіге шығаруға шаймалау температурасы мен уақытының әсерін зерттеу үшін сумен шаймалау эксперименттері жүргізілді. 3 және 4-суреттер алынған нәтижелерді білдіреді. Нәтижелерді талдау көрсеткендей, сілтілеудің төмен температурасында мыс пен мырыш толығымен дерлік ериді, бұл сульфат қосылыстарының еру қабілетінің жоғары екендігін көрсетеді.



3 - сурет – Шаймалау температурасының әсері (60 минут ішінде қатты/сұйық 1:5 қатынасында)

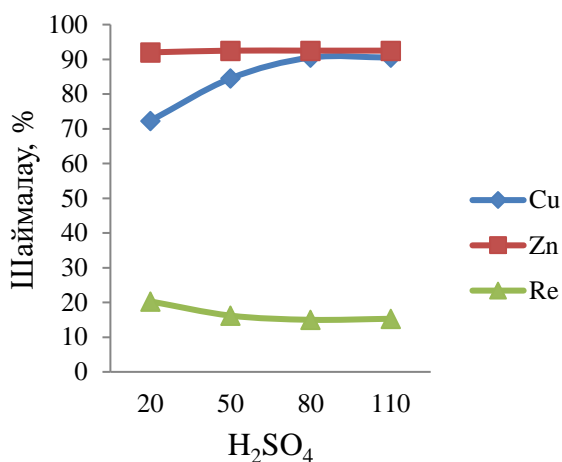


4 - сурет – Шаймалау уақытының әсері (80 °C температурада қатты/сұйық 1:5 қатынасында)

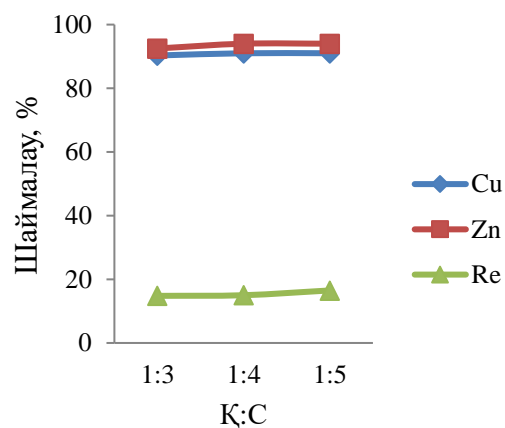
Алайда, келесі сілтілеу жағдайында металдарды максималды алуға қол жеткізілді: температура 60-тан 80 °C-қа дейін, шикізат массасының еріткіш көлеміне қатынасы (Қ:С) 1:5 г/мл-ге тең және сілтілеу уақыты 60 минут. Бұл жағдайда 72 % мыс, 83 % мырыш және 20,3 % рений алынды.

Дайын шаймалау ерітіндісінің көлемі 491 мл құрайды, металдардың мөлшері литріне 5,03 г мыс, литріне 20,8 г мырыш және литріне 12,8 мг рений ретінде анықталады.

Түсті металдарды алу дәрежесі 90 %-дан аспайтыны байқалады, бұл тек сульфат қосылыстарының ерігіштігін көрсетеді. Қорғасын шаңынан құнды компоненттерді алудың ерекше нәтижелеріне қол жеткізу үшін күкірт қышқылын 20-110 г/л концентрациясында қолдану арқылы қосымша зерттеулер жүргізілді (5 және 6 суретте көрсетілген). Ерітіндіге мырыш алу дәрежесі сумен шаймалаумен салыстырғанда 10-11 %-ға артып, 92,5 %-ға жетті. Концентрациясы 20-50 г/л және температурасы 40 °C күкірт қышқылының ерітінділерімен қорғасын шаңын шаймалау кезінде мыс алу дәрежесі 84 % жетті. Күкірт қышқылының концентрациясының 80-110 г/л дейін жоғарылауы мыстың 90,5 % өндірілуіне алып келді. Алайда, ренийдің рұқсаты 15,3 %-ға дейін айтарлықтай төмендеді. Мыс, мырыш және рений концентрациясы сәйкесінше 68,0 г/л, 23,6 г/л және 9,6 мг/л құрады, ал күкірт қышқылының концентрациясы 80 г/л-ден 20 г/л-ге дейін төмендеді. Сонымен қатар, қышқылға төзімді негізгі қосылыстар қатты материалдағы металл нысандары екені белгілі болды.



5 - сурет – Күкірт қышқылы концентрациясының әсері



6 - сурет – Қ:С қатынасының әсері

Қорғасын шаңын күкірт қышқылымен шаймалау барысында басқа металдардың еру кезін зерттеуге бағытталған зерттеулер жүргізілді. Күкірттің қорғасынға қатынасы (Қ:С) 1:3 және сілтілеу температурасы 60 °С болған кезде сілтілеу ерітіндісінің химиялық құрамы 2.8-кестеде келтірілген. Әлбетте, бұл жағдайда басқа металдардың еруі өте төмен болды.

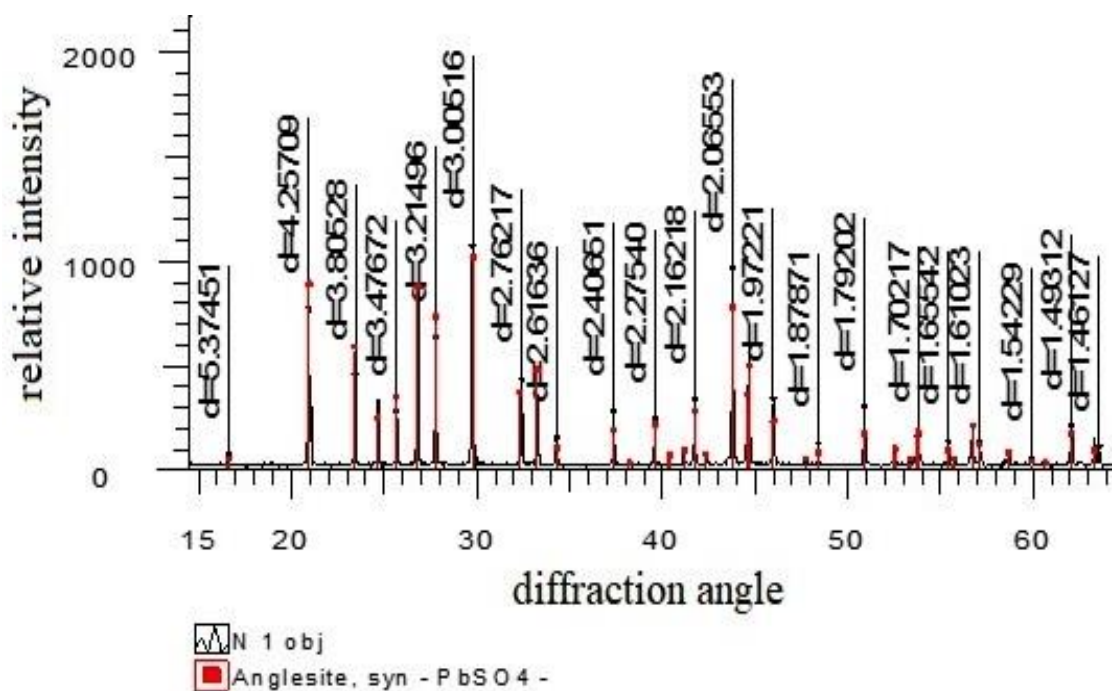
Кесте 2.8 – Күкірт қышқылымен шаймалауға арналған ерітіндісі бар қорғасын шаңының химиялық құрамы, г/л

| Cu | Zn | Cd | Pb | Na | Si | Re |
|------|------|-----|-----|-----|------|-------|
| 10.7 | 38.8 | 1.4 | 4.4 | 0.8 | 0.02 | 0.015 |

Түсті металдармен салыстырғанда ренийді алудың төмен дәрежесі қорғасын шаңында ренийдің төмен тотықты қосылыстарының болуына байланысты. Зерттеу нәтижелері сонымен қатар қорғасын шаңында ренийдің әртүрлі тотығу дәрежелерінің болуын көрсетеді. Ренийді алу дәрежесін арттыру үшін сілтілеу ерітінділерінде тотықтырғыштың болуы қажет.

Жоғарыдағы зерттеулерде сутегі асқын тотығы ерітінділерді ластамайтын тиімді тотықтырғыш екендігі атап өтілді [16], [17]. Сутегі асқын тотығы-коррозиялық, сілтілі немесе минералды беттер сияқты белгілі бір беттермен катализденетін химиялық зат. Зерттеуде күкірт қышқылымен шаймалау сутегі асқын тотығының қатысуымен жүргізілді.

Тотығу шаймалау нәтижесінде алынған қалдықтарды сипаттау жүргізілді, онда шаймалаудың бірінші кезеңінің қалдықтарынан ренийдің 94,3 % – алу мүмкін болды. Қалдықтардың химиялық құрамында 42,1 % қорғасын (Pb), 0,99 % мырыш (Zn), 0,35 % мыс (Cu), 1,2 % мышьяк (As), 0,2 % кремний (Si) және 0,028 % рений (Re) бар деп анықталды. Жартылай сандық рентгендік фазалық талдау арқылы шаймалау қалдықтарын талдау мырыш сульфатына сәйкес келетін шыңдардың жоқтығын көрсетті (7-суретте көрсетілген).

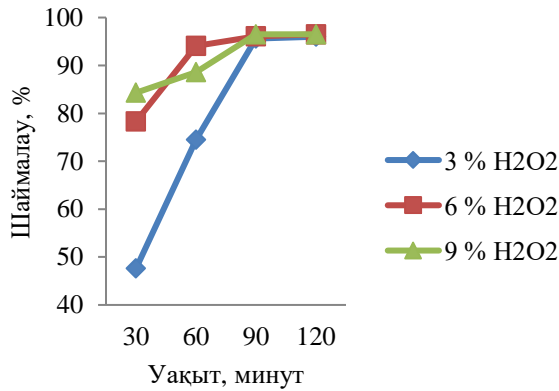


7 - сурет – Қорғасын шаңының фазалық талдауы

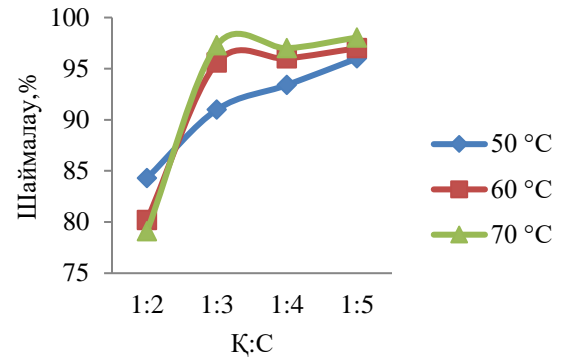
Бұл ренийді 90 %-дан жоғары деңгейде алуға мүмкіндік берді. Алайда, күкіртқышқылды сілтілеу ерітінділеріндегі мыс пен мырыштың көп болуына және олардың ренийді алуға теріс әсеріне байланысты (бұл құнды ренийлердің мыс пен мырыш тұздарымен ластануына алып келеді) екі сатылы сілтілеу туралы шешім қабылданды. Бірінші кезең мыс пен мырыш алу арқылы күкірт қышқылдын шаймалауды, ал екінші кезең ренийдің тотығу шаймалауын қамтиды. Екі сатылы шаймалау әдісін қолданған кезде металдардың еруі жоғарылайтынын байқауға болады.

Шаймалаудың бірінші кезеңінің қалдығы 60 °C температурада 3-9 % концентрациясы бар сутегі асқын тотығының ерітінділерін және Қ:С=1:3 қатынасын пайдаланып шаймалаудың екінші кезеңінен өтті. 60 минут ішінде 6 % концентрациядағы сутегі асқын тотығының ерітіндісімен қалдықты шаймалау кезінде ренийдің максималды қалпына келуіне – 96,1 % қол жеткізілді. Ұқсас нәтижеге (95,6 %) 90 минут ішінде 3 % сутегі асқын тотығы ерітіндісімен шаймалау арқылы қол жеткізілді (8 - суретте көрсетілген). Сутегі асқын тотығын қолдану ренийдің сілтіленуін едәуір жақсартады, алайда сілтілеу ерітіндісіндегі сутегі асқын тотығының концентрациясының 6 %-дан асуы ренийдің ерітіндіге шығарылуының одан әрі артуына алып келмейді.

Бұл шектеу сутегі асқын тотығының шектеулі тотығу қабілетіне байланысты деп болжанады. Сондықтан сілтілеудің бірінші кезеңінің қалдықтарынан ренийді алу үшін оңтайлы концентрация сутегі асқын тотығының 3 % ерітіндісін таңдады. Қ:С қатынасы мен шаймалау температурасын зерттеу 70 °C температурада және Қ:С=1:3 қатынасында ренийдің 97,3 % алынғанын көрсетті. Сонымен қатар, ұқсас нәтиже 60 °C температурада және Қ:С= 1:5 қатынасында алынды (9 - суретте көрсетілген).



8 - сурет – H_2O_2 уақыты мен концентрациясының рений алу дәрежесіне әсері, $60\text{ }^\circ\text{C}$, Қ:С=1: 3



9 - сурет – Шаймалау мен Қ:С қатынасының рений алу дәрежесіне әсері, 90 мин, 3 % H_2O_2

Алайда, ренийдің неғұрлым шоғырланған ерітінділерін алу үшін $70\text{ }^\circ\text{C}$ температурада және Қ:С=1:3 қатынасында 3 % сутегі асқын тотығының ерітіндісін қолдану арқылы шаймалау процесін жүргізу ұсынылады. Алынған ерітіндінің химиялық құрамы: тиісінше 0,092 г/л рений, 0,011 г/л мыс, 0,06 г/л мырыш, 0,8 г/л және 0,9 г / л мышьяк. Содан кейін алынған ерітінділер еріткіштің көмегімен экстракция процесіне жіберіледі. Жетекші қалдықтарды гидрометаллургиялық өңдеудің әзірленген технологиялық схемасы 10-суретте көрсетілген.



10 - сурет – Қорғасын шаңын гидрометаллургиялық өңдеудің технологиялық схемасы

Мыс өндіру процесінде алынған қорғасын шаңын гидрометаллургиялық өңдеу бойынша жүргізілген зерттеулердің нәтижесінде екі сатылы шаймалаудың тиімді әдісі жасалды. Бірінші кезеңде күкірт қышқылымен шаймалау кезінде мыс пен мырыш иондары жоғары экстракциялық ерітіндіге сәтті түрлендірілді-мыс үшін 90,3 % және мырыш үшін 92,5 %. Екінші кезеңде тотығу сілтілеуін қолдана отырып, құрамында рений бар ерітінділер алынды, олардың әсерлі экстракция дәрежесі - 97,3 %.

Құрамында рений бар қорғасын шаңын өңдеу үшін екі сатылы шаймалау әдісін қолдану тиісінше 10-11 г/л және 38-39 г/л аудандарында концентрациясы бар мыс пен мырыштың жеке ерітінділерін алуға мүмкіндік берді. Сонымен қатар, құрамында рений мөлшері 90-92 мг/л болатын ерітінділер алынды. бұл әдіс тиімділікті көрсетеді және қорғасын шаңын өңдеудегі маңызды жетістік болып табылатын бағалы металдар мен ренийді бөлуге мүмкіндік береді.

2.9-кестеде эксперимент нәтижесінде алынған шаң бөлшектерінің орташа мөлшері келтірілген.

Кесте 2.9 – Шаң құрамындағы компоненттердің орташа өлшенген мөлшері % көрсетілген

| Cu | Pb |
|------|------|
| 12,7 | 6,61 |

Шаңды қайта өңдеу бірнеше кезеңнен тұрады, ал шаймалау негізгі кезең болып саналады. Бұл процесті жүргізу үшін концентрациясы 1,5 моль/дм³ болатын ОЭДФҚ тұзының сулы ерітіндісі пайдаланылады.

Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университетінің зертханасында жүргізілген ғылыми зерттеулер жұқа шаңды шаймалаудың оңтайлы параметрлерін анықтауға мүмкіндік берді. Алынған нәтижелерге сәйкес, ең жақсы параметрлер – 11-ден 12-ге дейінгі диапазондағы рН, сұйықтықтың бөлшектерге қатынасы С:Қ 5:1, сондай-ақ температура 25-27 °С аралығында, ал мышьяк – 20 %.

Фосфат ерітіндісін металл қоспаларынан тазартуға бағытталған зерттеулер жүргізілді. Тазарту металдарды бөлу әдісіне негізделген, мұнда концентрацияланған күкірт қышқылының рН деңгейін төмендету арқылы сілтілеу ерітіндісінен қорғасынның селективті бөлінуі жүзеге асырылады. рН көрсеткіші 1-ден 0,7-ге дейін жеткенде қорғасын фосфонатының тұнбасы пайда болады, ал қалған металдар ерітіндіде қалады.

Алынған тұнба сүзіліп, жуылды (мышьяқтың аналық ерітіндіден тұнбаға түсуін болдырмау үшін), содан кейін ол сілтілі ерітіндімен өңделді. Өңдеу нәтижесінде құрамында Pb=200 г/дм³ бар және рН көрсеткіші 10-нан 11-ге дейін болатын электролит алынды.

Қорғасынды одан әрі электроэкстракциялау үшін католит сілтілеу процесі және кейіннен металл қоспаларынан тазарту нәтижесінде алынған қорғасын фосфонатының ерітіндісі болды. Электроэкстракция арнайы зертханалық

қондырғыда жүргізілді, оның негізгі компоненті электрохимиялық ұяшық болды.

Фосфонат тұнбасын жинақтау үшін төрт "шаймалау-тұндыру" циклі жүргізілді, өңделген жұқа шаңның жалпы көлемі 120 кг құрады. Шаймалау процесі температура мен рН бақылау кезінде импеллерлік араластырғышты қолдана отырып, реакторда (Р-1) жүргізілді. Қышқылдық реакторға NaOH ерітіндісін (46 %) енгізу арқылы реттелді.

Шаймалаудан кейін алынған пульпа вакуумдық ноқат сүзгісінің көмегімен сүзілді, бұл фильтрат пен тұнбаның пайда болуына алып келді, олардың құрамы сәйкесінше 2.10-кестеде келтірілген.

Кесте 2.10 – Жалпы құрам мәндері

| Шаймалаудан кейінгі ерітінділердің құрамы, г/дм ³ | | | |
|--|----------------------------------|---------|-------|
| № | Сүзінді салмағы, дм ³ | Cu | Pb |
| 1 | 156 | 0,0078 | 10,31 |
| 2 | 196 | 0,0098 | 12,95 |
| 3 | 175 | 0,00875 | 11,57 |
| 4 | 144 | 0,0072 | 9,5 |
| Шаймалаудан кейінгі қатты қалдықтардың құрамы, % | | | |
| № | Сүзінді салмағы, кг | Cu | Pb |
| 1 | 15,4 | 8 | 0,181 |
| 2 | 17,3 | 8,9 | 0,255 |
| 3 | 16,8 | 8,7 | 0,222 |
| 4 | 19,15 | 10,14 | 0,251 |

Өндірістің екінші кезеңінде шаймалау нәтижесінде алынған ерітіндіні тазарту жүргізілді. Бұл процесс екі кезеңнен тұрды: бірінші кезең қорғасын фосфонатын тұндыруды, содан кейін аналық ерітіндіден жууды, ал екіншісі қорғасынның берілген концентрациясы бар электролитті дайындауды қамтыды.

Тұндыру реакторда (Р-2) 25 °С температурада және рН бақылауында жүргізілді. Осы мақсатта концентрацияланған күкірт қышқылы қолданылды, ол реакторға бөліктерге қосылды, өйткені оны қосқанда ерітіндінің температурасы күрт көтерілді, бұл фосфонаттың тұндыру толықтығына теріс әсер етуі мүмкін. Ерітіндінің рН 5-ке жеткенде, қышқылды қосу тоқтатылды, реактордағы ерітінді 25 °С температураға дейін салқындатылды, содан кейін қышқылды қосу қайта басталды. рН = 1-0.7-ге жеткеннен кейін қышқылды қосу тоқтатылды, ал пульпа тұндыру процесін аяқтау үшін араластырылған кезде (100 айн/мин) ұсталды. Содан кейін ноқат сүзгісінде сүзу жүргізіліп, тұнба ионсыздандырылған сумен

жуылды. Шаю сулары фильтратпен біріктірілді. Жуудан кейінгі ерітінділер мен олардың құрамының нәтижелері сәйкесінше 2.11-кестеде келтірілген.

Кесте 2.11 – Жуудан кейінгі ерітінділер мен олардың құрамының нәтижелері

| Тұңба салмағы, кг | Cu | Pb |
|-------------------|--------------|-----------|
| 1.4 | 1,1 | 0,3 |
| 10.249/0.94 | 0,049 / 0,29 | 10,2 / 65 |

Үлгіні талдау кезінде мырыш, темір және мыс ерітіндіде толығымен дерлік қалатыны анықталды, дегенмен олардың концентрациясы тұндыру кезінде сұйылту нәтижесінде аздап төмендеуі мүмкін. Керісінше, қорғасын берілген рН мәнімен толығымен дерлік тұндырылды. 200 г/дм³ қорғасынның болжамды құрамы бар ерітінді алу үшін барлық тұнба 20 дм³ сілтіні (NaOH 46 %) қосу арқылы ерітілді.

Зертханалық жағдайда сипатталған дизайндағы екі камералы электролизерде электр экстракциясы жүргізілді. 100 А/м² катодты ток тығыздығында металл қорғасын алынды. Ток шығысы ұяшықтағы 11,5 В кернеуде 98 % құрады. Электр энергиясының шығындары катодты қорғасынның 3036 кВт*сағ/т құрады. Анолит 25 г/дм³ концентрациясы бар натрий сульфатының ерітіндісі болды. айналым қысымды және қабылдағыш контейнерлермен бірдей жүргізілді, ал айналым жылдамдығы байланыстырушы түтіктердегі бұрандалы қысқышпен реттелді.

Эксперимент барысында ұяшықтағы кернеу алдымен 5,77 В дейін көтерілді, содан кейін әр жарты сағат сайын бекітілді. Катодта қорғасын алдыменактам шөгінділермен тұндырылды, содан кейін дендриттермен өсе бастады. Катодты тұнба катод тақтасынан алынып, 110 °С температурада 24 сағат бойы кептірілді, содан кейін ол Аналитикалық таразыда өлшенді. Электр экстракциясы бойынша тәжірибенің толық ұзақтығы 890 минутты құрады. Тұнбасын кейін жойылды, катод өте таза күйде қалды, бұл экспериментті еш кедергісіз жалғастыруға мүмкіндік берді.

2.3 Мыс өндірісіндегі қорғасын шандарын шаймалаудың зертханалық нәтижелерін зерттеу

Зертханалық зерттеулер сілтілі шаймалаудан алынған қатты қалдықты қышқылмен шаймалау әдістерін, содан кейін цементтеу әдісімен мышьяк пен мыс ерітінділерін тазартуды сынады. рН 1, сұйықтықтан қатты затқа 5:1

қатынасында және 25-тен 30 градусқа дейінгі температура сияқты оңтайлы сілтілеу параметрлері орнатылды.

Қышқыл шаймалаудың нәтижесі ерітінді мен қатты қалдық болды, онда металдардың таралуы және металдардың алынуы 2.12-кестеде көрсетілген.

Кесте 2.12 – Қышқыл шаймалаудың нәтижесі ерітінді мен қалдық металдардың таралуы және металдардың алынуы

| Қышқыл шаймалаудан кейін металдардың таралуы | | |
|--|-----------------------------------|-------|
| Өнім атаулары: | Cu | Pb |
| | Жіберілді | |
| Бірінші шаймалаудың қалдығы | 15,74 | 0,24 |
| Тұндырудан кейінгі ерітінді | 1,34 | 0,345 |
| | Алынды | |
| Сүзінді | 15,526 | 0,24 |
| Ерітінді | 1,9874 | 0,298 |
| Өнім атаулары: | Cu | Pb |
| Үйіспеушілігі | 0,214 | 0 |
| | Өнімдер бойынша металдарды алу, % | |
| Сүзінді | 97,35 | 0 |
| Ерітінді | 5,18 | 0 |
| Үйіспеушілігі | 1,14 | 0 |

Мышьяк ерітінділерін сәтті тазарту үшін цементтеу жұмыстары жүргізілді, бұл мышьяк пен темірдің валенттілігі жоғары болған кезде тиімдірек болды.

Екі валентті темірді сульфаттан ерімейтін тұнбаға ауыстыру үшін оны үш валентті күйге дейін тотықтырып, $As(III) \rightarrow As(V)$ күйіне ауыстыру керек. Осы мақсатта марганец диоксиді (MnO_2) қолданылды. Тәжірибе көрсеткендей, мышьяқты толығымен тұндыру үшін ерітіндіде он есе артық темір иондары қажет, сондықтан темір сульфатының болжамды мөлшері қосылды. Реакциялар қышқыл ортада, қышқылдығы кемінде $5-10 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ және $50-60 \text{ }^\circ\text{C}$ температурада жүрді. Содан кейін ерітінді сөндірілмеген әкпен бейтараптандырылды.

Алайда, цементтеу процесінде бөлінген сутегі мырыш шаңының шығынын теориялық мәннен 150 %-ға арттырды. 2.13-кестеде ерітіндіні мышыяктан тазартқаннан кейін металдардың өнімдерге таралуы және цементтеу процесінен кейін металдардың өнімдерге таралуы көрсетілген.

Кесте 2.13 – Килограмммен көрсетілген тазарту және бейтараптандыру процедурасынан кейін металл элементтерінің сандық таралуы

| Өнім атаулары: | Cu | Pb |
|--|-----------|------|
| | Жіберілді | |
| Фосфатты ерітінді | 2,15 | 0,48 |
| Жалпы соммасы | 2,15 | 0,48 |
| | Алынды | |
| Таза фосфатты ерітіндісі | 2,15 | 0,48 |
| Жалпы соммасы | 2,15 | 0,48 |
| Үйіспеушілік мөлшері | 0 | 0 |
| Цементтеуден кейін металдардың таралуы, кг | | |
| | Жіберілді | |
| Фосфатты ерітінді | 2,15 | 0,48 |
| Жалпы соммасы | 2,15 | 0,48 |
| | Алынды | |
| Таза фосфатты ерітіндісі | 2,01 | 0,48 |
| Жалпы соммасы | 2,01 | 0,48 |
| Үйіспеушілік мөлшері | 0,14 | 0 |

Алынған электролиттен мырыш алу үшін бір камералы электролиз қолданылды. Ол үшін 400 A/m^2 катодты ток тығыздығы және 3,6 В ұшықтағы кернеу пайдаланылды. Электр экстракциясы нәтижесінде 98 % ток шығысы бар 11 кг катодты мырыш алынды. Процеске энергия шығыны $4014,3 \text{ кВт} \cdot \text{сағ/т}$ құрады.

Мыс балқыту өндірісінің шаңдарын шаймалаудың оңтайлы технологиялық параметрлері 5:1 қатынасында сұйықтық пен қатты қалдықтардың арақатынасы, 11-12 диапазонында рН, 28-30 °С диапазонында температура және процестің ұзақтығы 1 сағат 15 минут ретінде белгіленеді. Мұндай жағдайларда шаңның барлық көлемін өңдеуге арналған құрғақ каустикалық сода шығыны 120 кг құрады. Алынған ерітінді қорғасынның электр экстракциясында қолдануға

жарамды. рН-ны 1-0.75-ке дейін төмендету, сүзу, жуу және кейіннен алынған таза тұнбаны рН-ны 11-ге дейін сілтімен еріту арқылы қорғасын фосфонатын тұндыру әдісін қолдана отырып, металл қоспаларынан фосфонат ерітіндісін тазарту бойынша зертханалық зерттеулердің нәтижелері расталды, ал электр шығыны 4616,445 В болды.

2.4 Мыс өндірісінің қорғасын шандарын шаймалау процесстерінің математикалық үлгілері арқылы талдауды жүргізу

Ерітіндіден металдарды алу жылдамдығы мен дәрежесіне әртүрлі факторлардың әсерін бағалау үшін экспериментті математикалық жоспарлау қолданылды [34]. Осы тәсіл аясында келесі өзгертілетін параметрлер тандалды: пульпадағы бөлшектердің мөлшері (С:Қ), ол 3-тен 7-ге дейін өзгерді, сонымен қатар процестің температурасы (Х2), ол 25-тен 80 °С-қа дейін өзгерді. Процестің параметрлеріне байланысты металдарды алу туралы алынған мәліметтерді 2.14-кестеден табуға болады.

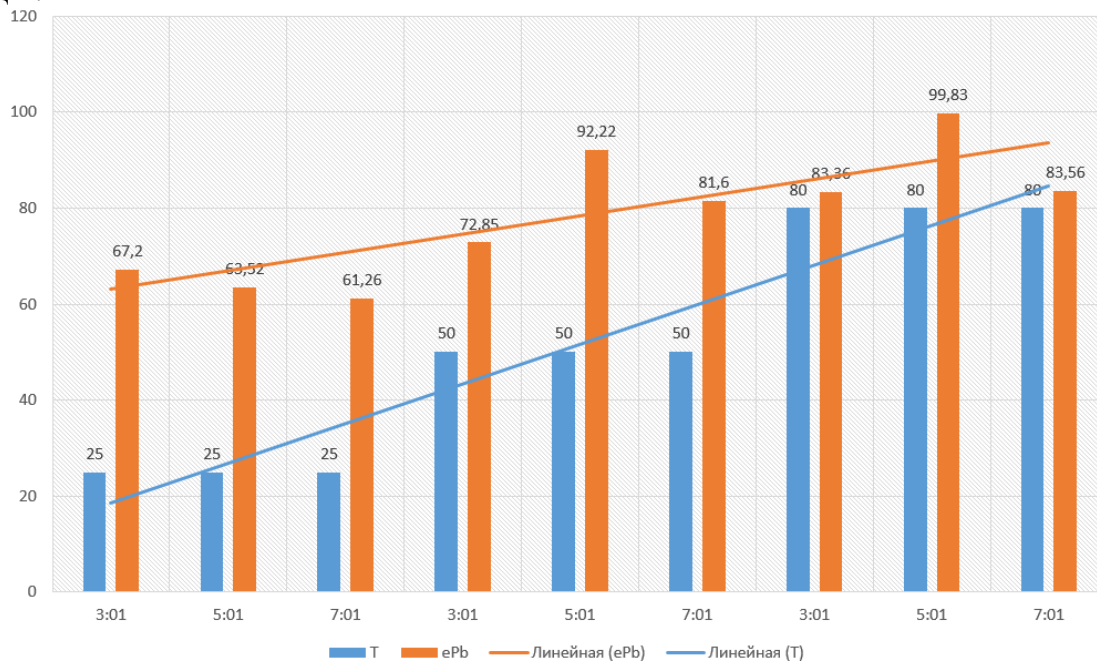
Кесте 2.14 – Процестің әртүрлі параметрлерінің металдарды алу пайызына әсерін зерттеу бойынша эксперимент нәтижелерін талдау

| № | T | С:Қ | ePb | eCu |
|---|----|-----|-------|-------|
| 1 | 25 | 3:1 | 67,20 | 12,17 |
| 2 | 25 | 5:1 | 63,52 | 12,41 |
| 3 | 25 | 7:1 | 61,26 | 21,74 |
| 4 | 50 | 3:1 | 72,85 | 16,59 |
| 5 | 50 | 5:1 | 92,22 | 19,39 |
| 6 | 50 | 7:1 | 81,60 | 21,57 |
| 7 | 80 | 3:1 | 83,36 | 17,97 |
| 8 | 80 | 5:1 | 99,83 | 19,43 |
| 9 | 80 | 7:1 | 83,56 | 21,99 |

Жүргізілген зерттеулер негізінде ерітіндіге металдарды алуға пульпаға температурасы мен тығыздығының әсерін көрсететін графикалық тәуелділіктер салынды. Атап айтқанда, жоғары тығыздықтағы пульпаға (С:Қ = 3:1), орташа сұйылтылған пульпаға (С:Қ = 5:1) және төмен тығыздықтағы пульпаға

(С:Қ = 7:1) графиктер салынды, олар осы факторлардың шаймалау процесіне әсерін айқын көрсетеді [38].

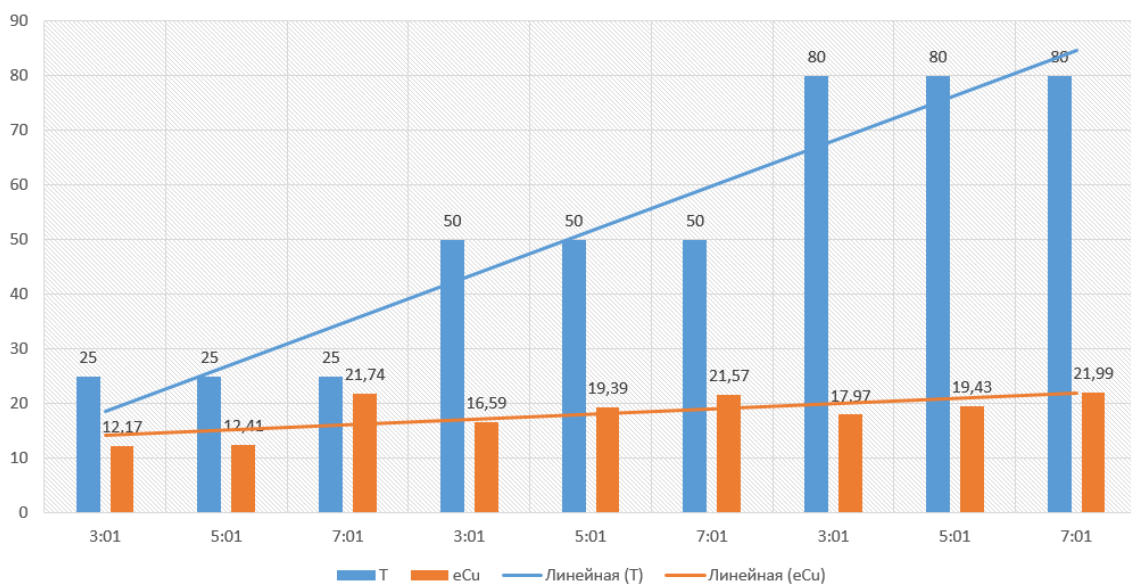
Шаймалау процесін оңтайландыру үшін қорғасын, мырыш, мыс және темірді алу пульпаның температурасы мен тығыздығына тәуелділігін сипаттайтын беттер салынды. Сілтілеу процесінің математикалық моделін білдіретін және процесс параметрлерінің әсерін сипаттауға мүмкіндік беретін теңдеулер алынды С:Қ және Т, ерітіндіге металдарды шығаруға арналған болады.



$$ePb = -17,71 + 24,53 \times X + 1,30 \times Y - 2,56 \times X^2 + 0,02 \times X \times Y - 0,01 \times Y^2$$

11 - сурет – Процесс температурасы мен пульпа тығыздығының ерітіндіге шығарылуына әсері

Қорғасын, қорғасын және темір фосфаттарының ерітіндісін потенциометриялық титрлеу әдісі мырыш пен темір қоспаларының қорғасын фосфонатының тұндыру процесіне әсерін зерттеу үшін қолданылды. Бұл әдісте 0,5 М концентрациясына дейін сұйылтылған күкірт қышқылы қолданылды.



$$eCu = 3.57 - 1.17 \times X + 0.45 \times Y + 0.40 \times X^2 - 0.02 \times X \times Y - 0.002 \times Y^2$$

12 - сурет – Процесс температурасы мен пульпа тығыздығының ерітіндіге шығарылуына әсері

Күкірт қышқылымен қорғасын - темір ерітіндісін потенциометриялық титрлеу графиктері 2.11, 2.12, 2.13 суреттерде көрсетілген. Ерітіндінің қышқылдығының берілген титрант көлеміне тәуелділігі бойынша қорғасын концентрациясының мырышқа қатынасы тиісінше 1:0,05, 1:0,1 және 1:0,15 болатын темірдің әртүрлі құрамындағы қорғасын фосфонатының түзілуінің рН мәндері анықталды. Бұл зерттеудің нәтижелері 2.15-кестеде келтірілген.

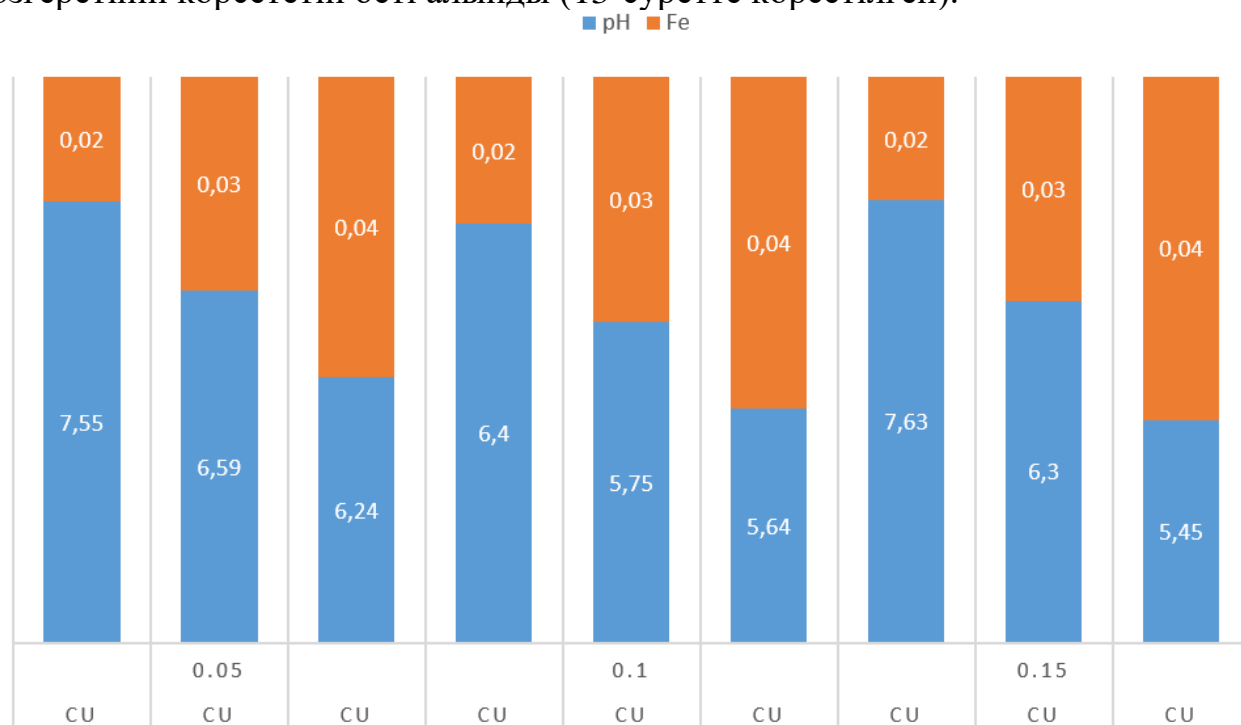
Кесте 2.15 – Ерітіндіде қорғасын фосфатының тұнбасын тудыратын рН мәндері арасындағы корреляция

| Cu | pH | Fe |
|------|------|------|
| 0.05 | 7,55 | 0,02 |
| | 6,59 | 0,03 |
| | 6,24 | 0,04 |
| 0.1 | 6,4 | 0,02 |
| | 5,75 | 0,03 |
| | 5,64 | 0,04 |
| 0.15 | 7,63 | 0,02 |
| | 6,3 | 0,03 |
| | 5,45 | 0,04 |

13-суретте қорғасын, мырыш және темірдің күкірт қышқылының потенциометриялық титрлеу графиктері көрсетілген. Қосылған титрант көлеміне

байланысты қышқылдықтың өзгеруі туралы деректерді пайдалана отырып, ерітіндідегі темір мөлшеріне байланысты қорғасын фосфонатының рН мәндерін алдық, қорғасын мен мырыштың концентрациясы 1:0,1. Нәтижелер 2.15-кестеде сипатталған.

Ерітіндідегі мырыш пен темір концентрациясына байланысты қорғасын фосфонатының рН өзгеруі туралы деректерді одан әрі талдау үшін металдардың концентрациясына байланысты тұнба пайда болған кезде қышқылдықтың қалай өзгеретінін көрсететін беті алынды (13-суретте көрсетілген).



$$pH=8.48 - 50.28 \times X - 2.57 \times Y + 362.96 \times X^2 + 68.33 \times X \times Y - 81.33 \times Y^2$$

13 - сурет – Ерітіндідегі металл құрамының қорғасын фосфаты тұнбасының түзілуіндегі рН өзгеруіне әсерін зерттеу

13-суреттегі графикте берілген теңдеу металл қоспаларының концентрациясы қорғасын концентрациясымен қатынасына байланысты ерітіндіде қорғасын фосфонатының түзілуіне қалай әсер ететінін сипаттайтын математикалық модельді білдіреді. Бұл модель әрбір металл концентрациясының өзгеруі ерітіндінің рН және тұнба түзілуіне қалай әсер ететінін көруге мүмкіндік береді.

3 Экономикалық бөлімі

Зерттеу процесі шаймалау жылдамдығы мен температура, процестің ұзақтығы және экстракция дәрежесі сияқты әртүрлі факторлар арасындағы байланысқа қатысты бірегей нәтижелерге қол жеткізді. Бұл бөлімде біз эксперимент жүргізуге байланысты негізгі шығындарды есептейміз. Зерттеу барысында барлығы 8 эксперимент жүргізілді, бұл біздің деректерімізді байытып, дәлірек және сенімді нәтижелерге қол жеткізді.

Электр энергиясының тұтынуын есептеу:

$$28 \times 8 = 224 \text{ кВт/сағ.} \quad (24)$$

1 кВт/сағ электр энергиясының құны, қазіргі уақытта 17,79 тг құрайды:

$$224 \times 17,79 = 3984,96 \text{ тг.} \quad (25)$$

Электр энергиясы үшін 42,696 теңге жұмсалды.

Суық суды тұтыну 8 тәжірибеге арналған. Орташа алғанда, бір эксперимент үшін 1 литр су қажет, бұл барлық эксперименттер үшін барлығы 8 литр. Сонымен қатар, химиялық ыдыстарды жуу үшін 2 м^3 су қажет болады.

1 м^3 суық судың құны 100 теңгені құрайды. Демек, құны $0,08 \text{ м}^3$ су болады:

$$0,08 * 10 = 0,8 \text{ тг.} \quad (26)$$

Осылайша, химиялық ыдыстарды жуу шығындары:

$$1 * 100 = 100 \text{ тг.} \quad (27)$$

Шаймалау кезіндегі жалпы тәжірибелер үшін суық судың құны келесідей:

$$100 + 0,8 = 100,8 \text{ тг.} \quad (28)$$

Ғылыми жетекшінің жалақысы айына 82 500 теңгені құрайды, ал инженер-Орындаушының жалақысы айына 62 500 теңгені құрайды. Жұмыстың жалпы ұзақтығы – бір ай, ал жұмысшылар саны – екеу. Осылайша, бір айдағы қызметкерлердің жалпы жалақысы 145 000 теңгені құрайды.

Сақтандыру қорына есептеулер сомасы төленетін жалақының жалпы сомасының 21 % ретінде айқындалады және оған тең:

$$145000 * 0,21 = 30\,450 \text{ тг.} \quad (29)$$

ҚР жұмыспен қамту қорына 2 % есептік салық төленеді:

$$145\ 000 * 0,02 = 2900 \text{ тг.} \quad (30)$$

20 % үстеме шығындарды ескеру керек:

$$145000 * 0,2 = 29000 \text{ тг.} \quad (31)$$

Берілген жалақы және сақтандыру қорына төлемдер туралы ақпаратты, сондай-ақ 20 % үстеме шығыстарды ескере отырып, барлық есептеулермен жалақының жалпы сомасын келесідей есептеуге болады:

$$145000 + 30450 + 2900 + 29000 = 207350 \text{ тг.} \quad (32)$$

Осылайша, зерттеу жүргізуге жұмсалған шығындардың жиынтық сомасы 211 435,76 теңгені құрайды.

Шаймалау жағдайларының өзгеруі процесте еріген мыс мөлшеріне әсер етуі мүмкін екенін ескеру маңызды. Бұл өзгеріс процестің өзіндік құнының төмендеуіне алып келуі мүмкін және бұл төмендеуді келесі формула арқылы анықтауға болады:

$$U = III * \frac{(E_2 - E_1)}{E_2} \quad (33)$$

Мұндағы: 3-зерттеуге арналған шығындар;

E1 – зерттеулер жүргізілгенге дейін мыс алу пайызы;

E2 – зерттеу жүргізгеннен кейін мыс алу пайызы.

Осылайша, құнның өзгеру шамасы келесідей болады:

$$U = 211435.76 * \frac{95.6 - 79}{95.6} = 36713.7408 \approx 36714 \text{ тг.} \quad (34)$$

Экономикалық шығындарды талдау шығындардың негізгі құрамдас бөліктері инвестициялық шығындар және ғылыми-зерттеу қызметімен байланысты Еңбек төлемдері екенін анықтады. Бір қызығы, ғылыми зерттеулердің өтелу мерзімі 1,6 жылды құрайды.

4 Қауіпті экологиялық өндірістік факторларды талдау

Кез-келген ғылыми зерттеу жұмысында көптеген ықтимал қауіптер бар. Бұл зерттеуде өндірістің келесі қауіпті факторлары байқалды:

- қышқылдармен жұмыс;
- электр жылыту құрылғыларын пайдалану (су ультратермостаты).

Осы заттармен эксперименттер жүргізілген үй-жайда қауіпсіздікті қамтамасыз ету және қалыпты санитарлық жағдайларды сақтау үшін қолданыстағы санитарлық нормаларға сәйкес жергілікті сору жүйесі мен желдетуді пайдалану қажет.

Тәжірибе барысында күкірт және тұз қышқылдарының сұйылтылған ерітінділері қолданылды. Күкірт қышқылы теріге тиген кезде қатты күйік тудыруы мүмкін, сондықтан онымен жұмыс істеу өте мұқият болуды қажет етеді. Муриат қышқылы, ең күшті қышқылдардың бірі, ингаляция кезінде тыныс алу жолдарының тітіркенуін, жөтелді, тамақ ауруын және ысқырықты тудырады. Тыныс алу жүйесіне қайта әсер ету катаральды аурулар мен жүрек жеткіліксіздігін тудыруы мүмкін.

Тұз қышқылының теріге қысқа мерзімді жанасуы қатты күйік тудырмайды, бірақ ұзақ уақыт әсер еткенде үшінші дәрежелі күйіктер болуы мүмкін. Химиялық белсенділігі жоғары болғандықтан, тұз қышқылы арнайы резеңке пленкамен қапталған болат контейнерлерде немесе шыны бөтелкелерде сақталуы және тасымалдануы керек.

Персоналды электр тогының ықтимал зақымдануынан қорғау үшін барлық металл құрылғылардың корпустарын жерге тұйықтап, өткізгіштерді ток өткізбейтін материалмен оқшаулау қажет.

Үй-жайда немесе одан тыс жерде өрт болған жағдайда өрт көзін электр тогының көзінен ажыратуға және осылайша өрттің таралуын болдырмауға мүмкіндік беретін қосқыш орнатылуы керек.

Зертхананың әрбір қызметкері белгіленген өрт қауіпсіздігі ережелерімен мұқият танысып, оларды қатаң сақтауға, кез келген бұзушылықтардың алдын алуға міндетті.

Осы Ережелерді бұзғаны үшін жауап беретін адамдар бұзушылықтардың сипаты мен салдарына байланысты тәртіптік, әкімшілік немесе сот жауапкершілігіне жатады.

Зертхана қызметкерлері қолданылатын химиялық заттармен байланысты өрт қауіптерін жақсы білуге және олармен жұмыс істеу кезінде қажетті қауіпсіздік шараларын сақтауға міндетті. Улы газдардың, сондай-ақ өрт пен жарылыс тудыруы мүмкін газдардың шығарылуын қамтитын барлық жұмыстар арнайы сорғыш шкафтарда орындалуы керек.

Ластанған ауаны таза ауамен жаңарту үшін бөлмедегі ауа алмасу қажет. Ауа алмасу табиғи немесе жасанды болуы мүмкін. Зертханада ауа алмасуды есептеу үшін бөлмедегі жылу көздерін ескеру қажет.

Зертханадағы артық жылу жұмыс кезінде күн жылуынан және адамдар шығаратын жылудан пайда болуы мүмкін.

Өрт қауіпті сұйықтықтармен жұмыс істеу кезінде қызметкерлер:

– қолданылатын химиялық заттар мен материалдардың өрт қауіпін білу, сондай-ақ тиісті қауіпсіздік шараларын сақтау жақсы. Жанасқанда өрт немесе жарылыс тудыруы мүмкін заттарды сақтауға жол берілмейді;

– жұмыс басталғанға дейін 30 минут бұрын барлық зертханалық үй-жайларда сору-желдету жүйесін қосу және оны жұмыс күні аяқталғаннан кейін өшіру қажет;

– зертханалық үй-жайларда немесе зертханаға кіре берістегі дәлізде өрт сөндіргіштің, асбест немесе шүберек киіздің, құмсалғыштың немесе құрғақ құм салынған қораптың және ескектің болуын қамтамасыз ету керек;

– өрт қауіпті заттарды белгіленген нормалардан аспайтын жұмыс үшін қажетті мөлшерде ғана сақтау қажет;

– қышқылдар мен сілтілерді тасымалдау кезінде арнайы дайындалған қызметкерлерді және сыйымдылығы 5 литрден аспайтын шыны ыдыстар сияқты арнайы контейнерлерді пайдаланыңыз. Көлемі 5 литрден асатын қышқылдар мен сілтілер ерітінділері бар бөтелкелерді сабанмен немесе қырынумен толтырылған берік себеттерге салып, екі жұмысшы тасымалдауы керек;

– сумен араластырылатын сұйықтықтар жанған кезде-оларды өрт сөндіргіштермен, су ағынымен, құммен, асбест немесе шұға көрпемен сөндіреді;

– сумен араластырылатын сұйықтықтар жанған кезде - оларды шеткері аймақтан бастап көмірқышқылды немесе ұнтақты өрт сөндіргіштермен, құммен, жапқыштармен сөндіреді;

– пайдаланылған жанғыш сұйықтықтар герметикалық жабылатын арнайы контейнерлерге жиналып, регенерация немесе жою үшін зертханадан шығарылуы керек.

Қышқылдарды өңдеумен айналысатын барлық қызметкерлердің химиялық күйіктерге алғашқы медициналық көмек көрсету бойынша білім алуы маңызды. Алғашқы медициналық көмек жинағында тиісті дәрі-дәрмектер мен таңғыштар болуы керек. Егер реактивтер қыздырылса, қышқылдың күйіп қалу ауырлығы артады. Қышқыл теріге тиген жағдайда, зардап шеккен аймақты дереу ағынды судың көп мөлшерімен 10-15 минут шайып, содан кейін 5 % ас содасының ерітіндісімен өңдеу керек. Егер қышқыл көзге түссе, оларды су ағынымен жуып, сүлгімен кептіру керек, содан кейін медициналық көмекке жүгіну керек. Егер қышқыл киімге түссе, дақты сумен жақсылап шаю керек.

Концентрацияланған күкірт және тұз қышқылдарын құю тек арнайы шкафта желдету кезінде жүргізілуі керек, ал сорғыш шкафтардың есіктері толығымен жабық болуы тиіс. Қышқыл кездейсоқ төгілген жағдайда, оны сіңіру үшін бастапқыда құм қабатымен жабу керек. Содан кейін құм алынып тасталады, қышқыл төгілген жер әкпен немесе содамен өңделеді, сумен жуылады және ағызылады.

ҚОРЫТЫНДЫ

Қорытындылай келе, мыс өндірісінің қорғасын шаңын шаймалау процесін зерттеу қазіргі ғылым мен өнеркәсіп үшін маңызды тақырып болып табылады. Қорғасын шаңын шаймалау-мыс өндірісінің қалдықтарын қайта өңдеу және бағалы металдарды алу тәсілдерінің бірі.

Шаймалау процесін зерттеу металл қалдықтарын өңдеудің тиімді және экологиялық таза технологияларын дамытуға үлкен әсер етеді. Экономикалық тиімділікке және шаймалау процесін масштабтау мүмкіндігіне ерекше назар аудару керек.

Бұл саладағы қосымша зерттеулер өндіріс тиімділігін арттыруға, қоршаған ортаға жағымсыз әсерлерді азайтуға және металл қалдықтарын қайта өңдеу шығындарын азайтуға ықпал етуі мүмкін. Алайда, осы мақсаттарға жету үшін мыс өндірісінің қорғасын шаңын шаймалау және жаңа технологиялық шешімдерді әзірлеу саласында қосымша зерттеулер жүргізу қажет.

Мыс балқыту өндірісінің шаңдарын шаймалаудың оңтайлы технологиялық параметрлері 5:1 қатынасында сұйықтық пен қатты қалдықтардың арақатынасы, 11-12 диапазонында рН, 28-30 °С диапазонында температура және процесінің ұзақтығы 1 сағат 15 минут болатыны анықталды. Мұндай жағдайларда шаңның барлық көлемін өңдеуге арналған құрғақ каустикалық сода шығыны 120 кг құрады.

Алынған ерітінді қорғасынның электр экстракциясында қолдануға жарамды. рН-ны 1-0.75-ке дейін төмендету, сүзу, жуу және кейіннен алынған таза тұнбаны рН-ны 11-ге дейін сілтімен еріту арқылы қорғасын фосфонатын тұндыру әдісін қолдана отырып, металл қоспаларынан фосфонат ерітіндісін тазарту бойынша зертханалық зерттеулердің нәтижелері расталды, ал электр шығыны 4616,445 В болды.

Жобада келесідей маңызды жұмыс міндеттер орындалды:

- Металдарды шаймалау мақсатында мыс өндірісінің қорғасын шаңын өңдеудің гидрометаллургиялық әдістері зерттелді;
- мыс өндірісінің қорғасын шаңдарын шаймалаудың құрылымдық және термодинамикалық аспектілерін зертханалық жағдайда зерттелді;
- мыс өндірісінің қорғасын шаңдарын шаймалау процесінде ОЭДФҚ инфрақызыл спектрлерін және құрылымдық үлгілері зерттелді;
- мыс өндіріс жүйесіндегі шаймалауда ОЭДФҚ химиялық өзара әрекеттесудің термодинамикалық аспектілері зерттелді;
- мыс өндірісіндегі қорғасын шаңдарын шаймалаудың зертханалық нәтижелері зерттелді;

Мыс өндірісінің қорғасын шаңын шаймалау процесін зерттеу жобасында жалпы 13 суреттен, 15 кестеден және 34 реакциялық өрнектерінен тұрады.

ПАЙДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Паплаухин А.Б., Худяков М.Ф., Халезов Б.Д., Абакумов В.В. перспективы использования гидрометаллургических процессов в металлургии меди, 1986. 20 – 23 бет.
- 2 Электронды ресурс: Мыс өндірісі (Соңғы кіру уақыты 01.04.2023 жыл).
- 3 Strobos J. G., Friend J. F. С. извлечение цинка из пылей рукавных фильтров производства феррохрома, 2004. 165-171 бет.
- 4 Тер-Оганесян А. К., Грабчак Э. Ф., Анисимова Н. Н., Лапшин Д. А., Дыльпо Г. Н., Лучицкий С. Л. технология вывода свинца из шламового производства ЗФ ГМК «Норильский никель». Цветные металлы, 2006. 27-30 бет.
- 5 Сорокина В. С, Смирнов М. П. гидрометаллургический способ переработки свинцового сырья ацетатными растворами. Цветные металлы, 1990. 28-29 бет.
- 6 Патент 2237735 МПК7, Способ получения металлического свинца // 2003.
- 7 Девчич И. И., Кершанский И. И., Кокорин В. А., Ларин В. Ф., Иванников С. Н. испытания подготовки гранулированной шихты из вторичного свинцового сырья к электроплавке на Лениногорском свинцовом заводе. Цветные металлы, 1992. 25 – 27 бет.
- 8 Morales, M. Cruells, A. Roca, R. Bergo A Treatment of copper flash smelter flue dusts for copper and zinc extraction and arsenic stabilization. Hydrometallurgy, 2010. 148 – 154 бет.
- 9 Иванов Б.Я., Ярославцев А.С., Ванюшкина Г.Н, гидрометаллургическая переработка тонких конверторных пылей медеплавильного производства. Цветные металлы, 1982. 16-21 бет.
- 10 Nagib S., Inoue K. recovery of lead and zinc from fly ash generated from municipal incineration plants by means of acid and/or alkaline leaching. Hydrometallurgy, 2000. 269-292 бет.
- 11 Навтанович М.Л., Ромазанова И.И. исследование технологии выщелачивания свинца и цинка из пылей электрофильтров конвертеров Норильского ГМК, 1985. 68-72 жыл.
- 12 Навтанович М.Л., Ромазанова И.И., Шалыгина Е.М. и др., результаты промышленных испытаний технологии выделения свинца и цинка из конвертерных пылей никелевого производства, 1982. 85-91 бет.
- 13 Способ переработки цинксодержащих пирометаллургических отходов, А. С. 205479 ЧССР, МКИ С22В 7/00, 1983.
- 14 Извлечение цинка и свинца из медьсодержащих отходов, Патент 2132995 Великобритания, МКИ С22В 7/00, 1984.
- 15 Besser A.D., Tarasov A.V. application of direct current electric Furnaces in the metallurgy of heavy non-ferrous metals. Recycling Lead and Zinc into the 21-st Century, 1995. 237-238 бет.
- 16 Способ регенерации цинка из осадков гальванических ванн, Патент 2364277 Франция, МКИ С25С 1/16, 1978.

- 17 Белоусова А.Е., Меклер Л.И., Егизаров А.А., Симкин Э.А. гидрометаллургическая переработка пылей сухих электрофильтров медеплавильного производства. Цветные металлы, 1969, 35-37 бет.
- 18 Шубинок А.В. гидрометаллургическая переработка пылей электрофильтров, 1992. 28-30 бет.
- 19 Буранбаев М.Е., Пинегина Н.Д., Суворова Л.А гидрометаллургическая переработка пылей электрофильтров. Цветная металлургия, 1990. 39 – 41 бет.
- 20 F. Bakhtiari, M. Zivdar, H. Atashi, S.A. Seyed Bagheri bioleaching of copper from smelter dust in a series of airlift bioreactors. Hydrometallurgy 90, 2008. 40 бет.
- 21 F. Bakhtiar, H. Atashi, M. Zivdar, S.A. Seyed Bagheri continuous copper recovery from a smelter's dust in stirred tank reactors, 2008. 50-57 бет.
- 22 M. Massinaie, M. Oliazadeh, A. Seyed Bagheri biological copper extraction from melting furnaces dust of Sarcheshmeh copper mine, 2006. 58-62 бет.
- 23 Nathalie L., Eric M., Marie L.J. разработка процесса гидрометаллургической переработки пылей электроплавки стального скрапа, 2001. 30- 34 бет.
- 24 Карелов С. В., Мамяченков С. В., Набойченко С. С, Артющик В. А., Артющик Л. В. комплексная переработка свинцово-оловянных кеков. Цветная металлургия, 1994. 17 – 20 бет.
- 25 Forward F.A., Veltman H., Vizsolyi A. production of High Purity Lead by Amine Leaching, 1960. 823 – 837 бет.
- 26 Гецкин Л.С., Яцук В.В., Пантелеева А.П. способ гидрометаллургической переработки сульфидных свинцовых руд, 1965. 35 бет.
- 27 Глазков Е.Н., Антонов А.С гидрометаллургическая переработка свинцовых продуктов методом аминного выщелачивания, 1963. 28-32 бет.
- 28 Дятлова Н.М, Темкина В.Я., Попов К.И., комплексоны и комплексолаты металлов, 1998. 204 бет.
- 29 К.Б. Яцимирского биологические аспекты координационной химии, 1979. 15 бет
- 30 Марьина Т.Б. термодинамическое исследование оксиэтил-идендифосфоновой кислоты и ее комплексов с Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} в водном растворе, 1983. 169 бет.
- 31 Кабачник М.И., Ластовский Р.П., Медведь Т.Я Выщелачивание свинцовых кеков, 1967. 582 бет.
- 32 Динислам Дадаев Особенности контактного плавления в системах Sb-Te и Pb-Te, 2013. 164 бет.
- 33 Н.Муллоева, И.Ганиев und X.Махмадуллоев Теплофизические и термодинамические свойства сплавов свинца с ЦЗМ, 2013. 76 бет.
- 34 Н.Муллоева, И.Ганиев und X.Махмадуллоев Физикохимия сплавов свинца с щелочноземельными металлами, 2013. 160 бет.
- 35 Юлия Туктарова und Рашит Фархутдинов Миграция нетрофических компонентов по пищевой цепи, 2014. 112 бет.
- 36 Алена Павловна Овечкина и Лидия Васильевна Кузьмичева исследование токсического действия ацетата свинца, 2012. 124 бет.

37 Варвара Ахполова und Вадим Брин Свинцовая нефропатия в условиях измененного кальциевого обмена, 2013. 104 бет.

38 Смирнов М. И. Влияние некоторых сплавов на кинетику электроосаждения олова и сплава олово-свинец из метансульфонового электролита, 1995. 543-546 бет.