

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ

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

Ө. Байқоңыров атындағы тау-кен металлургия институты

Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту кафедрасы

Тайыров Даулет Жәнібекұлы

Төмен температуралы электртермиялық әдістерді қолдану арқылы қорғасын-хлоридті
шаңдарды өңдеу процесін зерттеу

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

7M07204 – Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту

Алматы 2026

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ

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

Ө. Байқоныров атындағы тау-кен металлургия институты

ӘОЖ 66.047.4; 66.047.2; 66.061

Қолжазба құқығында

Тайыров Даулет Жәнібекұлы

Магистр академиялық дәрежесін алу үшін

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

Диссертацияның атауы Төмен температуралы электртермиялық әдістерді қолдану
арқылы қорғасын-хлоридті шандарды өңдеу процесін зерттеу»

Дайындау бағыты 7М07204 – Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту

Ғылыми жетекші
техн. ғыл. канд., қауым. профессор

 Молдабаева Г.Ж.
« 14 » 01 2026 ж.

Рецензент

PhD д-ры, «Қазақстан-Британ техникалық
университеті» АҚ «Материалтану және жасыл
технологиялар» мектебінің «Перспективалық
материалдар және технологиялар»

зертханасының басшысы

 Шәріпов Р.Х.
« 14 » 01 2026 ж.

Норма бақылаушы,
PhD д-ры

 Джуманкулова С.К.
« 14 » 01 2026 ж.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

НАО «КазННТУ им.К.И.Сатпаева»
Горно-металлургический институт
им. О.А. Байқонурова

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

МЖПҚБ кафедрасының меңгерушісі,
техн. ғыл. канд., қауым. проф.

 Барменшинова М.Б.
« 16 » 01 2026 ж.

Алматы 2026

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ

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

Ө. Байқоңыров атындағы тау-кен металлургия институты

Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту кафедрасы

7М07204 – Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту

БЕКІТЕМІН

МЖПҚБ кафедрасының меңгерушісі,
техн. ғыл. канд., қауым. проф.

Барменшинова М.Б.
«03» 03 2024 ж.

**Магистрлік диссертацияны орындауға арналған
ТАПСЫРМА**

Білім алушы: Тайыров Даулет Жәнібекұлы

Тақырыбы: «Төмен температуралы электртермиялық әдістерді қолдану арқылы қорғасын-хлоридті шаңдарды өңдеу процесін зерттеу»

Университет Ректорының 2024 жылғы «28» мамыр № 133-П/Ө бұйрығымен бекітілген

Аяқталған диссертацияны тапсыру мерзімі «12» қаңтар 2026 ж.

Магистрлік диссертацияның бастапқы деректері: зерттелетін қорғасынхлоридті шаңдардың химиялық және фазалық құрамдары; флюс ретінде пайдаланылатын реагенттердің құрамы мен сипаттамалары

Магистрлік диссертацияда әзірлеуге жататын мәселелер тізімі:

а) кіріспе;

б) қорғасынды шаңдарды өңдеудің әдістеріне аналитикалық шолу;

в) құрамында қорғасын бар шаңды содалы-толықсыздандырғыш электрлі балқыту арқылы өңдеу процесінің термодинамикасы мен кинетикасын зерттеу;

г) таңдалған технологияның оңтайлы параметрлерін әзірлеу және негіздеу;

д) қорытынды.

Графикалық материалдар тізімі (міндетті сызбаларды дәл көрсете отырып): жұмыс презентациясы 17 слайдта көрсетілген

Ұсынылатын негізгі әдебиеттер

1 Habashi, F. (2017). Metallurgy, History of. In Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Elsevier. Retrieved from https://ndl.ethernet.edu.et/bitstream/123456789/17015/1/Fathi_Habashi.pdf

2 Подусовская Н.В., Комолова О.А., Григорович К.В., Демин К.Ю., Анисонян К.Г. Анализ процесса селективного извлечения свинца и цинка из пыли ДСП при карботермическом восстановлении // Металлы. - 2025. - №3. - С. 14-31.

3 Jing Yang et al. Effectiveness of thermal treatment on Pb recovery and Cl removal from sintering dust. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403:123595.

4 Свиридова Т.В. Химия твердого тела: топочимическая кинетика. Учебное пособие. – Минск, БГУ, 2011. - 23 с.

Магистрлік диссертацияны дайындау
КЕСТЕСІ

Бөлімдердің атауы, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекшіге ұсыну мерзімдері	Ескерту
Құрамында қорғасын бар шаңды қайта өңдеу әдістеріне аналитикалық шолу	наурыз – маусым 2024 ж.	
Қайта өңдеу процестерінің термодинамикасы мен кинетикасын зерттеу	шілде – желтоқсан 2024 ж.	
Тәжірибелік бөлім: тәжірибе әдісі, бастапқы деректер	қаңтар – наурыз 2025 ж.	
Нәтижелер және оларды талқылау	сәуір – қыркүйек 2025 ж.	
Қорытындылар мен ұсыныстар	қазан – қараша 2025 ж.	
Диссертацияны қорғауға дайындау және рәсімдеу	желтоқсан 2025 ж. – қаңтар 2026 ж.	

Аяқталған магистрлік диссертация үшін, оған қатысты бөлімдердегі диссертация кеңесшілері мен норма бақылаушысының қойған
қолдары

Бөлімдердің атаулары	Кеңесшілер, аты, әкесінің аты, тегі (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Негізгі бөлім	Молдабаева Г.Ж. техн. ғыл. канд., қауым. профессор	14.01.2026 ж.	
Норма бақылаушы	Джуманкулова С.Қ. PhD д-ры	14.01.2026 ж.	

Ғылыми жетекші

 Молдабаева Г.Ж.

Білім алушы тапсырманы орындауға алды

 Тайыров Д.Ж.

Күні

«04» наурыз 2024 ж.

АНДАТПА

Бұл магистрлік диссертациялық жұмыс тапсырмадан, кіріспеден, 4 бөлімнен, қорытындыдан және пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Қосымшаларды қоса алғанда, жұмыс 83 бет баспа мәтінде баяндалған, 16 сурет пен 13 кестені қамтиды. Пайдаланылған әдебиеттер тізімі 47 атаудан тұрады.

Диссертациялық жұмыста екіншілік өндірістің хлорқұрамды қорғасын шаңдарын қайта өңдеудің электротермиялық технологиясын әзірлеу және ғылыми негіздеу бойынша өзекті ғылыми-практикалық міндет шешілген. Бұл технология қорғасын, сурьма және ілеспе компоненттердің алыну дәрежесін арттыруға, хлор шығындарын азайтуға және экологиялық жүктемені төмендетуге бағытталған.

Жұмыста қорғасын-хлоридті шаңдардың химиялық, фазалық және гранулометриялық құрамын талдауды, «қорғасын-хлоридті шаң – карбонат-сульфатты балқыма – тотықсыздандырғыш» жүйесіндегі ықтимал реакциялардың термодинамикалық талдауын, сондай-ақ тотықсыздану және алмасу процестерінің кинетикасын зерттеуді қамтитын теориялық және тәжірибелік зерттеулер кешені жүргізілді. Содалы-тотықсыздандырып электрбалқыту жағдайында қорғасын, сурьма және хлордың әрекетінің заңдылықтары анықталып, қорғасын қосылыстарын хлорсыздандыру механизмі мен металдарды барынша жоғары дәрежеде алу және хлор шығындарын ең төменгі деңгейде қамтамасыз ететін шихта компоненттерінің оңтайлы арақатынастары айқындалды.

Жүргізілген зерттеулердің негізінде қорғасын мен сурьманы жоғары дәрежеде алуды және хлорды тиімді байланыстыруды қамтамасыз ететін содалы-тотықсыздандырып электрбалқыту технологиясы әзірленді. Хлоридті шаңдар мен сілтілі сурьмалы балқымаларды бірлесіп қайта өңдеу мүмкіндігі, сондай-ақ флюс компоненттері ретінде өнеркәсіптік жартылай өнімдер мен қалдықтарды пайдалану мүмкіндігі көрсетілді.

Алынған нәтижелер электротермиялық агрегаттарды жобалау және жаңғырту, қорғасынқұрамды техногендік қалдықтар мен екіншілік шикізатты қайта өңдеудің технологиялық регламенттерін әзірлеу үшін практикалық маңызға ие болып, екіншілік қорғасын өндірісінің экономикалық және экологиялық тиімділігін арттыруға ықпал етеді.

АННОТАЦИЯ

Настоящая магистерская диссертационная работа состоит из задания, введения, 4 глав, заключения, списка литературы. Работа, включая приложения, изложена на 83 страницах машинописного текста, содержит 16 рисунков, 13 таблиц. Список литературы содержит 47 наименований.

В диссертационной работе решена актуальная научно-практическая задача разработки и научного обоснования электротермической технологии переработки хлорсодержащих свинцовых пылей вторичного производства с целью повышения извлечения свинца, сурьмы и сопутствующих компонентов, снижения потерь хлора и минимизации экологической нагрузки.

Проведён комплекс теоретических и экспериментальных исследований, включающий анализ химического, фазового и гранулометрического состава свинцово-хлоридных пылей, термодинамический анализ возможных реакций в системе «свинцово-хлоридная пыль – карбонатно-сульфатный расплав – восстановитель» и изучение кинетики восстановительных и обменных процессов. Установлены закономерности поведения свинца, сурьмы и хлора в условиях содово-восстановительной электроплавки, выявлен механизм обезхлоривания соединений свинца и оптимальные соотношения компонентов шихты, обеспечивающие максимальное извлечение металлов при минимальных потерях хлора.

На основе проведённых исследований разработана технология содово-восстановительной электроплавки, обеспечивающая высокую степень извлечения свинца и сурьмы при эффективном связывании хлора. Показана возможность совместной переработки хлоридных пылей и щелочных сурьмяных плавов, а также использования промышленных полупродуктов и отходов в качестве флюсующих компонентов.

Полученные результаты имеют практическое значение для проектирования и модернизации электротермических агрегатов, разработки технологических регламентов переработки свинецсодержащих техногенных отходов и вторичного сырья, способствуя повышению экономической и экологической эффективности вторичного свинцового производства.

ANNOTATION

This master's thesis consists of the assignment, an introduction, four chapters, a conclusion, and a list of references. The thesis, including appendices, is presented on 83 typed pages and contains 16 figures and 13 tables. The list of references includes 47 sources.

The dissertation addresses a relevant scientific and practical problem: the development and scientific substantiation of an electrothermal technology for processing chlorine-containing lead dusts from secondary production, aimed at increasing the recovery of lead, antimony, and associated components, reducing chlorine losses, and minimizing environmental impact.

A comprehensive set of theoretical and experimental studies was carried out, including analysis of the chemical, phase, and particle-size composition of lead chloride dusts; thermodynamic analysis of possible reactions in the "lead chloride dust – carbonate–sulfate melt – reducing agent" system; and investigation of the kinetics of reduction and exchange processes. The behavior patterns of lead, antimony, and chlorine under conditions of soda-reductive electric smelting were established, the mechanism of dechlorination of lead compounds was identified, and optimal charge component ratios were determined to ensure maximum metal recovery with minimal chlorine losses.

Based on the conducted studies, a soda-reductive electric smelting technology was developed, providing a high degree of lead and antimony recovery with effective chlorine binding. The feasibility of joint processing of chloride dusts and alkaline antimony melts was demonstrated, as well as the use of industrial intermediates and wastes as fluxing components.

The obtained results have practical significance for the design and modernization of electrothermal units and for the development of technological regulations for processing lead-containing technogenic wastes and secondary raw materials, contributing to improved economic and environmental efficiency of secondary lead production.

МАЗМҰНЫ

Кіріспе	9
1 Қорғасын құрамды шаңдардың шығу тегі мен сипаттамасы: кәдеге жарату және қайта өңдеу мәселелері	12
1.1 Қорғасын құрамды шаңдарды қайта өңдеудің қазіргі гидрометаллургиялық технологиялары	14
1.2 Қорғасын құрамды шаңдарды қайта өңдеудің қазіргі пирометаллургиялық технологиялары	18
2 Зерттеу материалдары мен әдістері	24
2.1 Зерттеудің әдістемелік тәсілдері мен тәжірибелік әдістері	24
2.2 Шикізаттың химиялық-минералогиялық сипаттамасы	27
3 Қорғасын құрамды шаңдарды қайта өңдеу процестерінің термодинамикасы мен кинетикасы	32
3.1 Қорғасын-хлоридті шаңдарды электрбалқыту процесінің механизмі	32
3.2 Қорғасын-хлоридті шаңдарды электрбалқыту процесінің термодинамикасы	34
3.3 Қорғасын-хлоридті шаңдарды электрбалқыту процесінің кинетикасы	40
3.3.1 Қорғасын оксихлоридінің натрий карбонаты және көміртекпен әрекеттесу кинетикасы	41
3.3.2 Қорғасын оксихлоридінің натрий карбонатымен артық көміртек қатысуымен әрекеттесу кинетикасы	43
3.3.3 Қорғасын оксихлоридінің кальций оксидімен көміртек қатысуындағы өзара әрекеттесу кинетикасы	45
3.3.4 Қорғасын хлоридінің натрий карбонатымен және көміртекпен өзара әрекеттесу кинетикасы	47
4 Қорғасын кәсіпорындарының хлорқұрамды шаңдарын электротермиялық әдіспен қайта өңдеудің оңтайлы параметрлерін әзірлеу және негіздеу	51
4.1 Шихта құрамына байланысты қорғасын хлоридті шаңдарды балқыту кезінде металдардың әрекеті мен таралу заңдылықтарын зерттеу	51
4.2 Хлоридті шаңдарды балқыту кезінде температуралық режим мен ұстап тұру ұзақтығының қорғасын мен сүрменің алынуына әсерін зерттеу	57
4.3 Шихта құрамындағы сілтілі сүрмелі балқымалардың қорғасын мен сүрменің металл фазаға алынуына әсерін зерттеу	60
4.4 Екіншілік өндірістің құрамы әртүрлі қорғасын-хлоридті шаңдарын балқыту процесін зерттеу	61
4.4.1 Шаңдар құрамы мен сода мөлшерінің металдардың алынуына әсері	61

4.4.2 Балқыма өнімдері арасында металдардың ұлғайтылған масштабта таралуы	63
Қорытынды	67
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	69
А қосымшасы	73

КІРІСПЕ

Қазіргі заманғы металлургия өнеркәсібі құрамында бағалы металдар бар өнеркәсіптік қалдықтарды тиімді пайдалану мәселесіне тап болып отыр. Осындай қалдықтардың ішінде қорғасын концентраттарын қайта өңдеу кезінде түзілетін қорғасын-хлоридті шаңдар ерекше қызығушылық тудырады. Бұл материалдардың құрамында қорғасын, сурьма, қалайы және бірқатар ілеспе компоненттер болады, оларды дұрыс қайта өңдеу жағдайында қосымша шикізат көзі ретінде пайдалануға болады. Алайда өндірістік жағдайда мұндай техногендік қалдықтардың едәуір бөлігі кәсіпорындарда жинақталып, экологиялық жүктемені арттырып қана қоймай, сонымен қатар толық пайдаланылмай отырған ресурстар ретінде қалып отыр.

Қорғасын шаңдарын қайта өңдеудің қолданыстағы технологиялары, әдетте, бір ғана металды бөліп алуға бағытталған, бұл шикізатты кешенді пайдаланудың тиімділігін төмендетеді және материалдық ағындардың тұйықталуын қамтамасыз етпейді. Осыған байланысты құрамында хлоры бар қорғасын шаңдарын кешенді қайта өңдеудің энергия үнемдейтін әрі экологиялық қауіпсіз әдістерін әзірлеу *өзекті ғылыми-техникалық міндет* болып табылады. Мұндай әдістер қорғасын, сурьма және басқа да ілеспе компоненттерді бір мезгілде алуға, қоршаған ортаға теріс әсерді азайтуға және металлургиялық процестердің экономикалық тиімділігін арттыруға мүмкіндік береді.

Электротермиялық қайта өңдеу әдістері, соның ішінде содалы-тотықсыздандырып электрбалқыту, аталған міндетті шешу үшін айтарлықтай әлеуетке ие. Алайда олар термодинамика, кинетика және фазалық түрленулер тұрғысынан терең ғылыми негіздеуді талап етеді. Дәл осы ерекшеліктер *осы жұмыстың өзектілігін* және қорғасын-хлоридті шаңдардан бағалы компоненттерді селективті түрде бөліп алуға арналған технологияларды әзірлеу қажеттілігін айқындайды.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты – екіншілік өндірістің құрамында хлоры бар қорғасын шаңдарын содалы-тотықсыздандырып электрбалқыту технологиясын әзірлеу және ғылыми негіздеу, бұл ретте қорғасын мен ілеспе металдардың жоғары дәрежеде алынуын, хлордың тиімді байланысуын және экологиялық жүктеменің төмендеуін қамтамасыз ету.

Қойылған мақсатқа қол жеткізу үшін диссертациялық жұмыста келесі міндеттер шешілді:

- екіншілік өндірістің құрамында хлоры бар қорғасын қалдықтарын қайта өңдеу технологияларының қазіргі жай-күйі мен даму үрдістеріне талдау жүргізілді;
- әртүрлі шығу тегі бар қорғасын-хлоридті шаңдардың химиялық, фазалық және гранулометриялық құрамы зерттелді;
- электрбалқыту жағдайында қорғасын қосылыстарының шихта компоненттерімен өзара әрекеттесуінің ықтимал реакцияларына термодинамикалық талдау жасалды;

– хлоридті, оксихлоридті және сульфатты қорғасын қосылыстарының флюс қоспаларымен және көміртекпен өзара әрекеттесу кезіндегі тотықсыздану және алмасу процестерінің кинетикалық заңдылықтары зерттелді;

– шихта құрамы, электрбалқыту температурасы мен ұзақтығының қорғасын, сурьма және хлордың балқыту өнімдері арасында таралуына әсері тәжірибелік түрде зерттелді;

– құрамында хлоры бар қорғасын шаңдарын содалы-тотықсыздандырып электрбалқытуының оңтайлы технологиялық параметрлері анықталды;

– әзірленген режимдердің жаңғыртылуы мен технологиялық тұрақтылығы тәжірибелік түрде тексерілді.

Зерттеу нысаны – отандық кәсіпорынның құрамында хлоры бар қорғасын шаңдары, сондай-ақ қорғасын мен сурьма қосылыстарының тотықсыздануымен және хлордың фазалар арасында қайта бөлінуімен қатар жүретін оларды электротермиялық қайта өңдеу процестері.

Диссертациялық жұмыстың ғылыми жаңалығы төмендегілерден тұрады:

– «қорғасын-хлоридті шаң – натрийдің карбонатты-сульфатты балқымалары – көміртек» жүйесіндегі тотықсыздану, алмасу және шлак түзілу реакцияларының термодинамикалық заңдылықтары анықталды;

– содалы-тотықсыздандырып электрбалқыту жағдайында қорғасынның хлоридті және оксихлоридті қосылыстарын хлорсыздандыру механизмі тәжірибелік түрде айқындалды;

– қорғасын қосылыстарының тотықсыздану процестерінің кинетикалық параметрлері анықталып, кинетикалық режимнің өтпелі сипаты көрсетілді;

– алғаш рет шихта компоненттерінің оңтайлы арақатынастары тәжірибелік түрде негізделіп, бұл қорғасын мен сурьманы барынша жоғары деңгейде бөліп алуды және хлордың минималды шығындарын қамтамасыз ететіні дәлелденді;

– хлоридті шаңдар мен сілтілі сүрмелі балқымаларды біртұтас электротермиялық процесте тиімді түрде бірлесіп қайта өңдеу мүмкіндігі көрсетілді.

Жұмыста қолданылған негізгі әдістемелік қағида. Зерттеу әдістемесінің негізінде теориялық термодинамикалық талдауды, кинетикалық зерттеулерді және электротермиялық процестерді зертханалық жағдайда тәжірибелік модельдеуді үйлестіретін кешенді физика-химиялық тәсіл жатыр. Әдістемелік қағида технологиялық шешімдерді кезең-кезеңімен негіздеуге бағытталған: заттық құрамды және реакциялардың термодинамикалық ықтималдығын талдаудан бастап, процестердің кинетикасын зерттеуге, әрі қарай технологиялық параметрлерді тәжірибелік оңтайландыруға дейін.

Диссертациялық жұмыстың практикалық маңыздылығы алынған нәтижелерді екіншілік өндірістің құрамында хлоры бар қорғасын шаңдарын қайта өңдеу технологияларын әзірлеу және енгізу барысында қолдану

мүмкіндігімен айқындалады. Содалы-тотықсыздандырып электрбалқытуының тәжірибелік түрде негізделген технологиялық параметрлері электротермиялық агрегаттарды жобалау мен жаңғырту кезінде, сондай-ақ құрамында қорғасын бар техногендік қалдықтарды қайта өңдеудің технологиялық регламенттерін әзірлеуде пайдаланылуы мүмкін.

Жұмыс нәтижелері қорғасын мен ілеспе металдардың бөліну дәрежесін арттыруға, хлорды балқымада байланыстыру есебінен оның шығындарын азайтуға және газ фазасына зиянды заттардың шығарылуын төмендетуге мүмкіндік береді, бұл екіншілік қорғасын өндірісінің экологиялық және экономикалық тиімділігін арттыруға ықпал етеді.

1 Қорғасын құрамды шандардың шығу тегі мен сипаттамасы: кәдеге жарату және қайта өңдеу мәселелері

Қорғасын құрамды шандар – қорғасын бар шикізатты қайта өңдеудің жоғары температуралы, механикалық немесе электрохимиялық процестері нәтижесінде түзілетін ұсақдисперсті қатты бөлшектер. Олардың дисперстілік дәрежесі, әдетте, микронның үлес бөліктерінен ондаған микронға дейінгі аралықта өзгереді, ал химиялық құрамы кең ауқымда құбылады: PbO , $PbSO_4$, $PbCl_2$ сияқты қарапайым қосылыстардан бастап, құрамында мырыш, темір, кальций, хлор, күкірт және органикалық қалдықтар бар күрделі көп компонентті фазаларға дейін. Бірқатар зерттеушілердің мәліметтері бойынша, мұндай шаң тәрізді қалдықтарда қорғасын мөлшері 5–40 % аралығында болуы мүмкін, ал хлоридті форма екіншілік қорғасын металлургиясы мен аккумуляторлық шикізатты қайта өңдеумен байланысты шаң ағындарында ең кең таралған түрлердің бірі болып табылады [1–4]. Қорғасын құрамды шаң тәрізді қалдықтар әртүрлі өнеркәсіп салаларында, ең алдымен түсті металлургия процестерінде түзіледі. Ең маңызды көздерге қорғасынды пирометаллургиялық әдіспен қайта өңдеу процестері жатады. Бұл жағдайда шахталық, шағылыстырмалы, айналмалы пештерде және қайнаған қабат агрегаттарында қорғасын концентраттарын балқыту кезінде қорғасын қосылыстарының қарқынды булануы мен тотығуы жүреді. Ұшпа фазалардың едәуір бөлігі оксидтер мен хлоридтер түрінде газ тазалау жүйелері арқылы ұсталып, құрамында Pb , Zn және Cl мөлшері жоғары шандарды түзеді. Хабин және т.б. деректері бойынша, мұндай шандардағы қорғасын мөлшері 25–35 %-ға дейін, ал хлоридтердің үлесі 15 %-ға дейін жетуі мүмкін [1].

Түсті металлургиядағы хлорид құрамды шандарды қайта өңдеу қазіргі металлургиядағы ең күрделі технологиялық міндеттердің бірі болып табылады. Мұндай шандардың түзілуінің маңызды көздерінің бірі – пайдаланылған қорғасын-қышқылды аккумуляторларды қайта өңдеу процестері. Екіншілік қорғасын металлургиясында паста мен шлактарды ұсақтау, кептіру және балқыту кезінде негізінен $PbSO_4$ пен PbO -дан тұратын, сондай-ақ аккумулятор электролиті мен органикалық қоспалардан түсетін хлоридтердің едәуір мөлшерін қамтитын шаң фракциялары түзіледі. Zhu et al. және т.б. деректері бойынша [2], мұндай шандардың құрамында 20 %-ға дейін қорғасын және 4–8 % хлор болуы мүмкін, бұл олардың химиялық тұрғыдан агрессивті әрі ұзақ уақыт сақтауға тұрақсыз екенін көрсетеді және міндетті түрде қайта өңдеуді талап етеді. Мырыш, қорғасын, хлор және ілеспе элементтердің жоғары мөлшері дәстүрлі қайта өңдеу әдістерін қолдану кезінде экологиялық та, технологиялық та қиындықтар туындатады.

Сонымен қатар, қорғасын құрамды шандар қорғасынды тікелей пайдаланумен байланысты емес түсті металлургия процестерінде де түзіледі: мырыш, мыс, латунь өндіруде, сондай-ақ электрдоғалық және индукциялық пештердің газ тазалау қондырғыларында. Мұндай ағындарда қорғасын қоспа ретінде кездеседі, ал шаңның өзі күрделі көпкомпонентті құрамымен

сипатталады: ZnO , PbO , PbCl_2 , Fe_2O_3 , CaO және басқа да қосылыстар. Ерекше маңызға электрдоғалық пештердің шаңдары (EAF dust) ие, онда қорғасын мөлшері 1–7 %, ал мырыш мөлшері 15–35 % аралығында болуы мүмкін [3, 4]. Тағы бір көз ретінде жоғары температуралы хлорлау процестері мен хлорқұрамды реагенттерді – CaCl_2 , NaCl , аммоний хлоридтері немесе тұз қышқылды орталарды қолданатын технологиялық операциялар қарастырылады. Бұл реагенттер шаң фракцияларындағы қорғасын хлоридінің үлесін арттырады. Еуропалық металлургиялық кәсіпорындарда жүргізілген зерттеулердің деректері бойынша, қорғасынның хлоридті формасы 600–900 °C температура аралығында ең ұшқыш және шаң-газ фазасына тез өтетін түрлердің бірі болып табылады [5].

Қорғасын құрамды шаңдардың химиялық құрамының өте күрделі болып табылуы, олардың тікелей кәдеге жаратуын немесе өндіріске қайтарылуын қиындатады. Мұндай қалдықтардың ерекшелігі – ұшпа қосылыстардың жоғары үлесі: қорғасын хлоридтері мен оксихлоридтері айтарлықтай ұшқыш болып, газ фазасына оңай өтеді, бұл газтазалау жүйелеріне қосымша жүктеме түсіреді және экологиялық тәуекелдерді арттырады. Бір материалда бір уақытта оксидтер, сульфаттар, хлоридтер, әртүрлі қос тұздар және қорғасын оксихлоридтері (мысалы, $\text{PbO} \cdot \text{PbCl}_2$), сондай-ақ әйнектей аморфты фазалар кездесуі мүмкін, бұл олардың минералдық тұрғыдан айтарлықтай гетерогенді болуына әкеледі. Cd , As , Zn , Sb сияқты улы ілеспе элементтердің едәуір мөлшері қайта өңдеуді күрделендіріп, жабдықтардың коррозиясын тудырады және қорғасын алу кезінде электролиттік кезеңдерді қиындатады. Жоғары дисперстілік пен төмен сүзгілену қасиеті шаймалау процессі кинетикасына және бөлшектердің агрегация дәрежесіне қосымша әсер етіп, дәстүрлі технологиялық схемалардың тиімділігін төмендетеді. Осы факторлардың бәрі қорғасын құрамды шаңдарды өңдеуге қиын қалдыққа айналдырса да, бір уақытта олар бағалы металдарды қамтитын перспективалы екіншілік шикізат болып табылады және арнайы қайта өңдеу әдістерін қолдануды талап етеді.

Қорғасын құрамды шаңдарды қайта өңдеу қажеттілігі экологиялық, экономикалық және технологиялық факторлармен анықталады. Қорғасын және оның қосылыстары I қауіптілік классына жататын заттар болып саналады, ал қорғасын шаңдары қоршаған ортада жоғары қозғалғыштыққа ие: олар желмен оңай тасымалданады, топыраққа және су экожүйелеріне түседі. Қорғасын ауыр денсаулық бұзылыстарын тудырады, соның ішінде нейротоксикалық әсері және қан тұзу жүйесінің зақымдануы бар. Дүниежүзілік денсаулық сақтау ұйымының мәліметтері бойынша, жыл сайын қорғасынның уыттылығы 1 миллионнан астам ерте өлімнің себебі болып табылады, ал дамушы елдерде негізгі ластанудың көздерінің бірі – металлургиялық қалдықтар [6]. Сонымен қатар, екіншілік қорғасын өнеркәсібінде қалдықтардың түзілу көлемі артып келеді: қорғасын-қышқылды аккумуляторларды қайта өңдеу нарығы жыл сайын өсіп, әлемдік қорғасынның 60 %-дан астамы екіншілік шикізаттан өндіріледі [2]. Бұл қауіпсіз және

экономикалық тиімді өңдеуді қажет ететін шаңдар мен шламдардың үздіксіз өсуімен қатар жүреді.

Экономикалық тұрғыдан қарағанда, қорғасын құрамды шаңдарды қайта өңдеу маңызды бағыт болып табылады, себебі қорғасын аккумуляторлық өнеркәсіпте, электроникада, радиациялық қорғаныс құралдарында және пиротехникада қолданылатын стратегиялық металдарға жатады. Шаң қалдықтарындағы қорғасын концентрациясы 40 %-ға дейін жетуі мүмкін, бұл оларды перспективалы шикізатқа айналдырады. Мырыш, кадмий және күміс сияқты ілеспе металдардың болуы қайта өңдеудің экономикалық тартымдылығын арттырады [3]. Алайда, мұндай материалдарды сақтау бірқатар қиындықтарды тудырады. Қорғасынның хлоридті формалары гидролизге бейім болып, қышқыл ерітінділер түзеді, бұл контейнерлердің коррозиясына және ластанулардың қоршаған ортаға таралуына ықпал етеді. Кейбір фракциялар пирофорлық қасиетке ие болғандықтан, сақтау кезінде қосымша қауіпсіздік шараларын қолдануды талап етеді.

Қосымша фактор ретінде экологиялық стандарттар мен заңнамалық талаптардың қатаюын атап өтуге болады. ЕО елдерінде, АҚШ-та және Азияда металлургиялық шаң қалдықтарымен жұмыс істеуге қатаң нормалар енгізілген. Қорғасын мөлшері 0,1 %-дан асатын шаңдарды арнайы қондырғыларда міндетті түрде қайта өңдеу қажет. Реттеуші базаға талдау көрсеткендей, мұндай материалдарды тікелей жерге көму тек экологиялық жағынан қауіпті ғана емес, сонымен қатар экономикалық тұрғыдан тиімсіз болып табылады, ал кейбір аймақтарда бұл іс жүзінде толық тыйым салынған [7].

Осылайша, экологиялық тәуекелдердің жиынтығы, қорғасын құрамды қалдықтардың көлемінің өсуі және олардың құрамындағы металдардың жоғары құндылығы мұндай шаңдарды қайта өңдеудің объективті қажеттілігін қалыптастырады. Оларды ұзақ сақтау уытты қосылыстардың қоршаған ортаға таралу қаупімен байланысты, ал шаңды материалдарды қайта ресурс айналымына тарту экологиялық жүктемені азайтуға және стратегиялық маңызды компоненттерді қайта өндіріске қайтаруға мүмкіндік береді. Қорғасын-хлоридті шаңдардың кешенді химиялық табиғатын және олардың халық денсаулығына потенциалды қауіпін ескере отырып, олардың тиімді қайта өңдеу әдістерін әзірлеу және енгізу қазіргі металлургиялық өндірістің өзекті міндеті болып табылады және экологиялық жауапты өндірістік циклдің маңызды элементі болып саналады.

1.1 Қорғасын құрамды шаңдарды қайта өңдеудің қазіргі гидрометаллургиялық технологиялары

Қорғасын құрамды шаңдарды гидрометаллургиялық қайта өңдеу – түсті металлургиядағы ұсақ дисперсті қалдықтармен жұмыс істеудің ең зерттелген және кеңінен қолданылатын бағыттарының бірі болып табылады. PbO , $PbSO_4$, $PbCl_2$ және оксихлоридті фазалар сияқты қорғасынның еритін немесе

потенциалды еритін қосылыстарының жоғары үлесі гидрометаллургияны дәстүрлі жоғары температуралы әдістерге қарағанда, әсіресе көпкомпонентті және минералдық құрылымы тұрақсыз шандық материалдан металдарды селективті түрде алу қажет болған жағдайда тартымды балама етеді. Гидрометаллургиялық тәсілдердің маңыздылығы Еуропада, АҚШ-та, сондай-ақ Қытайда, Жапонияда және бірнеше дамушы елдерде жүргізілген көптеген зерттеулермен расталған, онда қорғасын және мырыш шандарын қайта өңдеу жоғары сұранысқа ие мәселе болып отыр [8–12].

Гидрометаллургиялық әдістердің басты артықшылығы – дәстүрлі пирометаллургиялық тәсілдермен өңдеуге қиын немесе экономикалық тұрғыдан тиімді емес жоғары дисперсті материалдарды қайта өңдеуге мүмкіндік беруінде. Металлургиялық өндірістердің газтазалау жүйелерінде түзілетін шандар айтарлықтай гетерогенді болып, қорғасынның оксидтік, сульфаттық және хлоридтік қосылыстарынан тұратын күрделі қоспаларды қамтиды, ал қыздырған кезде бұл қосылыстар әртүрлі әрекет етеді. Дегенмен, дұрыс таңдалған шаймалау шарттарында бұл қосылыстар тиімді түрде ерітінділерге немесе шөгінділерге айналдырылады. Қазіргі зерттеулер Pb қосылыстарының еритіндігі орта қышқылдығына, комплекс түзуші агенттердің концентрациясына, температураға және хлорид иондарының болуына тәуелді екенін көрсетіп отыр, бұл күрделі шандық материалдан қорғасын мен ілеспе металдарды селективті түрде алу үшін кең мүмкіндіктер береді [13–14].

Авторлар [15] мыс балқыту өндірісіндегі жұқа конвертерлік шандарды қайта өңдеуді ОАО «Алмалық ГМК» мысалында қарастырады. Олар шандардың жоғары дисперстілігі мен химиялық құрамының гетерогенділігі мыс пен ілеспе металдарды алу үшін селективті гидрометаллургиялық әдістерді қолдануды қажет ететінін атап көрсетеді. Зерттеулер шандағы мыс алу дәрежесіне ерітіндінің қышқылдығы немесе температурадағы аз өзгерістердің өзі айтарлықтай әсер ететінін көрсетті.

Кейбір зерттеулер [16] конвертерлік шандарды механикалық және химиялық байыту тиімділігін көрсетеді, кейіннен оларды қышқыл ортада шаймалау арқылы өңдеу ұсынылады. Авторлар металдарды алу процестерінің селективтілігін арттыру үшін шандарды бөлшек өлшемі мен химиялық құрамына қарай алдын ала классификациялаудың маңыздылығын атап көрсетеді.

Қорғасын құрамды шандарды қайта өңдеудің ең кең таралған бағыты – әлсіз және күшті минералдық қышқылдарды қолданатын қышқылдық шаймалау болып табылады. Күкірт қышқылы (H_2SO_4) төмен бағасы мен аккумуляторлық өнеркәсіпте кең қолданылуы арқасында PbO-ны еріту және PbSO₄-тың ішінара еріту үшін қолданылатын негізгі жүйелердің бірі болып табылады. Алайда тәжірибеде қорғасын сульфаты күкірт қышқылды ортада төмен ерігіштікке ие болғандықтан, тікелей қышқылдық шаймалаудың тиімділігі шектеледі. Алыну дәрежесін арттыру үшін зерттеушілер температураны жоғарылату, натрий сульфатын, хлорид қоспаларын немесе

ерітіндіні электролиттік әдістермен белсендіруді ұсынады [17–18]. Zhang және бірлескен авторларының жұмыстары [19], сондай-ақ [20–22] зерттеулерінде H_2SO_4 – NaCl ерітінділерін немесе қосымша комплекс түзуші агенттері бар күкірт қышқылын қолдану PbSO_4 -тың инерттілігін ерітіндіні хлоркомплекс қалыптастыру арқылы айтарлықтай төмендететінін көрсетеді, бұл қорғасын алу дәрежесін 20–30 %-дан 70–85 %-ға дейін арттыруға мүмкіндік береді.

Қорғасынның гидрометаллургиялық қайта өңдеудегі екінші маңызды бағыты – хлоридтік шаймалау, ол NaCl , CaCl_2 немесе тұз қышқылы бар ерітінділерде қорғасын хлоридтері мен оксихлоридтерінің жоғары еритінділігіне негізделген. Қорғасын-хлоридті материалдар үшін бұл тәсіл табиғи болып табылады, себебі PbCl_2 қосылыстары пирометаллургиялық өңдеу кезінде ұшқыштығы жоғары болса да, хлоридті ортада жақсы ериді. Зерттеулер көрсеткендей, ерітіндідегі хлоридтердің концентрациясы қорғасынның еріту кинетикасын анықтайтын негізгі параметр болып табылады және аз еритін қосылыстарды, мысалы PbSO_4 -ты, еритін хлоридтік формаларға айналдыруға ықпал етеді. Атап айтқанда, [23] зерттеуінде HCl пен CaCl_2 немесе NaCl қоспасын қолдану арқылы шламдар мен аккумуляторлық өнеркәсіп қалдықтары сияқты әртүрлі материалдардан қорғасынның жоғары бөліп алуына қол жеткізуге болатыны көрсетілген, әрі жоғары температуралық кезеңдерді қолданудың қажеті жоқ, ал тотықтырғыштарды қосу ілеспе металдардың ерітуін қосымша жақсартады. Хлоридті орта темірге қатысты жоғары селективтілікті көрсетеді, бұл Fe_2O_3 үлесі жоғары материалдарды қайта өңдеуде ерекше маңызды.

Қышқылдық шаймалаудан басқа, негізінен NaOH қолданылатын сілтілі технологиялар да кеңінен қолданылады, олардың мақсаты – қорғасынның ерітіндіде гидроксо/оксокомплекс формаларына өтуін қамтамасыз ету. Сілтілі ерітінділер қышқылдық жүйелерге қарағанда көбіне жоғары селективтілікті қамтамасыз етеді, әсіресе материалдарда мырыш, темір және кальций қоспалары болғанда, себебі олардың көпшілігі сілтілі ортада ерімейді. Бірқатар зерттеулерде PbO қорғасын оксидінің концентрленген NaOH ерітінділерінде жақсы еритіндігі көрсетілген, бұл кейіннен қорғасынның шөгінді немесе оксид түрінде бөлінуге мүмкіндік береді [24–25]. Пеш қалдықтарының шандарын қайта өңдеуге арналған зерттеуде NaOH -пен сілтілі шаймалау Pb -ның едәуір бөлігін алуына мүмкіндік берді, ал Zn және басқа қоспалар негізінен ерітіндіде немесе қатты фазада қалды, бұл бөлуді жеңілдетті [26]. Мұндай мысалдар сілтілі шаймалау, кейінгі цементация немесе шөгінділеу арқылы біріктірілген схемалар дәстүрлі әдістер деңгейінде тиімділікті қамтамасыз ете алатынын, бірақ энергия шығыны мен экологиялық әсері аз болатынын көрсетеді.

Белгілі бір қызығушылық аммиак ерітінділеріне негізделген әдістерге қатысты, әсіресе ZnO және PbO оксидтерін қамтитын материалдар үшін. Аммиак ортада аммиак пен тиісті тұздардың металдармен комплекс иондарын түзу қабілеті арқасында күрделі техногендік қалдықтардан мырыш пен қорғасынның селективті ерітуі мүмкін болады. Металлургиялық өндірістің

шандары мен шлактарын аммиак ерітіндісінде шаймалау зерттеуінде аммоний тұздары бар ерітінділер Zn және Pb-ды тиімді түрде ерітіндіге айналдыруға мүмкіндік беретіндігі, ал темір және басқа қоспалар қатты фазада қалатыны анықталған, бұл ерітінділерді тазалау мен металлдарды кейінгі бөліп алуды айтарлықтай жеңілдетеді [27–28]. Мысалы, аммиактық ацетат шаймалауын қолданған зерттеуде шандар мен шлактардан жоғары шығымдылықтағы мырыш алынған, бұл күрделі шандық қалдықтарды қайта өңдеуге аммиак схемаларының практикалық қолданылуын көрсетеді [29].

Бұл деректер ұқсас тәсілдерді қорғасын-мырыш құрамды шаң тәрізді материалдарға бейімдеуге болатынын болжауға мүмкіндік береді: аммиак ерітінділері Pb^{2+} немесе Zn^{2+} иондарымен комплекс қосылыстарын түзе отырып, металдарды ерітінді фазасына көшіруді қамтамасыз етеді және олардың селективті түрде алынуына мүмкіндік береді. Сонымен қатар, аммиактық әдістер күшті қышқылдық жүйелерге қарағанда экологиялық тұрғыдан қауіпсіз деп жиі қарастырылады, әсіресе құрамында әртүрлі және ластанған қоспалары бар қалдықтарды қайта өңдеуде [30].

Гидрометаллургиялық қайта өңдеудің перспективалы бағыттарының бірі – тотықтырушы-тотықсыздандырушы агенттерді және электролиттік әдістерді қолдану, бұл қорғасынның еріту және тотықсыздандыру тиімділігін едәуір арттыра алады. Мысалы, пайдаланылған қорғасын-қышқылды аккумуляторлардың пастасын қайта өңдеуге арналған зерттеуде, сутек тотығының (H_2O_2) органикалық қышқылмен бірге қосылуы қорғасын оксидтерін (соның ішінде PbO_2) ерітінділік формасына айналдырып, олардың кейіннен бөлінуін қамтамасыз ететін әдіс көрсетілген [31–32].

Басқа зерттеулерде Pb^{2+} иондарын шаймалау ерітіндісінен металл қорғасынға электролиттік тотықсыздандырудың жоғары бөліп шығарумен және қолайлы энергетикалық тиімділікпен жүзеге асырылатыны көрсетілген [33]. Осылайша, химиялық белсендіру (H_2O_2 сияқты тотықтырғыштар) мен электролиз схемаларын біріктіру тұрақты фазаларды (оксидтер, сульфаттар, оксихлоридтер) тиімді бұза алатын іске асатын гидрометаллургиялық процестерді қалыптастырады, қорғасынды ерітіндіге және кейін металлға айналдырады. Бұл әсіресе шаңды, ұсақ дисперсті және көпкомпонентті қалдықтар үшін өзекті, өйткені дәстүрлі пирометаллургиялық әдістер аз тиімді және экологиялық тұрғыдан қымбат болып келеді.

Экологиялық тұрақтылық тұрғысынан гидрометаллургиялық әдістер айтарлықтай артықшылықтарды көрсетеді, себебі олар салыстырмалы түрде төмен температурада жұмыс істеуге мүмкіндік береді, бұл атмосфераға шығарылатын заттардың көлемін азайтып, шаңның екінші рет түзілуін болдырмайды. Түзілетін сұйық қалдықтар бейтараптандырылып, ағынды суларды стандартты өңдеу әдістерімен тазартылуы мүмкін. Ерітінділердің химиялық параметрлерін бақылау гидрометаллургиялық процестерді қазіргі жабық өндірістік циклдерге интеграциялауға мүмкіндік береді, бұл ресурстардың шығынын және кәсіпорынның экологиялық ізін азайтады.

Қазіргі зерттеулер гидрометаллургиялық әдістердің икемділігі, бейімделгіштігі және экологиялық жарамдылығын растайды. Ең зерттелген және қолданылатын тәсілдер – қышқылдық, сілтілі, аммиактық және хлоридтік шаймалау, сондай-ақ тотықтырушы-тотықсыздандырушы агенттер мен электролиттік әдістерді пайдалану болып табылады. Бұл әдістер әртүрлі құрамдағы шандарды, соның ішінде күрделі көпкомпонентті және қорғасын-хлоридті материалдарды қайта өңдеуге мүмкіндік береді. Әрбір шаң түріне арналған шаймалау параметрлерін жеке таңдау қажет болғанына қарамастан, ғылыми және өнеркәсіптік зерттеулердің жалпы тенденциясы гидрометаллургияның қорғасын және мырыш құрамды шандарды қайта өңдеудегі негізгі бағытқа айналып келе жатқанын көрсетеді.

1.2 Қорғасын құрамды шандарды қайта өңдеудің қазіргі пирометаллургиялық технологиялары

Гидрометаллургиялық әдістердің айтарлықтай артықшылықтарына қарамастан – салыстырмалы түрде төмен өңдеу температурасы, компоненттерді алу селективтілігінің жоғары болуы және қоршаған ортаға ықтималды түрде жұмсақ әсері – күрделі химиялы-минералдық құрамға ие техногендік шандарды қайта өңдегенде олардың тиімділігі айтарлықтай төмендейді. Бұл әсіресе хлоридтер, ауыр металдар және ерімейтін фазалар мөлшері жоғары материалдарға, сондай-ақ тұрақты коллоидтық және комплекс қосылыстар түзілуге бейім ұсақ дисперсті шандарға тән. Мұндай жағдайда гидрометаллургиялық схемалар шикізатты көпсатылы алдын ала дайындауды, үлкен көлемдегі реагенттерді қажет етеді және едәуір мөлшерде сұйық қалдықтар түзеді, бұл технологияны күрделендіріп, оның экономикалық тиімділігін төмендетеді.

Мұндай жағдайларда пирометаллургиялық технологиялар айқын артықшылық көрсетеді және қорғасын мен мырыш құрамды шандарды қайта өңдеудің ең сенімді және экономикалық негізделген жолдарының бірі болып қала береді, сонымен қатар құнды компоненттерді өндірістік циклге қайта енгізуге мүмкіндік береді. Пирометаллургияның басты артықшылығы – оксидтер, хлоридтер және металдардың сульфаттарын қамтитын жоғары дисперсті және күрделі фазалық құрамға ие материалдарды терең химиялық өңдеусіз тиімді қайта өңдей алуында, ал бұл гидрометаллургиялық процестердің көпшілігі үшін міндетті болып табылады.

Қорғасын құрамды шандарды пирометаллургиялық әдістермен қайта өңдеу үшін шахталық пештер, стационарлық және айналмалы шағылыстырмалы пештер, Ванюков пештері, Ausmelt қондырғылары, электротермиялық және доғалық пештер, сондай-ақ басқа да арнайы қондырғылар сияқты әртүрлі типтегі агрегаттар қолданылады. Белгілі бір агрегатты және технологиялық схеманы таңдау шандардың физико-химиялық қасиеттеріне, олардың гранулометриялық құрамына, мақсатты және қоспа

компоненттердің мөлшеріне, сондай-ақ процесстің энергиялық тиімділігі мен экологиялық қауіпсіздік талаптарына байланысты анықталады.

Жалпы алғанда, техногендік және екіншілік материалдарды пирометаллургиялық қайта өңдеу әдістері, бұл шаңдар, шламдар және металлургиялық өндірістің басқа да ұсақ дисперсті қалдықтарын қоса алғанда, жоғары технологиялық икемділікке және бастапқы шикізаттың әртүрлі фазалық және химиялық құрамына бейімделу мүмкіндігіне ие. Бұл әдістер металдардың жоғары бөлініп шығуымен тұрақты технологиялық схемаларды жүзеге асыруға мүмкіндік береді, ал қатты уытты қалдықтардың түзілуі минималды болады. Пирометаллургиялық процестердің тиімділігі көбінесе технологиялық режимдердің дұрыс ұйымдастырылуына тәуелді, оған температураның оңтайлы таңдалуы, тотықсыздандырғыштар мен флюстерді пайдалану, сондай-ақ газ және шаң ағындарын тиімді басқару мен ұшпа компоненттердің конденсациясын қадағалау кіреді.

Қазіргі пирометаллургияны дамыту бағыттары – төмен температуралық балқытулар, карботермиялық тотықсыздандыру және біріктірілген пирометаллургиялық схемалар – энергия шығынын азайтуға және экологиялық жүктемені төмендетуге бағытталған, сонымен қатар гидрометаллургиялық және химиялық қайта өңдеу әдістерімен салыстырғанда бәсекеге қабілеттілікті сақтайды. Пирометаллургиялық технологиялардың маңызды артықшылығы – концентрленген техногендік ағындарды үлкен көлемде қайта өңдегенде олардың жоғары өндірістік тұрақтылығы болып табылады. Өндірістік жағдайда, күрделі құрамдағы шаңдық материалдарды үздіксіз өңдеу қажет болғанда, пирометаллургиялық агрегаттар процестердің жоғары жылдамдығын, сенімділігін қамтамасыз етеді және қорғасын, мырыш, темір және басқа металдарды метал емес қоспалармен бірге қайта өңдеуге мүмкіндік береді.

Сонымен қатар, пирометаллургия, әдетте, гидрометаллургиялық схемаларға тән күрделі алдын ала дайындық – ұсақтау, агломерация немесе еріту жағдайлары мен рН-ты дәл реттеу сияқты кезеңдерін қажет етпейді. Бұл технологиялық тізбекті жеңілдетеді, реагенттердің шығынын азайтады және түзілетін сұйық қалдықтардың көлемін төмендетеді. Нәтижесінде, қорғасын және мырыш құрамды шаңдарды пирометаллургиялық қайта өңдеу әдістері технологиялық тұрғыдан жетілген, сенімді және экономикалық негізделген бағыт болып табылады, ол металлургиялық кәсіпорындардың қалдықтарын кең көлемде қайта өңдеуге, құнды компоненттерді жоғары деңгейде алуға және жанама шығарындыларды минималды деңгейде ұстап тұруға мүмкіндік береді.

Классикалық және қазіргі пирометаллургиялық технологиялар кең спектрлі процестерді қамтиды, соның ішінде карботермиялық тотықсыздандыру, доғалық, плазмалық және индукциялық балқыту, айналмалы пештерде қайта өңдеу, сондай-ақ газ бен шаңды ұстайтын жүйелерді, ұшпа металдарды конденсациялау және шлактармен тиімді жұмыс істеуді біріктіретін технологиялық желілер. Мысалы, [34] шолуына сәйкес,

доғалық пештердің шаңдарын қайта өңдеу үшін пирометаллургиялық схемалар артықшылыққа ие, себебі олар металдарды жоғары деңгейде алу, қатты қалдықтарды салыстырмалы түрде жеңіл өңдеу және технологиялық циклдің ұзақтығын қысқартуын қамтамасыз етеді. Авторлар дұрыс таңдалған технологиялық схема арқылы мырыш, қорғасын, темір және басқа металдарды алуға, ал қалдық шлак аз уытты болып, қауіпсіз түрде жоюға немесе металлургиялық процестерге қайтаруға жарамды болатынын атап көрсетеді.

Қазіргі зерттеулер мұндай пирометаллургиялық схемалардың практикалық тиімділігін растайды. Ерекше тәсіл – шаңдарды жоғары температуралы пештерде тотықсыздандырғышпен (мысалы, көміртекті тотықсыздандырғышпен) термиялық қайта өңдеуге ұшырату, бұл ұшпа элементтерді тиімді пайдаланып, мырыш пен қорғасынды жинауға және кейінгі рафинациялауға ыңғайлы формада конденсациялауға мүмкіндік береді [35]. [36] жұмысында болат балқыту шаңдарын доғалық пеште көміртекті тотықсыздандырғышпен қайта өңдеу әдісі көрсетілген, онда мырыштың 99%-дан астамы және темірдің 98%-дан астамы алынған. Сонымен қатар, шлактағы ауыр металдар ($Zn + Pb + Cu$) мөлшері 0,2%-дан төмен, бұл қалған шлақтың төмен уытты болуын және экологиялық тәуекелдердің азайтуды қамтамасыз етеді.

Пирометаллургиялық әдістердің одан әрі дамуы [37] зерттеуінде көрсетілген, онда Na_2CO_3 қосу арқылы шаңдарды төмен температуралы балқыту әдісі ұсынылған. Тәжірибелерде әсерлі нәтижелер алынған: мырыш алу – 99,78%, қорғасын – 89,47%, темір – 98,62%. Бұл қазіргі пирометаллургиялық схемалардың дәстүрлі кемшіліктерін (жоғары температуралар, үлкен энергия шығыны, шлак түзілуі) жеңілдетуге қабілетті екенін және сонымен бірге жоғары бөліп и алу тиімділігін сақтайтынын көрсетеді.

Сонымен қатар, металдарды шаңдардан тотықсыздандырудың балама тәсілдерін дамыту да маңызды бағыт болып табылады. [38] зерттеуінде көрсетілгендей, түтік тәрізді электр пешінде болат балқыту шаңдарын карботермиялық тотықсыздандыру кезінде 1100–1200 °C температурада қорғасынның 96,8%-ы және мырыштың 99,9%-ы алынады. Авторлар тотықсыздандырғыш (көміртек) қажеттілігін шамамен 15–20 масс.% деп көрсетеді, ал металл буларын инертті атмосферада конденсациялағанда металдардың металлдық формалары алынады; ауа қатысатын тұзақтарда салқындағанда – оксидтер түзіледі, бұл соңғы өнімнің формасын икемді таңдауға мүмкіндік береді.

Аталған артықшылықтарға қарамастан, хлоридті техногендік материалдарды қайта өңдеуге бағытталған арнайы төмен температуралы пирометаллургиялық процестер ерекше қызығушылық тудырады. Мұндай процестерге қорғасын-хлоридті шаңдарды электрбалқыту жатады, ол тотықсыздандырғыш пирометаллургия принциптерін жылу және газ режимдерін дәл реттеу мүмкіндігімен біріктіреді. Электрбалқыту екіншілік хлоридті материалдарды кешенді қайта өңдеудің перспективалы әдісі болып

есептеледі, ол құнды металдарды тиімді алу және өндірістің қоршаған ортаға теріс әсерін азайту мүмкіндігін қамтамасыз етеді. Процестің негізінде металдардың хлоридтерін көміртек, тотықсыздандырғыш металдар және сілтілі металдардың карбонаттары қатысатын тотықсыздандырғыш реакциялар жатады, бұл орташа 700–950 °C температурада жүзеге асады. Мұндай тәсіл дәстүрлі жоғары температуралы пирометаллургиялық процестермен салыстырғанда жылу шығынын азайтуға және зиянды газ тәрізді шығарындылардың түзілуін төмендетуге мүмкіндік береді [39–41]. Нәтижесінде электрбалқыту арқылы металлдық қорғасын және басқа түсті металдарды алуға, сондай-ақ құнды және сирек элементтерді бөлек өнімдерде шоғырландыруға болады.

Қазіргі зерттеулер қорғасын-хлоридті және құрамына ұқсас металлургиялық шандардың, соның ішінде түсті металдардың доғалық және шикі балқытулар қалдықтарының төмен температуралы электрбалқытудың тиімділігін арттыруға бағытталған. Натрий карбонаты мен көміртекке негізделген кешенді тотықсыздандырғыштарды қолдану металдардың хлоридтері мен оксидтерінің тотықсыздандыру реакцияларын күшейтіп, сұйық металлургиялық фазаның түзілуіне ықпал етеді, бұл метал мен шлақты бөлуді жеңілдетіп, процестердің жылдамдығын арттырады. Na_2CO_3 қосылуы жүйенің балқу температурасын төмендетіп, тотықсыздандыру кинетикасын жақсартады, бұл металлургиялық шандарды қайта өңдеу кезінде қорғасын мен мырыштың жоғары бөліп шығарылуы тәжірибе жүзінде расталған [39].

Электрбалқыту тиімділігін қосымша арттыру атмосферасы бақыланатын электр пештерін қолдану және шлак режимін оңтайландыру арқылы қол жеткізіледі. Тотықсыздандырғыш (CO , H_2) немесе инертті атмосфераны сақтау реакциялық аймақтағы тотықтыру-тотықсыздандыру потенциалын реттеуге, тотықсызданған металдардың қайта тотығуын болдырмауға және олардың газ фазасымен жоғалуын азайтуға мүмкіндік береді. Бұл тәсілдер қалдықтарды пирометаллургиялық қайта өңдеудің жалпы принциптерімен толық үйлеседі, мұнда шлак пен газ ортасының құрамын бақылау тотықсыздандыру селективтілігін және металдарды кешенді бөліп алуды арттырудың негізгі факторы болып табылады [42].

Электрбалқытудың нәтижелеріне техногендік шикізатты алдын ала термиялық белсендіру айтарлықтай әсер етеді. 400–600 °C температурада шандарды термоөңдеу ZnFe_2O_4 және PbFe_2O_4 сияқты тұрақты минералдық фазаларды бұзып, металдарды реакцияға қабілетті формаларға айналдыруға ықпал етеді, бұл кейінгі балқыту немесе хлорлау кезінде олардың алыну деңгейін арттырады. Бірқатар жұмыстарда термиялық дайындық пен хлорлаушы күйдіруді біріктіру қорғасынның алыну дәрежесін 95%-дан жоғары етуге мүмкіндік беретіні көрсетілген [43].

Экологиялық тұрғыдан төмен температуралы электрбалқыту классикалық пирометаллургиялық процестермен салыстырғанда айтарлықтай артықшылықтарға ие. Газ фазасының жабық циклдарын және ұшпа хлоридтерді конденсациялау мен сіңірудің қазіргі заманғы жүйелерін

пайдалану арқылы уытты қосылыстардың шығарылымын айтарлықтай азайтуға, оларды ұстап, технологиялық циклге қайтаруға болады. Бұл металлургиялық қалдықтарды қайта өңдеудің қазіргі заманғы тенденцияларына сәйкес келеді, олар құнды компоненттерді кешенді түрде алу және қоршаған ортаға теріс әсерді төмендетуге бағытталған [44].

Сонымен қатар, электрбалқыту бу-газ фазасының параметрлерін дәл бақылауды және жабдықтың тұрақты жұмысын талап етеді, себебі ұшпа хлоридтердің мөлшері мен олардың конденсация режимдері металдарды алу селективтілігіне және пеш футеровкасының қызмет ету мерзіміне айтарлықтай әсер етеді. Қазіргі зерттеулер көрсеткендей, хлоридтер мен қорғасын, мырыш және мыс оксидтерін қамтитын конденсаттар мен шлактарды қайта өңдеу көбінесе біріктірілген пирогидрометаллургиялық схемаларды қолдануды қажет етеді, бұл технологиялық процесті күрделендіріп, оның өнеркәсіптік іске асырылуына қосымша талаптар қояды [41].

Жалпы алғанда, төмен температуралы электрбалқыту қорғасын-хлоридті және құрамына ұқсас металлургиялық шандарды қайта өңдеудің технологиялық тиімді және экологиялық бағытталған нұсқасы болып табылады. Кешенді тотықсыздандырғыштарды қолдану, атмосфераны бақылау, шикізатты алдын ала термиялық белсендіру және тиімді газ тазалау жүйелерін енгізу сияқты факторлардың жиынтығы қорғасын мен мырышты жоғары селективтілікпен алу мүмкіндігін қамтамасыз етеді және осы процесті хлоридті металлургиялық қалдықтарды қайта өңдеудің ең перспективалы бағыттарының бірі ретінде қарастыруға мүмкіндік береді [44].

Көрсетілген пирометаллургиялық тәсілдердің талдауынан белгілі болғандай, бұл әдістер бастапқы материалдардың, соның ішінде металлургиялық өндірістің шандары мен шлактарын, әртүрлі фазалық және химиялық құрамына бейімделуге жоғары қабілетті және қатты уытты қалдықтарды аз мөлшерде шығарып, металдардың жоғары бөліп шығаруын қамтамасыз ете алады. Пирометаллургиялық процестердің тиімділігі, көбінесе, технологиялық режимдерді рационалды ұйымдастыруға, температураны, тотықсыздандырғыштарды және флюстерді оңтайлы таңдауға, сондай-ақ газ және шаң ағындарын басқаруға және ұшпа металдарды конденсациялау процестерін тиімді жүргізуге байланысты. Қазіргі пирометаллургияның даму бағыттары – төмен температуралы балқыту, карботермиялық тотықсыздандыру және біріктірілген өңдеу схемалары – энергия шығынын азайтуға және экологиялық жүктемені төмендетуге мүмкіндік беріп, гидрометаллургиялық және химиялық қайта өңдеу әдістерімен салыстырғанда бәсекеге қабілеттілікті сақтайды.

Пирометаллургияның технологиялық тұрақтылығы сондай-ақ техногендік қалдықтардың үлкен көлемін қайта өңдеу кезінде оның тұрақты жұмысымен дәлелденеді. Өнеркәсіптік жағдайда, концентрацияланған шаң ағындарын үздіксіз қайта өңдеу қажет болған кезде, пирометаллургиялық агрегаттар (доғалық, термиялық және электротермиялық пештер) жоғары өнімділік, сенімділік және мырыш (Zn), қорғасын (Pb) және басқа металдарды

метал емес қоспалармен бірге тиімді қайта өңдеу мүмкіндігін қамтамасыз етеді. Сонымен бірге, пирометаллургиялық схемалар, әдетте, гидрометаллургиялық процестерге тән күрделі алдын ала шикізат дайындау кезеңдерін (ұсақтау, агломерация, рН пен еріту жағдайларын түзету) қажет етпейді, бұл технологиялық тізбекті жеңілдетіп, реагенттерді азайтуға және пайда болатын сұйық қалдықтардың көлемін қысқартуға мүмкіндік береді.

Нәтижесінде, қорғасын қоспалы шаңдарды пирометаллургиялық қайта өңдеу әдістерін технологиялық тұрғыдан жетілген, сенімді және экономикалық тұрғыдан негізделген бағыт ретінде қарастыруға болады, ол металл компоненттерді жоғары шығымдылықпен алу мен қосалқы қалдықтарды минималды түрде шығару арқылы металлургиялық кәсіпорындардың шаң қалдықтарын кең көлемде қайта өңдеуді қамтамасыз ете алады. Бұл пирометаллургияны техногендік шикізатты кешенді қайта өңдеудің тұрақты технологияларын дамыту үшін артықшылықты негізге айналдырады.

2 Зерттеу материалдары мен әдістері

2.1 Зерттеудің әдістемелік тәсілдері мен тәжірибелік әдістері

Зерттеу барысында бастапқы шикізаттың заттық құрамын анықтау үшін химиялық, рентгенфлуоресценттік, рентгенфазалық, кристаллооптикалық және термиялық талдау әдістері қолданылды. Зерттеу объектісі ретінде аккумулятор өндірісінен алынған қорғасын-хлоридті шандардың үлгілері пайдаланылды. Заттық құрамды кешенді зерттеу барысында жаңа буын құралдарын қолдану арқылы заманауи талдау әдістері қолданылды.

Үлгілердің химиялық талдауы Optima 2000 DV индуктивті байланысты плазмалық оптикалық эмиссиондық спектрометрінде (АҚШ, Perkin Elmer) жүргізілді.

Рентгенофлуоресценттік талдау Olympus Vanta сериялы рентгенофлуоресценттік анализаторда (XRF) жүзеге асырылды.

Рентгенофазалық талдау X'Pert PRO MPD (PANalytical) және JED-2300 Analysis Station (JEOL) рентгендік дифрактометрлерді пайдалану арқылы жүргізілді. Алынған дифрактограммаларды өңдеу, жазықтықаралық қашықтықтарды есептеу және кристалды фазаларды сәйкестендіру арнайы бағдарламалық қамтамасыз ету арқылы жүзеге асырылып, зерттелетін материалдардың фазалық құрамын дәл анықтауға мүмкіндік берді.

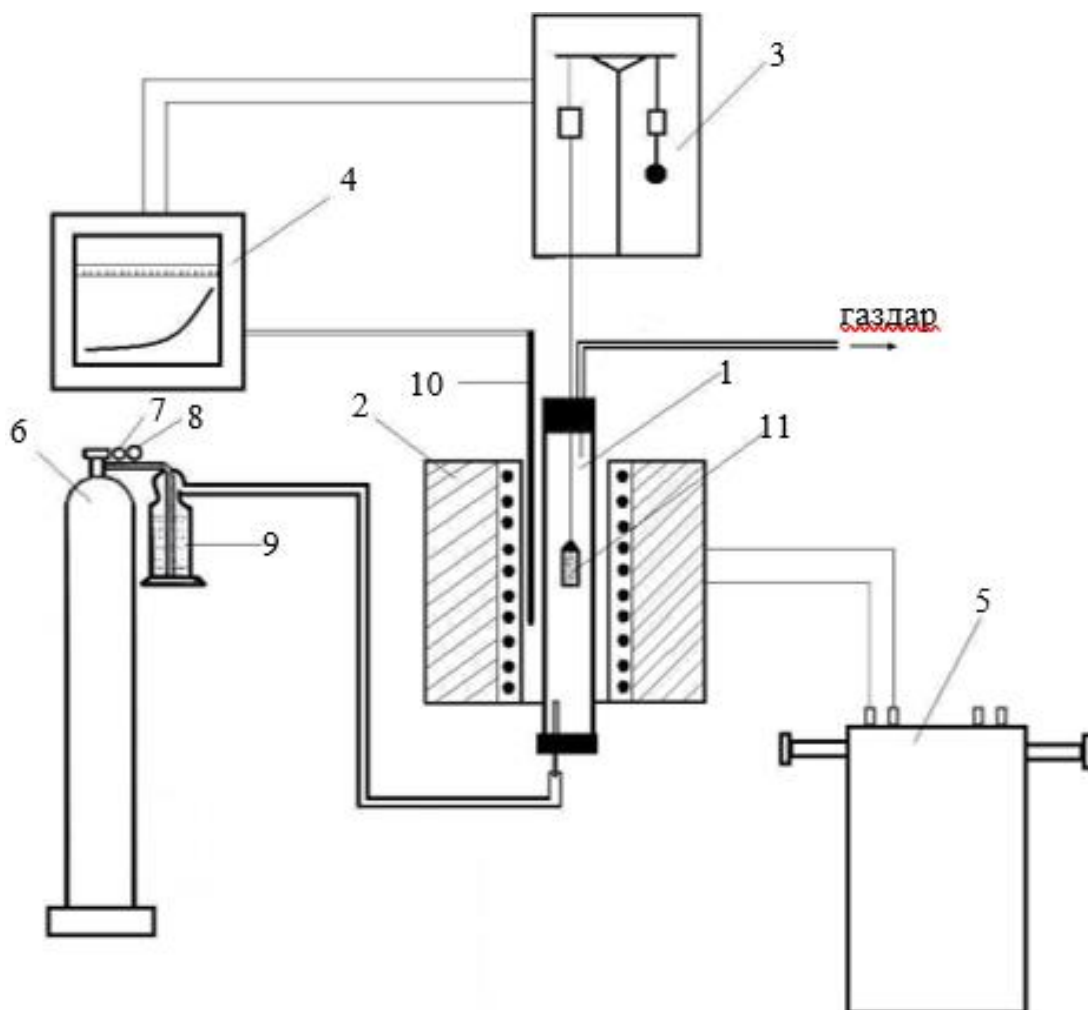
Бастапқы қорғасын қоспалы шанның микроқұрылымын электрондық сканерлеуші микроскоппен (SEM) екіншілік электрондар режимінде (SE) 10 кВ үдеткіш кернеуде зерттелді. Алынған суреттер материалдың беттік топографиясын, микроқұрылымдық ерекшеліктерін, соның ішінде кеуектілігі мен бөлшектердің агрегаттық құрылымын егжей-тегжейлі көрсетуге мүмкіндік берді.

Алынған деректер шихтаның құрамын есептеу, флюстер мен реагенттерді таңдау, кейінгі төмен температуралы электрбалқыту кезінде тауарлық металдардың және функционалды материалдардың бөліп шығаруын болжау үшін қолданылды.

Қорғасын қоспалы шандардың компоненттері мен флюс қоспаларының электрбалқыту кезінде өзара әрекеттесу мүмкін реакцияларын термодинамикалық талдау Outotec HSC Chemistry v. 8.1.5 лицензиялық бағдарламасында жүргізілді. Есептеулер үшін Reaction Equations модулі (ΔG , ΔH , ΔS мәндерін және тепе-теңдік константаларын бағалау) және Equilibrium Compositions модулі (фазалық тепе-теңдіктерді анықтау) қолданылды, бұл жүйедегі реакциялардың термодинамикалық мүмкін бағыттарын және фазалардың таралуын анықтауға мүмкіндік берді.

Қорғасын-хлоридті шандардың негізгі компоненттері мен көміртекті тотықсыздандырғыш қатысында натрий карбонаты және сульфат тұздарымен фазалар аралық өзара әрекеттесудің кинетикалық ерекшеліктерін зерттеу үшін изотермиялық жағдайда термогравиметриялық әдіс қолданылды (2.1-сурет).

Бұл әдіс реакция барысында сынаманың массасының өзгеруін бір уақытта тіркеуге және газ тәрізді өнімдердің бөлінуін бақылауға мүмкіндік берді.



1 – кварц ретортасы; 2 – электр пеш; 3 – АДВ-200 таразысы; 4 – КСП-4 потенциометрі; 5 – кернеу реттегіші; 6 – аргон цилиндры; 7 – реометр; 8 – манометр; 9 – газ тазалау жүйесі; 10 – вольфрам-рений термопары; 11 – үлгімен салынған алунд тигелі

2.1-сурет – Инертті атмосфера жағдайында қаттыфазалық және газ–қаттыфазалық реакциялардың кинетикасын зерттеуге арналған ажыратпалы түтікшелі электрпешпен жабдықталған тәжірибелік қондырғының сұлбасы

Термогравиметрлік қондырғы құрамына кварц ретортасы (1), ажыратпалы түтікшелі электр пеші (2), массаны өлшеу (3) және бақылау (4) жүйесі, кернеу реттегіші (5) және инертті газ тасымалдаушы баллон (6, аргон) кірді. Реакциялық аймақты қыздыру электр пешінің нихромдық қыздырғышы арқылы жүргізілді, ол 1250 °С дейінгі жұмыс температурасына жетуге мүмкіндік берді. Пештің реторта бойымен тік бағытта қозғалысы жұмыс аймағын дәл қыздыруды қамтамасыз етті. Реакция аймағындағы

температураны бақылау вольфрам-рений термопарасы арқылы жүзеге асырылды, ол кварц ретортасы жанындағы ажыратпалы түтікшелі электр пешінің жұмыс кеңістігіне орналастырылды, сондай-ақ КСП-4 потенциометрі мен кернеуді реттегіш қолданылды, бұл ± 5 °C дәлдікті қамтамасыз етті.

Кварц ретортасы резеңке тығындармен герметикалық түрде жабылды: төменгі жағында – инертті газ енгізу үшін, жоғарғы жағында – үлгіні титанды сымға ілу және реакция өнімдерін шығару үшін тесіктер бар.

Қорғасын құрамды компоненттердің натрий тұздарымен тотықсыздандырғыш ортада өзара әрекеттесу кинетикасын зерттеу үшін бастапқы материал ретінде құрғақ натрий және кальций карбонаты («чда» классификациясы), натрий сульфаты және сәйкес қорғасын қосылыстары («хч» маркасы) алынды. Қолданылған материалдардың бөлшек мөлшері 0,074 мм-ден аспады. Әрбір тәжірибеде зерттелетін үлгілердің массасы сәйкес реакциялардағы стехиометриялық қатынасқа сай алынды.

Тәжірибе әдістемесі келесідей болды: шаң үлгісі сәйкес тұздар және көміртегімен бірге алуанд тигеліне (11) салынып, кварц ретортасының жұмыс аймағына орналастырылды. Алдын ала тәжірибелік температураға (1023–1473 K) дейін қыздырылған электр пеш реакциялық аймаққа түсіріліп, үлгіні изотермиялық әсерге ұшыратты. Тигель аналитикалық таразыларға титанды сым арқылы ілініп, массаның өзгеруі 0,0001 г дәлдікте тіркелді. Үлгінің реакциялық аймақта болуы 1–5 секундты құрады. Тәжірибе басталуы массаның тіркеу шкаласында алғашқы өзгерістер пайда болған сәт есептелді.

Тәжірибе аяқталған соң тигель үлгімен бірге бөлме температурасында салқындатып, үлгі қайтадан өлшеніп, кейін химиялық және минералогиялық талдауға ұшырады. Алынған деректер қорғасын шаңдарының компоненттерінің натрий тұздарымен және тотықсыздандырғышпен өзара әрекеттесу және тотықсыздану реакцияларының кинетикалық параметрлерін есептеу үшін пайдаланылды.

Қорғасын құрамды шаңдардың электрбалқыту режимдерін зерттеу технологиялық параметрлерді (шихта құрамы, балқыту температурасы, ұстау уақыты) негіздеу мақсатында ММ-4000 маркалы тигельді типтегі зертханалық индукциялық электртермиялық пеште (2.2-сурет) жүргізілді. Өңделетін материалды қыздыру тигель мен үлгіде құйынды токтарды индукциялайтын айнымалы электромагниттік өрістің әсері есебінен жүзеге асырылды, бұл қыздырудың жоғары жылдамдығын және пештің жұмыс аймағында температуралық өрістің біркелкілігін қамтамасыз етті.

Индукциялық қыздыру әдісін қолдану қондырғы корпусының жылулық жүктемесін барынша азайтуға және қысқа мерзімді балқытулар кезінде температуралық режимдердің тұрақтылығын қамтамасыз етуге мүмкіндік берді, бұл қорғасын-хлоридті шаңдарды зертханалық жағдайда электртермиялық өндеу процестерін модельдеу кезінде аса маңызды болып табылады.

Пеш қорғасын құрамды қосылыстарды балқыту және тотықсыздандыру үшін қажетті жұмыс температураларына жетуді қамтамасыз етті, сондай-ақ

процестің температура-уақыт параметрлерін реттеу мүмкіндігін берді, бұл 1200–1300 °С температуралар аралығында тәжірибелік жағдайлардың жаңғыртылуына кепілдік берді.

Пештің электр қуат көзі 190–235 В желіден жүзеге асырылады, қуаты – 6000 Вт, жиілігі – 50–60 Гц. Қондырғының габариттік өлшемдері 380×340×390 мм, массасы – 12 кг. Пеш балқыту температурасы мен уақытына дәл бақылау жүргізе отырып тәжірибелер жүргізуге мүмкіндік береді, бұл қорғасын құрамды шаңдарды электртермиялық қайта өңдеу режимдерінің жаңғыртылуын қамтамасыз етеді.



2.2-сурет – Тигельді типтегі зертханалық индукциялық электртермиялық пеш

Бастапқы материалдарды өлшеу дәлдігі $\pm 0,0001$ г болатын MW-1200 электрондық таразыларында жүргізілді. Қорғасын құрамды шаң флюстеуші қоспалармен берілген қатынастарда араластырылып, графитті тигельдерге салынды. Тигельдер ММ-4000 маркалы индукциялық шағын балқыту пешіне жүктеліп, онда температура қажетті деңгейге дейін көтерілді. Балқыту температурасы мен уақытының дәл бақылануы тәжірибелік режимдердің жаңғыртылуын және зерттеу нәтижелерінің нақтылығын қамтамасыз етті.

2.2 Шикізаттың химиялық-минералогиялық сипаттамасы

Екіншілік қорғасын өндірісінің металлургиялық жартылай өнімдерін балқыту процестерін зерттеу үшін аккумулятор өндірісінен алынған қорғасын-хлоридті шаңдар, сілтілік металдардың карбонатты және сульфатты қосылыстары, сондай-ақ көміртек құрамды тотықсыздандырғыш пайдаланылды. Қорғасын-хлоридті шаңдар ылғалды шламдар түрінде келіп түсті және 90–120 °С температурада кептірілгеннен кейін 0,05–0,1 мм

фракцияға дейін ұнтақталды, бұл олардың біртектілігін қамтамасыз етіп, балқытуға дайындалды (2.3-сурет).



2.3-сурет – Бастапқы қорғасын құрамды шаңның фотосуреті

Бастапқы шаңдардың химиялық талдауы олардың құрамында қорғасынның едәуір мөлшері (56–61,3 %), хлордың (14,5–18,2 %), сүрменің (0,5–0,7 %), қалайының (0,5–1,2 %) және күкірттің, сондай-ақ мыстың аздаған мөлшері бар екенін көрсетті (2.1-кесте).

Кесте 2.1 – Бастапқы қорғасын-хлоридті шаңдар мен материалдардың химиялық құрамы

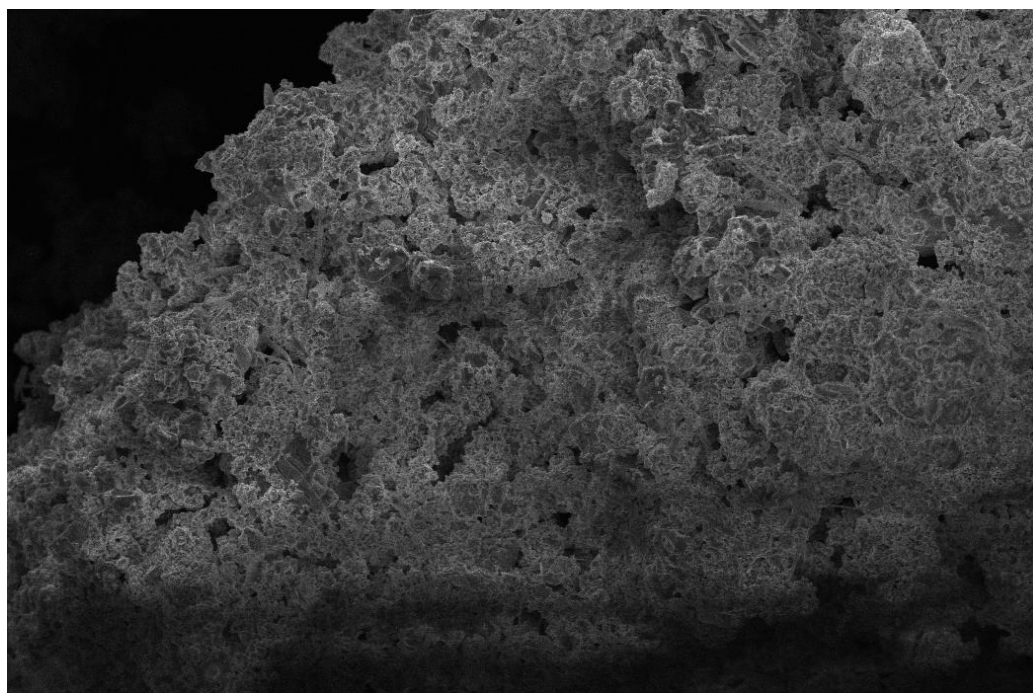
№ р/т	Материал атауы	Құрамы, %										
		Pb	Cu	Sb	Sn	S	Cl	SiO ₂	CaO	Na	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄
1	«А» шаңы	60,10	0,38	0,70	0,55	4,86	15,6	1,24	0,65	-	-	-
2	«Б» шаңы	59,85	0,24	0,49	1,20	5,21	16,3	1,35	0,68	2,02	-	-
3	«В» шаңы	61,30	0,34	0,60	0,78	4,60	14,5	1,20	0,80	-	-	-
4	«Г» шаңы	56,0	0,43	0,50	0,64	5,40	18,2	1,40	1,05	2,25	-	-
5	I-ші сортты сода	-	-	-	-	-	-	-	-	-	98,20	-
6	III сортты Ачин содасы	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90,10	-
7	Натрий сульфаты	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	97,30

Жүргізілген шаң үлгілерінің минералогиялық талдауы олардың негізгі массасы қою сұр түсті ұсақ ұнтақ түрінде болатынын көрсетті, оның аса майда түйіршіктері петрографиялық талдау әдісімен диагностикаланбайтын

агрегаттық шоғырлар түзеді. Иммерсиялық препараттарда бұл шоғырлар мөлдір емес болып көрінеді.

Рентгенқұрылымдық зерттеу нәтижелері бойынша шаңдардың құрамында шамамен 30 % мөлшерде қорғасын сульфиді (галенит) бар екені анықталды. Галенит пішіні дұрыс емес немесе домалақ түйіршіктер түрінде кездеседі, олардың өлшемі 0,005 мм-ден аспайды.

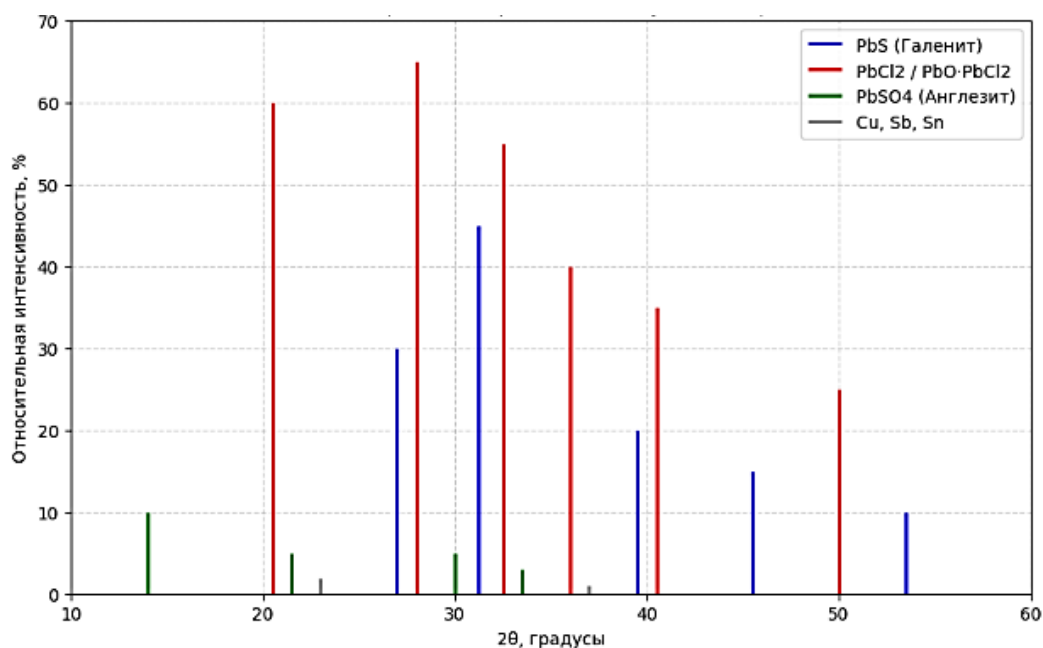
Шаңдардың негізгі фазасы ашық сұр түсті фаза болып табылады (қорғасынның хлоридтері мен оксихлоридтері), ол мөлдір фазаларға тән рефлекстермен сипатталады. Түйіршіктердің өлшемі нүктелік шамадан 0,1 мм-ге дейін өзгереді (2.4-сурет).



2.4-сурет – Бастапқы қорғасын құрамды шаңның микрофотосуреті

Шаңдарды өтпелі жарықта зерттеу кезінде призмалық немесе дұрыс емес пішінді, жоғары қос сынуы бар, $N > 2,05$ мәнімен сипатталатын, екі осьті, оптикалық оң, оптикалық осьтер арасындағы бұрышы үлкен, сондай-ақ дисперсиялық эффекті ($n < v$) айқын байқалатын түссіз түйіршіктердің бар екені анықталды.

Ұқсас оптикалық қасиеттерге котунит ($PbCl_2$), мендипит ($PbCl_2 \cdot Pb_2O_2$) және бликсит ($PbCl_2 \cdot 3PbO$) минералдары ие. Шаңның негізгі фазалары қорғасын мен хлор құрамды қосылыстар (қорғасынның хлоридтері мен оксихлоридтері) болып табылады.



2.5-сурет – Бастапқы қорғасын құрамды шаңның рентгенограммасы

Аз мөлшерде (1 %-дан аспайтын) англезит (PbSO_4) кездеседі, ол өтпелі жарықта түссіз түйіршіктер түрінде байқалады, $N_{\text{op}} = 1,883$, екі осьті, оптикалық оң, $2\theta \sim 60^\circ$. Мыс пен қорғасын қорғасынның хлор құрамды қосылыстарының құрамына изоморфты қоспалар түрінде кіреді (2.5-сурет, 2.2-кесте).

Кесте 2.2 – Қорғасын-хлоридті шаңдардың фазалық құрамы және металдардың фазалар бойынша таралуы

Фаза	Құрамы	Формасы	Түйіршік өлшемі	Металлдардың мөлшері, %
Галенит (PbS)	PbS	дұрыс емес/дөңгелек пішінді	$\leq 0,005$ мм	Pb – 30
Хлоридтер және оксихлоридтер Pb (PbCl_2 , $\text{PbCl}_2 \cdot \text{Pb}_2\text{O}_2$, $\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{PbO}$)	PbCl_2 , $\text{PbO} \cdot \text{PbCl}_2$	ашық сұр түйіршік	0,01–0,1 мм	Pb 60–65, Cl – 15–18
Pb сульфаттары (англезит PbSO_4)	PbSO_4	түссіз екіосьті	$< 0,01$ мм	Pb < 1 , S < 1
Изоморфтық қоспалар	Cu, Sb	Pb-хлоридтердегі қосылыстар	$< 0,01$ мм	Cu: 0,3–0,4, Sb: 0,5–0,7
Металл іздері	Sn	дисперсті бөлшектер	$< 0,01$ мм	Sn: 0,5–1,2

Қалайының дербес қосылыстары шаң құрамында анықталмады (металдық күйінен басқа), бұл оның ұсақ дисперсті фракция құрамында болуын болжамдауға мүмкіндік береді. Осылайша, шаңдардың заттық құрамы қорғасынның хлоридті, оксихлоридті және сульфатты қосылыстарынан,

сондай-ақ басқа металдардың қоспаларынан тұратын күрделі жүйемен сипатталады, бұл олардың содалы-тотықсыздандыру балқытуы кезінде жоғары реакциялық қабілетін айқындайды.

Карбонат құрамды материалдар ретінде химиялық тазалығы жоғары және бөгде қоспалардың мөлшері минималды І сұрыпты кальциленген сода ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \geq 98 \%$) мен кальций карбонаты, сондай-ақ құрамында шамамен 5 % калийдің сульфатты және карбонатты қоспалары бар Ачинск өндірісінің ІІІ сұрыпты содасы ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \approx 90 \%$) пайдаланылды. Бұл материалдар бірнеше функция атқарады: төмен балқитын шлак фазасын қалыптастыру үшін флюс қызметін атқарады, қорғасынның оксидті және хлоридті фазаларының тотықсыздану реакцияларын белсендіреді әрі металлургиялық фазаның коалесценциясына ықпал етеді.

Тотықсыздандырғыш ретінде жоғары реакциялық қабілетке және үлкен меншікті бетке ие белсендірілген ағаш көмірі қолданылды, бұл металдардың хлоридті және сульфатты қосылыстарынан қарқынды тотықсыздануын қамтамасыз етті. Барлық материалдар кептіру және біртекті фракцияға дейін елеу арқылы балқытуға дайындалды, бұл тәжірибелік жағдайлардың қайталанымдылығын және кинетикалық зерттеулердің тұрақтылығын қамтамасыз етті.

Алынған нәтижелер қорғасын құрамды шаңдарды қайта өңдеуге арналған технологиялық шешімдерді таңдауда түбегейлі маңызға ие. Талдау көрсеткендей, негізгі компонент — құрамында 65 %-ға дейін Pb және 15–18 % Cl бар қорғасынның хлоридті-оксихлоридті қосылыстарымен (PbCl_2 , $\text{PbCl}_2 \cdot \text{Pb}_2\text{O}_2$, $\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{PbO}$) қатар, үлгілерде галениттің (PbS), англезиттің (PbSO_4) едәуір мөлшері және Cu, Sb, Sn изоморфты қоспалары да кездеседі.

Қорғасынның осы фазалар бойынша таралуы металды бөліп алу тиімділігіне сөзсіз әсер етеді, сондай-ақ содалы-тотықсыздандыру балқыту процесінде хлордың, күкірттің және ілеспе элементтердің әрекетіне елеулі ықпал етеді. Әсіресе қоспаның балқымалылығын және қорғасынның ұшпа қосылыстарының түзілу жылдамдығын өзгертуі мүмкін хлоридті және оксихлоридті фазалардың болуын ескеру маңызды.

3 Қорғасын құрамды шандарды қайта өндеу процестерінің термодинамикасы мен кинетикасы

Бастапқы қорғасын құрамды шандарды талдау олардың күрделі фазалық құрамға ие екенін көрсетті. Бұл шандардың негізгі қорғасын компоненттері — қорғасынның хлоридтері мен оксихлоридтері, олардың жалпы қорғасын құрамындағы үлесі 64–68 %-ға тең, сондай-ақ қорғасынның сульфаттары (25–28 %). Аз мөлшерде қорғасын оксидтері мен сульфидтері де кездеседі. Ажыратуы қиын хлоридті және сульфатты фазалардың болуы шандарды дәстүрлі әдістермен қайта өндеуді едәуір қиындатады және жоғары дәрежеде қорғасын мен ілеспе компоненттерді алу үшін арнайы пирометаллургиялық тәсілдерді әзірлеуді қажет етеді.

Хлоридті қорғасын шандарын қайта өндеудің перспективалы бағыттарының бірі — сілтілік металдардың тұздарын — карбонаттар мен карбонат-сульфат қоспаларын — көміртек құрамды тотықсыздандырғышпен бірге қолдана отырып электрбалқыту. Бұл тәсіл сұйық металлургиялық және шлак фазаларының түзілуін қамтамасыз етіп, тотықсыздану реакцияларын қарқынды іске қосады және қорғасынның хлоридті және сульфатты қосылыстардан іріктеп алынуына ықпал етеді.

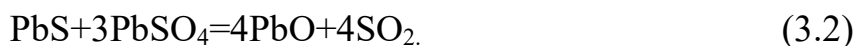
Қорғасын құрамды шандарды сілтілік тұздармен балқыту кезінде жүретін процестердің физика-химиялық мәнін ашу, сонымен қатар технологияны қарқынды ету және жетілдіру бағыттарын әзірлеу мақсатында осы жұмыста термодинамикалық және кинетикалық зерттеулер кешені жүргізілді.

3.1 Қорғасын-хлоридті шандарды электрбалқыту процесінің механизмі

Қорғасын-хлоридті шандарды электрбалқыту натрий және кальций карбонаттарының қатысуымен тотықсыздандыру атмосферасында жүргізіледі. Бұл заттар сұйық натрий сульфат-карбонат балқымасын қалыптастырып, реакциялық орта, флюс және белсенді иондардың тасымалдаушысы қызметін атқарады.

Процестің бастапқы кезеңінде натрий карбонатының ыдырауы жүреді, нәтижесінде балқымада химиялық белсенді орта қалыптасып, тотықсыздандыру-алмасу реакцияларының жүруін қамтамасыз етеді:

Қорғасын сульфаты қорғасын сульфидін тұзумен тотықсызданады, ол кейінірек тотығу-тотықсыздану және алмасу сипатындағы реакцияларға қатысады:



Бастапқы қорғасын-хлоридті шаңдар хлоридті және сульфатты қосылыстардан басқа, қорғасын сульфидін (PbS) де қамтиды, ол еркін күйде де, күрделі фазалар құрамында да кездеседі. Бастапқы шикізаттағы PbS болуы оның процестің аралық кезеңдерінде алдын ала түзілмей-ақ, натрий балқымасында тікелей тотықсыздандыру және алмасу реакцияларына қатысу мүмкіндігін анықтайды.

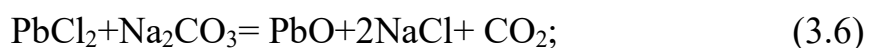
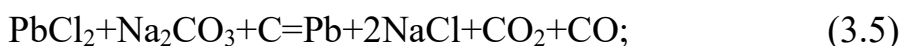
Осындай жағдайда қорғасын сульфиді балқымадағы карбонат компоненттері және тотықсыздандырғышпен әрекеттесу нәтижесінде тиімді түрде металдық күйге тотықсызданады:



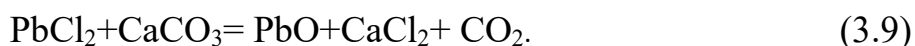
Аталған түрленулер нәтижесінде түзілетін қорғасын оксиді тікелей көміртек әрекеті арқылы да, балқымадағы карбонаттық компоненттердің қатысуымен де металдық қорғасынға тотықсызданады:



Бастапқы шаңның негізгі компоненттерінің бірі болып табылатын қорғасын хлориді натрий балқымасы жағдайында металдық қорғасынға тотықсызданудан басқа, қорғасын оксидін түзетін алмасу реакцияларына да ұшырап, кейінгі кезеңде тотықсыздандыруды қажет етеді:

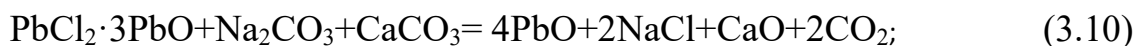


Жүйені қосымша хлордан тазалау PbCl₂-нің шихта құрамындағы оксидті және карбонаттық компоненттермен әрекеттесу арқылы қамтамасыз етіледі:



Электробалқыту жағдайында қорғасын хлоридінің едәуір бөлігі тұрақты оксихлоридтік фазалар түрінде болады, атап айтқанда PbCl₂·3PbO қосылысы. Бұл қосылыстар жоғары температуралық және химиялық тұрақтылықпен сипатталады және қорғасынның толық алынуына айтарлықтай әсер етеді.

Қорғасынның оксихлоридтік қосылыстарын натрий-кальций балқымасында хлордан тазартып алу олардың сілтілік-жер металдарының карбонаттары мен оксидтерімен әрекеттесуі арқылы жүзеге асады:



Одан әрі қорғасынның оксихлоридтік және оксидтік формалары тотықсыздандырғыш пен кальций оксиді қатысуымен тиімді түрде металдық күйге дейін тотықсызданады.



Көрсетілген реакциялар шихта құрамындағы кальций құрамды компоненттердің қорғасынның терең хлордан тазаруы мен тотықсыздандыру процестеріндегі негізгі рөлін растайды, сондай-ақ CaO және CaCO₃ қосылған кезде металды бөліп алу дәрежесінің артуын түсіндіреді.

Бос жыныс компоненттері натрий және кальций тұздарымен әрекеттесіп, силикаттық фазаларды түзеді:



Аталған реакциялардың жиынтығы натрий штейнді-шлактық балқымасын (тиосоль балқымасы) қалыптастырады, онда қорғасын тиімді түрде металдық күйге тотықсызданып, хлор натрий және кальций хлоридтері түрінде шығарылады, ал күкірт штейн мен газ фазасы арасында қайта бөлінеді. Бұл қорғасынның жоғары дәрежеде алынуын және электрбалқыту процесінің тұрақтылығын қамтамасыз етеді.

3.2 Қорғасын-хлоридті шаңдарды электрбалқыту процесінің термодинамикасы

Ұсынылған механизмнің дұрыстығын растау және натрий балқымасында қорғасын мен оның қосылыстарының химиялық түрлену бағыттарын бағалау үшін электрбалқытудың негізгі кезеңдерінің термодинамикалық есептеулерін жүргізу мақсатты болып табылады.

Шаңдардағы қорғасын құрамды фазалардың карбонат-сульфаттық флюстер мен көміртек құрамды тотықсыздандырғышпен өзара әрекеттесу реакцияларының ықтимал бағытын бағалау жүйенің термодинамикалық параметрлерін талдау негізінде жүргізілді. Негізгі назар қорғасын құрамды фазалар, карбонат-сульфаттық флюстер және тотықсыздандырғыш арасындағы процестерге, сондай-ақ бос жыныс компоненттерінің флюс қоспаларымен өзара әрекеттесуіне аударылды. Мұндай тәсіл қорғасын мен ілеспе бағалы металдардың іріктеп алыну бағыттарын анықтауға, сондай-ақ

компоненттердің құрамы мен фазалық таралуының металлургиялық процестер тиімділігіне әсерін бағалауға мүмкіндік берді.

Қорғасын-хлоридті шаңдардың компоненттерінің флюс компоненттерімен және тотықсыздандырғышпен өзара әрекеттесу мүмкін реакцияларын термодинамикалық талдау Outotec Technologies HSC Chemistry фирмасының лицензиялық бағдарламасы, нұсқасы 8.1.5 көмегімен жүргізілді. Гиббс энергиясын, энтальпияны, энтропияны және тепе-теңдік константасын есептеу үшін бағдарламадағы Reaction Equations модулі пайдаланылды.

Термодинамикалық есептеулер үшін Гиббс энергиясының өзгерісі (ΔG°_T) компоненттердің фазалық және модификациялық ауысуларын ескере отырып анықталды. Есептеулер келесі формула бойынша жүргізілді:

$$\Delta G_T^0 = \Delta_f H_{298}^0 + \int_{298}^{T_1} \Delta C_{p,1} dT + L_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p,1} dT + \dots + L_i + \int_{T_i}^T \Delta C_{p,i} dT - T(dS_{298} + \int_{298}^{T_1} (\Delta C_{p,1}/T) dT + L_1/T_1 + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta C_{p,2}/T_2) dT + L_2/T_2 + \dots + L_i/T_i + \int_{T_i}^T (\Delta C_{p,i}/T) dT)) \quad (3.15)$$

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

$T_1, \dots, T_i$ – фазалық және модификациялық ауысулар температуралары, К;

$L_1, \dots, L_i$ – компоненттердің фазалық түрленулерінің жылулықтары, Дж/моль;

T – соңғы температура, К;

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

Аталған формула компоненттердің фазалық түрленулерін және қыздыру кезінде олардың жылу сыйымдылығын ескере отырып негізгі термодинамикалық параметрлердің өзгерісін есептеуге мүмкіндік береді. Формуладағы (3.15) интегралдарды есептеу стандартты интегралдау әдістері арқылы жүргізілді, бұл әртүрлі температураларда ΔGT° мәнін дәл анықтауды қамтамасыз етеді. Мұндай тәсілді қолдану қорғасын мен ілеспе металдардың электрбалқыту кезінде тотықсыздану реакцияларының бағытын және жүру ықтималдығын дәлірек бағалауға мүмкіндік береді.

Термодинамикалық есептеулердің нәтижелері төмендегі 3.1–3.3 кестелерде көрсетілген.

Кесте 3.1 – Қорғасын қосылыстарын тотықсыздандыру және түрлендіру реакцияларының термодинамикалық сипаттамалары

T, °C	ΔH , kJ	ΔS , J/K	ΔG , kJ	K	Log K
$\text{PbSO}_4 + 2\text{C} = \text{PbS} + 2\text{CO}_2$					
400,000	30,404	355,583	-208,957	1,644E+016	16,216
500,000	27,654	351,791	-244,333	3,227E+016	16,509
600,000	23,854	347,182	-279,288	5,120E+016	16,709
700,000	18,992	341,920	-313,748	6,952E+016	16,842
800,000	13,066	336,133	-347,654	8,379E+016	16,923
900,000	-10,814	315,079	-380,449	8,729E+016	16,941
1000,000	-17,719	309,430	-411,669	7,787E+016	16,891
1100,000	-24,401	304,376	-442,355	6,739E+016	16,829
1200,000	-20,862	308,160	-474,827	6,883E+016	16,838
1300,000	-25,860	304,877	-505,477	6,098E+016	16,785
$\text{PbS} + 3\text{PbSO}_4 = 4\text{PbO} + 4\text{SO}_2$					
400,000	793,424	716,452	311,144	7,145E-025	-24,146
500,000	787,727	708,600	239,873	6,204E-017	-16,207
600,000	779,445	698,560	169,497	7,232E-011	-10,141
700,000	768,336	686,543	100,227	4,167E-006	-5,380
800,000	754,238	672,777	32,247	2,693E-002	-1,570
900,000	788,757	701,315	-33,991	3,263E+001	1,514
1000,000	773,544	688,871	-103,492	1,764E+004	4,246
1100,000	758,378	677,403	-171,798	3,434E+006	6,536
1200,000	573,528	547,745	-233,382	1,888E+008	8,276
1300,000	560,329	539,076	-287,717	3,582E+009	9,554
$\text{PbS} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C} = \text{Pb} + \text{Na}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{CO}$					
400,000	355,698	336,917	128,903	9,923E-011	-10,003
500,000	350,958	330,261	95,617	3,463E-007	-6,460
600,000	348,283	327,018	62,747	1,762E-004	-3,754
700,000	344,788	323,235	30,231	2,383E-002	-1,623
800,000	340,638	319,181	-1,891	1,236E+000	0,092
900,000	308,159	290,222	-32,315	2,747E+001	1,439
1000,000	310,965	292,486	-61,413	3,310E+002	2,520
1100,000	313,119	294,148	-90,791	2,844E+003	3,454
1200,000	279,639	269,523	-117,409	1,457E+004	4,163
1300,000	273,296	265,357	-144,150	6,120E+004	4,787
$\text{PbO} + \text{C} = \text{Pb} + \text{CO}$					
400,000	110,336	192,312	-19,119	3,046E+001	1,484
500,000	109,214	190,762	-38,274	3,855E+002	2,586
600,000	107,866	189,124	-57,268	2,669E+003	3,426
700,000	106,317	187,447	-76,097	1,216E+004	4,085
800,000	104,586	185,755	-94,757	4,098E+004	4,613
900,000	77,092	161,982	-112,937	1,069E+005	5,029
1000,000	74,607	159,950	-129,032	1,970E+005	5,294
1100,000	72,105	158,058	-144,932	3,263E+005	5,514
1200,000	69,591	156,291	-160,648	4,974E+005	5,697
1300,000	67,070	154,635	-176,193	7,092E+005	5,851

Кесте 3.2 – Қорғасынның хлоридті қосылыстары мен шихта компоненттерінің өзара әрекеттесу реакцияларының термодинамикалық сипаттамалары

T, °C	ΔH , kJ	ΔS , J/K	ΔG , kJ	K	Log K
$PbCl_2 + Na_2CO_3 + C = Pb + 2NaCl + CO_2 + CO$					
400,000	157,900	331,503	-65,251	1,158E+005	5,064
500,000	152,485	323,912	-97,947	4,149E+006	6,618
600,000	125,345	289,255	-127,217	4,085E+007	7,611
700,000	119,399	282,814	-155,821	2,315E+008	8,365
800,000	112,820	276,383	-183,780	8,833E+008	8,946
900,000	132,445	296,137	-214,968	3,735E+009	9,572
1000,000	125,617	290,550	-244,298	1,056E+010	10,024
1100,000	118,871	285,449	-273,094	2,451E+010	10,389
1200,000	112,175	280,742	-301,401	4,874E+010	10,688
1300,000	105,528	276,376	-329,254	8,579E+010	10,933
$PbCl_2 + Na_2CO_3 = PbO + 2NaCl + CO_2$					
400,000	47,564	139,191	-46,132	3,802E+003	3,580
500,000	43,271	133,150	-59,674	1,076E+004	4,032
600,000	17,480	100,130	-69,949	1,531E+004	4,185
700,000	13,082	95,366	-79,724	1,904E+004	4,280
800,000	8,234	90,628	-89,023	2,155E+004	4,333
900,000	55,353	134,155	-102,031	3,494E+004	4,543
1000,000	51,009	130,601	-115,265	5,364E+004	4,729
1100,000	46,765	127,391	-128,162	7,511E+004	4,876
1200,000	42,584	124,452	-140,752	9,799E+004	4,991
1300,000	38,457	121,742	-153,060	1,210E+005	5,083
$PbCl_2 + Na_2O = PbO + 2NaCl$					
400,000	-267,889	-2,120	-266,462	4,770E+020	20,678
500,000	-268,694	-3,236	-266,192	9,676E+017	17,986
600,000	-293,192	-34,693	-262,900	5,356E+015	15,729
700,000	-295,374	-37,064	-259,305	8,310E+013	13,920
800,000	-298,782	-40,399	-255,428	2,715E+012	12,434
900,000	-218,207	32,927	-256,835	2,733E+011	11,437
1000,000	-231,002	22,626	-259,807	4,573E+010	10,660
1100,000	-231,934	21,921	-262,035	9,304E+009	9,969
1200,000	-280,949	-12,943	-261,882	1,934E+009	9,287
1300,000	-282,429	-13,915	-260,539	4,484E+008	8,652
$PbCl_2 + CaO = PbO + CaCl_2$					
400,000	-20,643	-0,001	-20,642	3,999E+001	1,602
500,000	-21,280	-0,882	-20,598	2,464E+001	1,392
600,000	-45,695	-32,237	-17,546	1,121E+001	1,050
700,000	-47,903	-34,636	-14,197	5,783E+000	0,762
800,000	-20,754	-8,702	-11,415	3,595E+000	0,556
900,000	4,738	13,287	-10,850	3,042E+000	0,483

3.2-кестенің жалғасы

1000,000	5,187	13,655	-12,197	3,166E+000	0,500
1100,000	5,623	13,985	-13,580	3,286E+000	0,517
1200,000	6,015	14,261	-14,993	3,401E+000	0,532
1300,000	6,363	14,489	-16,430	3,512E+000	0,546
$\text{PbCl}_2 + \text{CaCO}_3 = \text{PbO} + \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2$					
400,000	153,748	152,429	51,140	1,075E-004	-3,969
500,000	151,660	149,542	36,042	3,671E-003	-2,435
600,000	125,636	116,231	24,149	3,591E-002	-1,445
700,000	121,655	111,912	12,748	2,069E-001	-0,684
800,000	146,865	135,950	0,970	8,969E-001	-0,047
900,000	170,240	156,056	-12,836	3,729E+000	0,572
1000,000	168,394	154,546	-28,366	1,458E+001	1,164
1100,000	166,354	153,005	-43,744	4,615E+001	1,664
1200,000	164,090	151,414	-58,966	1,233E+002	2,091
1300,000	161,595	149,776	-74,025	2,872E+002	2,458
$\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{PbO} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 = 4\text{PbO} + 2\text{NaCl} + \text{CaO} + 2\text{CO}_2$					
400,000	221,955	291,621	25,650	1,022E-002	-1,991
500,000	216,211	283,574	-3,034	1,603E+000	0,205
600,000	188,811	248,599	-28,253	4,902E+001	1,690
700,000	182,640	241,914	-52,779	6,810E+002	2,833
800,000	175,853	235,280	-76,638	5,378E+003	3,731
900,000	220,856	276,923	-104,017	4,283E+004	4,632
1000,000	214,217	271,492	-131,434	2,471E+005	5,393
1100,000	207,497	266,412	-158,327	1,055E+006	6,023
1200,000	200,658	261,605	-184,725	3,552E+006	6,551
1300,000	193,689	257,028	-210,655	9,889E+006	6,995
$\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{PbO} + 2\text{C} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 4\text{Pb} + 2\text{NaCl} + 3\text{CO}_2$					
400,000	142,519	551,497	-228,720	5,618E+017	17,750
500,000	134,973	540,959	-283,269	1,379E+019	19,140
600,000	105,355	503,291	-334,094	9,733E+019	19,988
700,000	96,573	493,779	-383,948	4,078E+020	20,610
800,000	86,797	484,225	-432,848	1,176E+021	21,070
900,000	26,070	434,555	-483,728	3,466E+021	21,540
1000,000	14,011	424,689	-526,682	4,078E+021	21,610
1100,000	2,049	415,644	-568,693	4,314E+021	21,635
1200,000	-9,845	407,283	-609,834	4,219E+021	21,625
1300,000	-21,669	399,517	-650,169	3,890E+021	21,590
$\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbO} + \text{CaO} + 2\text{C} = 2\text{Pb} + \text{CaCl}_2 + 2\text{CO}$					
400,000	200,029	384,623	-58,880	3,710E+004	4,569
500,000	197,148	380,642	-97,145	3,662E+006	6,564
600,000	170,036	346,011	-132,083	7,986E+007	7,902
700,000	164,731	340,259	-166,392	8,550E+008	8,932
800,000	188,418	362,809	-200,930	6,038E+009	9,781
900,000	158,922	337,251	-236,724	3,476E+010	10,541
1000,000	154,402	333,554	-270,262	1,228E+011	11,089

1100,000	149,834	330,100	-303,443	3,499E+011	11,544
1200,000	145,198	326,842	-336,289	8,415E+011	11,925
1300,000	140,504	323,759	-368,817	1,767E+012	12,247

Кесте 3.3 – Шлак түзуші реакциялардың термодинамикалық сипаттамалары

T, °C	ΔH , kJ	ΔS , J/K	ΔG , kJ	K	Log K
$\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{SiO}_3$					
400,000	-228,858	-3,396	-226,572	3,827E+017	17,583
500,000	-229,265	-3,957	-226,205	1,923E+015	15,284
600,000	-230,332	-5,242	-225,755	3,210E+013	13,507
700,000	-229,932	-4,811	-225,251	1,235E+012	12,092
800,000	-231,113	-5,963	-224,713	8,682E+010	10,939
900,000	-232,437	-7,216	-223,972	9,402E+009	9,973
1000,000	-243,502	-16,103	-223,000	1,412E+009	9,150
1100,000	-190,692	22,693	-221,853	2,754E+008	8,440
1200,000	-238,211	-11,119	-221,831	7,350E+007	7,866
1300,000	-238,234	-11,134	-220,719	2,135E+007	7,329
$\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3$					
400,000	-88,298	1,704	-89,445	8,735E+006	6,941
500,000	-88,650	1,219	-89,593	1,131E+006	6,053
600,000	-89,737	-0,089	-89,659	2,313E+005	5,364
700,000	-89,439	0,233	-89,666	6,506E+004	4,813
800,000	-89,052	0,611	-89,708	2,327E+004	4,367
900,000	-90,661	-0,894	-89,612	9,780E+003	3,990
1000,000	-90,190	-0,509	-89,542	4,721E+003	3,674
1100,000	-89,635	-0,090	-89,512	2,543E+003	3,405
1200,000	-88,996	0,359	-89,525	1,495E+003	3,175
1300,000	-88,273	0,833	-89,584	9,436E+002	2,975

Қорғасын-хлоридті шандарды электрбалқытудағы негізгі реакциялардың термодинамикалық талдауы процестердің бағыты мен басымдылығын, сондай-ақ температура мен флюстердің қорғасынды бөліп алу тиімділігіне әсерін дәл бағалауға мүмкіндік береді. Есептелген Гиббс еркін энергиясы (ΔG), энтальпия (ΔH) және энтропия (ΔS) мәндері көрсеткендей, жұмыс температураларында реакциялардың басым көпшілігі өздігінен жүретін сипатқа ие, ал ΔG -дың теріс мәндері процестердің жоғары термодинамикалық тиімділігін растайды. Тек кейбір реакциялар төмен температураларда оң ΔG -ға ие, бірақ температура артқан сайын олар да жүруге қолайлы болады, бұл электрбалқытуда жоғары температуралық режимді сақтау қажеттілігін көрсетеді.

Термодинамика тұрғысынан ең тиімді реакциялар — қорғасын сульфатының қорғасын сульфидіне тотықсыздануы (3.4-реакция), одан кейін

PbS-тің натрий карбонаттары мен көміртек қатысуымен тотықсыздануы (3.5-реакция), сондай-ақ $PbCl_2$ -ні кальций және натрий карбонаттары мен оксидтерін пайдалана отырып хлордан тазартып алу (3.8–3.11 реакциялар). Бұл процестер қорғасынның іріктеп алынуын қамтамасыз етіп, минималды термодинамикалық кедергімен жүреді.

Есептеулер көрсеткендей, температура артқан сайын барлық тотықсыздандыру реакциялары, әсіресе көміртек пен карбонаттық компоненттердің қатысуымен, тиімдірек болады, бұл PbO және PbS-ті металдық қорғасынға тотықсыздандыру процестеріндегі ΔG төмендеуімен расталады (3.6 реакция).

Карбонат және натрий сульфаты, кальций карбонаты сияқты флюстер қорғасынның аралық оксидтік және хлоридтік формаларын тұрақтандырып, металды іріктеп алуға ықпал етеді және күкірт пен хлор жоғалуын азайтады (3.12–3.13 реакциялар). Түзілетін карбонаттық, сульфидтік және силикаттық фазалардың оң термодинамикалық тұрақтылығы технологиялық схеманың тиімділігін растайды.

Осы мәліметтердің барлығы электрбалқыту реакцияларының жоғары температурада негізгі процестердің өздігінен жүретіндігін, ал ең тиімді және маңызды реакциялар $PbSO_4$ және PbS-ті тотықсыздандыру, сондай-ақ $PbCl_2$ -ні кальций және натрий карбонаттары мен оксидтерінің қатысуымен хлордан тазартып алуды қамтитынын көрсетеді, бұл бастапқы шикізаттан қорғасынның тиімді және іріктеп алынуын қамтамасыз етеді.

3.3 Қорғасын-хлоридті шандарды электрбалқыту процесінің кинетикасы

Термодинамикалық талдаудан бөлек, қорғасынның оксихлоридтері, хлоридтері және сульфаттарының натрий карбонаты немесе натрийдің карбонат-сульфат қоспаларымен, сондай-ақ көміртек құрамды тотықсыздандырғыш қатысуымен өзара әрекеттесу кинетикасын зерттеу ерекше ғылыми мәнге ие. Бұл қоспалар содалы-тотықсыздандыру балқытуында хлоридті қорғасын шандарының шихтасын құрайтын негізді түзеді. Айта кету керек, осы процестердің кинетикасын жүйелі зерттеулер бұрын дерлік жүргізілмеген, өйткені осы уақытқа дейін хлоридті қорғасын шандарының содалы-тотықсыздандырып электрбалқыту технологиялары тәжірибелік және өндірістік тұрғыдан негізделмеген еді, сәйкес ғылыми міндеттер де қойылмаған болатын.

Осы зерттеу аясында қорғасын оксихлоридінің натрий карбонаты және натрий карбонат-сульфат қоспаларымен көміртек құрамды тотықсыздандырғыш қатысуындағы өзара әрекеттесу реакцияларының кинетикасы кешенді түрде зерттелді. Бұл зерттеулер тотықсыздандыру процестерінің механизмі мен жылдамдық сипаттамалары туралы жаңа деректер алуға мүмкіндік беріп, хлорид құрамды екіншілік қорғасын

қалдықтарын энергиялық тиімді және экологиялық қауіпсіз технологиялармен қайта өңдеуді дамытуға ғылыми негіз жасады.

3.3.1 Қорғасын оксихлоридінің натрий карбонаты және көміртекпен әрекеттесу кинетикасы

Екіншілік қорғасын өндірудің хлоридті шаңдарының негізгі компоненті – қорғасын оксихлориді. Қорғасын оксихлоридінің сода арқылы әрекеттесуі нәтижесінде қорғасын металдық фазаға өтеді. Қорғасынның алыну тиімділігіне температура және реакциялық қоспадағы сода мөлшері елеулі әсер етеді.

Математикалық өңдеу нәтижелері көрсеткендей, қарастырылып отырған жүйедегі өзара әрекеттесу кинетикасы келесі үш теңдеудің бірімен жеткілікті дәлдікпен сипатталады [45-46]:

- Аврами-Ерофеев теңдеуі:

$$\ln \ln \frac{1}{1-x} = \ln k - n \ln \tau; \quad (3.16)$$

- Праут-Томпкинс теңдеуі:

$$\ln \frac{x}{1-x} = k \ln \tau - c; \quad (3.17)$$

- Дроздов-Ротинян теңдеуі:

$$\frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1-x} = \beta \frac{x}{\tau} - M \quad (3.18)$$

мұндағы x – өзара әрекеттесу дәрежесі,

τ – өзара әрекеттесу уақыты,

k – жылдамдық константасы,

n – теңдеу параметрі,

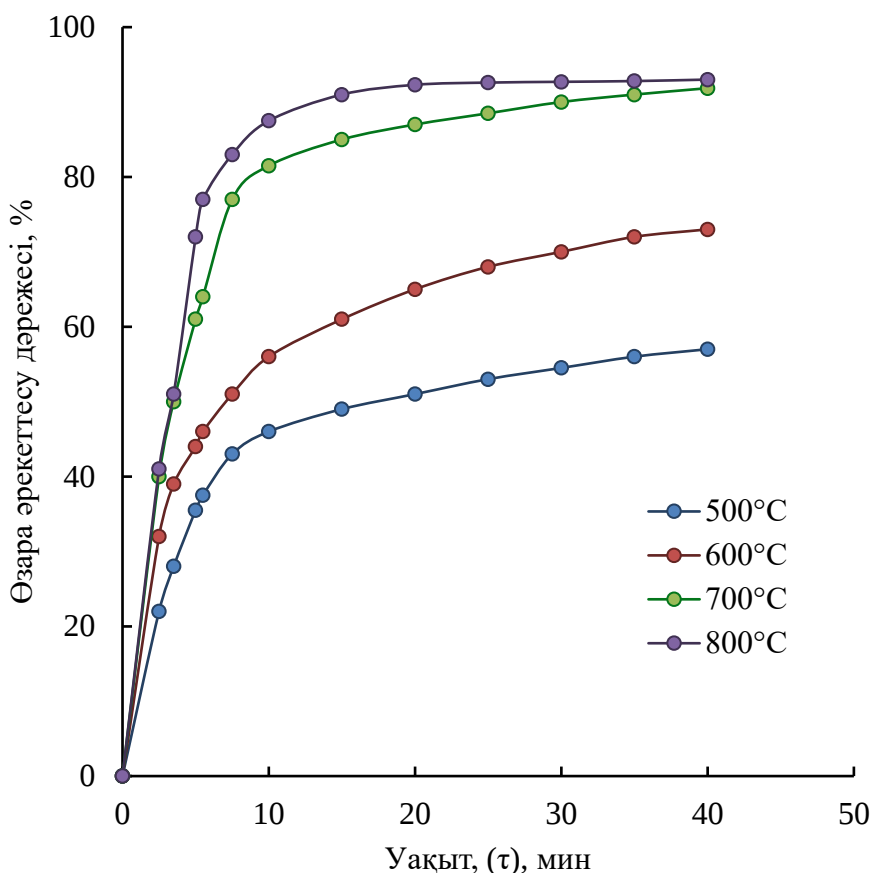
c – интегралдау тұрақтысы,

β – тежелу коэффициенті,

M – реагенттердің қасиеттеріне тәуелді теңдеу параметрі.

Қорғасын оксихлоридінің содамен әрекеттесу кинетикасын зерттеу 500, 600, 700 және 800 °C температураларда жүргізілді. Температуралық диапазон 500 °C-та қорғасынның едәуір бөлігі (57 %-ға дейін) металл фазасына ауысатынымен, ал 800 °C-та бастапқы оксихлоридтің сублимациясы (возгонка) байқалуымен анықталады (3.1-сурет). Әрекеттесу дәрежесі газ фазасына өткен оттегінің (CO₂ және CO қосылыстарындағы) жалпы мөлшерінің бастапқы оксихлоридтердегі оттегінің мөлшеріне қатынасымен анықталды. Температураның жоғарылауымен оксихлоридтердің содамен

әрекеттесу дәрежесі артады: 600 °C-та – 70 %, 700 °C-та – 91,85 %, ал 800 °C-та – шамамен 93 %.



3.1-сурет – Қорғасын оксихлоридінің содамен және көміртекпен әрекеттесу кинетикасы

(3.16) теңдеуі келесі түрленулерді сипаттайды: а) сфералық ядролардың тұрақты санының өсуі (олардың өзара қабаттасуын ескере отырып); б) ядролар санының тұрақты жылдамдықпен өсуі (қабаттасуын ескере отырып). Әрекеттесудің шектеуші кезеңі – өнімнің белсенді орталықтарда түзілуі немесе олардың өсуі. Ядролардың түзілуі кристалл торының деформациясымен қатар жүреді, яғни процестің жылдамдығы тек химиялық емес, сонымен қатар кристаллохимиялық факторларға да тәуелді.

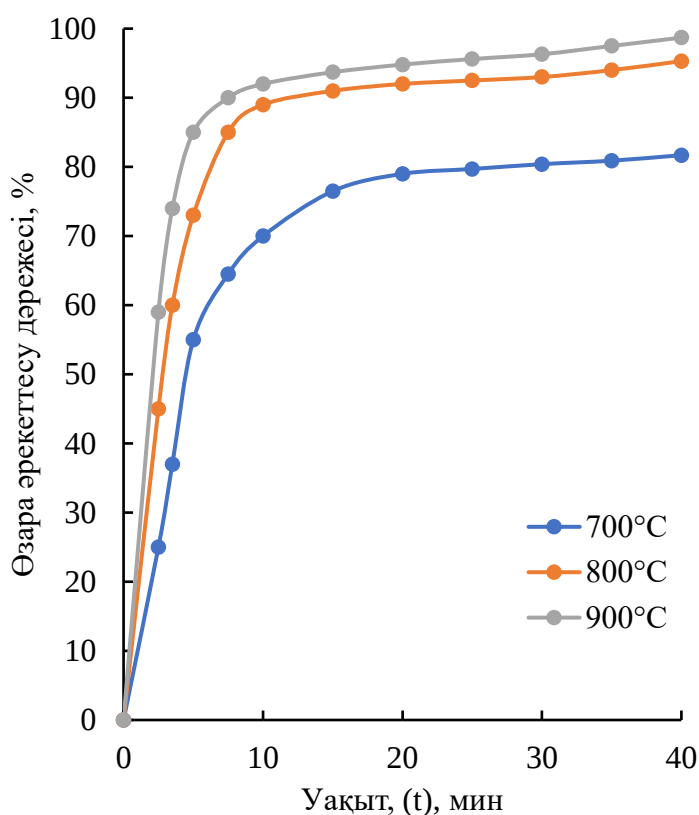
500-ден 800 °C-қа дейін температураның жоғарылауымен n параметрінің мәндері 0,26-0,47 аралығында өзгереді, бұл процестің (3.16) теңдеуге сәйкес диффузиямен басқарылатынын көрсетеді.

(3.15) теңдеуі өнім фазасына жеткенде үзіліске ұшырайтын сызықтық тармақталған тізбектер түзілу кезеңі арқылы жүретін реакциялардың кинетикасын сипаттайды. Праут-Томпкинс теңдеуі үдеудің негізінен беткі процесс болған жағдайда үдеу кезеңін сипаттауға жарамды. Бұл теңдеу әрекеттесудің ауысу және диффузиялық режимдері үшін қолданылуы мүмкін.

Қорғасын оксихлоридінің содамен әрекеттесу кинетикасын Дроздов-Ротинян теңдеуі бойынша сипаттау белгілі бір дәрежеде реакция өнімдерінің процестің жылдамдығына баяулатушы әсер ететінін болжауға мүмкіндік береді және реакцияның бірінші ретті екенін, бірақ диффузиялық факторлардың тежеуші ықпалымен жүретінін көрсетеді [47].

3.3.2 Қорғасын оксихлоридінің натрий карбонатымен артық көміртек қатысуымен әрекеттесу кинетикасы

Қорғасын оксихлоридінің натрий карбонатымен тотықсыздандырғыш атмосферасында әрекеттесуі 700, 800 және 900 °C температураларда зерттелді. Бастапқы кезеңде әрекеттесу жоғары жылдамдықпен жүреді. 700 °C-та 10 минут ішінде әрекеттесу дәрежесі 70 %-ға жетеді, бірақ содан кейін әрекеттесу жылдамдығы біртіндеп төмендеп, 60 минуттан кейін бар болғаны 81,7 % құрайды (3.2 сурет). Бұл реакция бойынша 800 °C температурада әрекеттесу дәрежесінің максималды мәні 95,3 %-ға жетеді. Температураны 900 °C-қа дейін көтергенде, әрекеттесу дәрежесі 98,7 %-ға дейін артады, бұл процестің қарқындылығын артық көміртектің әсерімен түсіндіруге болады. Осы жүйедегі әрекеттесу кинетикасын сипаттау үшін Аврами-Ерофеев теңдеуі ең дәл модель болып табылады.



3.2-сурет – Қорғасын оксихлоридінің натрий карбонатымен және артық көміртекпен әрекеттесу кинетикасы

Әрекеттесу дәрежесі бастапқы кезеңде жоғары жылдамдықпен өседі, содан кейін күрт төмендейді және уақыт бойынша айтарлықтай өзгермейді. Математикалық өңдеу барысында масштабтық коэффициент енгізілді: $N = \frac{x \cdot 100}{x}$. 3.4 кестеде зерттелген жүйлер үшін тәжірибелік және есептелген әрекеттесу дәрежелері, ал 3.5 кестеде қорғасын оксихлоридінің шихта компоненттерімен әрекеттесу реакциясының көрінерлік активтендіру энергиясы келтірілген. Бөлшекте көрсетілген айналу дәрежесі масштабтық коэффициентті пайдалана отырып есептелген. Айта кету керек, Праут-Томпкинс және Аврами-Ерофеев теңдеулері бойынша есептелген тәжірибелік және теориялық әрекеттесу дәрежелері әртүрлі температуралар үшін көрсетілген. Себебі, Праут-Томпкинс теңдеуі автокатализ механизмі арқылы жүретін процестерді сипаттау үшін жиі қолданылады, мұнда реакция жылдамдығы қазірдің өзінде түзілген өнімге тәуелді. Бұл механизм белгілі бір температуралық диапазонға, мысалы, 700-1000 °C аралығына тән болуы мүмкін. Өз кезегінде, Аврами-Ерофеев теңдеуі жаңа фаза түзілуі мен өсуімен байланысты процестерге қолданылады, бұл әдетте 600-1000 °C аралығындағы төмен және орташа температуралар үшін тән болуы мүмкін.

Кесте 3.4 – Тәжірибелік және есептелген әрекеттесу дәрежелері

Жүйе	Температура, °C	Жылдамдық тұрақтысы	Өзара әрекеттесудің максималды дәрежесі, %	Орташа квадраттық ауытқу	Теңдеу параметрлері	
					n/β	C/M
Праут-Томпкинс теңдеуі						
PbO·PbCl ₂ -CaO-C	700	0,3570	81,7	0,00004		0,0170
	800	0,7643	95,3	0,00127		0,6403
	900	1,3237	98,7	0,00076		1,3237
PbO·PbCl ₂ -Na ₂ CO ₃ -CaCO ₃ -C	700	0,2442	57,5	0,00070		0,5707
	900	0,2274	63,05	0,00018		0,3212
	1000	0,2871	68,05	0,00054		0,3126
Аврами-Ерофеев теңдеуі						
PbO·PbCl ₂ -CaO-C	700	0,7485	81,7	0,00008	0,1957	
	800	0,6246	95,3	0,00067	0,3440	
	900	0,5740	98,7	0,00007	0,4809	
PbO·PbCl ₂ -Na ₂ CO ₃ -CaCO ₃ -C	700	0,4579	57,5	0,00076	0,1758	-
	900	0,5589	63,05	0,00021	0,1544	-
	1000	0,5627	68,05	0,00065	0,1922	-

PbO·PbCl ₂ - Na ₂ CO ₃ -C	600	0,1984	78,8/98,54	0,00103	0,8895	1,3316
	800	0,1979	87,85/97,54	0,00031	0,1926	1,1363
	1000	0,4596	79,41/99,55	0,00026	0,8649	1,259
Дроздов-Ротинян теңдеуі						
PbO·PbCl ₂ - CaO-C	700	-	81,7	0,00029	1,5641	0,0084
	800	-	95,3	0,00029	1,5480	0,0209
	900	-	98,7	0,00006	1,4419	0,0521

Кесте 3.5 – Қорғасын оксихлоридінің шихта компоненттерімен әрекеттесу реакциясының көрінерлік активтендіру энергиясы

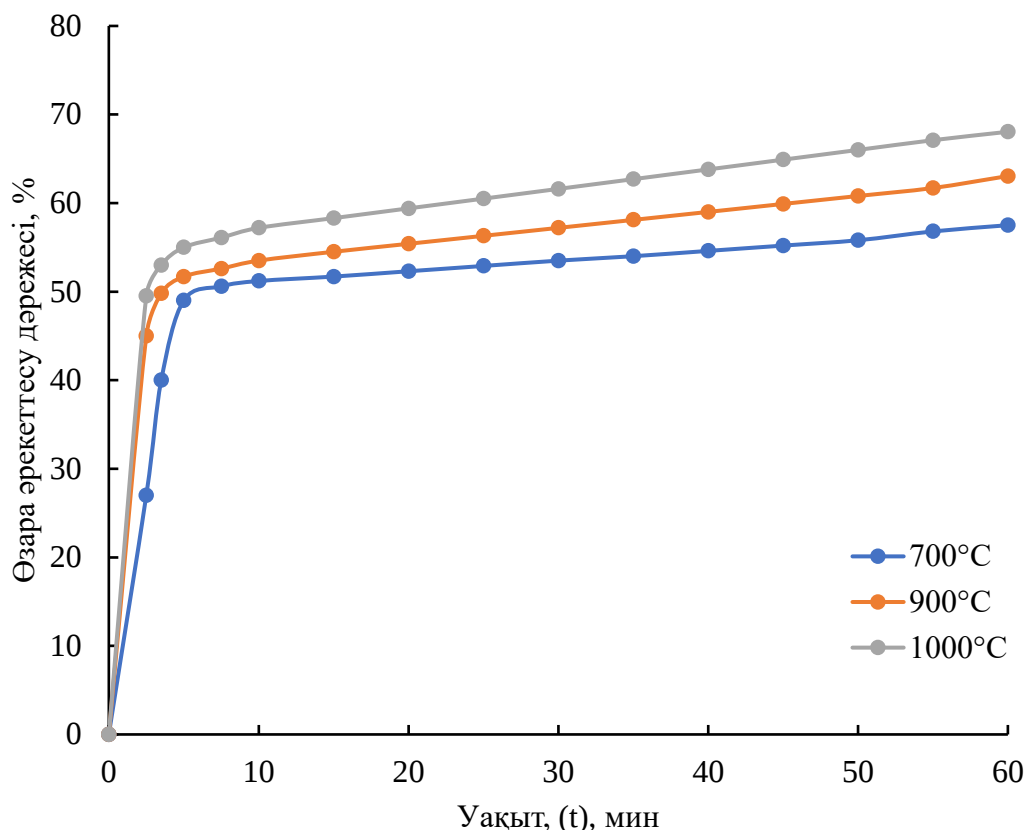
Жүйе	Әрекеттесу дәрежесі, %	Температура аралығы, °C	Көрінерлік активтендіру энергиясы, E, кДж/моль
PbO·PbCl ₂ – CaO – C	70	700–800	51,89
		800–900	63,42
	80	700–800	79,50
		800–900	89,5
PbO·PbCl ₂ – Na ₂ CO ₃ – CaCO ₃ – C	45	700–900	18,8
		900–1000	59,0
	55	700–900	38,46
		900–1000	86,0
PbO·PbCl ₂ – Na ₂ CO ₃ – C	40	600–800	39,75
	50	600–800	35,67
	60	600–800	34,2

3.3.3 Қорғасын оксихлоридінің кальций оксидімен көміртек қатысуындағы өзара әрекеттесу кинетикасы

Қорғасын оксихлоридінің кальций оксидімен және көміртекпен өзара әрекеттесу кинетикасы 700, 900 және 1000 °C температураларда зерттелді. Бұл жүйеде негізгі өзара әрекеттесу процестің бастапқы кезеңінде жүретіні анықталды (3.3-сурет).

700 °C температурада 6 минут ішінде өзара әрекеттесу дәрежесі 50 %-ға жетеді. Одан әрі өзара әрекеттесу уақытының ұлғаюымен түрлену дәрежесі шамалы ғана өзгереді. 60 минутта өзара әрекеттесу дәрежесі 57,5 %-ды құрайды. Температураның жоғарылауымен түрлену дәрежесі артады. 900 °C-та ол 63,05 %, ал 1000 °C-та 68,05 % болады. Балқыту ұзақтығын одан әрі арттыру, тіпті температураны көтерген жағдайда да, өзара әрекеттесу дәрежесінің төмендеуіне әкеледі, себебі қорғасын оксихлоридінің ұшуы (возгонкасы) күшейеді.

Тотықсыздандыру ортасында қорғасын оксихлоридінің кальций оксидімен өзара әрекеттесу кинетикасы бойынша алынған тәжірибелік деректерді математикалық өңдеу, бұл процесті сипаттау үшін, қорғасын оксихлоридінің натрий карбонатымен әрекеттесу жағдайындағыдай, (3.16) – (3.18) теңдеулерінің ең қолайлы екенін көрсетті. Бұл белгілі бір дәрежеде реакцияның жүру механизмінің ұқсастығын көрсетеді.



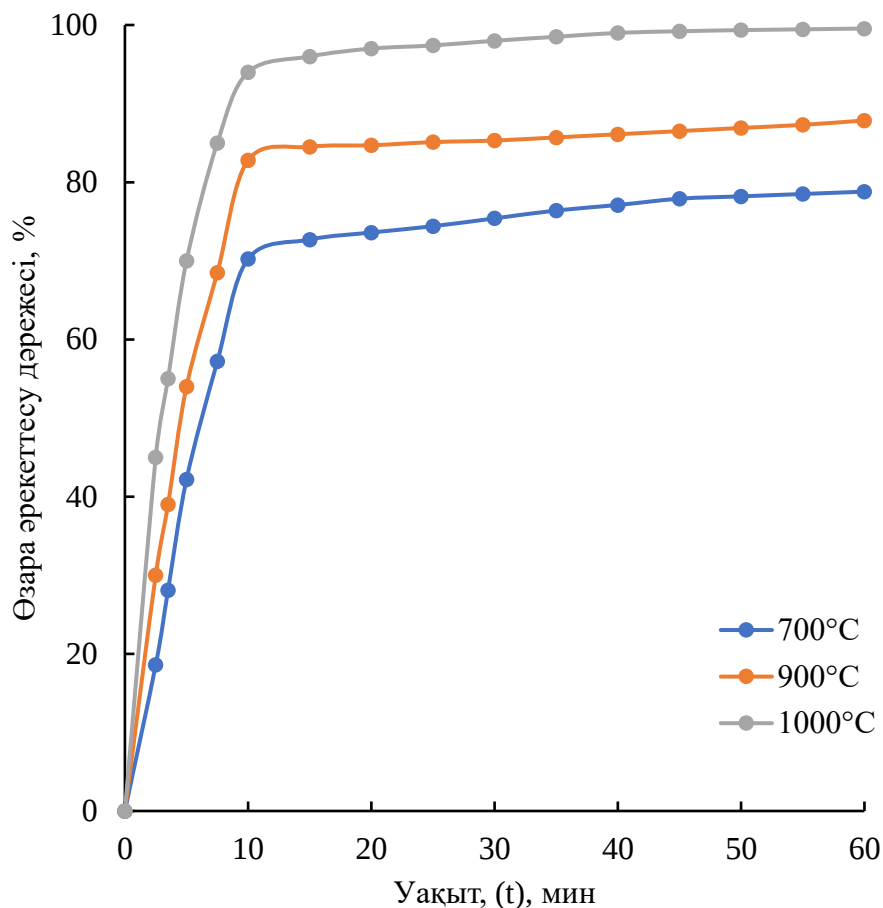
3.3-сурет – Қорғасын оксихлоридінің кальций оксиді және көміртекпен өзара әрекеттесу кинетикасы

Қорғасын оксихлоридінің натрий және кальций карбонаттарының қоспасымен көміртек қатысуындағы өзара әрекеттесу кинетикасы 700, 900 және 1000 °C температураларда зерттелді.

Зерттеу нәтижелері (3.4-кесте, 3.4-сурет) көрсеткендей, өзара әрекеттесудің бастапқы кезеңінде оксихлоридтің карбонаттар қоспасымен әрекеттесуі жоғары жылдамдықпен жүреді және барлық температураларда негізінен 10–12 минут ішінде аяқталады. 600 °C температурада қорғасын оксихлоридінің қоспамен 10 минут ішіндегі өзара әрекеттесу дәрежесі 70,25 %-ды (сода есебінен), ал 60 минутта 78,8 %-ды құрайды, тиісінше жиынтық өзара әрекеттесу дәрежесі 88,54 % болады. Температураны 800 °C-қа дейін арттырғанда 10 минутта түрлену дәрежесі 83,70 %-ға, 60 минутта 87,85 %-ға жетеді, ал оксихлоридтің қоспамен жиынтық өзара әрекеттесу дәрежесі 97,59

% құрайды. Осы жүйеде өзара әрекеттесудің ең жоғары дәрежесі 1000 °C температурада 60 минут ішінде байқалып, 99,55 %-ға жетеді.

Алынған деректерді математикалық өңдеу бұл жүйедегі өзара әрекеттесу процестерінің Праут–Томпкинс және Ерофеев–Колмогоров теңдеулерімен салыстырмалы түрде жақсы сипатталатынын көрсетеді.



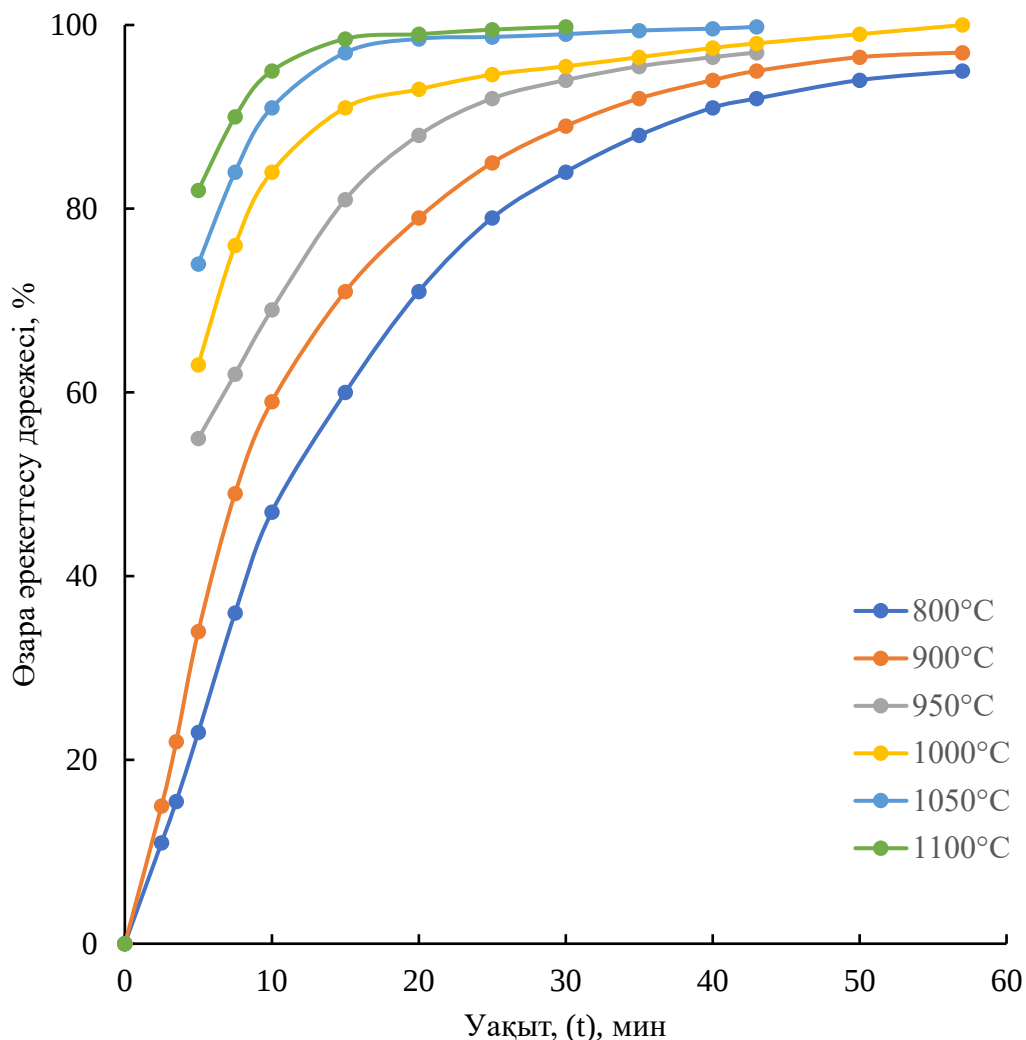
3.4-сурет – Қорғасын оксихлоридінің натрий және кальций карбонаттарымен көміртек қатысуымен өзара әрекеттесу кинетикасы

Кинетикалық қисықтардың сипатын және математикалық өңдеу нәтижелерін талдау қорғасын оксихлоридінің натрий мен кальций карбонаттарымен көміртектің қатысуында өзара әрекеттесу процесі өтпелі режимде жүретінін қорытындылауға мүмкіндік береді.

3.3.4 Қорғасын хлоридінің натрий карбонатымен және көміртекпен өзара әрекеттесу кинетикасы

Қорғасын хлоридінің натрий карбонатымен өзара әрекеттесу кинетикасы газ фазасын кондуктометриялық бақылаумен және зерттелетін жүйедегі түрленулердің термографиялық талдауын бір мезгілде жүргізуге мүмкіндік беретін қондырғыда кешенді әдіспен зерттелді.

$\text{PbCl}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{C}$ жүйесіндегі өзара әрекеттесулер 800–1100 °С температура аралығында жүргізілді, бұл шаңдарды электрбалқыту температурасына сәйкес келеді. Стехиометриялық тендеуге сәйкес газ тәрізді өнімдердің (CO , CO_2) бөлінуі және металл қорғасынның түзілуі 500 °С температурада-ақ байқалатыны анықталды (3.5-сурет).



3.5-сурет – Қорғасын хлоридінің натрий карбонаты және көміртекпен өзара әрекеттесу кинетикасы

Температураны 900 °С-қа дейін арттыру жылдамдық константасын, өзара әрекеттесу дәрежесін, сондай-ақ осы кезде түзілетін металл қорғасынның мөлшерін ұлғайтады. 1100 °С температурада өзара әрекеттесу жылдамдығы максимал мәнге жетеді және өзара әрекеттесу дәрежесі 85 % құрайды, бұл аталған температураларда қорғасын сульфиді буларының қысымының артуымен түсіндіріледі.

Айта кету керек, (3.6) реакциясының жүруі барысында алдымен натрий карбонатының диссоциациясы диоксид көміртектің бөлінуімен жүзеге асады, ал натрий карбонатының негізгі бөлігі ыдырағаннан кейін ғана қорғасын

хлориді тотықсыздандырғыш ортада натрий оксидімен әрекеттесіп, металл қорғасын мен натрий хлоридін түзеді.

Кинетикалық параметрлерді талдау қорғасын хлоридінің натрий карбонатымен өзара әрекеттесуі процестің бастапқы сатысында ғана бірінші ретті реакция теңдеуімен сипатталатынын және процестің кинетикалық режимде дамитынын көрсетті.

Тәжірибелердің ұзақтығы мен түрлену дәрежесі одан әрі артқан сайын бірінші ретті реакция теңдеуіне сәйкестік бұзылады, реакция реті бөлшекті мәнге ие болады. Бұл жүйеде өзара әрекеттесудің активтену энергиясы түрлену дәрежесі 20 % болғанда 800–900 °С температура аралығында 33,5 кДж/мольге тең. Аталған температуралық аралықтағы температуралық коэффициент 1,4–1,7 құрайды, айтарлықтай өзгермейді (45,5–44,0 кДж/моль), ал өзара әрекеттесу дәрежесі 55 % болғанда сол температуралық аралықта 64,5–74 кДж/моль мәндеріне жетеді, бұл белгілі бір дәрежеде процестің өтпелі режимде дамуына сәйкес келеді.

Жүргізілген зерттеулердің негізінде төмендегідей қорытындылар жасауға болады. Қорғасын-хлоридті шаңдарды электрбалқыту процесінің механизмі мен термодинамикасын талдау тотықсыздандырғыш натрийлі-карбонатты-сульфатты ортаның химиялық тұрғыдан белсенді балқыма түзетінін және оның қорғасын мен күкірттің тотықсыздану-алмасу реакцияларының тиімді жүруін қамтамасыз ететінін көрсетті. Натрий сульфиді аталған элементтердің фазалар арасындағы қайта бөлінуінде шешуші рөл атқарады, ал қорғасынның бастапқы қосылыстары — сульфиді, сульфаты, хлориді және оксихлоридтері — көміртектің әсері және балқыма құрамындағы карбонаттық және сульфаттық компоненттердің қатысуы нәтижесінде металл күйіне дейін тиімді түрде тотықсызданады. СаО және СаСО₃ сияқты кальцийқұрамды компоненттерді енгізу терең хлорсыздануға және қорғасынның күрделі қосылыстардан толық бөлініп шығуына ықпал етеді, ал бос жыныс компоненттерінің натрий және кальций тұздарымен өзара әрекеттесуі процестің тұрақтылығын қамтамасыз ететін берік силикатты шлақтың түзілуіне әкеледі.

Процестердің термодинамикалық талдауы жұмыс температураларында негізгі реакциялардың көпшілігінің өздігінен жүруін және жоғары термодинамикалық тиімділігін растады, бұл жоғары температуралық режимді сақтаудың маңыздылығын айқындайды. Ең қолайлы реакциялар ретінде қорғасын сульфатын сульфидке дейін тотықсыздандыру, одан кейін PbS-ті натрий карбонаттары мен көміртектің қатысуымен тотықсыздандыру, сондай-ақ кальций мен натрийдің карбонаттары мен оксидтерін қолдана отырып PbCl₂-ні хлорсыздандыру реакциялары анықталды. Бұл реакциялар қорғасынның жоғары селективті бөлініп шығуын және күкірт пен хлордың жоғалуын барынша азайтуды қамтамасыз етеді. Флюстер қорғасынның аралық оксидтік және хлоридтік түрлерін тұрақтандырып, металл өнім мен силикатты шлактардың тиімді түзілуіне ықпал етеді. Аталған процестердің жиынтығы қорғасынның жоғары дәрежеде алынуын, хлордың тиімді шығарылуын және

күкірттің металл және газ фазалары арасында қайта бөлінуін қамтамасыз етеді, бұл таңдалған электрбалқыту технологиялық сұлбасының тиімділігін және оның сенімді термодинамикалық негізделуін дәлелдейді.

Көміртеқұрамды тотықсыздандырғыштың қатысуымен қорғасынның оксихлоридтері мен хлоридтерінің натрий және кальций карбонаттарымен өзара әрекеттесу кинетикасын кешенді зерттеу хлорқұрамды шаңдарды содалы-тотықсыздандырғыш электрбалқыту кезінде қорғасынның тотықсыздану заңдылықтарын анықтауға мүмкіндік берді. Температура 500-ден 1000 °С-қа дейін артқан сайын компоненттердің өзара әрекеттесу дәрежесі айтарлықтай өседі, ал карбонатты-сульфатты қоспалардың, кальций оксидінің және көміртектің артық мөлшерінің болуы тотықсыздану процестерін жеделдетіп, қорғасынның алыну толықтығын арттырады. Реакцияның бастапқы кезеңінде процестер жоғары жылдамдықпен жүреді, кейін диффузиялық шектеулер мен бастапқы оксихлоридтердің ішінара сублимациясына байланысты баяулау байқалады. Фазалардың даму процестері Аврами–Ерофеев, Праут–Томпкинс және Дроздов–Ротинян теңдеулерімен сипатталады, бұл химиялық және кристаллохимиялық факторлардың, сондай-ақ диффузиялық бақылаудың біріге әсер ететінін көрсетеді. Оксихлоридтердің карбонаттар қоспасымен өзара әрекеттесуі беткі және диффузиялық басқару қатар жүретін өтпелі кинетикалық режимде дамиды, бұл ретте қорғасын хлориді бастапқы кезеңде бірінші ретті реакция заңдылығына бағынады, ал түрлену дәрежесі артқан сайын реакция реті бөлшекті мәнге ие болады. Реакциялардың активтену энергиясы температура мен шихта құрамына байланысты 18–90 кДж/моль аралығында өзгереді, бұл процестердің өтпелі режимде дамуына сәйкес келеді. Алынған кинетикалық заңдылықтар температураға, шихта құрамына және балқыту уақытына байланысты қорғасынның тотықсыздану жылдамдығын болжауға мүмкіндік береді, бұл екіншілік қорғасын өндірісінің хлорқұрамды қалдықтарын өндеуге арналған энергия үнемдейтін және экологиялық қауіпсіз технологияларды әзірлеудің ғылыми негізін қамтамасыз етеді.

4 Қорғасын кәсіпорындарының хлорқұрамды шандарын электротермиялық әдіспен қайта өндеудің оңтайлы параметрлерін әзірлеу және негіздеу

4.1 Шихта құрамына байланысты қорғасын хлоридті шандарды балқыту кезінде металдардың әрекеті мен таралу заңдылықтарын зерттеу

Шихта құрамына байланысты балқыту процесінде қорғасын, сүрме және қалайының әрекетінің заңдылықтарын зерттеу мақсатында бірқатар зертханалық тәжірибелер жүргізілді. Барлық тәжірибелерде хлоридті шаң үлгісінің массасы 100 г құрады. Шихтадағы натрий карбонатының мөлшері шаң массасына шаққанда 0–35 % аралығында өзгертілді, ал ағаш көмірінің шығыны тұрақты болып, 9 % деңгейінде сақталды. Балқыту процесі 1150 °C температурада жүзеге асырылды.

Карбонат және натрий сульфатының қоспасымен шандарды балқыту бойынша жүргізілген тәжірибелерде натрий карбонатының мөлшері шаң массасына шаққанда 15–30 % аралығында, ал натрий сульфатының мөлшері 15,0–5,0 % аралығында өзгертілді, бұл ретте ағаш көмірінің шығыны өзгеріссіз (9 %) сақталды.

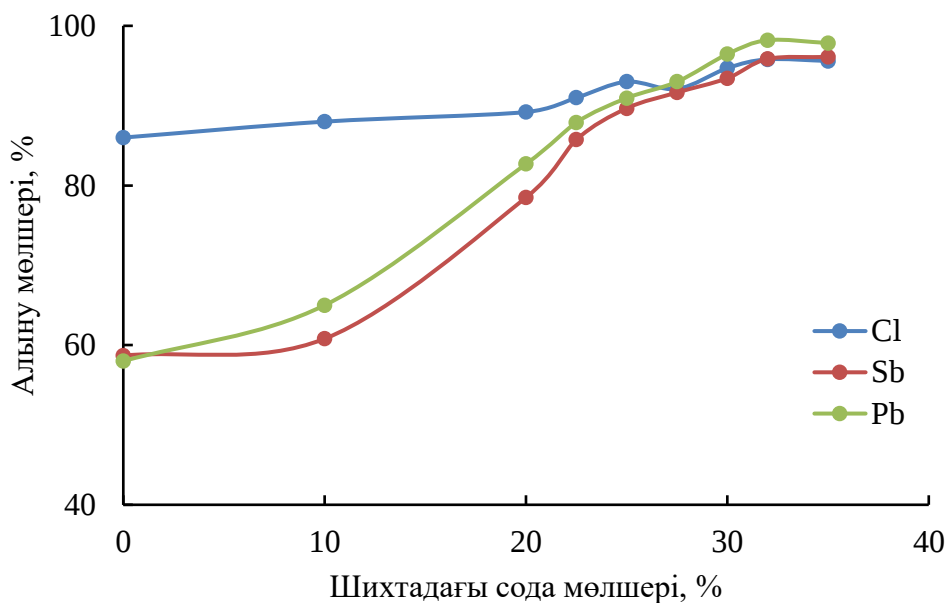
Шихтаның оңтайлы құрамын анықтау мақсатында тотықсыздандырғыштың тұрақты мөлшерінде (9 %) және процесс температурасы 1150 °C болған жағдайда натрий карбонатының әртүрлі мөлшерімен хлоридті шандарды балқыту бойынша бірқатар тәжірибелер орындалды. Берілген температурада изотермиялық ұстап тұру уақыты 30 минутты құрады.

Алынған тәжірибелік деректерді талдау көрсеткендей, «А» типті хлоридті қорғасын шандарын тотықсыздандырып балқыту кезінде натрий карбонатын шаң массасының 0–35 % мөлшерінде қосу қорғасынның металл фазаға бөлініп шығуын қамтамасыз етеді (4.1-кесте, 4.1-сурет). Бұл ретте натрий карбонаты енгізілмеген жағдайда да қорғасынның алыну дәрежесі 58,0 % деңгейіне жетеді. Алайда натрий карбонатын шихтаға қосу тотықсыздану процестерін күшейтіп, хлордың натриймен тиімді байланысуына және хлоридті балқыманың түзілуіне ықпал етеді.

Мәселен, шихтадағы сода мөлшері 10 % болғанда қорғасынның металл фазаға алыну дәрежесі 65,0 %-ға, сүрменікі 60,8 %-ға дейін артады, ал хлордың хлоридті балқымаға өту дәрежесі 86 % жетеді.

Натрий карбонатының шығынын 20 % және одан жоғары деңгейге дейін арттыру, ағаш көмірінің (9 %) және балқыту температурасының (1150 °C) тұрақты мәндерінде қорғасын мен сүрменің қорғасын-сүрмелі қорытпаға алыну дәрежесінің одан әрі өсуіне әкеледі. Шаң массасының 20 % мөлшеріндегі сода шығынында қорғасынның алыну дәрежесі 82,7 %, ал сүрменікі 78,5 % құрайды.

Шихтадағы сода мөлшерін тотықсыздандырғыштың сол көлемінде 27,5 % дейін арттыру қорғасынның алыну дәрежесін 93,0 %-ға, ал сүрменікі 91,65 %-ға дейін жоғарылатуға мүмкіндік береді (4.1-кесте). Сода шығынын 30–35 % дейін одан әрі арттыру қорғасын мен сүрменің металл фазаға алыну дәрежесін қосымша 3–5 % арттырып, сәйкесінше 96,5–98,0 % және 93,5–96,0 % деңгейлеріне жеткізеді. Бұл жағдайда хлордың хлоридті балқымаға өту дәрежесі 95,5–96,0 % құрайды. Қалайы металл фазаға 66 % дейін алынады, ал оның қалған бөлігі хлоридті балқымаға және ұшпа өнімдерге өтеді.



4.1-сурет – Шихтадағы натрий карбонатының мөлшерінің қорғасын мен сүрменің қара қорғасынға өтуіне және хлордың штейн-шлактық балқымаға ауысуына әсері

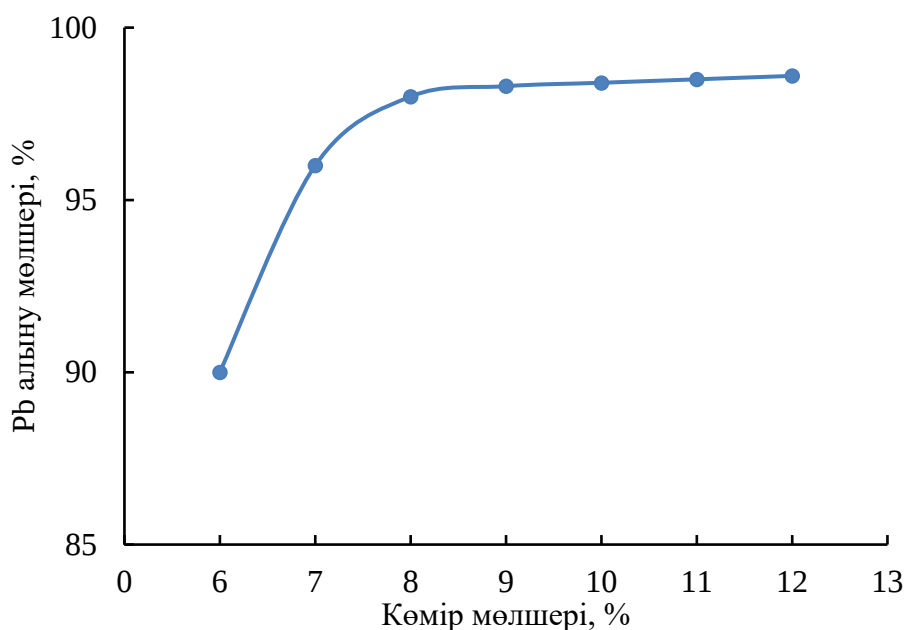
Алынған нәтижелердің жиынтығын ескере отырып, шихтадағы натрий карбонатының оңтайлы мөлшерін шаң массасына шаққанда 32 ± 2 % деңгейінде қабылдау қажет.

Көміртеkkұрамды тотықсыздандырғыштың оңтайлы шығынын анықтау мақсатында құрамында қорғасын мөлшері 60,1 % болатын «А» типті хлоридті шандарды балқыту бойынша қосымша тәжірибелер сериясы жүргізілді. Бұл тәжірибелерде шихтадағы ағаш көмірінің мөлшері 0-ден 12 % аралығында өзгертіліп, ал натрий карбонатының шығыны шаң массасына шаққанда тұрақты түрде 32 % деңгейінде сақталды. Балқыту температурасы 1150 °C, ал ұстап тұру уақыты 30 минутты құрады.

4.2-суретте келтірілген деректерге сәйкес, кальцийлендірілген содамен хлоридті шандарды көміртеkkұрамды тотықсыздандырғышты қоспай балқытқан жағдайда қорғасын мен сүрменің металл фазаға алыну дәрежесі шектеулі болып, тиісінше 60,5 % және 4,80 % құрайды.

Кесте 4.1 – Хлоридті шаңдарды натрий карбонаты және тотықсыздандырғышпен балқыту нәтижелері

Тәжірибе реті	Балқыту шихтасының құрамы, гр			Балқыту шарты		Балқыту өнімдерінің шығымы, %		Қара металға шығару, %		Балқымаға шығару, %	
	шаң	сода	көмір	температура, °С	уақыт, мин	қара металл	хлорид балқымасы	қорғасын	сүрме	хлор	натрий
1	100	0	9	1150	30	36,30	50,80	58,00	58,70	86,0	-
2	100	10	9	1150	30	39,45	56,74	65,00	60,80	88,0	89,74
3	100	20	9	1150	30	49,89	60,30	82,70	78,50	89,20	89,65
4	100	22,5	9	1150	30	52,90	62,00	87,90	85,75	91,00	90,95
5	100	25	9	1150	30	54,84	62,35	90,95	89,67	93,00	91,86
6	100	27,5	9	1150	30	56,05	64,00	93,00	91,65	92,10	92,80
7	100	30	9	1150	30	58,43	64,67	96,46	93,44	94,70	95,50
8	100	32	9	1150	30	59,55	63,80	98,20	95,86	95,8	96,00
9	100	35	9	1150	30	58,8	65,84	97,85	96,10	95,6	95,75



4.2-сурет – Хлоридті қорғасын шаңын балқыту кезінде шихтадағы көмір мөлшеріне байланысты қорғасын мен сүрмені металлға бөліп алу

Шихтаға көміртекқұрамды тотықсыздандырғышты 4,8 % мөлшерінде енгізу натрий карбонатының тұрақты құрамында мақсатты компоненттердің металл фазаға алыну дәрежесінің айтарлықтай артуына әкеледі: қорғасынның алынуы 84,8 %-ға, ал сүрменікі 77,4 %-ға дейін өседі. Шихтадағы көмір мөлшерін 6 % дейін арттыру тотықсыздану процестерін одан әрі қарқынлатып, қорғасынның металл фазаға алынуын 90,2 %-ға, ал сүрменікі 84,0 %-ға дейін жеткізеді.

Көміртекқұрамды тотықсыздандырғыштың шығынын 8 % дейін ұлғайту металдардың алыну дәрежесінің ең жоғары мәндеріне жетуін қамтамасыз етеді: қорғасынның металл фазаға алынуы 98,0 %-ға, ал сүрменікі 93,5 %-ға тең болады. Шихтадағы көмір мөлшерін 10 % дейін арттыру процесс көрсеткіштеріне тек шамалы әсер етіп, қорғасын мен сүрменің қара металлға алынуын бар болғаны 0,4–0,8 % қосымша арттырады.

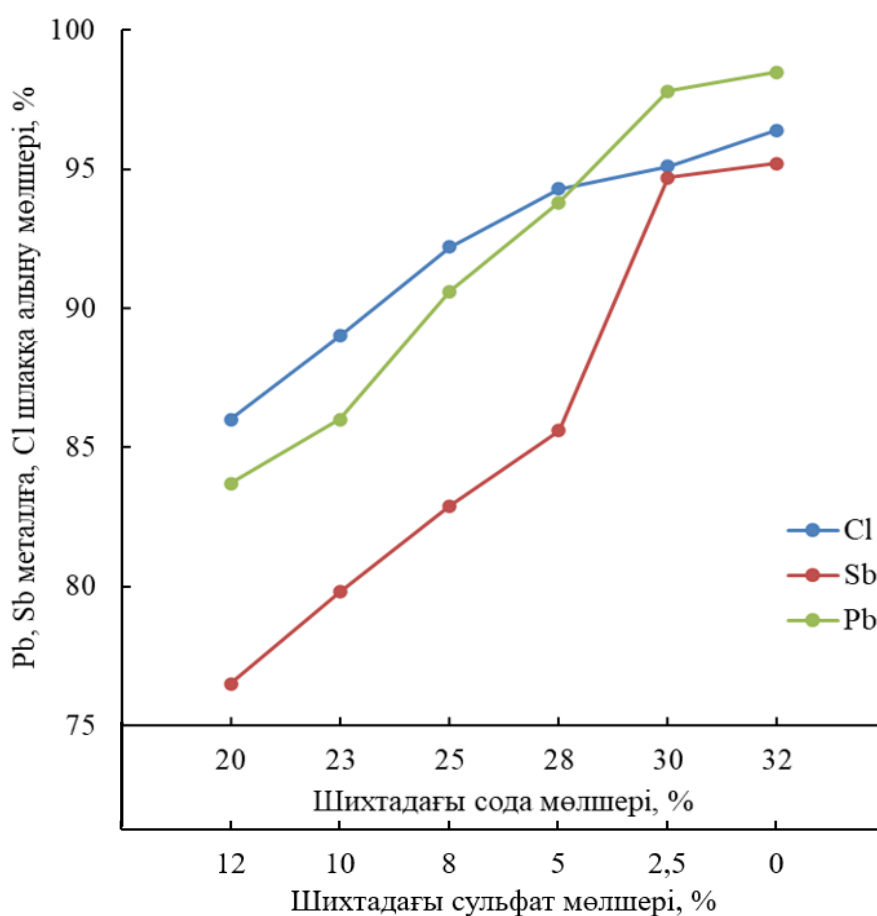
Көмір шығынын 12 % және одан жоғары деңгейге дейін одан әрі арттырғанда қорғасын мен сүрменің металл фазаға алыну дәрежесінің елеулі өсуі байқалмайды, бұл берілген технологиялық жағдайларда тотықсыздану процестерінің шекті тиімділігіне қол жеткізілгенін көрсетеді.

Тәжірибелік деректердің жиынтық талдауы хлоридті шаңдарды балқыту кезінде шихтадағы көміртекқұрамды тотықсыздандырғыштың ең ұтымды мөлшері шаң массасына шаққанда 8–9 % екенін көрсетті. Бұл жағдайда қорғасынның алыну дәрежесі 98,0–98,6 %, ал сүрменікі 93,5–94,3 % деңгейінде қамтамасыз етіледі. Айта кету керек, өңделетін шаңдардың химиялық құрамы және соған сәйкес шихта құрамы өзгерген жағдайда тотықсыздандырғыштың оңтайлы шығыны да өзгеруі мүмкін, алайда әдетте ол шаң массасының 8–10 % шегінде болады.

Елеулі ғылыми-практикалық қызығушылық хлоридті шаңдарды карбонатты–сульфатты–натрийлі қоспаларды, сондай-ақ глинозем өндірісінің жартылай өнімдері мен қалдықтарын пайдалана отырып балқыту процестерін зерттеу және өңдеу тәсілін әзірлеу барысында туындады. Мұндай реагенттерді қолдану, тапшылығы бар флюстеуші компоненттерді ішінара алмастыруға және өнеркәсіптік қалдықтарды кәдеге жаратуға мүмкіндік беруімен негізделеді.

Бастапқы материалдар ретінде құрамында 15,6 % хлор, 4,86 % күкірт және 60,1 % қорғасын бар шаңдар пайдаланылды. Флюстеуші қоспалар ретінде натрий тұздары құрамындағы сульфат мөлшері 10–33 % аралығында болатын натрий карбонаты мен сульфатының қоспалары қолданылды. Балқытулар массасы 100 г шаң үлгілерімен, көміртекқұрамды тотықсыздандырғыштың тұрақты мөлшерінде (9 %), процесс температурасы 1150 °C және изотермиялық ұстап тұру уақыты 30 минут болған жағдайда жүргізілді.

Тәжірибелік деректерді талдау (4.2-кесте, 4.3-сурет) карбонатты–сульфатты–натрийлі қоспа құрамында натрий сульфатының аз мөлшерін шихтаға енгізу қорғасын мен сүрменің металл фазаға алыну дәрежесіне іс жүзінде теріс әсер етпейтінін көрсетті.



4.3-сурет – Шихтадағы сода мен натрий сульфатының мөлшеріне байланысты қорғасын мен сүрмені металлға бөліп алу

Кесте 4.2 – Хлоридті шаңдарды сода мен натрий сульфаты қоспасымен балқыту бойынша зерттеу нәтижелері

Тәжірибе реті	Шихта құрамы, гр			Балқыту шарты		Шығуы, г		Мөлшері, %		Бөліп алу, %		
	шаң	сода	натрий сульфаты	температура, °C	уақыт, мин	қара қорғасын	штейн	металдағы		металға		шлакқа
								Pb	Sb	Pb	Sb	Cl
1	100	32	0	1150	30	60,9	60,2	95,0	1,05	98,5	95,2	96,4
2	100	30	2,5	1150	30	60,7	60,2	94,9	1,04	97,8	94,7	95,1
3	100	28	5	1150	30	59,9	61,5	95,5	1,02	93,8	85,6	94,3
4	100	25	8	1150	30	58,0	62,4	92,5	0,92	90,6	82,9	92,2
5	100	23	10	1150	30	56,0	64,0	91,5	0,90	86,0	79,8	89,0
6	100	20	12	1150	30	50,3	66,0	90,0	0,80	83,7	76,5	86,0

Осылайша, хлоридті шаңдарды тек натрий карбонатын қолдана отырып балқытқанда қорғасын мен сүрменің металл фазаға алыну дәрежесі тиісінше 98,5 % және 95,2 % құрады. Шихтаға қосылатын соданың массасынан 10 % мөлшерінде натрий сульфатын, көмірдің сол бірдей мөлшерінде (9 %) енгізген жағдайда қорғасынның алыну дәрежесі жоғары деңгейде сақталып, 97,8 %-ға, ал сүрменікі 94,7 %-ға жетті, бұл ретте хлордың шлакты балқымаға өту дәрежесі 95,1 % құрады.

Натрий карбонатының енгізілетін массасына шаққанда шихтадағы натрий сульфатының мөлшерін 15 %-дан жоғары арттыру қорғасын мен сүрменің металл фазаға алыну дәрежесінің төмендеуіне әкеледі. Бұл ретте шихтадағы натрий сульфатының үлесі артқан сайын қорғасын мен сүрменің металлға алынуы біртіндеп кемитіні анықталды. Сонымен қатар натрий сульфатының мөлшерін ұлғайту кезінде шаңдардан балқымаға хлордың өту дәрежесі айтарлықтай емес деңгейде ғана төмендейді.

Осылайша, жүргізілген зерттеулердің нәтижелері екіншілік қорғасын өндірісінің хлоридті қорғасын шаңдарын натрий карбонаты мен натрий сульфатының қоспаларын, сондай-ақ глинозем өндірісінің карбонатты–сульфатты–натрийлі жартылай өнімдерін пайдалана отырып қайта өңдеу кезінде натрий тұздарының құрамындағы натрий сульфатының мөлшері олардың жалпы массасының 15 %-ынан аспауға тиіс екенін көрсетеді.

4.2 Хлоридті шаңдарды балқыту кезінде температуралық режим мен ұстап тұру ұзақтығының қорғасын мен сүрменің алынуына әсерін зерттеу

Хлоридті шаңдарды балқытудың ұтымды жағдайларын әзірлеу температураның және балқымаларды ұстап тұру ұзақтығының металдардың шаңдардан металл фазаға, ал хлордың хлоридті штейнді-шлакты балқымаға өтуіне әсерін зерттеуді талап етеді.

Тәжірибелік зерттеулер құрамында 60,1 % қорғасын, 15,6 % хлор, 0,7 % сурьма, 0,55 % қалайы және 4,85 % күкірт бар хлоридті шаңдарды пайдалана отырып жүргізілді. Барлық тәжірибелерде шаң үлгісінің массасы 100 г құрады. Шихтаға техникалық сода шаң массасына шаққанда 32 % мөлшерінде және көмір 9 % мөлшерінде енгізілді. Балқыту температурасының диапазоны 900–1200 °C аралығында өзгертіліп, ұстап тұру уақыты тұрақты түрде 30 минутқа тең болды. Тәжірибе нәтижелері 4.3-кестеде және 4.4-суретте келтірілген.

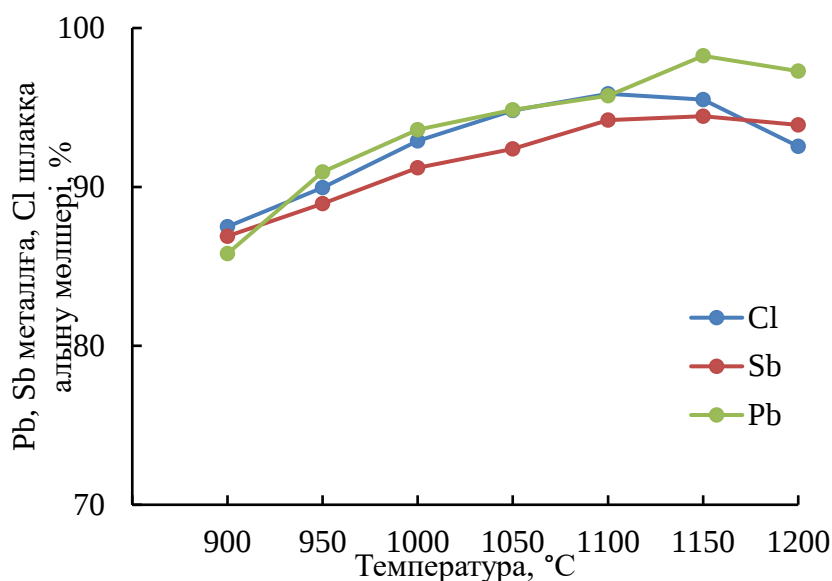
Тәжірибелік деректерді талдау көрсеткендей, балқытудың ең төменгі температурасы (900 °C) кезінде-ақ қорғасын мен сүрменің түпкі металл фазаға бөлініп шығуы байқалады. Бұл жағдайда 30 минут ұстап тұру кезінде қорғасынның алыну дәрежесі 85,8 %, ал сүрменікі 86,9 % құрайды.

Температураны 950–1000 °C дейін арттыру тотықсыздану процестерінің қарқындануына, қорғасын мен сүрменің металл фазаға алыну дәрежесінің ұлғаюына, сондай-ақ хлордың хлоридті штейнді-шлакты балқымаға өтуінің

артуына әкеледі. 950 °C температурада 30 минут ішінде шихтадан металлға 91,0 % қорғасын және 89,0 % сурьма алынады, ал 1000 °C температурада тиісінше 93,6 % қорғасын және 91,2 % сурьма алынады. Аталған температураларда хлордың балқымаға өту дәрежесі 90–93 % деңгейінде болады.

Кесте 4.3 – Хлоридті шандарды әртүрлі температураларда балқыту нәтижелері

Тәжірибе реті	Балқыту шарты		Шихта құрамы, гр			Бөліп алу, %		
						металлға		шлакқа
	температура, °C	уақыт, мин	шаң	сода	көмір	Pb	Sb	Cl
1	900	30	100	32	9	85,8	86,90	87,50
2	950	30	100	32	9	90,95	88,95	89,36
3	1000	30	100	32	9	93,6	91,2	92,90
4	1050	30	100	32	9	94,85	92,40	94,80
5	1100	30	100	32	9	95,74	94,2	90,20
6	1150	30	100	32	9	93,25	94,45	95,50
7	1200	30	100	32	9	97,28	93,9	92,55



4.4-сурет – Температураға байланысты қорғасын мен сүрмені металлға, хлорды штейн-шлакты балқымаға бөліп алу

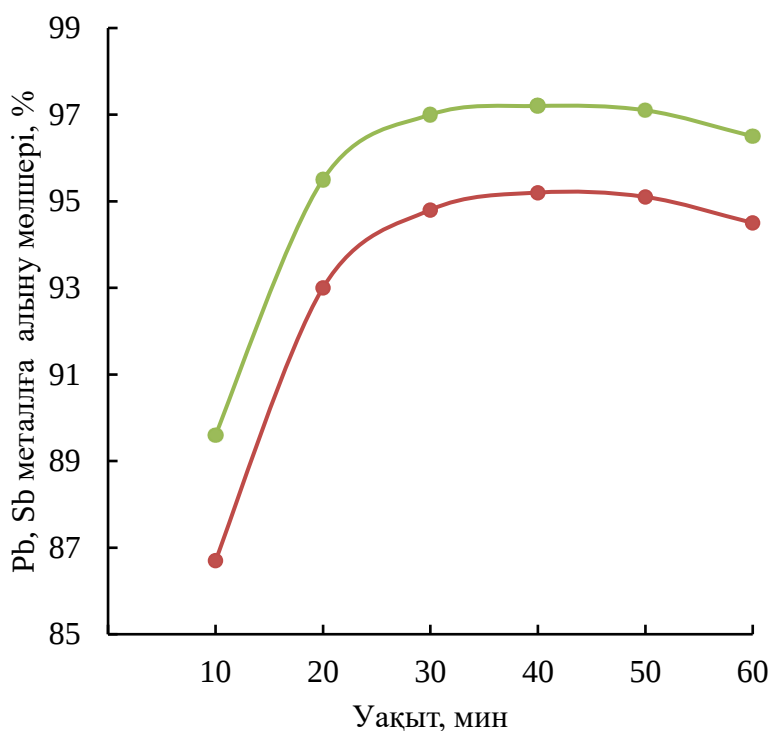
Шихтаның бірдей құрамында (4.3-кесте) және ұстап тұру уақыты өзгеріссіз (30 минут) болған жағдайда балқыту температурасының одан әрі жоғарылауы қорғасын мен сүрменің металл фазаға алыну дәрежесінің біртіндеп артуына әкеледі. 1050 °C температурада қорғасынның алыну дәрежесі 94,85 %-ға, сүрменікі 92,4 %-ға жетеді; 1100 °C-та — тиісінше 95,74 % және 94,2 %; 1150 °C-та — қорғасын 98,2 %, ал сурьма 94,45 % деңгейінде алынады.

Температураны 1200 °С-қа дейін одан әрі арттырғанда металдардың металл фазаға алыну дәрежесі өспейді, тіпті аздап төмендеуі байқалады. 1100 °С-тан жоғары температураларда хлордың штейнді-шлакты балқымаға өту дәрежесі іс жүзінде өзгеріссіз қалады, ал 1200 °С-та хлоридтердің ұшуы салдарынан хлордың шығындары артып, оның балқымаға өту дәрежесі төмендейді.

Осылайша, тәжірибе нәтижелері балқыту температурасының жоғарылауы қорғасын мен сүрменің металл фазаға алыну тиімділігін едәуір арттыратынын және хлордың хлоридті штейнді-шлакты балқымаға тұрақты түрде өтуіне ықпал ететінін көрсетеді. Алынған деректер негізінде балқытудың оңтайлы температуралық аралығы ретінде 1150 ± 25 °С қабылдау қажет, бұл кезде металдардың ең жоғары алыну дәрежесіне қол жеткізіліп, хлоридті шаңдарды электртермиялық өндеу процесінің жоғары тиімділігі қамтамасыз етіледі.

Балқытудың ұтымды жағдайларын анықтауда металл фазаға қорғасын мен сүрменің барынша көп алынуын қамтамасыз ететін ұстап тұру ұзақтығы да маңызды фактор болып табылады. Осыған байланысты шихтаның тұрақты құрамы мен балқыту температурасы 1150 °С болған жағдайда процесс тиімділігіне ұстап тұру уақытының әсерін бағалау мақсатында тәжірибелік зерттеулер жүргізілді.

Сынақтар барысында шихта құрамы мынадай болды: «А» типті хлоридті шаңдар — 100 г, техникалық сода — шаң массасының 32 %, көміртеққұрамды тотықсыздандырғыш — 9 %. Тәжірибе нәтижелері 4.5-суретте көрсетілген.



4.5-сурет – Уақытқа байланысты қорғасын мен сүрмені металлға бөліп алу

Алынған деректерді талдау көрсеткендей, ұстап тұру уақыты 10 минут болғанның өзінде қорғасынның металлға алыну дәрежесі 89,6 %, сүрменікі 86,7 %, ал хлордың балқымаға өтуі 94,4 % құрайды. Ұстап тұру уақытын 20 минутқа дейін арттыру алыну дәрежесінің едәуір өсуіне әкеледі: қорғасын — 95,5 %, сурьма — 93,0 %. 30 минут ұстап тұру кезінде қорғасынның алынуы 97,0 %-ға, ал сүрменікі 94,8 %-ға жетеді. Ұстап тұру ұзақтығын 40 минутқа дейін одан әрі арттыру металдардың алыну дәрежесін небәрі 0,2–0,4 % шегінде ғана аздап өсіреді.

Ұстап тұру уақыты 50–60 минут болғанда қорғасын мен сүрменің металл фазаға, сондай-ақ хлордың балқымаға алыну дәрежесінің төмендеуі байқалады, бұл, шамасы, хлоридтердің ұшуы салдарынан металдар мен хлордың шығындарының артуымен байланысты.

Осылайша, 1150 °С температурада және көрсетілген шихта құрамында ұстап тұрудың оңтайлы ұзақтығы 30 минут болып табылады, бұл мақсатты компоненттердің металл фазаға барынша көп алынуын және хлордың ұшпа өнімдер түріндегі шығындарының барынша азаюын қамтамасыз етеді.

4.3 Шихта құрамындағы сілтілі сүрмелі балқымалардың қорғасын мен сүрменің металл фазаға алынуына әсерін зерттеу

Екіншілік қорғасын өндірісінің хлоридті шандарын қайта өңдеу технологиясын әзірлеумен қатар, қорғасынды рафинирлеу процесінде түзілетін жартылай өнім — сілтілі сүрмелі балқымаларды бірлесіп өңдеу мүмкіндігін зерттеу міндеті қойылды. Осы міндетті шешу үшін хлоридті шандар мен сілтілі сүрмелі балқымаларды бірлесіп балқыту бойынша тәжірибелер жүргізілді.

Бастапқы шикізат ретінде құрамында 60 % қорғасын, 0,70 % сурьма және 15,6 % хлор бар «А» типті шандар пайдаланылды. Сілтілі сүрмелі балқымалардың құрамы келесідей болды: 43,72 % қорғасын, 8,37 % сурьма, 0,5 % қалайы, ал қалған бөлігі сілтілі компоненттерден тұрды.

Балқыту шихта құрамында 100 г шаң болған жағдайда жүргізілді, бұл ретте сілтілі сүрмелі балқымалардың мөлшері шаң массасына шаққанда 5–25 % аралығында өзгертілді. Шихтаға натрий карбонаты — 32 % және көміртеккұрамды тотықсыздандырғыш — шаң массасының 9 % мөлшерінде енгізілді. Балқыту температурасы 1150 °С, ұстап тұру уақыты 30 минутты құрады. Тәжірибе нәтижелері 4.4-кестеде келтірілген.

Деректерді талдау сілтілі сүрмелі балқымаларды шаң массасының 5–25 % мөлшерінде шихтаға енгізу қорғасын мен сүрменің қара металлға алыну дәрежесіне іс жүзінде әсер етпейтінін көрсетті. Атап айтқанда, көрсетілген жағдайларда тек шандарды балқытқанда қорғасынның алыну дәрежесі 98,2 %, сүрменікі 95,3 %, ал хлордың балқымаға өтуі 94,8 % құрайды. Сілтілі сүрмелі балқымаларды қоса отырып бірлесіп балқытқанда да қорғасын мен сүрменің алыну көрсеткіштері осы деңгейде сақталады (4.4-кесте).

Кесте 4.4 – Хлорқұрамды шандар мен сілтілі сұрмелі балқымаларды бірлесіп балқыту зерттеулерінің нәтижелері

Тәжірибе реті	Шихта құрамы, гр				Өнім шығымы, гр		Бөліп алу, %		
	шаң	сілтілі балқыма	сода	көмір	қара қорғасын	штейн	металға	шлакқа	
1	100	0	32	9	60,0	59,9	Pb 98,2	Sb 95,30	Cl 94,80
2	100	5	25,75	9	59,95	62,95	97,22	94,8	95,00
3	100	10	26,5	9	60,98	65,05	97,14	94,90	96,00
4	100	15	27,25	9	60,90	65,77	97,00	94,93	95,20
5	100	20	28,6	9	66,8	66,09	96,10	94,60	94,95
6	100	25	28,0	9	68,3	68,20	95,67	93,94	94,90

4.4-кесте деректерінде көрсетілгендей, шихтадағы сілтілі балқымалардың мөлшерін 25 %-дан жоғары арттыру қорғасын мен сұрменің металл фазаға, сондай-ақ хлордың хлоридті балқымаға алыну дәрежесінің төмендеуіне әкеледі. Бұл бірлесіп өңдеу кезінде жартылай өнімнің үлесін шектеу қажеттігін көрсетеді.

4.4 Екіншілік өндірістің құрамы әртүрлі қорғасын-хлоридті шандарын балқыту процесін зерттеу

Екіншілік өндірістен алынатын қорғасын-хлоридті шандардың химиялық құрамының қорғасын, сурьма және хлордың металл фаза мен хлоридті штейнді-шлакты балқыма арасында таралуына әсерін зерттеу маңызды ғылыми әрі практикалық мәнге ие. Жүргізілген тәжірибелер бастапқы шандардағы қорғасын мен хлор мөлшерінің әртүрлі жағдайларында мақсатты компоненттердің алыну тиімділігін бағалауға, сондай-ақ флюстеуші және тотықсыздандырғыш қоспалардың құрамын ескере отырып балқытудың оңтайлы жағдайларын анықтауға мүмкіндік берді.

4.4.1 Шандар құрамы мен сода мөлшерінің металдардың алынуына әсері

Тәжірибелік зерттеулер құрамы әртүрлі хлорқұрамды қорғасын шандарымен (4.5-кесте), сондай-ақ құрамында 46,2 % қорғасын, 9,6 % хлор және 3,8 % күкірт бар «Қазцинк» кәсіпорнының шандарымен жүргізілді. Барлық тәжірибелерде шаң үлгісінің массасы 100 г құрады. Шихтадағы натрий карбонатының мөлшері шаң массасына шаққанда 20–35 % аралығында өзгертілді, ал көміртекқұрамды тотықсыздандырғыштың мөлшері 9 % деңгейінде сақталды. Балқыту температурасы 1150 °С деңгейінде ұсталып, ұстап тұру уақыты 30 минутты құрады. Тәжірибе нәтижелері 4.5-кестеде келтірілген.

Кесте 4.5 – Шихтадағы сода мөлшеріне байланысты қорғасынқұрамды шаңдарды 1150 °С температурада балқыту процесінің нәтижелері

Шаң түрі	Шихта құрамы, г			Балқыту шарты		Шығуы, %		
	шаң	сода	тотықсыз-дандырғыш	темперау-тура, °С	уақыт, мин	Рb	Sb	Cl
Г	100	20,0	9	1150	30	85,95	82,88	89,7
Г	100	25,0	9	1150	30	92,78	89,9	93,5
Г	100	30,0	9	1150	30	95,45	93,10	94,38
Г	100	32,5	9	1150	30	94,8	94,6	95,40
Г	100	35,0	9	1150	30	94,0	93,7	95,70
Б	100	20,0	9	1150	30	86,8	82,70	90,6
Б	100	25,0	9	1150	30	93,27	90,1	92,40
Б	100	30,0	9	1150	30	95,7	92,6	94,50
Б	100	32,5	9	1150	30	97,8	94,00	95,0
Б	100	35,0	9	1150	30	95,85	92,89	96,50
В	100	20,0	9	1150	30	92,90	88,0	92,0
В	100	25,0	9	1150	30	95,95	93,35	93,70
В	100	30,0	9	1150	30	97,80	96,60	95,85
В	100	32,5	9	1150	30	98,00	96,90	96,00
В	100	35,0	9	1150	30	95,65	94,76	96,60
Казцинк кәсіпорнының шаңы	100	25,0	9	1150	30	91,35	-	91,0
Казцинк кәсіпорнының шаңы	100	30,0	9	1150	30	93,64	-	94,30
Казцинк кәсіпорнының шаңы	100	32,5	9	1150	30	94,88	-	95,0
Казцинк кәсіпорнының шаңы	100	35,0	9	1150	30	95,65	-	95,80

Мәліметтерді талдау шихтадағы сода мөлшері 20-дан 32,5 %-ға дейін артқан сайын барлық типтегі шаңдар үшін қорғасын мен сүрменің металл фазаға алыну дәрежесі өсетінін көрсетті. Қорғасын мен хлордың шлак-штейнді балқымаға ең жоғары ауысу көрсеткіштері қорғасын мен хлорға байытылған шаңдарды балқыту кезінде байқалады. Сода мөлшері 35 %-дан асқан жағдайда металдардың алыну дәрежесінің елеулі өсуі байқалмайды, ал бірқатар жағдайларда хлоридтер түрінде ұшып кету салдарынан хлордың балқымаға шығымы төмендейді.

Салыстырмалы талдау нәтижесінде, құрамында 46 % қорғасын және 9,6 % хлор бар «Қазцинк» кәсіпорнының шаңдарын балқыту кезінде қорғасынның алыну дәрежесі «Б», «В», «Г» типті шаңдарға қарағанда төмен екені анықталды. Сонымен қатар құрамында сульфат-ион бар сода (Ачинск содасы) қолданылған жағдайда соданың шығынын 10 %-ға арттыру қажет болады, бұл

өз кезегінде қорғасын мен сүрменің алыну дәрежесінің 1–1,5 %-ға төмендеуімен қатар жүреді. Бұл флюс құрамының металдарды тотықсыздандыру тиімділігіне айтарлықтай әсер ететінін көрсетеді.

4.4.2 Балқыма өнімдері арасында металдардың ұлғайтылған масштабта таралуы

Балқыма өнімдері арасында металдардың таралуын анықтау мақсатында құрамы 2.1-кестеде келтірілген «А» типті шаңдармен ұлғайтылған масштабта тәжірибелер жүргізілді. Зерттеулер 5000 г үлгілермен оңтайлы жағдайларда (температура 1150 °С, ұстап тұру уақыты 30 минут, сода мөлшері – 32 %, көмір – 9 %) орындалды. Алынған нәтижелер 4.6-кестеде көрсетілген.

Компоненттердің таралуын талдау нәтижесінде соданың едәуір бөлігі газ ағынымен бірге шаңға тасымалданатыны анықталды, нәтижесінде шаңдардағы натрий мөлшері 12 %-дан асады. Құрамында хлор мөлшері 15,6 %-дан жоғары шаңдарды балқыту кезінде металдардың балқыма өнімдері арасында айқын бөлінуі байқалады: қорғасын мен сурьма негізінен қара металлға өтсе, хлор хлоридті штейн-шлак балқымаға жинақталады.

Балқыма өнімдерінің шығымы: қара қорғасын – 61 %, хлоридті шлак-штейнді балқыма – 62 %, ұшпалар – 3 % құрады. Бұл жағдайда қорғасын мен сүрменің қара қорғасын-сүрмелі қорытпаға алыну дәрежесі тиісінше 97,8 % және 94,6 %-ға жетті, ал олардың хлоридті балқымаға өтуі 1,5 % және 3,0 %-бен шектелді. Бұл жағдайда күкірттің 89 %-ы, ал натрийдің 96 %-ы шлак балқымасына өтеді.

Шихтадағы сода мөлшерін 32–32,5 %-ға дейін арттырғанда зерттелген барлық шаң түрлері үшін қорғасын мен сүрменің металл фазаға ең жоғары алыну көрсеткіштері байқалады (4.6-сурет).

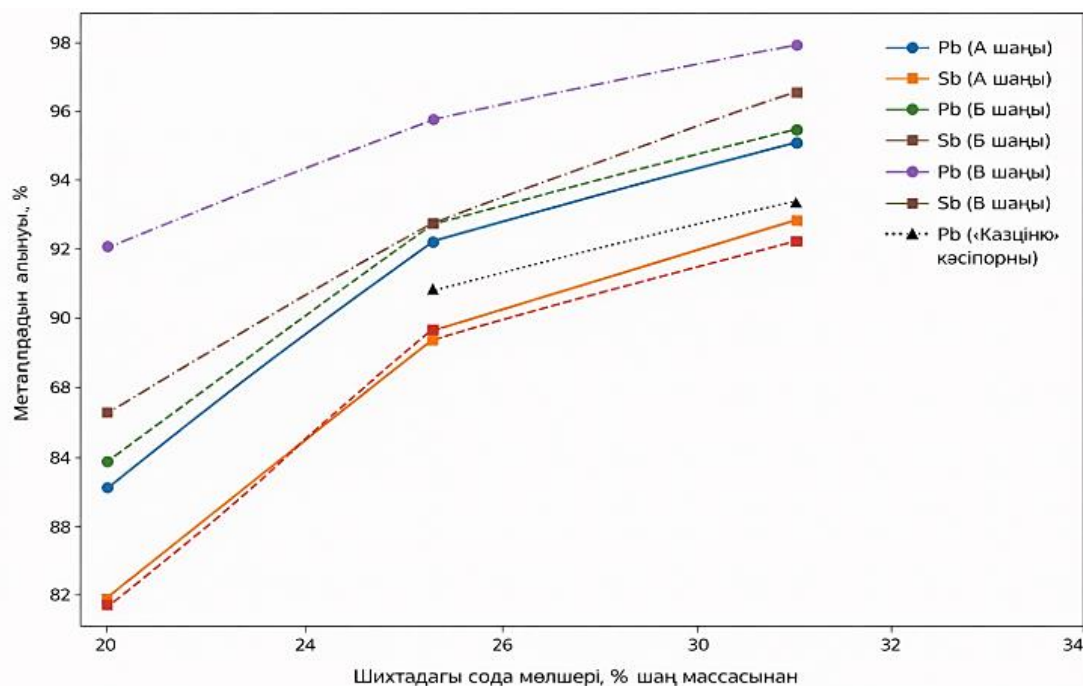
Қорғасын мен хлорға байытылған шаңдар металдардың алынуы мен хлордың шлак балқымаға өтуі бойынша жоғары нәтижелер көрсетеді.

Сода мөлшерін 35 %-дан асыру металдардың алынуын арттырмайды және хлордың ұшып кету арқылы жоғалуын күшейтуі мүмкін.

Ұлғайтылған масштабта жүргізілген балқыту кезіндегі металдардың таралуы таңдалған оңтайлы жағдайлардың (1150 °С, 30 минут, сода – 32 %, тотықсыздандырғыш – 9 %) тиімділігін растайды және қорғасын мен сүрменің қара металлға толық дерлік алынуын қамтамасыз етеді.

Кесте 4.6 – Хлоридті шаңды балқыту өнімдері арасындағы металдардың таралуын (балансын) зерттеу нәтижелері

№ р/ т	Компонент	Масса, г	Шаң массасы нан %	Қорғасын			Сүрме			Хлор			Күкірт			Натрий		
				мөлше рі, %	масс а, г	таралу ы, %	мөлше рі, %	масс а, г	таралу ы, %	мөлше рі, %	масс а, г	таралу ы, %	мөлше рі, %	масс а, г	таралу ы, %	мөлше рі, %	масс а, г	таралу ы, %
Жүктелді																		
1	Шаң	5000, 0	100,0	60,1	3050	100,0	0,70	35,0	100,0		78,0 0	100,0	4,5	225, 0	99,0	-	-	-
2	Сода	1600, 0	32,0	-	-	-	-	-	-	15,60	-	-	-	-	-	43,0	688, 0	99,86
3	Көмір	450,0	9,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,6	2,7	1,00	-	-	0,15
Жалпы		7050, 0	-	-	3050 ,0	100,0	-	35,0	100,0	-	78,0 0	100,0	-	227, 7	100,0	-	688, 9	100,0
Алынды																		
1	Қара қорғасын	3055, 0	61,1	97,95	2980	97,8	1,07	32,6 5	93,30	іздері	-	-	іздері	-	-	іздері	-	-
2	Хлоридті шлакштейн балқымасы	3100, 0	62,0	1,20	38,2	1,25	0,054	1,55	4,40	24,0	74,1 0	95,0	6,46	200, 4	89,0	21,35	661, 4	96,0
3	Шаң	135,0	2,7	54,0	72,9	2,30	0,70	0,93	2,65	17,0	22,9 5	2,96	4,0	5,4	0,4	12,0	13,8 0	2,0
Жалпы		-	-	-	-	101,35	-	-	100,35	-	-	97,95	-	-	89,4	-	-	98,0



4.6-сурет – Әр түрлі типтегі хлорлы шаңдардан қорғасын мен сүрменің шығымдылығының сода мөлшеріне тәуелділігі

Тәжірибе нәтижелері алынған шарттарды екіншілік қорғасын өндірісінің хлоридті шаңдарын, оның ішінде құрамы әртүрлі шаңдар мен флюстарды қайта өңдеу кезінде технологиялық қолдану үшін ұсынуға мүмкіндік береді.

Жүргізілген тәжірибелік зерттеулердің негізінде келесі қорытындыларды жасауға болады:

- екіншілік қорғасын өндірісінің қорғасын-хлоридті шаңдары кен шикізатын шахталық балқыту кезінде түзілетін шаңдардан хлордың жоғары мөлшерімен (4,5–20,0 %) және қорғасынның жоғары құрамымен (62 %-ға дейін), сондай-ақ күкірттің салыстырмалы түрде төмен мөлшерімен (3,5–4,8 %) ерекшеленеді. Мұндай шаңдарды стандартты әдістермен өңдеу қиын және арнайы технологиялық процестерді әзірлеуді талап етеді. Физика-химиялық зерттеулер мен өндірістік сынақтардың нәтижелері негізінде салыстырмалы түрде төмен температураларда (1000–1150 °С) жүзеге асырылатын электротермиялық қайта өңдеу әдісі – содалы-тотықсыздандырып электрбалқыту тәсілі ұсынылды;

- қорғасын-хлоридті шаңдарды натрий карбонатымен балқыту бойынша жүргізілген жүйелі зертханалық зерттеулер қорғасын мен сүрменің кара металлға, ал хлордың хлоридті штейн-шлак балқымаға алыну дәрежесінің шихта құрамына, температураға және ұстап тұру уақытына тәуелділіктерін нақтылауға мүмкіндік берді. Оңтайлы шихта ретінде шаң массасынан 32 ± 2 % натрий карбонаты мен 9 % көміртеқұрамды тотықсыздандырғыштан тұратын қоспа анықталды. 1150 °С температурада және 30 минут ұстап тұру кезінде балқыту қорғасынның 98,0 %-дан астамын, сүрменің 95 %-дан

астамын, ал хлордың 95–96 %-ын хлоридті штейн-шлак балқымаға алуды қамтамасыз етеді;

– тәжірибелік түрде шихтадағы сілтілі сұрмелі балқымалардың мөлшері шаң массасының 20 %-ынан аспауы тиіс екені анықталды. Оңтайлы шихта (32 % натрий карбонаты және 9 % көміртеққұрамды тотықсыздандырғыш) және балқыту режимі (1150 °С, 30 минут ұстап тұру) кезінде қорғасынның металлға алыну дәрежесі 96,5–98,0 %-ға жетеді, ал хлордың хлоридті шлак-штейн балқымаға ауысуы 95–96 % құрайды;

– жүргізілген зерттеулер оңтайлы жағдайларда металдардың балқыма өнімдері арасында келесі түрде таралатынын көрсетті: қорғасынның 97–98 %-ы, сұрменің 93–95 %-ы қара қорғасынға өтеді, ал хлордың негізгі бөлігі натрий хлориді түрінде хлоридті шлак-штейн балқымаға ауысады (94,5–96 %). Алынған деректер екіншілік қорғасын өндірісінің хлоридті шаңдарын қайта өңдеу ұсынылған электротермиялық тәсілдің жоғары тиімділігін растайды.

ҚОРЫТЫНДЫ

Диссертациялық жұмыста екіншілік өндірістен алынатын хлорқұрамды қорғасын шандарын қайта өңдеудің электротермиялық технологиясын әзірлеу және ғылыми негіздеу арқылы қорғасын мен ілеспе құнды компоненттердің алыну дәрежесін арттыру, хлор шығындарын азайту және қоршаған ортаға түсетін экологиялық жүктемені төмендетуге бағытталған өзекті ғылыми-практикалық міндет шешілді.

Жұмысты орындау барысында содалы-тотықсыздандырып электрбалқыту жағдайында қорғасын, сурьма және хлордың физика-химиялық әрекетінің заңдылықтарын жан-жақты зерделеуге мүмкіндік берген теориялық және тәжірибелік зерттеулер кешені жүргізілді. Әдеби деректерді талдау хлорқұрамды қорғасын шандарын қайта өңдеу үшін әртүрлі әдістердің – пирометаллургиялық, гидрометаллургиялық және аралас тәсілдердің – қолданылатынын көрсетті. Дәстүрлі пирометаллургиялық технологиялар өңдеудің жоғары температураларымен, хлоридтердің сублимацияға ұшырауымен және агрессивті газдық шығарындылардың түзілуімен сипатталады, бұл құнды металдардың алыну тиімділігін төмендетіп, экологиялық қауіптер туғызады. Гидрометаллургиялық әдістер қорғасын мен сурьманы ерітінділерге селективті түрде алуға мүмкіндік бергенімен, ұзаққа созылатын процестермен, реагенттердің едәуір шығынымен және кейіннен залалсыздандыруды талап ететін жуу және бейтараптандыру ерітінділерінің үлкен көлемдерінің түзілуімен қатар жүреді.

Осыған байланысты қайта өңдеудің электротермиялық әдістерін, атап айтқанда содалы-тотықсыздандырып электрбалқыту тәсілін қолдану орынды болып табылады. Бұл тәсіл термиялық және химиялық әсердің артықшылықтарын біріктіріп, қорғасын мен сурьманың жоғары деңгейде алынуын, компоненттердің селективті бөлінуін, материалдық ағындардың тұйықталуын және экологиялық жүктеменің төмендеуін қамтамасыз етеді. Электротермиялық әдісті таңдаудың ғылыми негізділігі фазалық түрленулердің термодинамикалық және кинетикалық талдауын жүргізу мүмкіндігімен расталады, бұл балқыту режимдерін оңтайландыруға және металдардың ең аз шығындарымен мақсатты тауарлық өнімдер алуға мүмкіндік береді.

Әртүрлі шығу текті қорғасын-хлоридті шандардың химиялық, фазалық және гранулометриялық құрамына жан-жақты зерттеу жүргізілді. Зерттелген шандардың қорғасынның хлоридті және оксихлоридті қосылыстары басым болатын, сульфатты және сульфидті фазалар, сондай-ақ сурьма мен қалайы қоспалары бар ұсақдисперсті көпкомпонентті жүйелер екені анықталды, бұл олардың жоғары температуралық қайта өңдеу кезіндегі әрекетінің ерекшелігін айқындайды.

Термодинамикалық талдау HSC Chemistry бағдарламалық кешенін қолдану арқылы жүргізіліп, содалы-тотықсыздандырып электрбалқыту барысында жүретін тотықсыздану, алмасу және шлак түзу реакцияларының

кең температуралық аралықта термодинамикалық тұрғыдан мүмкін екені көрсетілді. Температураның жоғарылауы және натрий мен кальцийдің карбонат-сульфатты балқымаларын қолдану жүйені тиімді түрде хлорсыздандыру мен қорғасын қосылыстарын металл күйіне дейін тотықсыздандыруға қолайлы жағдай жасайтыны анықталды.

Кинетикалық зерттеулер қорғасынның әртүрлі қосылыстарының флюстеуші қоспалармен және тотықсыздандырғышпен өзара әрекеттесу механизмін айқындауға мүмкіндік берді. Процестің жаңа фазаның түзілуі мен өсу сатыларының қатысуымен өтпелі режимде жүретіні, ал оның жылдамдығы химиялық және диффузиялық факторлардың бірлескен әсерімен анықталатыны көрсетілді. Алынған кинетикалық параметрлер электробалқыту процесін қарқындату үшін аралас флюстеуші жүйелерді қолданудың тиімділігін растайды.

Хлорқұрамды қорғасын шаңдарын содалы-тотықсыздандырып электробалқыту процесінің оңтайлы технологиялық параметрлері тәжірибелік түрде әзірленіп, ғылыми тұрғыдан негізделді. Шаң массасына шаққанда натрий карбонатының мөлшері $32 \pm 2 \%$, тотықсыздандырғыштың мөлшері 8–9 %, процесс температурасы $1150 \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$ және изотермиялық ұстау уақыты 30 минут болған жағдайда мақсатты компоненттердің ең жоғары алыну дәрежесіне қол жеткізілетіні анықталды. Осы шарттарда қорғасынның 97–98 %-ы, сүрменің 93–95 %-ы металл фазаға өтеді, ал хлордың 94,5–96 %-ы хлоридті штейн-шлак балқымасына ауысады.

Хлоридті шаңдарды сілтілі сүрмелі балқымалармен бірлесе қайта өңдеу, сондай-ақ өнеркәсіптік жартылай өнімдер мен қалдықтарды флюстеуші компоненттер ретінде қолдану мүмкіндігі технологиялық көрсеткіштердің айтарлықтай төмендеуінсіз жүзеге асатыны көрсетілді. Бұл ұсынылған технологияның шикізаттық базасын кеңейтіп, ресурстық және экономикалық тиімділігін арттырады.

Ұлғайтылған масштабтағы тәжірибелердің нәтижелері зертханалық деректердің қайта өндірілуін және балқыту өнімдері арасында компоненттердің тұрақты түрде таралуын растады, бұл әзірленген режимдердің практикалық тұрғыдан іске асырылу мүмкіндігін және оларды екінші реттік қорғасын өндірісінің қолданыстағы кәсіпорындары жағдайында енгізуге болатынын дәлелдейді.

Осылайша, диссертациялық жұмыста хлорқұрамды қорғасын шаңдарын электротермиялық қайта өңдеудің термодинамикалық және кинетикалық заңдылықтары жөнінде жаңа ғылыми мәліметтер алынды, процестің тиімді технологиялық параметрлері әзірленіп, тәжірибелік түрде негізделді. Бұл параметрлер металдардың жоғары дәрежеде алынуын қамтамасыз етіп, экологиялық жүктемені төмендетуге мүмкіндік береді. Алынған нәтижелер қорғасынқұрамды техногендік қалдықтар мен екіншілік шикізатты қайта өңдеуге арналған электротермиялық агрегаттарды жобалау және жаңғырту кезінде пайдаланылуы мүмкін.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Habashi, F. (2017). Metallurgy, History of. In Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Elsevier. Retrieved from https://ndl.ethernet.edu.et/bitstream/123456789/17015/1/Fathi_Habashi.pdf
- 2 Xing, P., Wang, C., Wang, L., Ma, B., & Chen, Y. (2019). Hydrometallurgical recovery of lead from spent lead–acid battery paste via leaching and electrowinning in chloride solution. *Hydrometallurgy*, 189, 105134. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105134>.
- 3 Oustadakis, P., Tsakiridis, P. E., & Katsiapi, A. (2010). Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD). Part I: Characterization and leaching by diluted sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 104, 234–241. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.01.008>
- 4 Tsakiridis, P. E., Oustadakis, P., Katsiapi, A., & Agatzini-Leonardou, S. (2010). Hydrometallurgical process for zinc recovery from EAFD. Part II: Downstream processing and zinc recovery by electrowinning. *Journal of Hazardous Materials*, 179, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.059>
- 5 Ma, Y., & Qiu, K. (2015). Recovery of lead from lead paste in spent lead–acid battery by hydrometallurgical desulfurization and vacuum thermal reduction. *Waste Management*, 40, 151–156. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.03.010>
- 6 World Health Organization. (2024). Lead poisoning and health. <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health>
- 7 European Commission. (2021). Proposal for a Regulation on waste shipments – revision of the Waste Shipment Regulation (EU 2021/1840). Retrieved from https://environment.ec.europa.eu/topics/waste-and-recycling/waste-shipments_en
- 8 Hydrometallurgical Treatment of EAF By-Products for Metal Recovery: Opportunities and Challenges. *Metals*, 2025, 15(8), article 914. DOI: 10.3390/met15080914
- 9 Zinc Recovery from Steelmaking Dust by Hydrometallurgical Methods. *Metals*, 2018, 8(7), article 547. DOI: 10.3390/met8070547
- 10 A New Hydrometallurgical Process for Metal Extraction from Electric Arc Furnace Dust Using Ionic Liquids. *Materials*, 2022, 15(23), 8648. DOI: 10.3390/ma15238648
- 11 Leclerc N, Meux E, Lecuire JM. Hydrometallurgical recovery of zinc and lead from electric arc furnace dust using mononitritotriacetate anion and hexahydrated ferric chloride. *J Hazard Mater*. 2002 Apr 26;91(1-3):257-70. doi: 10.1016/S0304-3894(01)00394-6. PMID: 11900917.
- 12 Haakana T., Saxén B., Lehtinen L., Takala H. et al. Outotec direct leaching application in China // *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2008. Vol. 108, No. 5. P. 245–251.
- 13 Hydrometallurgical recovery of zinc and lead from electric arc furnace dust using mononitritotriacetate and ferric chloride. *Hydrometallurgy*, 2002, Vol. 64, Issue 1, pp. 57–67. DOI: 10.1016/S0304-386X(01)00168-1

14 Recovery of Valuable Materials Based on Pb and Zn in the Hydrometallurgical Processing of Copper Shaft Furnace Dust. Materials (Basel), 2025, 18(9):1935. DOI: 10.3390/ma18091935

15 Лукомская Г. А., Мавлянов К. А., Халматов М. М. Переработка тонких конвертерных пылей медеплавильного производства ОАО «Алмалыкский ГМК» // Горный вестник Узбекистана. 2005. № 1. С. 23–27. 4.

16 Masajo K., Mikio O., Hidenori N. Processing of dust in the factory of the company «Mitsui kinzoku» // Nihon kara kaysi. 1985. No. 2. 1166. P. 247–251.

17 Li X., Hu Z. Precipitation of PbCO_3 from Leach Liquors. J. Chem. Eng., 2016, 308, 123–131. DOI: 10.1016/j.jce.2016.04.005

18 Recovery of Valuable Materials Based on Pb and Zn in the Hydrometallurgical Processing of Copper Shaft Furnace Dust. Materials (Basel), 2025, 18(9), 1935. DOI: 10.3390/ma18091935

19 Zhang Y., Li H., Wang J. Sulfate-leaching of lead from industrial dusts using H_2SO_4 – NaCl solutions. Hydrometallurgy, 2020, 195, 105404. DOI: 10.1016/j.hydromet.2020.105404

20 Марченко Н. В., Ковтун О. Н. Разработка технологии переработки тонких пылей медеплавильных заводов // Цветные металлы. 2020. № 8, с. 45–52. DOI: 10.17580/tsm.2020.08.03

21 Исабаев С. М., Кузгибекова Х. М., Зиканова Т. А., Жинова Е. В. Комплексная гидрометаллургическая переработка свинцовых мышьяксодержащих пылей медного производства // Цветные металлы. 2017, № 8. С. 33–40. DOI: 10.17580/tsm.2017.08.04

22 Сергеева Ю. Ф., Мамяченков С. В., Сергеев В. А., Карелов С. В., Галлямова Н. Р. Гидрометаллургическая технология переработки тонких пылей медеплавильного производства с использованием комплексобразующего реагента // Цветные металлы. 2013. № 8. С. 79–82.

23 Zhu W., Zhang H., Wang J., et al. Leaching of lead from sphalerite concentrate direct leaching residue by hydrochloric acid and sodium chloride for preparation of lead oxides. Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy, 2020, Vol. 56, No. 2, pp. 247–255. DOI: 10.2298/JMMB2002247Z

24 Chen CS, Shih YJ, Huang YH. Recovery of lead from smelting fly ash of waste lead-acid battery by leaching and electrowinning. Waste Manag. 2016 Jun;52:212–20. doi: 10.1016/j.wasman.2016.03.056. Epub 2016 Apr 9. PMID: 27072618.

25 Pan, J., Sun, Y., Li, W. et al. A green lead hydrometallurgical process based on a hydrogen-lead oxide fuel cell. Nat Commun 4, 2178 (2013). <https://doi.org/10.1038/ncomms3178>

26 Laubertová M, Sisol M, Briančin J, Trpčevská J, Ružičková M. Recovery of Valuable Materials Based on Pb and Zn in the Hydrometallurgical Processing of Copper Shaft Furnace Dust. Materials. 2025; 18(9):1935. <https://doi.org/10.3390/ma18091935>

27 Mamyachenkov, S. V., Anisimova, O. S., Toporkova, Yu. I., & Prodanova, D. A. Studies on the regularities of the steelmaking zinc-bearing dusts leaching in

ammonium chloride solutions. *Non-ferrous Metals*. 2019. No. 2. pp. 17–22.
<https://doi.org/10.17580/NFM.2019.02.03>

28 Ma, Aiyuan & Zhang, Libo & Peng, Jinhui & Zheng, Xuemei & Yang, Kun & Chen, Weiheng. (2016). Extraction of zinc from blast furnace dust in ammonia leaching system. *Green Processing and Synthesis*. 2016; 5: 23–30. DOI:[10.1515/gps-2015-0051](https://doi.org/10.1515/gps-2015-0051)

29 Zheng X, Li J, Ma A, Liu B. Recovery of Zinc from Metallurgical Slag and Dust by Ammonium Acetate Using Response Surface Methodology. *Materials*. 2023; 16(14):5132. <https://doi.org/10.3390/ma16145132>

30 Якорнов С. А., Панышин А. М., Козлов П. А., Ивакин Д. А. Современное состояние технологий выщелачивания пылей черной металлургии и продуктов их пирометаллургической переработки (кислотная, аммонийная и щелочная технологии). *Цветные металлы*. 2017. №5. <https://doi.org/10.17580/tsm.2017.05.05>

31 Sonmez, M. & Kumar, Ramachandran. (2009). Leaching of waste battery paste components. Part 1: Lead citrate synthesis from PbO and PbO₂. *Hydrometallurgy*. 95. 53–60. 10.1016/j.hydromet.2008.04.012.

32 Mondal, A., Ciro, E., Lupi, C. et al. Lead Electrowinning Process from Exhausted Lead Acid Batteries by Using Acidic and Alkaline Electrolytes. *J. Sustain. Metall.* 8, 1744–1755 (2022). <https://doi.org/10.1007/s40831-022-00598-6>

33 Geng, Xiao & Ru, Juan-jian & Hua, Yi-xin & Zhang, Wen-wen. (2022). The Recovery of Lead from Spent Lead Acid Battery Paste by Electrodeposition in Deep Eutectic Solvent. *Journal of Sustainable Metallurgy*. 8. 10.1007/s40831-022-00563-3.

34 Lin X., Peng Z., Yan J., Li Z., Hwang J.-Y., Zhang Y., Li G., Jiang T. Pyrometallurgical recycling of electric arc furnace dust. *J. Clean. Prod.* 2017;149:1079–1100. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.02.128.

35 Małeckı S, Gargul K, Warzecha M, Stradomski G, Hutny A, Madej M, Dobrzyński M, Prajsnar R, Krawiec G. High-Performance Method of Recovery of Metals from EAF Dust—Processing without Solid Waste. *Materials*. 2021; 14(20):6061. <https://doi.org/10.3390/ma14206061>

36 Jie Wang, Yingyi Zhang, Kunkun Cui, Tao Fu, Jianjun Gao, Shahid Hussain, Tahani Saad AlGarni, Pyrometallurgical recovery of zinc and valuable metals from electric arc furnace dust – A review. *Journal of Cleaner Production*. Volume 298, 2021, 126788, ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126788>.

37 Chen Li, Wei Liu, Fen Jiao, Congren Yang, Gonghao Li, Shiyang Liu, Wenqing Qin. Separation and recovery of zinc, lead and iron from electric arc furnace dust by low temperature smelting. *Separation and Purification Technology*. Volume 312, 2023, 123355, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123355>.

38 Подусовская Н.В., Комолова О.А., Григорович К.В., Демин К.Ю., Анисонян К.Г. Анализ процесса селективного извлечения свинца и цинка из пыли ДСП при карботермическом восстановлении // *Металлы*. - 2025. - №3. - С. 14-31. doi: [10.31857/S0869573325031431](https://doi.org/10.31857/S0869573325031431)

39 Xiao-ming Zhang et al. Separation and recovery of zinc, lead and iron from electric arc furnace dust by low-temperature smelting. Separation and Purification Technology, 2023, 312:123355. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.123355

40 D. Li et al. Pyrometallurgical recovery of zinc and valuable metals from electric arc furnace dust – A review. Journal of Cleaner Production, 2021, 298:126788. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.126788

41 Xuekui Niu et al. Historical Lead Smelting Slag Harmlessness and Valuable Metals Recovery: A Co-Treatment of Lead Slag and Zinc-Bearing Material in Rotary Kiln. Sustainability, 2022, 14(20):13647. DOI: 10.3390/su142013647

42 M. Chen et al. Recovery of Metals from Copper Smelting Slag Using Coke and Biochar. Journal of Sustainable Metallurgy, 2024, 10:360-374. DOI: 10.1007/s40831-024-00793-7.

43 Jing Yang et al. Effectiveness of thermal treatment on Pb recovery and Cl removal from sintering dust. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403:123595. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123595.

44 Mingyang Li et al. Ammonia chloride assisted air-chlorination recovery of tin from pyrometallurgical slag of spent lead-acid battery. Separation and Purification Technology, 2021. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.117503.

45 Свиридова Т.В. Химия твердого тела: топохимическая кинетика. Учебное пособие. – Минск, БГУ, 2011. - 23 с.

46 Жарменов А.А., Сыдыков А.О, Мазулевский Е.А., Серикбаева А.К. Кинетика спекания свинцового шлама медного производства. Доклады НАН РК. Алматы, 2007. № 4 – С. 62-65.

47 Молдабаева Г.Ж., Тайыров Д.Ж. Қорғасын хлоридті шандарын тотықсыздандыра электрбалқыту кезінде қорғасын оксихлоридінің реакциялық-флюстеуші қоспалармен өзара әрекеттесуінің кинетикалық аспектілері. Сәтбаев Оқулары-2025: «Инженерлік және өндірістік жүйелердегі жасанды интеллект: процестерді оңтайландыру мен автоматтандыру шешімдері» халықаралық ғылыми – практикалық конференцияның еңбектері, 12 сәуір 2025 ж., I том, 308-315 б. <https://doi.org/10.51301/SIC.2025.i1.45>



Satbayev International Conference – 2025:

«Инженерлік және өндірістік жүйелердегі жасанды интеллект: процестерді оңтайландыру мен автоматтандыру шешімдері» халықаралық конференцияның еңбектері

Proceedings of the Satbayev International Conference – 2025:

«Artificial intelligence in engineering and production systems: solutions for optimization and automation of processes»

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ
Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева

MINISTRY OF SCIENCE AND HIGHER EDUCATION OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satbayev

«INTERNATIONAL SATBAYEV CONFERENCE 2025

(Сәтбаев Оқулары-2025).

ИНЖЕНЕРЛІК ЖӘНЕ ӨНДІРІСТІК ЖҮЙЕЛЕРДЕГІ ЖАСАНДЫ

ИНТЕЛЛЕКТ: ПРОЦЕСТЕРДІ ОҢТАЙЛАНДЫРУ МЕН

АВТОМАТТАНДЫРУ ШЕШІМДЕРІ

халықаралық ғылыми – практикалық конференцияның

ЕҢБЕКТЕРІ

12 сәуір 2025 ж.

I Том

ТРУДЫ

Международной научно-практической конференции

«INTERNATIONAL SATBAYEV CONFERENCE 2025

(Сатпаевские Чтения – 2025).

ИСКУССТВЕННЫЙ ИНТЕЛЛЕКТ В ИНЖЕНЕРНЫХ И

ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СИСТЕМАХ: РЕШЕНИЯ ДЛЯ

ОПТИМИЗАЦИИ И АВТОМАТИЗАЦИИ ПРОЦЕССОВ

12 апреля 2025 г.

Том I

PROCEEDING

International scientific and practical conference

«INTERNATIONAL SATBAYEV CONFERENCE 2025

(Satbayev Conference - 2025).

ARTIFICIAL INTELLIGENCE IN ENGINEERING AND PRODUCTION

SYSTEMS: SOLUTIONS FOR OPTIMIZATION AND AUTOMATION OF

PROCESSES

12 april 2025

Volume I

Алматы 2025

УДК 622
ББК 33.1
I-10

Труды Международной научно-практической конференции «INTERNATIONAL SATBAYEV CONFERENCE 2025 (Сатпаевские Чтения – 2025). Искусственный интеллект в инженерных и производственных системах: решения для оптимизации и автоматизации процессов».

Бегентаев М. М.	– Председатель Правления – Ректор, председатель
Кульдеев Е. Н.	– Член Правления – Проректор по науке и корпоративному развитию, заместитель председателя
Шалабаев С.К.	– Член Правления – Проректор по административной, социальной и воспитательной работе, заместитель председателя
Ауелхан Е. С.	– И.о. Директора Института геологии и нефтегазового дела
Рысбеков К.Б.	– Директор Горно-металлургического института имени О. Байконурова
Чинибаев Е.Г.	– И.о. Директора Института автоматизации и информационных технологий
Елемесов К.К.	– Директор Института энергетики и машиностроения
Куспангалиев Б.У.	– Директор Института архитектуры и строительства имени Т. Басенова
Амралинова Б.Б.	– Директор Института управления проектами
Абдуллаев С. С.	– Руководитель Школы «Транспортная инженерия и логистика» имени М. Тынышпаева
Буршукова Г. А.	– Заместитель директора Департамента стратегического развития

«INTERNATIONAL SATBAYEV CONFERENCE 2025 (Сатбаев оқулары-2025). Инженерлік және өндірістік жүйелердегі жасанды интеллект: процестерді оптимизациялау мен автоматтандыру шешімдері» = «INTERNATIONAL SATBAYEV CONFERENCE 2025 (Сатпаевские чтения -2025). Искусственный интеллект в инженерных и производственных системах: решения для оптимизации и автоматизации процессов» = «INTERNATIONAL SATBAYEV CONFERENCE 2025 (Satbayev Conference - 2025). Artificial Intelligence in Engineering and Production Systems: Solutions for Optimization and Automation of Processes»: Материалы Международной научно-практической конференции – Алматы: КазННТУ, 2025. -Том 1.- 1199 с. – Англ., каз., рус

ISBN 978-601-323-576-9

В сборнике рассматриваются результаты научных исследований в следующих направлениях: Цифровая трансформация в Горно-металлургической отрасли; Искусственный интеллект в управлении природными ресурсами: перспективы для геологоразведки, нефтегазовой индустрии и химической инженерии; Передовые технологии искусственного интеллекта в инженерии и производственных системах; AI & tech: data, cyber & smart systems; Искусственный интеллект в области архитектуры и строительства; Искусственный интеллект и проектный менеджмент: инновационные решения в образовании, инженерии и устойчивом развитии.

ISBN 978-601-323-574-5
ISBN 978-601-323-576-9

© КазННТУ им. К.И. Сатпаева, 2025

<https://doi.org/10.51301/SIC.2025.i1.45>

Kinetic aspects of lead oxychloride interaction with reactive-fluxing additives in reducing electric smelting of lead chloride dusts

G.Zh. Moldabaeva*, D.Zh. Tayyrov

Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

*Corresponding author: gulnara.moldabayeva@satbayev.university

Abstract. The kinetics of lead oxychloride interaction with sodium carbonate and carbon-containing reducing agent was studied. As a result of experimental studies, it was established that the degree of interaction of lead oxychloride with sodium carbonate directly depends on temperature. At a temperature of 800 °C, the degree of interaction reaches 93%, and with an excess of carbon, this figure is 95.3%. With an increase in temperature to 900 °C, the degree of interaction increases to 98.7%. This indicates a significant effect of carbon on the speed and efficiency of the process. For different degrees of interaction (40, 50, 60%) in the temperature range of 600-800 °C, the activation energy was calculated, which was 39.75 kJ/mol, 35.67 kJ/mol and 34.2 kJ/mol, respectively. These figures confirm that with increasing temperature, the activation energy decreases, which facilitates the reaction.

The results of the study showed that excess sodium carbonate not only increases the reaction rate, but also ensures complete decomposition of lead oxychloride. In addition, the presence of a carbon-containing reducing agent has a positive effect on the course of the reaction, facilitating the release of lead in pure metallic form.

Based on kinetic studies, reaction rate equations were determined, which proves the possibility of their application in industrial processes. The use of the obtained data allows increasing the efficiency of processing lead chloride dusts in metallurgical production. It was also found that the experimental data are in good agreement with theoretical calculations, which confirms the correctness of the study.

Keywords: Lead chloride dusts, electric smelting, reaction kinetics, activation energy.

1. Кіріспе

Қайталама қорғасын шикізатын шахталық тотықсыздандырып балқыту арқылы өңдеу кезінде хлор құрамды қорғасын шаңдарын қоса алғанда, бірнеше жартылай өнімдер түзіледі [1-2]. Мұндай шаңдардың құрамы, %: 55-62 Pb; 0,8-2,0 Sb; 0,7-1,8 Sn; 0,5-1,0 Zn; 0,3-0,5 Cu; 13-25 Cl және S [3]. Құрамындағы қорғасын, сурьма және қалайының жоғары мөлшеріне байланысты бұл шаңдар айтарлықтай құнды болып табылады. Алайда, бұл шаңдарды стандартты технологиялар бойынша әрі қарай өңдеу қорғасынның хлоридті формада газ тәрізді фазаға өтуіне әкеліп, алынған қайталама ұшырындылардың хлормен байытылуына, металлургиялық өндірісте хлор мен қорғасынның айналымының ұлғаюына, металдардың шығынының артуына және қоршаған ортаның ластануына себеп болады. Хлоридті шаңдарды

© 2025. G.Zh. Moldabaeva, D.Zh. Tayyrov

<https://conference.satbayev.university/>. Published by Satbayev University

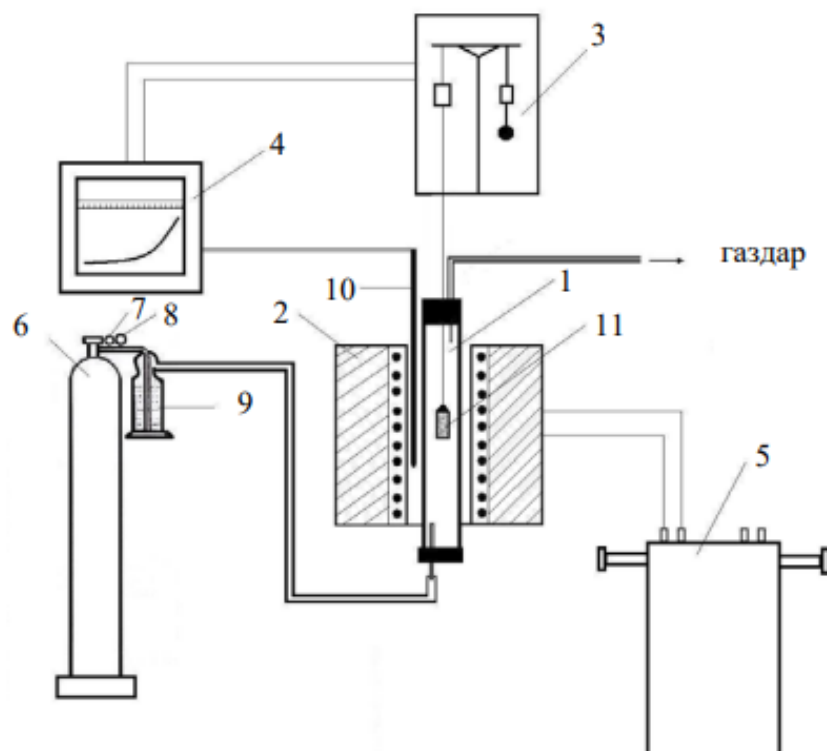
This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License

(<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted reuse, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

өңдеудің тиімді әдістерінің бірі – натрий карбонаты немесе сілтілік металдардың карбонат және сульфат қоспалары бар төмен температуралы электрбалқыту әдісі. Бұл әдіс тотықсыздандырғыш атмосферасында жүргізіліп, қорғасын мен сурьманың қорғасын-сурьма қорытпасына жоғары деңгейде бөлінуін және өндірістік циклдан хлордың шығарылуын қамтамасыз етеді [4]. Осыған байланысты, хлоридті шаңдарды реакциялық-флюстеуші қоспалармен электрбалқытудың оңтайлы параметрлерін анықтау үшін қорғасын оксихлоридтерінің натрий карбонаты және көміртек неізіндегі тотықсыздандырғышпен (хлоридті қорғасын шаңдарын электрбалқытудың негізгі шихта компоненттері) өзара әрекеттесуінің кинетикалық заңдылықтарын алдын ала зерттеу қажет.

2. Зерттеу әдістері мен материалдары

Хлоридті шаңдарды қайта өңдеу барысында жүретін реакцияларды физика-химиялық зерттеулерде маңызды әрі күрделі міндеттердің бірі – бастапқы кезеңді зерттеу болып табылады. Бұл кезеңде айналу жылдамдығының күрт артуы байқалады. Хлоридті шаңның негізгі құрамдас бөліктерінің реакциялық-флюстеуші қоспалармен және тотықсыздандырғышпен фазалар арасындағы өзара әрекеттесуінің кинетикалық ерекшеліктерін анықтау үшін изотермиялық жағдайда термогравиметриялық әдіс қолданылды (1-сурет).



1 – кварц ретортасы; 2 – электр пеші; 3 – таразы; 4 – КСП-4 потенциометрі; 5 – кернеу реттегіші; 6 – аргон газы бар баллон; 7 – реометр; 8 – манометр; 9 – газ тазарту жүйесі; 10 – вольфрам-рений термопарасы; 11 – шихта салынған алунд тигелі

Сурет 1. Реакция кинетикасын зерттеуге арналған қондырғы сұлбасы

Термогравиметриялық қондырғы (1-сурет) қатты қоспалардағы реакция кинетикасын (газ тәрізді өнімдердің бөлінуімен бірге) зерттеу үшін пайдаланылды және ол кварц ретортасынан (1), бөлшектеңетін электр пешінен (2), масса өлшеу және бақылау жүйесінен (3, 4), кернеу реттегішінен (5) және тазартылған бейтарап тасымалдаушы газ баллонынан (6) тұрды. Реакциялық аймақты қыздыру нихром қыздырғышы бар түтікше электр пеші (2) көмегімен жүзеге асырылды. Пеш құрылымы 1250 °C-қа дейінгі ең жоғары жұмыс температурасын қамтамасыз етіп қана қоймай, сонымен қатар, оны кварц ретортасы бойымен тігінен жылжыту арқылы жұмыс аймағын бағытты түрде өзгертуге мүмкіндік берді. Температураны бақылау және реттеу жүйесі кернеу реттегішінен (5), КСП-4 потенциометрінен (4) және вольфрам-рений термопарадан (10) тұрып, ± 5 °C дәлдікпен температураны реттеуге мүмкіндік берді.

Кварц ретортасының төменгі бөлігі инертті газ – аргонды реакциялық кеңістікке жіберу үшін тесік жасалған резеңке тығынмен жабылды. Кварц ретортасының жоғарғы бөлігі де резеңке тығынмен жабылды, онда титан жібі мен шығатын газдарды әкетуге арналған екі тесік болды.

Кинетикалық параметрлерді анықтау бойынша эксперименттер 500-1000 °C температурааралығында жүргізілді. Қорғасын құрамдас шаң компоненттерінің натрий тұздарымен тотықсыздандырғыш ортасында әрекеттесу кинетикасын зерттеу үшін бастапқы материалдар ретінде «талдау үшін таза» («чда») санатындағы сусыз натрий карбонаты мен «химиялық таза» («хч») маркалы қорғасын оксихлориді қолданылды. Пайдаланылған материалдардың ірілігі -0,074 мм-ден аспады. Әрбір экспериментте зерттелетін үлгілердің массасы реакциялардың стехиометриялық қатынасына сәйкес алынды.

Эксперимент жүргізу әдістемесі келесідей болды. Бастапқы үлгі алунд тигельге (11) салынып, кварц ретортасының (1) жұмыс аймағына орналастырылды. Содан кейін реакциялық аймаққа алдын ала тәжірибе температурасына дейін қыздырылған электр пеші жылжытылды. Эксперименттер барысында тигель титан жібіне ілініп, аналитикалық таразыларға (3) жалғанды, бұл үлгінің массасының 0,0001 г дәлдікке дейін өзгеруін тіркеуге мүмкіндік берді. Үлгінің реакциялық аймаққа түсу уақыты 1-5 секундты құрады.

Эксперименттің басталу сәті аналитикалық таразылардағы өлшеу шкаласының аздап ауытқуымен белгіленді. Тәжірибе аяқталғаннан кейін пеш төмен түсірілді. Үлгілер толық суытылғаннан кейін өлшеніп, талдауға жіберілді.

3. Зерттеу нәтижелері және талқылау

Қорғасын оксихлоридінің натрий карбонаты және көміртегімен әрекеттесу кинетикасы. Қайталама қорғасын өндірудің хлоридті шаңдарының негізгі компоненті – қорғасын оксихлориді. Қорғасын оксихлоридінің сода арқылы әрекеттесуі нәтижесінде қорғасын металдық фазаға өтеді. Қорғасынның алыну тиімділігіне температура және реакциялық қоспадағы сода мөлшері елеулі әсер етеді.

Математикалық өңдеу нәтижелері көрсеткендей, қарастырылып отырған жүйедегі өзара әрекеттесу кинетикасы келесі үш теңдеудің бірімен жеткілікті дәлдікпен сипатталады [5-6]:

- Аврами-Ерофеев теңдеуі:

$$\ln \ln \frac{1}{1-x} = \ln k - n \ln \tau; \quad (1)$$

- Праут-Томпкинс теңдеуі:

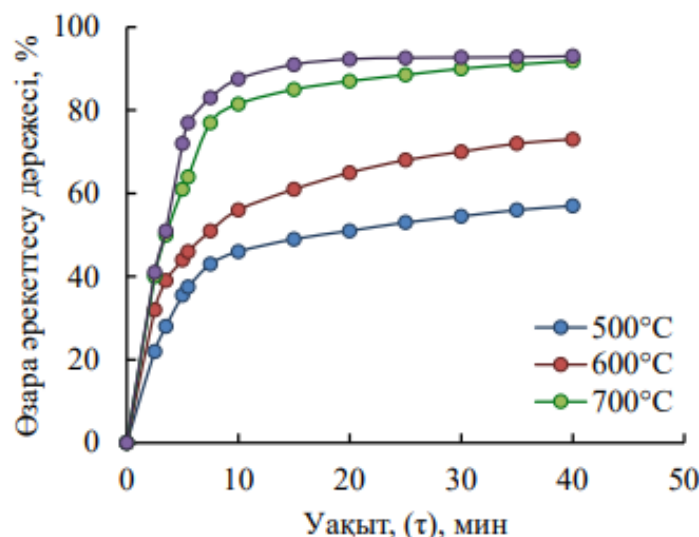
$$\ln \frac{x}{1-x} = k \ln \tau - c; \quad (2)$$

- Дроздов-Ротинян теңдеуі:

$$\frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1-x} = \beta \frac{x}{\tau} - M \quad (3)$$

мұнда: x – өзара әрекеттесу дәрежесі,
 τ – өзара әрекеттесу уақыты,
 k – жылдамдық константасы,
 n – теңдеу параметрі,
 c – интегралдау тұрақтысы,
 β – тежелу коэффициенті,
 M – реагенттердің қасиеттеріне тәуелді теңдеу параметрі.

Қорғасын оксихлоридінің содамен әрекеттесу кинетикасын зерттеу 500, 600, 700 және 800 °C температураларда жүргізілді. Температуралық диапазон 500 °C-та қорғасынның едәуір бөлігі (57 %-ға дейін) металл фазасына ауысатынымен, ал 800 °C-та бастапқы оксихлоридтің сублимациясы (возгонка) байқалуымен анықталады (2-сурет). Әрекеттесу дәрежесі газ фазасына өткен оттегінің (CO_2 және CO қосылыстарындағы) жалпы мөлшерінің бастапқы оксихлоридтердегі оттегінің мөлшеріне қатынасымен анықталды. Температураның жоғарылауымен оксихлоридтердің содамен әрекеттесу дәрежесі артады: 600 °C-та – 70 %, 700 °C-та – 91,85 %, ал 800 °C-та – шамамен 93 %.



Сурет 2. Қорғасын оксихлоридінің содамен және көміртекпен әрекеттесу кинетикасы

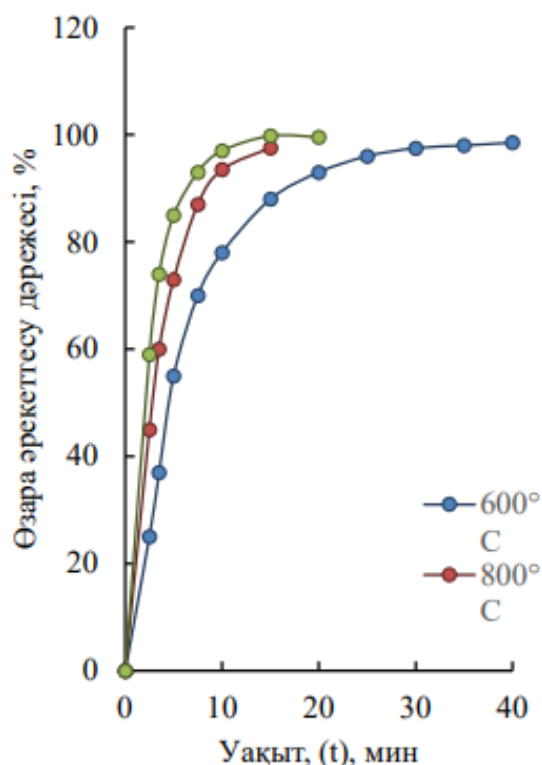
(1) теңдеуі келесі түрленулерді сипаттайды: а) сфералық ядролардың тұрақты санының өсуі (олардың өзара қабаттасуын (перекрывания) ескере отырып); б) ядролар санының тұрақты жылдамдықпен өсуі (қабаттасуын (перекрывания) ескере отырып). Әрекеттесудің шектеуші кезеңі – өнімнің белсенді орталықтарда түзілуі немесе олардың өсуі. Ядролардың түзілуі кристалл торының деформациясымен қатар жүреді, яғни процестің жылдамдығы тек химиялық емес, сонымен қатар кристаллохимиялық факторларға да тәуелді.

500-ден 800 °C-қа дейін температураның жоғарылауымен n параметрінің мәндері 0,26-0,47 аралығында өзгереді, бұл процестің (1) теңдеуге сәйкес диффузиямен басқарылатынын көрсетеді.

(2) теңдеуі өнім фазасына жеткенде үзіліске ұшырайтын сызықтық тармақталған тізбектер түзілу кезеңі арқылы жүретін реакциялардың кинетикасын сипаттайды. Праут-Томпкинс теңдеуі үдеудің негізінен беткі процесс болған жағдайда үдеу кезеңін сипаттауға жарамды. Бұл теңдеу әрекеттесудің ауысу және диффузиялық режимдері үшін қолданылуы мүмкін.

Қорғасын оксихлоридінің содамен әрекеттесу кинетикасын Дроздов-Ротинян теңдеуі бойынша сипаттау белгілі бір дәрежеде реакция өнімдерінің процестің жылдамдығына баяулатушы әсер ететінін болжауға мүмкіндік береді және реакцияның бірінші ретті екенін, бірақ диффузиялық факторлардың тежеуші ықпалымен жүретінін көрсетеді.

Қорғасын оксихлоридінің натрий карбонатымен артық көміртек қатысуымен әрекеттесу кинетикасы. Қорғасын оксихлоридінің натрий карбонатымен тотықсыздандырғыш атмосферасында әрекеттесуі 700, 800 және 900 °C температураларда зерттелді. Бастапқы кезеңде әрекеттесу жоғары жылдамдықпен жүреді. 700 °C-та 10 минут ішінде әрекеттесу дәрежесі 70 %-ға жетеді, бірақ содан кейін әрекеттесу жылдамдығы біртіндеп төмендеп, 60 минуттан кейін бар болғаны 81,7 % құрайды (3-сурет). Бұл реакция бойынша 800 °C температурада әрекеттесу дәрежесінің максималды мәні 95,3 %-ға жетеді. Температураны 900 °C-қа дейін көтергенде, әрекеттесу дәрежесі 98,7 %-ға дейін артады, бұл процестің қарқындылығын артық көміртектің әсерімен түсіндіруге болады. Осы жүйедегі әрекеттесу кинетикасын сипаттау үшін Аврами-Ерофеев теңдеуі ең дәл модель болып табылады.



Сурет 3. Қорғасын оксихлоридінің натрий карбонатымен және артық көміртекпен әрекеттесу кинетикасы

Әрекеттесу дәрежесі бастапқы кезеңде жоғары жылдамдықпен өседі, содан кейін күрт төмендейді және уақыт бойынша айтарлықтай өзгермейді. Математикалық өңдеу барысында масштабтық коэффициент енгізілді: $N = \frac{x-100}{x}$. 1-кестеде $PbO \cdot PbCl_2 - Na_2CO_3 - 2C$ жүйесі үшін эксперименттік және есептелген әрекеттесу дәрежелері, ал 2-кестеде қорғасын оксихлоридінің шихта компоненттерімен әрекеттесу реакциясының көрінерлік активтендіру энергиясы келтірілген. Бөлшекте көрсетілген айналу дәрежесі масштабтық коэффициентті пайдалана отырып есептелген. Айта кету керек, Праут-Томпкинс және Аврами-Ерофеев теңдеулері бойынша есептелген эксперименттік және теориялық әрекеттесу дәрежелері әртүрлі температуралар үшін көрсетілген. Себебі, Праут-Томпкинс теңдеуі автокатализ механизмі арқылы жүретін процестерді сипаттау үшін жиі қолданылады, мұнда реакция жылдамдығы қазірдің өзінде түзілген өнімге тәуелді. Бұл механизм белгілі бір температуралық диапазонға, мысалы, 700-1000 °C аралығына тән болуы мүмкін. Өз кезегінде, Аврами-Ерофеев теңдеуі жаңа фаза түзілуі мен өсуімен байланысты процестерге қолданылады, бұл әдетте 600-1000 °C аралығындағы төмен және орташа температуралар үшін тән болуы мүмкін.

Кесте 1. Эксперименттік және есептелген әрекеттесу дәрежелері

Температура, °C	Жылдамдық тұрақтысы	Өзара әрекеттесудің максималды дәрежесі, %	Орташа квадраттық ауытқу	Теңдеу параметрлері	
				n/β	C/M
Праут-Томпкинс теңдеуі					
700	0,2442	57,5	0,00070		0,5707
900	0,2274	63,05	0,00018		0,3212
1000	0,2871	68,05	0,00054		0,3126
Аврами-Ерофеев теңдеуі					
600	0,1984	78,8/98,54	0,00103	0,8895	1,3316
800	0,1979	87,85/97,54	0,00031	0,1926	1,1363
1000	0,4596	79,41/99,55	0,00026	0,8649	1,259

Кесте 2. Қорғасын оксихлоридінің шихта компоненттерімен әрекеттесу реакциясының көрінерлік активтендіру энергиясы

Жүйе	Әрекеттесу дәрежесі, %	Температура аралығы, °C	Көрінерлік активтендіру энергиясы, E, кДж/моль
$PbO \cdot PbCl_2 - Na_2CO_3 - C$	40	600–800	39,75
	50	600–800	35,67
	60	600–800	34,2

4. Қорытынды

Қорғасын оксихлоридінің натрий карбонаты және көміртек құрамды тотықсыздандырғышпен әрекеттесу кинетикасы зерттелді. Қорғасын оксихлоридінің натрий карбонатымен әрекеттесу дәрежесі 800 °С температурада 93 %-ға жететіні анықталды. Өртүрлі әрекеттесу дәрежелері (40, 50, 60 %) үшін 600-800 °С температура диапазонында активтендіру энергиясы есептелді. Көміртектің артық мөлшері болған жағдайда, қорғасын оксихлоридінің натрий карбонатымен әрекеттесу дәрежесі сәл жоғарылап, 800 °С температурада 95,3 %-ды құрайды. Температураны 900 °С-қа дейін арттырғанда, айналу дәрежесі 98,7 %-ға дейін өседі, бұл көміртектің реакция жылдамдығы мен әрекеттесу дәрежесін арттырудағы айтарлықтай әсерімен түсіндіріледі. Эксперименттік деректер $PbO \cdot PbCl_2 - Na_2CO_3 - C$ жүйесі компоненттерінің әрекеттесу кинетикасын сипаттауға қолданылған математикалық модельдердің жеткілікті дәлдігін растайды.

References

- [1] Карелов С.В., Мамяченков С.В., Набойченко С.С. и др. Комплексная переработка цинк- и свинецсодержащих пылей предприятий цветной металлургии. – М., 1996. – 41 с.
- [2] Бредихин В. Н. Свинец вторичный / В. Н. Бредихин, Н. А. Маняк, А. Я. Кафтаненко. – Донецк: ДонНТУ, 2005. – 245 с.
- [3] Игнатъев В. С., Коротеев Е. С. Промышленная переработка свинцовой хлоридной пыли. Национальная металлургическая академия Украины, г. Днепропетровск. Серия «Металлургия». 2009, № 15, с. 141-143.
- [4] Молдабаева Г.Ж. Технологии комплексной переработки свинецсодержащих отходов цветной металлургии. Монография. Алматы, 2023. – 133 с. ISBN 978-601-323-403-8.
- [5] Свиридова Т.В. Химия твердого тела: топочимическая кинетика. Учебное пособие. – Минск, БГУ, 2011. - 23 с.
- [6] Жарменов А.А., Сыдыков А.О., Мазулевский Е.А., Серикбаева А.К. Кинетика спекания свинцового шлама медного производства. Доклады НАН РК. Алматы, 2007. № 4 – С. 62-65.

Қорғасын хлоридті шандарын тотықсыздандыра электрбалқыту кезінде қорғасын оксихлоридінің реакциялық-флюстеуші қоспалармен өзара әрекеттесуінің кинетикалық аспектілері

Г.Ж. Молдабаева*, Д.Ж. Тайыров

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан

*Корреспонденция үшін автор: gulnara.moldabayeva@satbayev.university

Аңдатпа. Қорғасын оксихлоридінің натрий карбонаты және көміртек негізіндегі тотықсыздандырғышпен әрекеттесу кинетикасы зерттелді. Эксперименттік зерттеулер нәтижесінде, қорғасын оксихлоридінің натрий карбонатымен әрекеттесу дәрежесі температураға тікелей тәуелді екені анықталды. 800 °С температурада әрекеттесу дәрежесі 93 %-ға жетсе, көміртектің артық мөлшері болған жағдайда бұл көрсеткіш 95,3 %-ды құрайды. Температураны 900 °С-қа дейін көтергенде әрекеттесу дәрежесі 98,7 %-ға дейін артатыны байқалды. Бұл көміртектің процестің жылдамдығы мен тиімділігіне айтарлықтай әсер ететінін көрсетеді.

Өртүрлі әрекеттесу дәрежелері (40, 50, 60 %) үшін 600-800 °С аралығында активтендіру энергиясы есептеліп, сәйкесінше 39,75 кДж/моль, 35,67 кДж/моль және 34,2 кДж/моль мәндері

алынды. Бұл көрсеткіштер температура жоғарылаған сайын активтендіру энергиясының төмендейтінін көрсетеді, яғни реакция оңайырақ жүреді.

Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, натрий карбонатының артық мөлшері реакцияның жылдамдығын арттырып қана қоймай, сонымен қатар қорғасын оксихлоридінің толық ыдырауын қамтамасыз етеді. Сонымен қатар, көміртекті тотықсыздандырғыштың болуы да реакция барысына оң әсер етеді, себебі ол қорғасынның таза металл түрінде бөлінуіне ықпал етеді.

Кинетикалық зерттеулер негізінде реакция жылдамдығының теңдеулері анықталып, оларды өндірістік процестерде қолдануға мүмкіндік беретіні дәлелденді. Алынған мәліметтерді пайдалана отырып, металлургиялық өндірістерде қорғасын хлоридті шаңдарын өңдеудің тиімділігін арттыруға болады. Сонымен қатар, тәжірибелік деректер теориялық есептеулермен жақсы үйлесетіні байқалды, бұл зерттеудің дұрыстығын дәлелдейді.

Негізгі сөздер: қорғасын хлоридті шаңдары, электрбалқыту, реакция кинетикасы, активтену энергиясы.

Кинетические аспекты взаимодействия оксихлорида свинца с реакционно-флюсующими добавками при восстановительной электроплавке свинцовых хлоридных пылей

Г.Ж. Молдабаева*, Д.Ж. Тайыров

Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

*Автор для корреспонденции: gulnara.moldabayeva@satbayev.university

Аннотация. Исследована кинетика взаимодействия оксихлорида свинца с карбонатом натрия и углеродсодержащим восстановителем. В результате экспериментальных исследований установлено, что степень взаимодействия оксихлорида свинца с карбонатом натрия напрямую зависит от температуры. При температуре 800 °С степень взаимодействия достигает 93 %, а при избытке углерода этот показатель составляет 95,3 %. При повышении температуры до 900 °С степень взаимодействия увеличивается до 98,7 %. Это указывает на значительное влияние углерода на скорость и эффективность процесса.

Для различных степеней взаимодействия (40, 50, 60 %) в диапазоне температур 600-800 °С была рассчитана энергия активации, которая составила соответственно 39,75 кДж/моль, 35,67 кДж/моль и 34,2 кДж/моль. Эти показатели подтверждают, что с повышением температуры энергия активации снижается, что облегчает протекание реакции.

Результаты исследования показали, что избыток карбоната натрия не только увеличивает скорость реакции, но и обеспечивает полное разложение оксихлорида свинца. Кроме того, присутствие углеродсодержащего восстановителя положительно влияет на ход реакции, способствуя выделению свинца в чистом металлическом виде.

На основе кинетических исследований были определены уравнения скорости реакции, что доказывает возможность их применения в промышленных процессах. Использование полученных данных позволяет повысить эффективность переработки свинцовых хлоридных пылей в металлургическом производстве. Также установлено, что экспериментальные данные хорошо согласуются с теоретическими расчетами, что подтверждает корректность проведенного исследования.

Ключевые слова: свинцовые хлоридные пыли, электроплавка, кинетика реакций, энергия активации

Протокол

о проверке на наличие неавторизованных заимствований (плагиата)

Автор: Тайыров Даулет Жәнібекұлы

Соавтор (если имеется):

Тип работы: Магистерская диссертация

Название работы: Төмен температуралы электртермиялық әдістерді қолдану арқылы қорғасын-хлоридті шаңдарды өңдеу процесін зерттеу

Научный руководитель: Гульнар Молдабаева

Коэффициент Подобия 1: 5.2

Коэффициент Подобия 2: 4.4

Микропробелы: 32

Знаки из других алфавитов: 29

Интервалы: 0

Белые Знаки: 23

После проверки Отчета Подобия было сделано следующее заключение:

- ☒ Заимствования, выявленные в работе, является законным и не является плагиатом. Уровень подобия не превышает допустимого предела. Таким образом работа независима и принимается.
- ☐ Заимствование не является плагиатом, но превышено пороговое значение уровня подобия. Таким образом работа возвращается на доработку.
- ☐ Выявлены заимствования и плагиат или преднамеренные текстовые искажения (манипуляции), как предполагаемые попытки укрытия плагиата, которые делают работу противоречащей требованиям приложения 5 приказа 595 МОН РК, закону об авторских и смежных правах РК, а также кодексу этики и процедурам. Таким образом работа не принимается.
- ☐ Обоснование:

Дата . 16-01-2025

Заведующий кафедрой М.О.И.
Бермешев А.М.Б.


РЕЦЕНЗИЯ

7M07204 – Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту
білім беру бағдарламасы бойынша орындалған
Тайыров Даулет Жәнібекұлының
магистрлік диссертациясына

Тақырыбы: Төмен температуралы электртермиялық әдістерді қолдану
арқылы қорғасын-хлоридті шаңдарды өңдеу процесін зерттеу

Орындалды:

а) Графикалық бөлім 17 парақтарда
б) түсіндірме жазба 85 беттерінде

Магистрлік диссертация түсті металлургия саласындағы ғылыми-техникалық тұрғыдан өзекті мәселені шешуге арналған және қорғасынқұрамды техногендік қалдықтарды қайта өңдеудің технологиялық тәсілдерін әзірлеу мен зерттеуге бағытталған. Зерттеудің негізгі мақсаты – бағалы компоненттерді кешенді түрде бөліп алу деңгейін арттыру және металлургиялық өндірістің қоршаған ортаға әсерін төмендету. Таңдалған тақырып түсті металлургияны дамытудың қазіргі заманғы бағыттарына, ресурсты үнемдеу және экологиялық қауіпсіздік талаптарына, сондай-ақ білім беру бағдарламасының бейініне толық сәйкес келеді.

Зерттеудің өзектілігі күмән тудырмайды, себебі металлургиялық және оған іргелес өндірістердің қорғасынқұрамды шаңдары мен қалдықтары күрделі химиялық-минералогиялық құрамымен сипатталады және бір жағынан бағалы екінші реттік шикізат көзі, екінші жағынан экологиялық қауіпті фактор болып табылады. Оларды қайта өңдеудің ғылыми негізделген технологияларын әзірлеу түсті металлургия кәсіпорындары үшін маңызды практикалық мәнге ие.

Зерттеудің мақсаты мен міндеттері нақты және өзара логикалық байланыста тұжырымдалған. Қойылған міндеттер теориялық аспектілерді (термодинамикалық және кинетикалық талдау) де, сондай-ақ қайта өңдеудің оңтайлы технологиялық режимдерін анықтауға бағытталған эксперименттік зерттеулерді де қамтиды.

Диссертациялық жұмыс құрылымдық тұрғыдан бірізді және кіріспеден, әдеби шолудан, зерттеу әдістемесіне арналған бөлімнен, термодинамикалық, кинетикалық және эксперименттік зерттеулер нәтижелері берілген тараулардан, сондай-ақ қорытындылар мен тұжырымдардан тұрады.

Әдеби шолуда қорғасынқұрамды қалдықтарды қайта өңдеу мәселелері бойынша отандық және шетелдік ғылыми еңбектерге талдау жасалған, қазіргі заманғы технологиялық шешімдер қарастырылып, олардың артықшылықтары мен кемшіліктері көрсетілген. Шолу автордың зерттеліп отырған мәселенің қазіргі жағдайын жақсы меңгергенін дәлелдейді.

Зерттеу әдістемесі жеткілікті деңгейде толық сипатталған, қолданылған әдістер қойылған міндеттерге сай келеді және сенімді эксперименттік деректер алуға мүмкіндік береді. Эксперименттік бөлім жоғары әдістемелік деңгейде орындалып, шикізат құрамы мен технологиялық параметрлерді өзгерту арқылы жүргізілген.

Термодинамикалық және кинетикалық зерттеулер жұмыстың ғылыми тұрғыдан ең маңызды бөліктерінің бірі болып табылады. Олардың негізінде қорғасын қосылыстарының шикізат компоненттерімен өзара әрекеттесу заңдылықтары анықталып, металлдардың бөлінуіне құрамның әсері белгіленген. Алынған нәтижелер дұрыс түсіндірілген және эксперименттік деректермен расталған.

Жұмыста келтірілген графиктер, кестелер мен есептеулер алынған нәтижелерді көрнекі түрде көрсетіп, оларды қабылдауды жеңілдетеді. Тараулар бойынша жасалған

қорытындылар мен жалпы қорытындылар зерттеу мазмұнынан қисынды түрде туындайды және қойылған міндеттерге толық сәйкес келеді.

Жұмыстың негізгі артықшылықтарына мыналарды жатқызуға болады: тақырыптың өзектілігі мен практикалық бағыттылығы; теориялық және эксперименттік зерттеулерді ұштастыратын кешенді тәсіл; алынған қорытындылар мен ұсыныстардың негізділігі; ғылыми терминологияны дұрыс қолдану және нәтижелерді жалпылаудың жеткілікті деңгейі.

ЖҰМЫСҚА ЕСКЕРТУЛЕР

Аталған ескертпелер негізінен пікірталастық сипатта болып табылады және жұмыстың жалпы оң бағасын төмендетпейді:

- кейбір бөлімдерде алынған нәтижелерді басқа авторлардың деректерімен салыстыруды кеңейтуге болар еді;
- ұсынылған шешімдердің өнеркәсіптік апробациясы мүмкіндіктерін талқылауды тереңдету орынды болар еді.

Жұмысты бағалау

Жалпы алғанда, магистрлік диссертация аяқталған ғылыми-біліктілік жұмыс болып табылады және жоғары теориялық әрі эксперименттік деңгейде орындалған. Жұмыс магистрлік диссертацияларға қойылатын талаптарға толық сәйкес келеді, ал оның авторы тиісті білім беру бағдарламасы бойынша магистр дәрежесін алуға лайық. Диссертациялық жоба қорғауға жіберілуге ұсынылады және 95 % («өте жақсы») бағасына лайық деп есептеймін.

Рецензент

PhD д-ры, «Қазақстан-Британ техникалық университеті» АҚ «Материалтану және жасыл технологиялар» мектебінің «Перспективті материалдар және технологиялар» зертханасының басшысы

 Шәріпова Р.Х.
«14» желтоқсан 2026 ж.



ҒЫЛЫМИ ЖЕТЕКШІНІҢ ПІКІРІ

7M07204 – Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту
білім беру бағдарламасы бойынша орындалған
Тайыров Даулет Жәнібекұлының
магистрлік диссертациясына

Тақырыбы: Төмен температуралы электротермиялық әдістерді қолдану
арқылы қорғасын-хлоридті шандарды өңдеу процесін зерттеу

Қазіргі заманғы металлургия өнеркәсібі құрамында бағалы металдар бар өнеркәсіптік қалдықтарды тиімді пайдалану мәселесіне тап болып отыр. Осындай қалдықтардың ішінде қорғасын концентраттарын қайта өңдеу кезінде түзілетін қорғасын-хлоридті шандар ерекше маңызға ие. Бұл материалдардың құрамында қорғасын, сурьма, қалайы және бірқатар ілеспе компоненттер бар, оларды тиімді қайта өңдеу қосымша шикізат көзіне айналдыруға мүмкіндік береді. Дегенмен өндірістік жағдайда мұндай техногендік қалдықтардың едәуір бөлігі жинақталып, экологиялық жүктемені арттырады және толық пайдаланылмай тұрған ресурстар ретінде қалады.

Диссертациялық жұмыста қорғасын-хлоридті шандарды электротермиялық қайта өңдеудің ғылыми негіздері жан-жақты қарастырылған. Жұмыстың өзектілігі құрамында хлоры бар қорғасын шандарын кешенді қайта өңдеудің энергия үнемдейтін, экологиялық қауіпсіз әдістерін әзірлеу қажеттілігінен туындайды. Зерттеу барысында әртүрлі шығу тегі бар шандардың химиялық, фазалық және гранулометриялық құрамы анықталып, олардың жоғары температуралық балқыту кезіндегі әрекет ерекшеліктері терең талданды. Термодинамикалық және кинетикалық зерттеулер электрбалқыту процесінің негізгі реакцияларының мүмкіндігін, процестің өтпелі сипатын және металдардың жоғары дәрежеде алынуына қол жеткізу жолдарын көрсетті.

Диссертациялық жұмыста ұсынылған содалы-тотықсыздандырып электрбалқыту әдісі қорғасын мен сурьманың тиімді алынуын, компоненттердің селективті бөлінуін және хлор шығындарының минималды болуын қамтамасыз етеді. Зерттеулер нәтижесінде тәжірибелік тұрғыда оңтайлы параметрлер анықталды: натрий карбонатының мөлшері, тотықсыздандырғыштың үлесі, балқыту температурасы және ұстап тұру уақыты металл фазасына қорғасын мен сурьманың максималды өтуін қамтамасыз етеді, ал хлордың негізгі бөлігі шлак балқымасына байланысады. Ұлғайтылған масштабтағы тәжірибелердің нәтижелері технологияның тұрақтылығын және өндірісте енгізу мүмкіндігін растайды.

Жұмыс авторының ғылыми ізденісі нәтижесінде хлоридті қорғасын шандарын электротермиялық қайта өңдеудің термодинамикалық және кинетикалық заңдылықтары толық анықталып, практикалық қолдануға жарамды технологиялық параметрлер тәжірибелік түрде негізделді. Бұл диссертациялық жұмыс қорғасын және ілеспе металдардың бөліну дәрежесін арттыруға, хлордың минималды шығынымен металл фазасына өтуін қамтамасыз етуге, сондай-ақ экологиялық жүктемені төмендетуге мүмкіндік беретін маңызды ғылыми-практикалық нәтиже болып табылады.

Қорытындылай келе, магистрлік диссертация толық аяқталған, автордың дербес орындаған ғылыми-біліктілік жұмысы болып табылады және барлық формальды талаптарға толық сәйкес келеді. Жұмыс авторы тиісті білім беру бағдарламасы бойынша магистр дәрежесін алуға құқылы және диссертациялық жұмыс қорғауға ұсынылып, 95 % («өте жақсы») бағаға лайық деп бағаланады.

Ғылыми жетекші

техн. ғыл. канд., қауым. профессор

 – Молдабаева Г.Ж.
«15» қаңтар 2026 ж.

ҚазҰТУ 706-16 Ұ.Ғылыми жетекшінің пікірі