

Южно-Казахстанский университет имени М.Ауэзова

УДК 661.41/44

На правах рукописи

ПАЗЫЛОВА ДАНА ТЕМИРБЕКОВНА

Разработка технологии извлечения хлоридов цветных металлов из шлаков свинцового производства с использованием дистиллерной жидкости

6D072000-Химическая технология неорганических веществ

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:
доктор технических наук,
профессор Глеуов А.С.
доктор технических наук,
профессор Шевко В.М.

Зарубежный научный консультант:
доктор технических наук,
профессор Лавров Б.А.

Республика Казахстан
Шымкент, 2023

СОДЕРЖАНИЕ

	НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
	ОПРЕДЕЛЕНИЯ	5
	ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	6
	ВВЕДЕНИЕ	7
1	АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	11
1.1	Современное состояние производства кальцинированной соды формирования и методы переработки дистиллерной жидкости	11
1.2	Формирование и методы переработки отвальных свинцовых шлаков	18
1.3	Неорганические хлориды цветных металлов	21
	Выводы по первому разделу	21
2	МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	50
2.1	Химические методы анализа исходного сырья и конечных продуктов	22
2.2	Физико-химические методы исследований	25
2.3	Результаты химических и физико-химических исследований исходных материалов	26
	Выводы по второму разделу	30
3	ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ ДИСТИЛЛЕРНОЙ ЖИДКОСТИ ТЕХНОГЕННЫМ ОТХОДОМ	31
3.1	Термодинамический анализ по ΔG^0 взаимодействия силиката цинка с хлоридами дистиллерной жидкости	31
3.2	Компьютерное термодинамическое моделирование извлечения металлов из шлаков хлоридовозгонкой смесью хлоридов кальция и натрия, присутствующих в дистиллерной жидкости	34
3.3	Термодинамическая модель взаимодействия соединений свинца, цинка, меди отвального свинцового шлака с хлоридами натрия и кальция дистиллерной жидкости	37
3.4	Термодинамическая модель взаимодействия силиката цинка с хлоридами натрия и кальция дистиллерной жидкости	45
3.5	Извлечение цветных металлов в виде неорганических хлоридов из отвальных свинцовых шлаков в присутствии хлорсодержащих компонентов дистиллерной жидкости	51
	Выводы по третьему разделу	59
4	КИНЕТИКА ХЛОРИДОВОЗГОНКИ ХЛОРИДОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ОТВАЛЬНЫЙ ШЛАК-ДИСТИЛЛЕРНАЯ ЖИДКОСТЬ	62
4.1	Кинетические закономерности извлечения неорганических хлоридов из отвальных шлаков свинцового производства в	62

	присутствии дистиллерной жидкости	
4.2	Особенности образования неорганических хлоридов цветных металлов	69
	Выводы по четвертому разделу	71
5	УКРУПНЕННО-ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТВАЛЬНЫХ ШЛАКОВ В ВИДЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ХЛОРИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПОНЕНТОВ ДИСТИЛЛЕРНОЙ ЖИДКОСТИ	72
5.1	Предлагаемая технологическая схема извлечения неорганических хлоридов свинца, цинка и меди из свинцовых шлаков с использованием дистиллерной жидкости	87
	Выводы по пятому разделу	91
6	ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ РАЗРАБОТАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ	92
	Выводы по шестому разделу	95
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	96
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	98
	ПРИЛОЖЕНИЯ А- Влияние температуры на термодинамические параметры реакций	109
	ПРИЛОЖЕНИЯ Б- Патенты на полезную модель РК	121
	ПРИЛОЖЕНИЯ В- Акты внедрения НИР в учебный процесс	123
	ПРИЛОЖЕНИЯ Г- Акт о проведении укрупненно-лабораторных испытаний	126

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

- ГОСТ 12.1.018-93. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие требования
- ГОСТ 27025-86. Реактивы. Общие указания по проведению испытаний
- ГОСТ 25336-82. Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
- ГОСТ 24104-2001. Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия
- ГОСТ 14919-83. Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия
- ГОСТ 9147-80. Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия
- ГОСТ Р 53198-2008. Общие требования к методам анализа.
- ГОСТ 4212-2016. Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа
- ГОСТ 25794.1-83. Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для кислотно - основного титрования
- ГОСТ 4919.2-77. Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления буферных растворов
- ГОСТ 4517-87. Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе.
- ГОСТ 701-89. Кислота азотная концентрированная. Технические условия.
- ГОСТ 3778-93 Свинец. Технические условия.
- ГОСТ 3640—94 Цинк. Технические условия
- ГОСТ 14047.1-93 Метод определения свинца.
- ГОСТ 14048.1-93 Метод определения цинка.
- ГОСТ 32221-2013 Метод определения меди.
- ГОСТ 9757-90 Теплоизоляционные материалы. Технические условия.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертации применены следующие термины с соответствующими определениями:

Дистиллерная жидкость - отход производства кальцинированной соды аммиачным способом.

Свинцовый шлак - отход производства свинца после фьюмингования

Хлоридовозгонка-процесс хлорирования, позволяющий отогнать образующиеся при обжиге хлориды металлов в газовую фазу и отделить их от непрохлорированной массы материала.

Бентонитовая глина – природный глинистый минерал, гидроалюмосиликат.

Теплоизоляционный материал – искусственно созданный материал, состоящий из двух или более неоднородных и нерастворимых друг в друге компонентов, соединяемых между собой физико-химическими связями.

Гранулирование - технологический процесс превращения материала в более или менее однородные по размеру гранулы.

Насыпная плотность - масса единицы объема сыпучего вещества, определяемая в т/м^3 .

Термодинамическое моделирование- разновидность математического моделирования, суть которого заключается в термодинамическом анализе равновесного состояния систем в целом.

Энергия активации- эмпирически определяемый параметр, характеризующий показательную зависимость константы скорости реакции от температуры.

Энергия Гиббса- величина, изменение которой в ходе химической реакции равно изменению внутренней энергии системы.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей диссертации применены следующие обозначения и сокращения:

ДЖ	- дистиллерная жидкость
СШ	- свинцовый шлак
ДТА	- дифференциально-термический анализ
РФА	- рентгено-фазовый анализ
ДРОН	- дифрактометр рентгеновский общего назначения
РЭМ	- растровый электронный микроскоп
ΔG	- изменение энергия Гиббса, кДж/моль
T, K	- температура в Кельвинах
τ	- продолжительность процесса, мин

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследуемой темы. В современных условиях, когда во всём мире с особой остротой встал вопрос о защите окружающей природной среды от вредных производственных воздействий, большее значение приобретают исследования в области переработки различных отходов, в частности свинцовых шлаков и отхода производства кальцинированной соды – дистиллерной жидкости.

В настоящее время проблема утилизации дистиллерной жидкости довольно остро стоит во всех странах, производящих соду по данному методу. Применяемые технологии переработки, утилизации и использования данного отхода решают проблему только отчасти, ввиду большого количества образующихся отходов, так при получении 1 т кальцинированной соды образуется 9-10 м³ дистиллерной жидкости. Вследствие этого, в основном происходит накопление отходов в шламонакопителях или осуществляется сброс в водоемы, расположенные неподалеку от действующих производств [1].

Вместе с тем в металлургической отрасли РК в производстве свинца накопилось значительное количество отвальных шлаков, которые на сегодняшний день практически не нашли полной утилизации и оказывают вредное экологическое воздействие на окружающую среду. В целом в Казахстане общее количество отходов цветной металлургии достигает более 5 млрд т [2].

В этой связи предлагаемая нами комплексная безотходная технология переработки отвального свинцового шлака с использованием дистиллерной жидкости в качестве хлорагента для извлечения цветных металлов в виде неорганических хлоридов и теплоизоляционного материала является актуальной и своевременной.

Связь с планом научно-исследовательских работ. Работа выполнялась в соответствии с планом научно-исследовательских работ кафедры «Химическая технология неорганических веществ» Южно-Казахстанского университета имени М. Ауэзова по госбюджетным НИР на 2016-2020 гг. Б-16-02-03 «Исследования по созданию альтернативно-инновационных технологий обогащения сырья и получения продуктов синтеза неорганических соединений из природных рудно-минеральных ресурсов и техногенных отходов различных отраслей промышленности» и на 2021-2025 гг. Б-21-03-02 «Разработка новых перспективных технологий и усовершенствование традиционных технологий получения неорганических продуктов, экологически безопасных удобрений и стимуляторов роста растений на основе минерального сырья и техногенных отходов».

Объекты исследования. Отход производства кальцинированной соды - дистиллерная жидкость, отвальный шлак свинцового производства, неорганические хлориды цветных металлов.

Методы исследования. В диссертационной работе выполнено термодинамическое моделирование при помощи программного комплекса HSC-5.1 Chemistry разработанного Outokumpu Research Oy. Расчеты равновесного распределения элементов и соединений выполнены на основе принципа минимума энергии Гиббса. Кинетические исследования и математическое планирование экспериментов выполнены с использованием метода рототабельного планирования исследований второго порядка - метод Бокса-Хантера; Достоверность результатов экспериментов обеспечивалась применением современных технических средств физико-химического анализа-растрового электронного микроскопа (РЭМ) марки JEOL, спектрофотометра SPECORD75, ИК-фурье спектрометра Shimadzu IR Prestige-21, масс-спектрометра, рентгено-фазового анализатора ДРОН-3, дифференциально-термического анализа (Q-дериватограф).

Цель и задачи исследования. Научное обоснование безотходной переработки дистиллерной жидкости и отвальных шлаков свинцового производства с одновременным извлечением неорганических хлоридов цветных металлов и получением теплоизоляционного материала.

Для достижения цели были решены следующие научные задачи:

- проведение анализа современного состояния формирования, использования и переработки дистиллерной жидкости и отвальных Zn- Pb- Cu содержащих шлаков.

- физико-химические исследования дистиллерной жидкости содового производства и свинцовых шлаков.

- выполнение термодинамического моделирования взаимодействия компонентов дистиллерной жидкости и техногенного отхода.

- исследование кинетических закономерностей и особенностей механизма хлоридовозгонки неорганических хлоридов цветных металлов из отвального шлака в присутствии дистиллерной жидкости.

- определение оптимальных параметров процесса хлоридовозгонки неорганических хлоридов цветных металлов с одновременным получением теплоизоляционного материала из отвального свинцового шлака с использованием в качестве хлорагента дистиллерной жидкости.

- физико-химические особенности продуктов переработки.

Научная новизна:

- впервые установлена температура начала равновесной хлоридовозгонки свинца, цинка, меди из отвальных свинцовых шлаков с использованием дистиллерной жидкости;

- доказано, что уменьшение температуры и повышение степени хлоридовозгонки неорганических хлоридов металлов возможно при уменьшении давления;

- установлено, что в равновесных условиях увеличение степени хлоридовозгонки неорганических хлоридов металлов наблюдается в следующем ряду $PbCl_2 > ZnCl_2 > CuCl$;

- установлено, что хлоридовозгонка неорганических хлоридов свинца, цинка, меди протекает в кинетическом режиме с энергией активацией для свинца от 138 до 88 кДж/моль, меди от 126 до 54 кДж/моль, цинка 58 кДж/моль, для интенсификации процессов необходимо увеличение температуры;
- установлена энергия активации периода зарождения реакции которая для хлоридовозгонки свинца составляет 162 кДж/моль, меди – 140 кДж/моль.
- Хлорирование смеси оксидов хлоридом кальция сопровождается с образованием оксохлоридов свинца ($4PbO \cdot PbCl_2$), кальция ($CaO \cdot CaCl_2$), железа ($FeOCl$).

Практическая значимость:

- проведены укрупненно-лабораторные испытания по извлечению неорганических хлоридов свинца, цинка, меди из отвальных свинцовых шлаков с использованием дистиллерной жидкости в трубчатой вращающейся печи (акт испытаний от 30.06.2022);

- установлено, что хлоридовозгоночным способом из шлаков свинцового производства в присутствии дистиллерной жидкости возможно извлечь в виде неорганических хлоридов цинка 92,9%, свинца 88,3% и меди 87,5%; Огарок после обжига с содержанием 0,08% цинка, 0,03 % свинца и 0,06% меди можно использовать в качестве теплоизоляционного материала.

- на основе теоретических, экспериментальных и укрупненно-лабораторных исследований предложена комплексная технологическая схема извлечения неорганических хлоридов из отвальных свинцовых шлаков в присутствии дистиллерной жидкости-отхода содового производства;

- по предложенной технологии получены 2 патента на полезную модель РК (Патенты на полезную модель №3154 от 17.09.2018., №4038 от 04.06.2019 Способ переработки свинецсодержащих шлаков).

- преимуществом разработанной технологии является извлечение из шлака не только неорганических хлоридов металлов, но и получение теплоизоляционного материала;

-выполненные предварительные технико-экономические расчеты показывают, что себестоимость переработки 1т шлака с извлечением неорганических хлоридов свинца, меди, цинка с использованием вращающихся печей составляет 9700 тенге. Прибыль от переработки 1т шлака - 6915тенге; Срок окупаемости инвестиций составляет 3 года.

- проведены испытания резервного варианта извлечения неорганических хлоридов металлов из шлаков свинцового производства в присутствии дистиллерной жидкости агломерационно-хлорирующим обжигом;

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты термодинамического моделирования взаимодействия компонентов дистиллерной жидкости с основными соединениями характерными для отвальных свинцовых шлаков.

- результаты кинетических исследований и основные закономерности образования и извлечения неорганических хлоридов свинца, цинка, меди при взаимодействии отвальных свинцовых шлаков с дистиллерной жидкостью.
- результаты укрупненно-лабораторных испытаний окислительно-хлорирующего обжига отвальных свинцовых шлаков с дистиллерной жидкостью с извлечением неорганических хлоридов цветных металлов.
- расчет основных экономических показателей извлечения неорганических хлоридов свинца, цинка, меди из отвальных свинцовых шлаков с использованием дистиллерной жидкости.

Степень достоверности и апробация результатов. Результаты диссертационной работы получены с использованием современных методов научных исследований и методик обработки и интерпретации данных с применением компьютерных технологий:

- термодинамическое моделирование на основе многофункционального программного комплекса HSC-5.1, 6 Chemistry.
- рототабельный метод планирования экспериментов второго порядка (план Бокса-Хантера).
- современные методы обработки результатов кинетических исследований.
- укрупненно-лабораторные испытания проведены на современной установке изготовленной ООО «Уралэлектропечь», оснащенной необходимыми приборами для контроля технологического режима, а также устройством для автоматического управления процессом.

Степень достоверности подтверждается достаточной степенью совпадения результатов термодинамического анализа, кинетики и укрупненно-лабораторных испытаний изученных процессов.

Предлагаемая технология извлечения неорганических хлоридов цветных металлов прошла апробацию укрупненно-лабораторными испытаниями в научно-исследовательской лаборатории «Перспективные металлургические технологии» при ЮКУ имени М.Ауэзова.

Публикации по теме диссертации. Основные положения выполненных диссертационных исследований отражены в 10 научных публикациях, в том числе 1 в международном научном журнале, входящем в базу данных Scopus, 4 в изданиях, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования, 5 статьи опубликованы в материалах международных конференций. По результатам исследований получены 2 патента на полезную модель РК.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 108 страницах машинописного текста, содержит 16 таблиц, 65 рисунка. Работа состоит из введения, 6 разделов, заключения, списка использованных источников из 113 наименований и 4 приложений.

1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1 Современное состояние производства кальцинированной соды, формирования и методы переработки дистиллерной жидкости

Государственная политика Казахстана в области обращения с отходами определена в Концепции по переходу Республики Казахстан к «зеленой экономике» и направлена на внедрение раздельного сбора отходов, развитие сектора переработки отходов с получением продукции из вторсырья с привлечением инвестиций, в том числе через государственно-частное партнерство. Согласно Концепции, к 2030 году доля переработки отходов должна быть доведена до 40%, к 2050 году – до 50% [3, стр.1].

В настоящее время вопросам использования отходов производства уделяется большое внимание. Это связано с тем, что в мире накоплены миллиарды тонн промышленных отходов. За многолетний период интенсивного развития всех отраслей промышленности Казахстана накопилось уже свыше 26 млрд. т твердых отходов производства, ежегодно пополняемых на отвалах еще на 1 млрд. т [2]. Участки складирования отходов химической и металлургической отраслей промышленности занимают огромные территории и являются источниками загрязнения всех компонентов окружающей среды.

Кальцинированная сода – один из важнейших продуктов химической промышленности, имеющий обширные области применения и большие объемы производства (Рисунок 1.1).



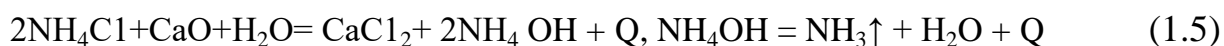
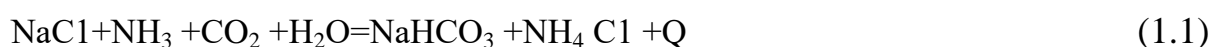
Рисунок 1.1 – Применение кальцинированной соды в промышленности

Примечание – составлено по источнику [4, с.14]

Мировая производительность соды составляет около 50 млн т в год. Основные производители – Китай и Соединенные Штаты Америки, Индия. Общий объем производства соды в странах СНГ составляет 6,5 % мирового производства [5].

В настоящее время мировое производство кальцинированной соды основывается на четырех способах ее получения. Первым по значимости является аммиачный способ – метод Сольве. Второй способ – это получение кальцинированной соды из природного содосодержащего сырья. Третий способ – это комплексная переработка нефелинов на глинозем, кальцинированную соду, поташ и цемент. Четвертый способ заключается в карбонизации гидроксида натрия в карбонат [6].

Химизм технологии по методу Сольве:



Из существующих методов получения кальцинированной соды наиболее широко применяется аммиачный способ (70%), при котором на каждую 1 тонну получаемой соды после регенерации аммиака образуется до 9 м³ дистиллерной жидкости содержащей г/л: 110-120 CaCl₂, 54-58 NaCl, 21-26 взвеси Ca(OH)₂, CaSO₄ и CaCO₃ [7].

В течение последних 5 лет объемы поставок кальцинированной соды в Казахстан варьировались в пределах 302-350 тыс. тонн. Согласно данным «Merchant Research & Consulting Ltd», прогнозируется рост спроса на кальцинированную соду в течение периода 2022-2025 гг. со среднегодовым темпом роста (CAGR) в 4,7% [8]. Основными потребителями кальцинированной соды в нашей стране являются предприятия АО «Стекольная компания «САФ», ТОО «КазФосфат», АО «Алюминий Казахстан», АО «Актюбинский завод хромовых соединений». Казахстан является нетто-импортером данного продукта.

Таким образом, строительство предприятия по производству кальцинированной соды в республике Казахстан является вопросом времени [9].

1.1.1 Методы переработки дистиллерной жидкости

Анализ научно-технической и патентной информации позволил определить, что дистиллерную жидкость производства соды можно применять в различных отраслях, учитывая соответствующие физико-химические, физико-механические и токсикологические свойства отхода содового производства.

В Корее имеют опыт использования отходов содового производства для рекультивации закрытых угольных шахт [10]. Внесение щелочных отходов повысило рН угольных отходов с 3,5 до 6, кроме того, нейтрализовало рН стоков с 4,3 до 6,7. Увеличение рН поверхности позволило обеспечить прорастание семян на нарушенной территории.

Еще одно исследование показывает возможность получения ультратонкого карбоната кальция из дистиллерной жидкости [11]. Новый полученный продукт можно использовать в качестве наполнителя резиновой, красящей и пигментной промышленности.

Китайских ученые Kou, Zhang отходы соды после смешивания с другими материалами предлагают использовать в качестве отсыпки грунтового основания. Они подробно изучили прочностные характеристики содовых смесей с различным соотношением и доказали, что летучая зола и известь, смешанная с отходами соды в соотношении 3:7, в 6,5 раз повышает прочность исходного материала. Указывается, что микроструктура содовых отходов аналогична почве, а гранулометрический состав хорошо подходит для смешивания с другими материалами, которые будут использоваться в качестве инженерного грунта [12].

Авторы [13] электрохимической переработкой отходов содового производства получили жидкое удобрение, состоящее из нитратов кальция, натрия и аммония. При этом в качестве продукта образуется газообразный хлор, используемый для обеззараживания питьевых и сточных вод и получения ценных хлорсодержащих соединений.

Быковский Н.А. и др. также рассмотрели электрохимический способ переработки дистиллерной жидкости с получением гидроокиси кальция, гидроокиси натрия и хлора. Изобретение позволяет упростить способ переработки дистиллерной жидкости, снизить энергозатраты на переработку и получение товарных продуктов. Недостатком данного метода является сложное технологическое оборудование [14].

Известен способ применения дистиллерной жидкости для закачки в нефтяные скважины, чтобы поддержать пластовое давление. Недостатком способа является то, что производство кальцинированной соды должно расположено в районе добычи нефти [15].

В работе [16] показано, что получение хлористого аммония из дистиллерной жидкости в промышленности осуществляется методами выпаривания и высаливания, так же методом выпаривания из дистиллерной

жидкости можно получить гидроксид кальция, натрия, а также соляную кислоту. Процесс заключается в насыщении дистиллерной жидкости гидроксидом натрия до выпадения нерастворимого осадка – гидроксида кальция. После выпадения осадка фильтрат подвергается обработке в трехкамерном мембранном электролизе с получением в том числе соляной кислоты [17]

Коллектив авторов [18] определил оптимальные условия получения пероксида кальция из дистиллерной жидкости, при которых пероксид водорода вводится в реакцию в охлажденном виде ($t = 0-4$ °С). Для увеличения выхода продукта реакции возможно применение перемешивающего устройства и обезвоживание осадка в течение 1–1.5 ч при температуре 125°С.

Авторы Лапшаков Н.В., Опарина Ф.Р. и др.[19] предлагают способ переработки дистиллерной жидкости с получением стеарата кальция. В реакционный сосуд загружают стеариновую кислоту, водный раствор аммиака и воду. Полученный раствор интенсивно перемешивают и нагревают до 65-70°С до полного растворения стеариновой кислоты. Добавляют дистиллерную жидкость и перемешивают 10-20 минут. Мольное соотношение $C_{17}H_{35}COOH: NH_3: CaCl_2=1:1,1:0,5$. Через 30 минут суспензию фильтруют, осадок стеарата кальция промывают водой до отрицательной реакции на хлориды и сушат горячим воздухом, при температуре 80°С. Выход стеарата кальция составил 96-98%.

Иванов А.Н. и др. [20] исследовали метод переработки дистиллерной жидкости с получением волластонита. Данный способ предполагает извлечение β-силиката кальция (волластонита). В качестве основной реакции получения данного синтетического аналога применяется взаимодействие хлористого кальция из дистиллерной жидкости с силикатом натрия из жидкого стекла:



Первоначально дистиллерная жидкость подвергается фильтрованию, в результате которого в осадок выпадают карбонат и водный сульфат кальция. Затем к полученному фильтрату добавляется небольшими порциями, при перемешивании, раствор жидкого стекла. Благодаря высокой температуре, которую имеет дистиллерная жидкость (до 95°С) после прохождения производственного цикла и поступающая на утилизацию, вышеуказанная реакция будет проходить с большим выходом. Образующейся коллоидный раствор концентрируется и метасиликат кальция выпадает в виде опалесценции на дно реактора. Из образующегося фильтрата с помощью очистки можно выделить достаточно чистый хлористый натрий, концентрация которого в растворе составит около 14,5%, который в последствии можно повторно использовать в производстве кальцинированной соды. Осадок же подвергается очистке и осушке в

филтре-прессе. Далее в него вводятся дополнительные компоненты, влияющие на структуру и качество конечного продукта. Полученная смесь отправляется по конвейеру на обжиг при соответствующей температуре. В зависимости от условий проведения технологического процесса получают следующие ценные продукты: волластонит, тоберморит и ксонотлит соответствующей структуры. Недостатком данного способа является многостадийность производства.

Следует отметить возможность получение таблетированного хлорида кальция из дистиллерной жидкости. Солевая суспензия, образующаяся при упарке дистиллерной жидкости до 45%, быстро декантируется и легко фильтруется. После отделения кристаллов хлорида натрия фильтрат упаривается до образования плава хлорида кальция при 120-140⁰С. После охлаждения массу расплава измельчали до требуемого размера и таблетировали на мелкую фракцию [21].

Изобретение авторов [22] может быть использовано в химической промышленности. Подвергают переработке дистиллерную жидкость содового производства, полученную после обработки фильтровой жидкости гидроксидом кальция. Для этого указанную дистиллерную жидкость, содержащую твердые отходы - шлам, обрабатывают соляной кислотой или хлороводородом при температуре 20-100⁰С. Выделяют двуокись углерода и возвращают в процесс получения соды. Изобретение позволяет получать соду без твердых отходов, а также дополнительное количество двуокиси углерода, уменьшить объем и снизить щелочность дистиллерной жидкости, сбрасываемой в шламонакопители.

Результаты исследований [23] показали перспективы применения жидких отходов производства кальцинированной соды в качестве хладоносителя на основе тройной системы $\text{CaCl}_2\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$, определили, что хладоносители на основе этой системы могут

В публикации авторов [24] предложен состав дезинфицирующего средства на основе монохлорида йода в комплексе отходов производства соды и поливинилпирролидона.

Украинскими учеными [25] привели возможные пути утилизации дистиллерной жидкости с получением химически осажденного карбоната кальция. В качестве сырья использовали дистиллерную жидкость и избыточные маточные растворы, образующиеся в производстве очищенного бикарбоната натрия. Процесс состоял из следующих основных стадий: предварительной очистки дистиллерной жидкости от взвешенных частиц, смешения исходных растворов в заданном технологическом режиме, фильтрации и промывки осадка CaCO_3 до полного удаления ионов хлора, а затем сушки, измельчения, рассева и затаривания готового продукта.

Коллектив авторов [26] показал возможность получения кристаллического двухводного хлората кальция и жидкого хлорат-хлорид-кальциевого дефолианта с концентрацией хлората кальция не менее 53% с использованием отхода содового производства.

Необходимо отметить возможность использования отходов содовой промышленности в качестве биологической добавки для рекультивации нарушенных земель [27, 28]. Нарушенные в результате угледобычи земли характеризуются кислой реакцией среды и отсутствием почвенного покрова.

Отходы содового производства имеют высокий показатель рН (7—11). Внесение щелочных отходов позволяет повысить значения водородного показателя нарушенных земель до региональных фоновых значений 5,5—6,5 и проводить дальнейший биологический этап рекультивации земель.

Анализ информации позволил определить возможные направления утилизации отходов производства кальцинированной соды в строительной отрасли (Рисунок 1.2).



Рисунок 1.2 – Направления и варианты использования отходов содового производства в строительной отрасли

Примечание – составлено по источнику [29, с.111]

В исследованиях приведённые в работе [30] предложена технология включения остатка выпаренной дистеллерной жидкости хлористого кальция как пластификатора при изготовлении строительных смесей и арболита.

Сотрудниками Middle East Technical University [31] раскрыта возможность использования осадка содовых отходов в качестве добавки для получения алинитового цемента, индукционный период которого составлял около 15—20 мин, и в отличие от портландцемента, гидратация практически не прекращалась в течение этого периода.

Авторами [32] предложен вариант производства из жидких отходов производства соды мелиоратнта и комплексной минеральной добавки. Наличие карбонатов кальция и магния в составе этого минерального

комплекса способствует насыщению кислотных почв ионами Ca и Mg, что формирует благоприятный pH.

Известен метод применения дистиллерной жидкости в качестве вяжущего для древесно-цементной композиции состава, мас. %: портландцемент 26,2—87,3; дистиллерная жидкость 0,4—7,3; водная суспензия твердых отходов содового производства 5,4—73,4; вода. Древесный наполнитель может быть введен в тот же смеситель [33]. Прочность цементно-стружечных плит, получаемых с использованием указанного вяжущего, при изгибе до 18,2 МПа. Предложенное вяжущее использовали в сырьевой смеси, из которой изготавливали образцы арболита, фибролита и цементно-стружечных плит.

В работе авторов [34] дистиллерную жидкость применяют как добавку, содержащую CaCl₂ и NaCl, к бетонам при зимнем бетонировании, изготовлении местных вяжущих совместным мокрым помолом с гранулированным доменным шлаком и т.д. Высокие концентрации ионов Ca²⁺ и Na⁺ в дистиллерной жидкости обеспечивают активизацию шлака.

Следует отметить возможность использования нитрит-нитрат хлорида кальция (ННХК), который применяют как комплексную добавку в производстве бетонных и железобетонных изделий, позволяющий существенно ускорить твердение бетона, вместе с тем защищает стальную арматуру от коррозии. ННХК образуется после смешивания упаренной дистиллерной жидкости, содержащей более 30 % CaCl₂, с нитратными щелочами производства азотной кислоты. Добавка ННХК является в том числе эффективной противоморозной добавкой [35].

В изобретении [36] приведен способ использования дистиллерной жидкости в составе тампонажного раствора. Для приготовления тампонажнораствора использовали солевую композицию следующего состава, мас. %: CaCl₂ 61,6; CaSO₄ 0,1; Ca(OH)₂ 0,18; NaCl 3,4. Заявляемый тампонажный раствор с использованием в качестве солевого компонента отходов производства соды в стадии дистилляции, дополнительно содержащего микросферы нерасклассифицированные, имеет существенно низкую плотность и превосходит известный тампонажный раствор по прочности камня. Тампонажный раствор на основе цемента может быть использован при цементировании скважин.

Несмотря на широкий спектр возможностей применения отходов производства соды, проблема их утилизации остается актуальной во всем мире, так как даже при существующем объеме производства соды объемы дистиллерной жидкости весьма высоки, а внедрение методов утилизации требует определенных затрат [37].

1.2 Формирование и методы переработки отвальных свинцовых шлаков

В Республике Казахстан отходы горнометаллургической отрасли составляет около 20 миллиардов тонн, из них цветной металлургии ~ 10,1, черной - ~ 8,7 миллиардов тонн [38,39].

В настоящее время свинцовый шлак в основном утилизируется в отвалы или складывается для хранения, и оба эти способа требуют обширных земельных площадей. Согласно статистике, для хранения 10 000 т шлака требуется более 670 м² земли [40]. Свинцовый шлак содержит токсичные элементы, такие как свинец, цинк и кадмий, которые способны мигрировать на большие расстояния от места хранения [41]. В условиях выветривания и выщелачивания степень выделения токсичных элементов зависит от того, какие минеральные фазы присутствуют в шлаке [42]. Величина pH фильтрата также является важным фактором, влияющим на выделение вредных элементов из свинцового шлака [43].

Шлакоотвал свинцового производства бывшего ЗАО «Южполиметалл» расположен на левом берегу реки Бадам города Шымкент и представляет собой усеченную конусообразную гору из сыпучего гранулированного шлака черного цвета в основном с размером гранул от 0,5 до 15 мм. Отходы производства свинцового завода определены как - используемые отходы - вторичное сырье для переработки на предприятии металлургической отрасли. Шлак свинцового производства, накопленный в шлакоотвале относится к третьему классу опасности с суммарным индексом опасности $K_i = 415,219$ [44].



Рисунок 1.3– вид террикона-отход свинцового производства



Рисунок –1.4 Вид свинцового террикона сверху (по данным Google Earth)

Шлаки цветной металлургии, условно можно разделить на две категории- «богатые» и «бедные» шлаки. «Богатые» шлаки с содержанием Zn+Pb более 10% можно перерабатывать методом вельцевания и фьюмингования [45]. Для «бедных» шлаков (после фьюмингования), содержащих менее 5% цинка, свинца, меди отсутствует конкретное техническое решение позволяющее рентабельно извлечь из них ценные компоненты [46, 47].

В настоящее время остро стоит вопрос комплексной переработки бедных шлаков, с использованием их полиметаллической, железистой и силикатных частей с получением товарной продукции.

Учеными В.М. Шевко, Д.К. Айткуловым предложена схема переработки шлаков продувкой пыле-угле-хлоридо-воздушной смесью. Перед продувкой исходные компоненты дробятся и размалываются в мельницах до фракции $\leq 0,074$ -1мм. Для сушки исходных материалов в мельницы подается газозадушенная смесь, температура которой на входе в мельницу составляет 573К. После размола в мельнице воздушно-пелевая смесь поступает в циклон, а затем в рукавный фильтр. Уловленная пыль транспортируется в бункера молотого сырья, перемешивается в шнеке и попадает в расходный бункер, а воздух подается в калорифер. Из расходного бункера пылевидный материал перегружается в промежуточные емкости. По мере заполнения промежуточные бункера отсекаются от расходного и в них под давлением подается воздух. Из промежуточных бункеров шихта через питатель шлюзового типа подается в пылепровод, где подхватывается горячей струей воздуха и транспортируется в пылевой коллектор и затем в фурмы.

Шлак для продувки с температурой 1373-1423К транспортируется к конвертеру в ковшах. После заливки шлака в конвертер производится подача в расплав пыле-угле-хлоридо-воздушной смеси. В конвертере при 1423-1523К происходит хлорирование и возгонка цветных, благородных металлов.

Парогазовая смесь с температурой 1073-1173К направляется в систему улавливания и переработки [48].

Коллективом авторов изобретения [49] предложен способ переработки бедных свинцово-цинковых шлаков с использованием микромицетов в количестве 10-10клеток/мл, при нейтральных значениях pH, содержание твердой фазы 30-50%. Процесс ведут при температуре 20-25°C с продолжительностью выщелачивания от 3 до 60 суток. Изобретение позволяет повысить эффективность выщелачивания титана, серебра, сурьмы, ванадия и вольфрама из шлаков. В результате биовыщелачивания в водную фазу переходит от 61,8 до 88,7% Ti, V, As, Ag, Sb, W. Способ может быть использован для извлечения данных элементов из бедных свинцово-цинковых шлаков.

Китайские ученые Ченг и др. так же изучали возможность извлечения ценных металлов и удаления токсичных элементов из свинцового шлака путем биовыщелачивания[50]. Более 80% Al, As, Cu, Mn, Fe и Zn было извлечено из свинцового шлака при 65 °C, pH 1,5 и плотности пульпы 5%. Го и другие провели дополнительные исследования для уточнения оптимальных значений pH, плотности пульпы и размера частиц шлака, которые влияют на процесс выщелачивания металлов[51]. Они определили, что в оптимальных условиях (pH 1,5, плотность пульпы 10%, крупность шлака менее 0,83 мм) за шесть дней из шлака можно извлечь 86-91% As, 90-93% Cu, 90-94% Mn и 81-87% Zn. Однако высокие показатели извлечения металлов могут быть получены путем биовыщелачивания в лабораторных условиях, однако использовать эту технологию на промышленном уровне проблематично из-за длительности процесса, низкой производительности и жестких условий выщелачивания. Другая проблема заключается в отделении металлов от фильтрата, полученного в процессе биологической экстракции. Таким образом, биовыщелачивание не подходит для внедрения в крупное промышленное производство.

Авторами [52] разработан энергосберегающий способ переработки техногенных отходов – слой расплава с инверсией фаз как комбинация режимов «идеального» смешения и «идеального» вытеснения. На его основе создан плавильный агрегат нового поколения – «реактор инверсии фаз-трубчатая печь». Полученные экспериментальные данные показывают, что в слое инверсии фаз удельный расход топлива на переработку «бедных» по цинку отвалных и «богатых» по цинку шлаков примерно одинаков. Последнее положение противоречит устоявшемуся мнению металлургов, что переработка шлаков с концентрацией цинка менее 5% нерентабельна. Результаты расчетов демонстрируют, в случае внедрения промышленного образца агрегата «реактор инверсии фаз-трубчатая печь» для переработки «бедных» шлаков, по сравнению с вельцпечью перерабатывающей «богатый» шлак, удельный расход условного топлива сократится в 1,5-1,7 раза, а удельная производительность возрастет в 1,4-1,5 раза.

1.3 Неорганические хлориды цветных металлов

Хлориды представляют собой большой класс неорганических соединений, в том числе соединений цветных металлов с хлором [53]. Хлорид свинца используется в производстве керамики, в производстве стекла пропускающего инфракрасное излучение; в качестве пигмента белой краски [54]. Хлорид цинка широко применяется в совершенно разных сферах промышленности. Наиболее распространенные области его использования: в стоматологии для производства цементов [55], для печати рисунков на ситце, в производстве красителей [56], в том числе для красок хлопковых тканей [57], в легкой промышленности, для производства огнеупорных пропиток различных материалов [58], для нефтеочистки [59], в качестве осушителя в угольной промышленности — для проведения фракционных тестов пробугля, при деревообработке для антисептической пропитки древесины [60], в металлургии для рафинирования сплавов, для очищения металлов от слоя оксида, при производстве батареек [61] для повышения качества пайки. Хлорид меди используется для покрытия поверхности металлических изделий слоем меди для защиты от коррозии [62]; для улучшения токопроводящих свойств [63]; в химической промышленности — сырье для получения производных меди [64]; для получения углеводов на основе литийорганических соединений [65]; в качестве катализатора для различных органических синтезов [66], а также для процессов крекинга нефти [67]; для декарбонирования органических кислот; для изготовления органических и неорганических красителей и др. В текстильной индустрии используется для протравы перед окрашиванием тканей и волокон, а также как составной ингредиент красителей [68]. В радиоэлектронике — для травления печатных плат [69]. В фармацевтике — для производства лекарственных препаратов [70].

Выводы по разделу 1

В современных условиях уделяется большое внимание защите окружающей природной среды от вредных производственных воздействий от промышленных отходов. В частности, особое значение имеют металлургические отходы, которые имеют в своем составе остаточное количество металлов, нерастворимых в почвенном составе и циркулирующих в природной среде. Кроме того, в аналитическом обзоре освещены образования химического отхода, как дистиллерная жидкость, образующаяся в производстве кальцинированной соды.

Присутствие в дистиллерной жидкости хлоридов кальция и натрия позволяет применять ее для извлечения цветных металлов хлоридовозгонным обжигом. Преимущество хлоридовозгонки — наряду с высокой скоростью селективное взаимодействие хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов с цветными металлами.

2.МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Химические методы анализа исходного сырья и конечных продуктов

Для определения химического состава исходных сырьевых материалов и полученных продуктов комплексной безотходной переработки дистиллерной жидкости и отвальных свинцовых шлаков были использованы методы комплексометрического титрования.

Определение СаО. По сахаратному методу навеску около 1г тонкоизмельченного материала помещают в коническую колбу, где находятся кусочки стеклянной палочки и заливают 150мл 10%-ного раствора сахара. Содержимое колбы взбалтывают в течение 15-20 минут и фильтруют, причем на фильтре остаются кремнекислота, полуторные окислы, окись мгния, а в раствор переходит сахарат кальция. Осадок на фильтре промывают 10%-ным раствором сахара, после чего фильтрат титруют 1н. Соляной кислотой в присутствии фенолфталеина.

Содержание свободной СаО определяют по формуле

$$CaO_{св} = \frac{Vk \cdot 0,02804 \cdot 100}{G} \% \quad (2.1)$$

где V-количество HCl, мл;

k-поправка к титру 1н, HCl;

G-сухая навеска, г.

Ввиду того, что при фильтровании происходит частичная карбонизация сахарата кальция, некоторые исследователи рекомендуют титровать нефильтрованный раствор. В этом случае берут меньшую навеску вещества - 0,2-0,25г и обрабатывают ее 50мл 10%-ного раствора сахара, после чего производят титрование [71].

Объемный метод определения хлора (метод Фольгарда)

Реактивы: азотная кислота плотностью 1,40, железоаммонийные квасцы, аммоний роданистый, 0,1н.раствор, серебро азотнокислое, 0,1-н. раствор.

При определении хлора в нейтральном растворе берут 100 мл раствора в колбу емкостью 250мл, прибавляют 5 мл азотной кислоты и 10мл 0,1н. Раствора азотнокислого серебра. Ставят колбу на теплое место, затем прибавляют 1-2 мл железоаммонийных квасцов и оттитровывают избыток ионов серебра 0,1-н. раствором роданистого аммония.

$$г/лCl = \frac{V \cdot T \cdot 1000}{a} \quad (2.2)$$

где V – число миллилитров раствора азотнокислого серебра, пошедшее на титрование;

T – титр 0,1н. раствора азотнокислого серебра по хлору, г/мл;

a – объем анализируемого раствора, мл.

Определение свинца

Навеску пробы 0,5 г помещают в коническую колбу на 250мл, прибавляют 15-20 мл царской водки и после прекращения бурной реакции ставят на горячую плиту и кипятят, упаривая до объема 5 мл.

К раствору прибавляют 5-10 мл серной кислоты и нагревают до выделения паров серного ангидрида. Охлаждают, приливают 80-100 мл воды, кипятят до растворения сульфатов и охлаждают колбу в проточной воде 1-2 часа.

Сульфат свинца и нерастворимый остаток отфильтровывают через фильтр с фильтробумажной массой. Осадок на фильтре промывают водой, подкисленной серной кислотой, до отрицательной реакции на трехвалентное железо.

Промытый осадок с фильтром переносят в колбу, в которой проводилось осаждение, приливают 30-40 мл аммиачного буферного раствора и 20-30 мл (из бюретки) титрованного раствора трилона Б. Перемешивают содержимое колбы 3-5 мин, добавляют 3-4 капли индикатора бромкрезолового пурпурного и нейтрализуют уксусной кислотой до изменения сиреневой окраски раствора в желтую. Затем приливают 10 мл раствора индикатора ксиленолового оранжевого и титруют раствором уксуснокислого свинца до изменения желтой окраски в фиолетовую. Содержание свинца рассчитывают по формуле

$$\%Pb = \frac{(V_1 - KV_2) \cdot T \cdot 100}{a} \quad (2.3)$$

где V_1 – объем трилона Б, взятого для растворения остатка, мл;

V_2 – число миллилитров раствора уксуснокислого свинца, пошедшего на титрование избытка трилона Б;

K – фактор соотношения раствора трилона Б и уксуснокислого свинца, устанавливаемый титрованием раствора трилона Б раствором уксуснокислого свинца;

T – титр раствора трилона Б по свинцу, г/мл;

a – навеска пробы, г [71-77, 79].

Определение цинка

Навеску пробы 0,5г разлагают как в методике определения свинца отделяют свинец, медь и железо.

Фильтрат после отделения свинца охлаждают, прибавляя 0,5г фтористого аммония, добавляют 10 мл раствора индикатора ксиленолового оранжевого и нейтрализуют избыток серной кислоты аммиаком (1:2) до перехода цвета раствора отжелто-лимонного до оранжевого. Приливают 30мл буферного раствора (рН=5-6), при этом раствор окрашивается в малиново-фиолетовый цвет и титруют при интенсивном перемешивании раствором трилона Б до перехода окраски раствора в желто-лимонный цвет. Четкость перехода окраски в эквивалентной точке зависит от того, насколько правильно и тщательно была проведена нейтрализация раствора аммиаком перед прибавлением буферного раствора.

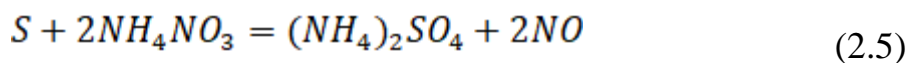
Содержание цинка вычисляют по формуле

$$\%Zn = \frac{V \cdot T \cdot 100}{a} \quad (2.4)$$

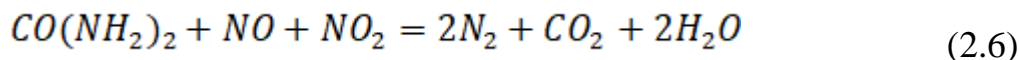
где V – число миллилитров раствора трилона Б, пошедшего на титрование;
T – титр раствора трилона Б по цинку, г/мл;
a – навеска пробы, г [78,80].

Определение меди

Навеску пробы 2г помещают в колбу на 250 мл, смачивают водой, прибавляют 10 мл азотной кислоты и нагревают. После растворения содержимое колбы упаривают до влажного остатка. Прибавляют 5 мл азотной кислоты, 0,5-1г азотнокислого аммония, ставят на плиту и упаривают до влажного остатка, окисляя выделившуюся серу по реакции



К полученному остатку прибавляют 20 мл воды, 1-1,5 г мочевины для разложения остатков азотной кислоты:



2 мл соляной кислоты и кипятят 1-2 мин для растворения образовавшихся солей. В горячий раствор прибавляют 1г фтористого аммония и охлаждают до комнатной температуры. К охлажденному раствору прибавляют 0,5 г иодистого калия и титруют выделившийся иод тиосульфатом натрия до соломенно-желтой окраски раствора. Затем добавляют 3-4 мл раствора крахмала и титруют до исчезновения синей окраски.

Содержание меди рассчитывают по формуле

$$\%Cu = \frac{V \cdot T \cdot 100}{a} \quad (2.7)$$

где V – число миллилитров раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование;

T – титр раствора тиосульфата натрия по меди, г/мл;

a – навеска пробы, г. [81].

2.2 Физико-химические методы исследований

Для изучения физико-химических особенностей дистиллерной жидкости, продутых свинцовых шлаков, бентонитовой глины и полученных продуктов переработки были использованы современные приборы, как растровый электронный микроскоп (РЭМ) марки JEOL, спектрофотометр-SPECORD75, ИК-фурье спектрометр Shimadzu IR Prestige-21, масс-спектрометр, рентгено-фазовый дифрактометр ДРОН-3, дериватографа Q-1500D.

Физические основы растровой электронной микроскопии

Исследования морфологии образцов проводились на растровом низковакуумном электронном микроскоп фирмы JEOL JSM – 6490 LV с системами энергодисперсионного микроанализа INCA Entrgy 350 (Oxford Instruments) и системой текстурного анализа поликристаллических образцов HKL Basic (Oxford Instruments). Откачать электронный микроскоп на высокий вакуум, проконтролировав работу узлов вакуумной системы. Получить изображение исследуемого объекта во вторичных электронах выбрав предварительно ускоряющее напряжение 20 кВ, диаметр электронного зонда 40 нм. и наклон эвцентрического столика 0 градусов. При получении неудовлетворительного контраста менять эти параметры. Получить устойчивое электронное изображение частиц порошка. Если исследуемый образец будет заряжаться, необходимо перевести прибор в низковакуумный режим, установив предварительно давление в рабочей камере 30Па. Получить изображение того же исследуемого образца в отраженных электронах в режиме регистрации по композиционному контрасту . При выполнении рентгеновского микроанализа , запустить программу INCA ENERGY Analyser Navigator. Определить оптимальные параметры настройки изображения (разрешение изображения, время на кадр, скорость при слежении и тд.) . Выделить участок анализа эталонном образца. Определить оптимальные параметры настройки режима набора спектра (заданный интервал спектра, время обработки, размер спектра, количество каналов).

Рентгенофазовый анализ. Для изучения фазовых особенностей исходных и конечных материалов использовали

Рентгеновский дифрактометр Panalytical X'PERTPRO MRD Extended предназначен для исследования тонких структурных особенностей монокристаллов и гетероэпитаксиальных пленок толщиной от нескольких нанометров до нескольких микрон.

ИК-спектрометрический метод. ИК –спектрометрический анализ проводили на высокочувствительный ИК-Фурье спектрометра Shimadzu IR-prestige 21 который специально разработанной для решения широкого круга исследовательских и прикладных задач: изучение структуры различных объектов органической, элементоорганической, физической и неорганической химии. Прибор укомплектован для работы в средней ИК-области $4000-400 \text{ см}^{-1}$. Высокая чувствительность и точность измерений обеспечивается применением керамического источника излучения высокой мощности, использованием в схеме оптических элементов с позолоченной поверхностью для повышения отражающей способности, а также чувствительного термостабилизированного детектора и высокомонохроматического источника излучения для проверки и точности установки длины волны. Возможности прибора расширены за счет использования приставки диффузного отражения НПВО Miracle.

Дифференциально-термический анализ (ДТА). Дифференциально-термический анализ (ДТА) позволяет обнаружить и затем исследовать фазовые превращения и химические реакции, которые протекают в образце вещества при нагревании или охлаждении, по термическим эффектам, сопровождающим эти изменения.

Изменение массы, скорости изменения массы и величин тепловых эффектов при нагреве образцов исходных материалов изучали методами ДТА и ТГА с использованием дериватографа Q-1500 D системы PaulicPaulic-Erdey (Венгрия, Будапешт). Образец массой 100 мг нагревали в среде воздуха с 20 до 1000°C с постоянной скоростью $10^\circ/\text{мин}$. Чувствительность по каналам ДТА-1/10, ДТГ-1/10. Точность измерения 0,1 % .

2.3 Результаты химических и физико-химических исследований исходных материалов

Для составления сырьевых смесей хлоридовозгонного обжига необходимо изучение химического состава и физико-химических особенностей свинцового шлака и дистиллерной жидкости.

Рентгенофазовый анализ шлаков после фьюмингования проб с разных точек отбора от основания отвала, характеризуется аморфной структурой фаз. Все фазы характеризующие основной состав шлаков представлен силикатными и ферритными фазами.

В пробе №1 дифракционные пики с дравным $3,838; 3,310; 2,477; 1,8357 \text{ \AA}$ характерны волластонитовой фазе. Неинтенсивные дифракционные максимумы с дравным $2,79; 2,082; 1,864 \text{ \AA}$ свидетельствует о наличии

феррита кальция. Наблюдаются также низкоинтенсивные дифракционные пики с d -равным 2,091; 1,957; 1,7501 Å: характерные для FeO.

Проба №2 незначительно отличается от пробы №1. Общими фазами являются волластонитовая и ферритные фазы. Наблюдаются низкоинтенсивные дифракционные пики, характерные фаялитовой фазе с d -равным 2,1994; 1,6857; 1,5278; 1,505 Å (рисунок 2.1).

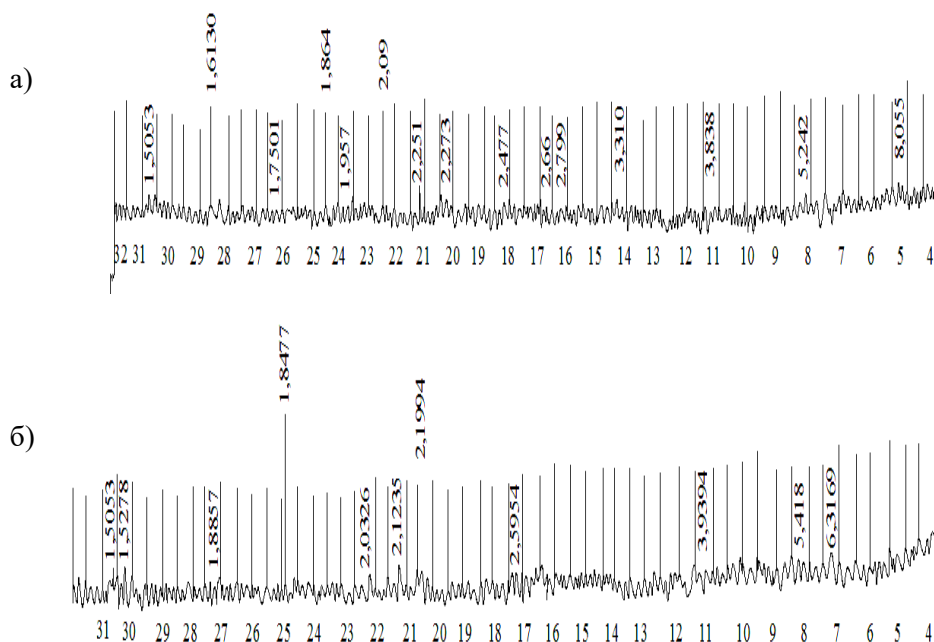


Рисунок 2.1 – Рентгенограмма шлака после фьюмингования а) у основания отвала, б) на расстоянии 1,5м.

Микроструктура и поэлементный состав шлаков фьюмингования характеризуется преобладанием минералов фаялита, которые представлены промежуточными темными червеобразными и овальными кристаллами. Основная поверхность микроструктуры характеризуется силикатными минералами, неправильных шестигранных и осколочных кристаллов, алюмосиликатов, а также зернистой структурой волластонита. Содержание металлических структур характеризуется промежуточными рассыпными светлыми включениями зерен цинка (рисунок 2.1).

Рентгенографический анализ дистиллерной жидкости показал, что основными фазами являются хлориды кальция и натрия. Дифракционные максимумы с d -равным 5,207; 3,963; 2,315 Å свидетельствуют о преобладании фазы хлоридов кальция. Менее интенсивные дифракционные максимумы 3,616; 2,814; 1,93 Å характеризует фазы хлорида натрия (рисунок 2.2).

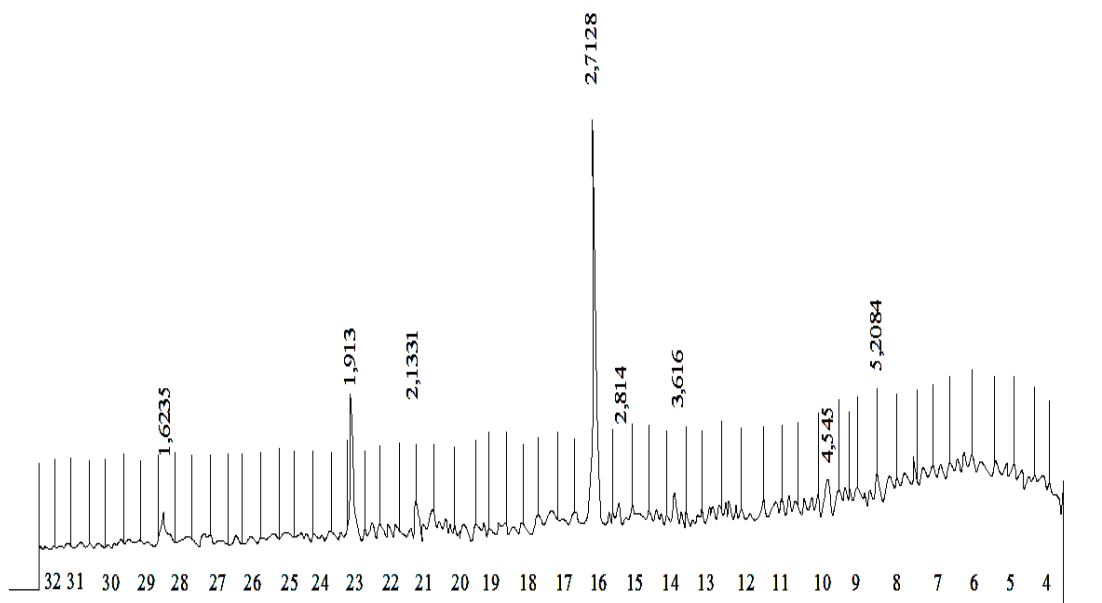


Рисунок 2.2 – Рентгенограмма дистиллерной жидкости

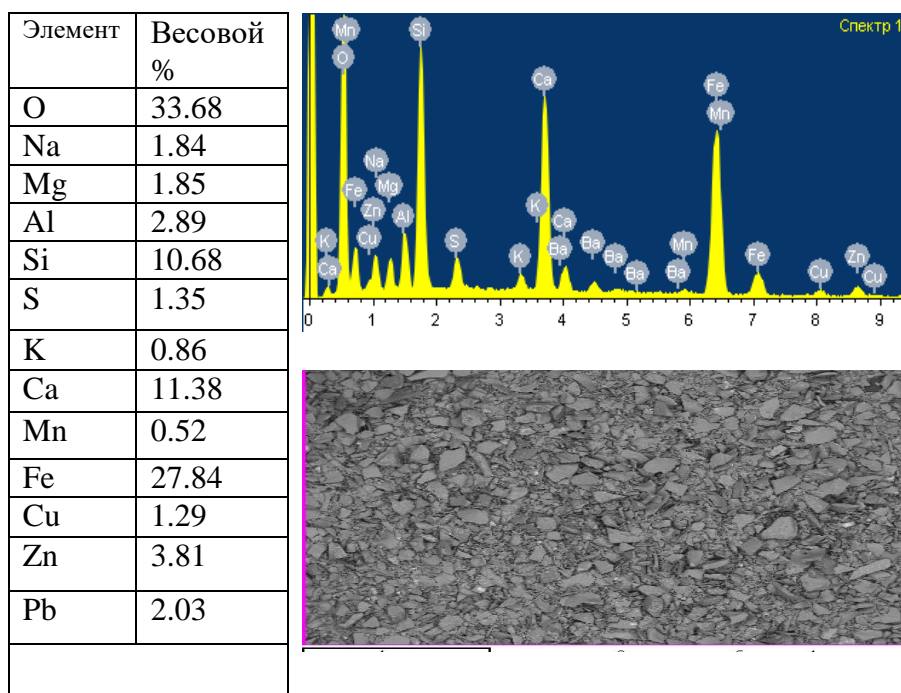


Рисунок 2.3 – Микроструктура и поэлементный состав свинцовых шлаков

На основании проведенных физико-химических анализов установлено, что основными фазами отвальных шлаков являются силикатные минералы с включениями ферритных фаз. Микроструктура шлака характеризуется силикатными и алюмосиликатными минералами с промежуточными включениями ферритов кальция и фаялита (рисунок 2.3).

Рентгенограмма сухого остатка дистиллерной жидкости характеризуется интенсивными дифракционными максимумами фаз хлорида кальция и менее интенсивными пиками хлорида натрия. Полученные результаты имеют практическое значение для определения технологических параметров хлоридовозгоночного процесса [82,83].

Элемент	Весовой %
O	29.43
Na	8.41
Mg	0.87
Al	0.33
Si	0.43
S	1.81
Cl	35.93
Ca	21.85
Fe	0.94
Итого	100.00

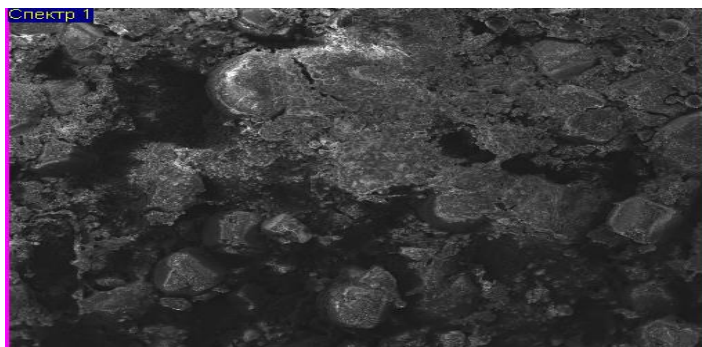
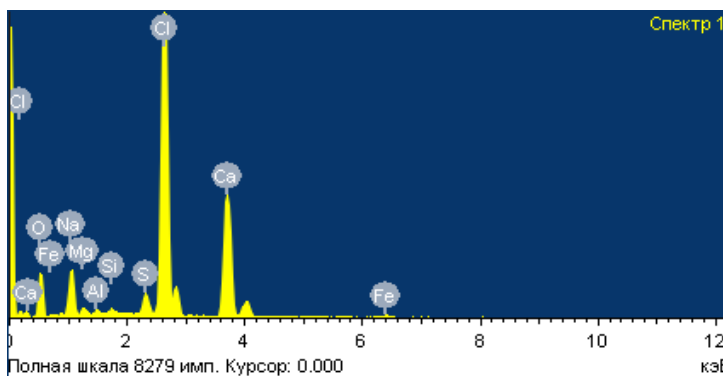


Рисунок 2.4 – Микроструктура и поэлементный состав сухого остатка дистиллерной жидкости

В предлагаемой нами безотходной технологии переработки отвального свинцового шлака и дистиллерной жидкости в качестве связующего и вспучиваемого материала предусмотрено использование бентонитовой глины Дарбазинского месторождения [84].

Проба бентонитовой глины Дарбазинского месторождения характеризуется преобладанием содержания кислых компонентов $\text{SiO}_2 > 54\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 > 21\%$, что очень важно для связывания основного оксида кальция от разложения его хлорида в дистиллерной жидкости.

Проба бентонитовой глины Дарбазинского месторождения, предлагаемой для использования в качестве вспучивающего и связующего компонента хлорирующего обжига отвального свинцового шлака с использованием дистиллерной жидкости представлена в таблице 2.1 Результаты анализа показали, что бентонитовая глина характеризуется высокими показателями кислых компонентов и отношением к сумме

основных 5,96. Это отражается на плотности глины и коэффициенте вспучиваемости равной 3,7.

Таблица 2.1 – Химический состав бентонитовой глины

Наименование	Пределы содержания кислых и основных составляющих, %						Сумма кислых к сумме основных	Характеристика вспучиваемости	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O		плотность, г/см ³	Коэф. вспучивания
Дарбазинская глина	54,8	21,1	4,3	9,6	3,13	3,5	5,96	0,61	3,7

Выводы по второму разделу

Таким образом, описанные методы исследования и анализа являются необходимым набором инструментов, обеспечивающим достоверность научных данных, полученных в результате изучения качественного и количественного состава исходного сырья, целевых продуктов.

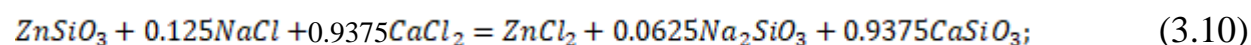
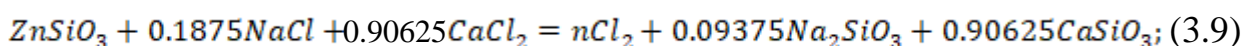
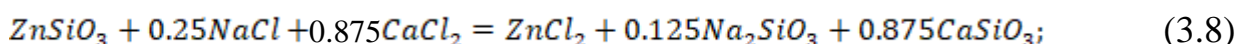
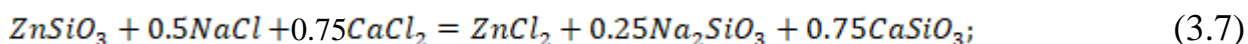
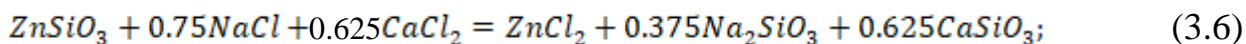
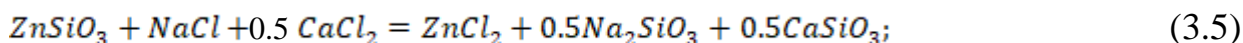
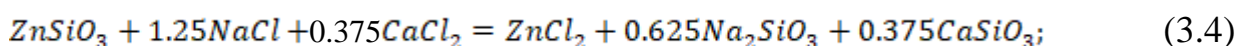
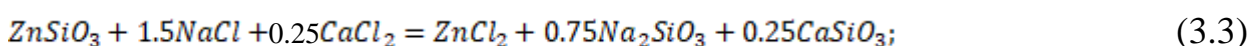
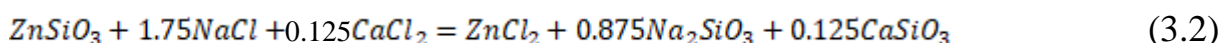
3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ ЖИДКОСТИ И ТЕХНОГЕННОГО ОТХОДА

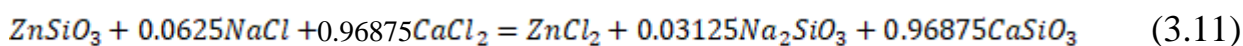
МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИСТИЛЛЕРНОЙ

3.1 Термодинамический анализ по ΔG^0 взаимодействия силиката цинка с хлоридами дистиллерной жидкости

Термодинамическое моделирование было проведено при помощи программного комплекса HSC-5.1 Chemistry разработанного финской металлургической компанией Outokumpu. Разработчики комплекса основывались на идеологии консорциума SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), которая занимается созданием, поддержкой и распространением высококачественных баз данных, предназначенных для расчета равновесного состава химически реагирующих систем; объединение усилий исследователей разных стран с целью унификации термодинамических данных и методов их получения. В состав SGTE входят специализированные научные центры Германии, Канады, Франции, Швеции, Великобритании и США.

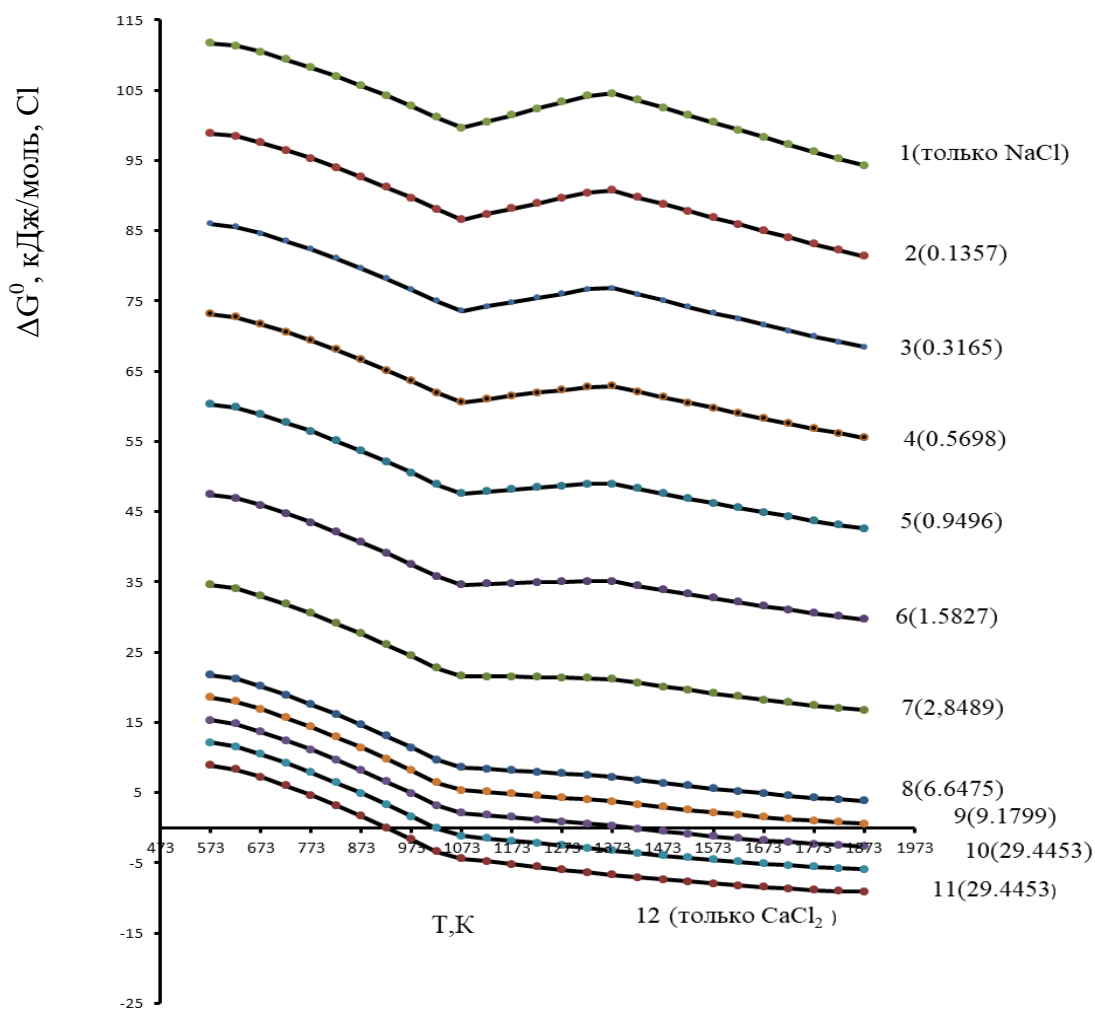
На первом этапе нашей работы, нами определялась возможность использования дистиллерной жидкости для хлоридовозгонки отвальных шлаков расчетом изменения свободной энергии Гиббса (ΔG) с использованием программного комплекса HSC-5.1 (подпрограмма Reaction Equations) [85]. Расчеты проведены для хлорирования основного металлсодержащего соединения шлака ZnSiO_3 с последовательной заменой в реакциях NaCl на CaCl_2 . Рассматривались реакции :





Результаты расчета ΔG реакций приведены на рисунке 3.1.

Из рисунка 3.1 следует, что увеличение температуры для всех 12 реакций позитивно влияет на хлорирование (Приложение А). Для анализа влияния температуры и массового отношения $\text{CaCl}_2/\text{NaCl} = \beta$ на равновесие исследуемых реакций необходимо дать предварительное пояснение. О сдвиге химической реакции вправо или влево судят по величине ΔG^0 . Если $\Delta G^0 \leq -30 \text{ кДж/моль Cl}_2$ реакции практически необратимы. Если реакция, характеризующаяся положительным (30-40 кДж/моль Cl_2 .) значением ΔG^0 , реакцию возможно сдвинуть вправо, если образуются газообразные продукты (например хлориды), которые можно отвести из зоны реакции [86,87].



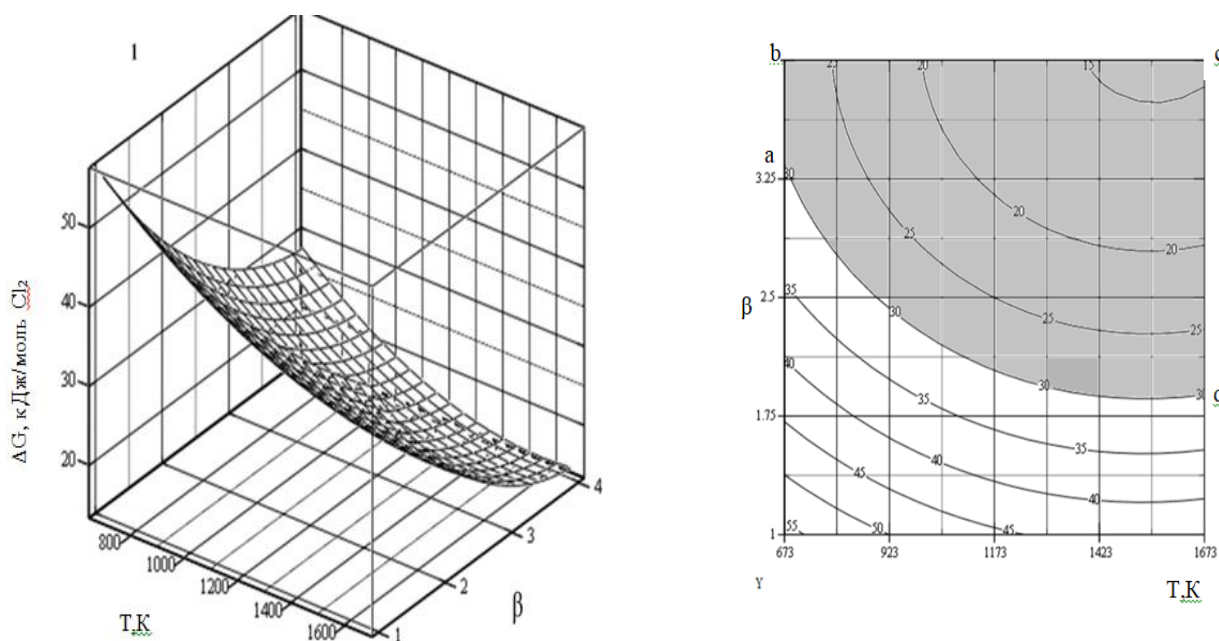
Цифры у линий соответствуют номерам реакций. В скобках указано массовое отношение $\text{CaCl}_2/\text{NaCl} = \beta$

Рисунок 3.1– Влияние температуры на ΔG хлорирования ZnSiO_3

Исходя из рисунка 3.1 следует, что при увеличении β при постоянной температуре ΔG реакции уменьшается. При этом хлорид кальция является лучшим хлорирующим агентом в сравнении с $NaCl$. В соответствии с [1,9,10] массовое отношение $CaCl_2/NaCl$ в дистиллерной жидкости может изменяться от 0,8 до 3,73. Поэтому исходя из рубежного значения $\Delta G^0 (\leq 30 \text{ кДж/моль } Cl_2)$ и пределов β от 1 до 4 нами в дальнейшем было проведено исследование методом планирования с применением рототабельных планов второго порядка [88]. Независимые факторы плана - температура (Т,К) и отношение $CaCl_2/NaCl$ (β). Параметром оптимизации являлась ΔG^0 . Проведя 12 исследований получили следующее адекватное уравнение регрессии:

$$\Delta G = 105,098 - 0,053T - 23,436\beta + 1,763 \cdot 10^{-5}T^2 + 2,868\beta^2 - 3,98610^{-4}T\beta \quad (3.13)$$

На основании уравнения (3.13) по [89] было построено объемное и плоскостное изображения влияния β и температуры на ΔG^0 . (рисунок 3.2).



Цифры на линии- $\Delta G, \text{кДж/моль } Cl_2$. 1-объемное изображение, 2- межплоскостное изображение.

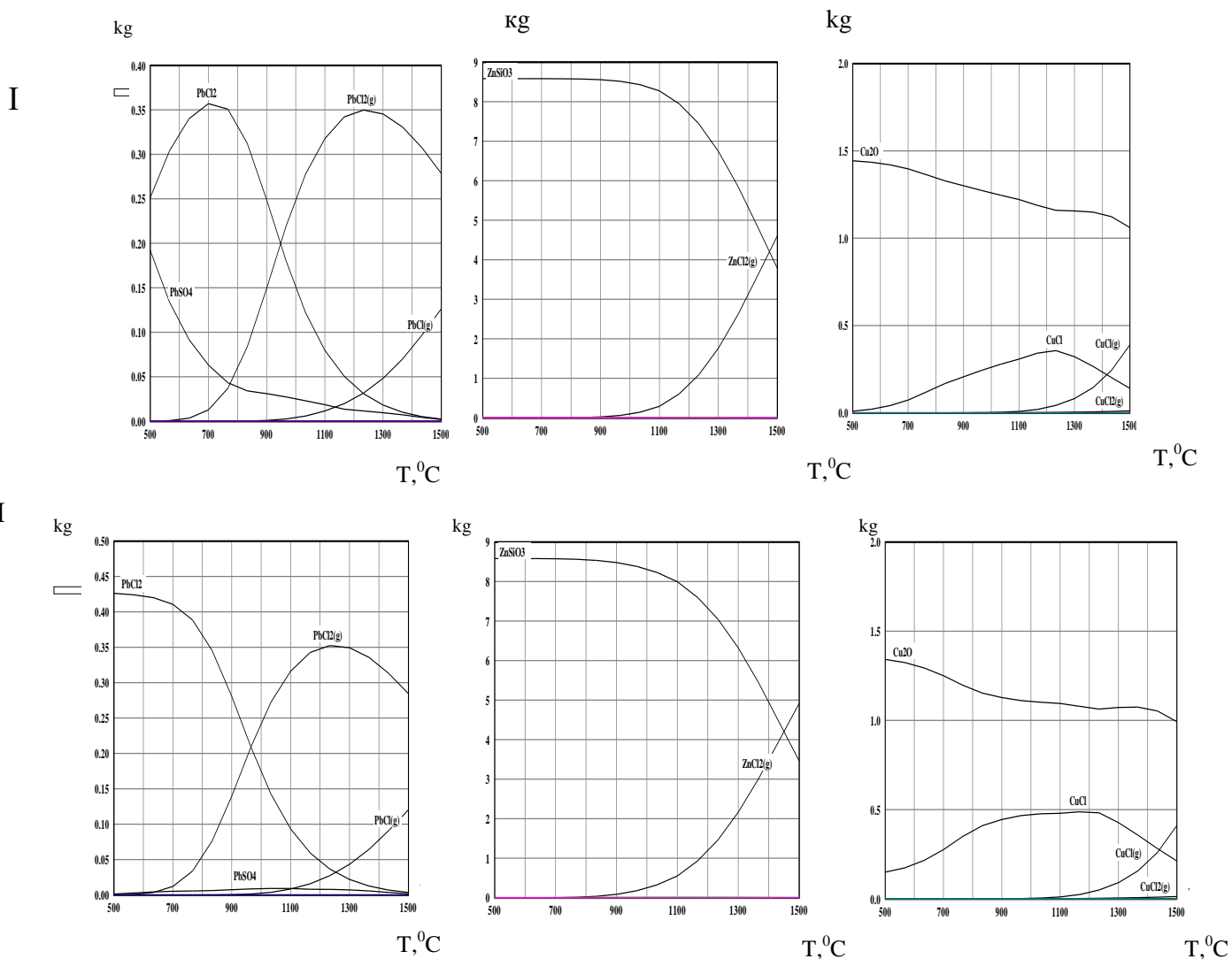
Рисунок 3.2– Влияние $\beta(CaCl_2/NaCl)$ и температуры на ΔG^0 хлорирования $ZnSiO_3$

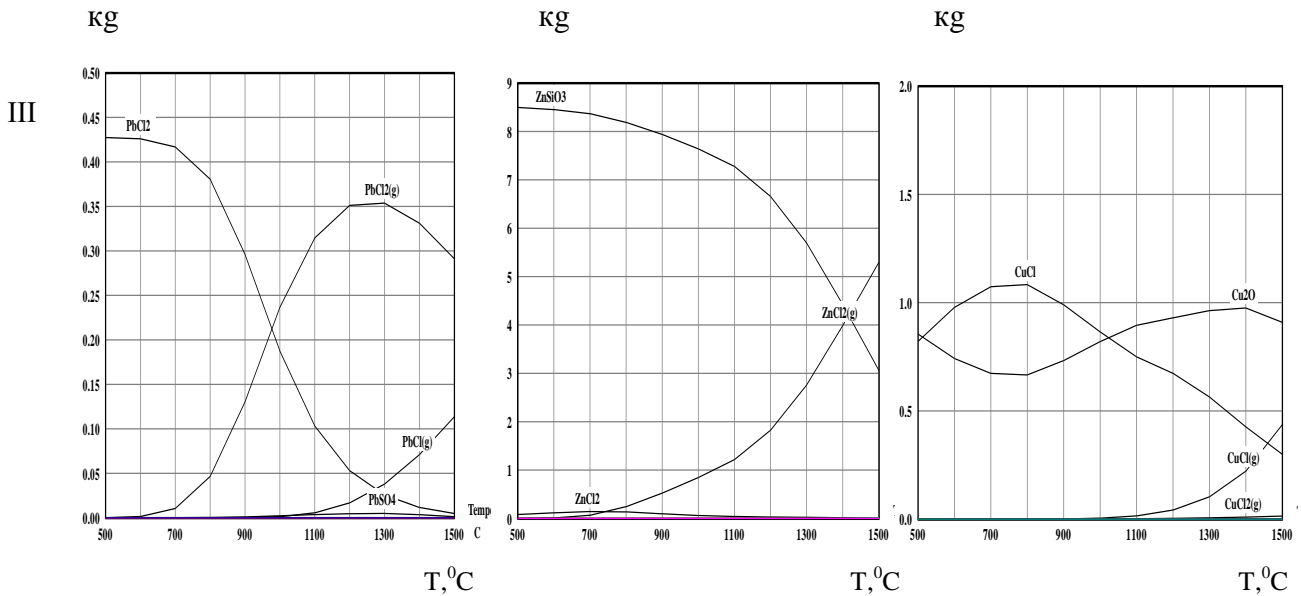
Из рисунка 3.2 следует, что область ΔG , в которой $\Delta G^0 \leq 30 \text{ кДж/моль } Cl_2$ описывается плоскостью abcd, в которой температурная область составляет 673-1673К, а β 1,8-4[90].

3.2 Компьютерное термодинамическое моделирование извлечения металлов из шлаков хлоридовозгонкой смесью хлоридов кальция и натрия присутствующих в дистиллерной жидкости

В разделе определялось влияние температуры и количества хлорагента (смеси $CaCl_2$ и $NaCl$) на равновесную степень распределения цинка, свинца, меди ($\alpha, \%$) и равновесную степень хлоридовозгонки цинка, свинца, меди ($\alpha_{хл}, \%$) [91]. Во всех случаях массовое соотношение $CaCl_2/NaCl$ в смеси хлоридов было постоянным и составляло 2. Масса смеси хлоридов кальция и натрия была равной 10, 8,5 и 7% от количества шлака. Состав шлака, масс. %: 1,5Cu₂O; 1,9ZnS; 0,2PbS; 0,2PbSO₄; 6,4ZnSiO₃; 22,7SiO₂; 40Fe₂O₃; 13,9CaO; 0,9CdO; 3,8MgO; 5,5Al₂O₃; 0,7MnO; 3,0Na₂O; 0,3TiO₂. Количество кислорода во всех случаях было постоянным и составляло 2,1% от массы шлака (кислород вводился для окисления сульфидов цинка, свинца, а также для подавления хлоридовозгонки железа [92]).

На рисунке 3.3 показана первичная количественная информация о влиянии температуры и количества хлорирующих агентов на степень распределения свинца, цинка и меди.





Количество хлорагентов от массы шлака, %: I -7% II-8,5% III-10,0%

Рисунок 3.3– Влияние температуры на равновесное распределение свинца, цинка и меди в системе шлак– 7%($CaCl_2 + NaCl$) – O_2 при давлении 0,1МПа

Из рисунка 3.3 видно, что в рассматриваемой системе продуктами взаимодействия являются $ZnCl_2$, $PbCl_2$, $CuCl$ (конденсированные и газообразные). Полное хлорирование свинца наблюдается уже при $500^{\circ}C$, а перевод в газ – при $T > 600^{\circ}C$. Хлорирование меди с образованием $CuCl$ также проходит при $500^{\circ}C$. Однако оно проходит хуже чем хлорирование меди. Газообразный хлорид меди ($CuCl$) образуется при $T > 1000^{\circ}C$. Образование $ZnCl_2$ при $500^{\circ}C$ не имеет большого развития. Газообразный $ZnCl_2$ появляется в системе при $T > 600^{\circ}C$.

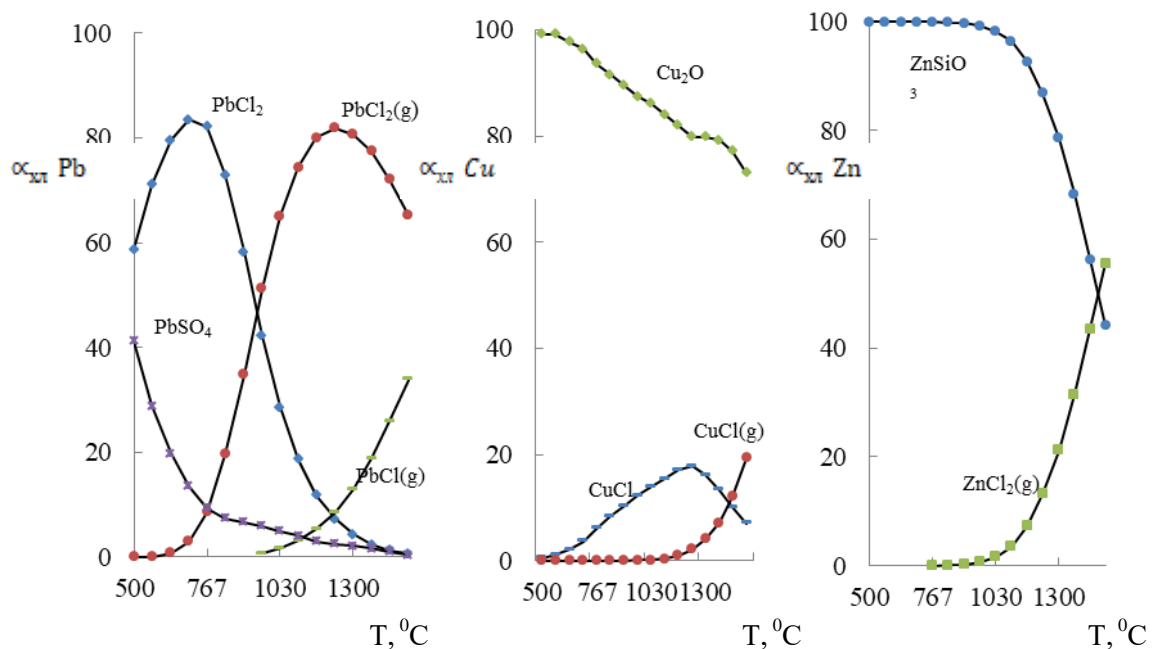


Рисунок 3.4– Влияние температуры на равновесную степень распределения свинца, цинка и меди в системе шлак – 7%($CaCl_2 + NaCl$) – O_2

Используя полученные результаты о количественном распределении металлов нами найдено влияние температуры на равновесную степень хлоридовозгонки металлов. Из рисунка 3.4 следует, что полная хлоридовозгонка свинца завершается при 1500⁰С и сдерживается она переходом PbCl₂ в газ. Необходимо отметить, что при T>1300⁰С наблюдается образование субхлорида свинца – PbCl.

Хлоридовозгонка меди в системе не получает большого развития. Хлоридовозгонка меди ($\alpha_{\text{хл}} \text{Cu}$) при 1500⁰С составляет только 20,56%. Хлоридовозгонка меди сдерживается как хлорированием Cu₂O, так и переходом CuCl в газ. Степень хлоридовозгонки цинка при 1500⁰С составляет 55,74%. Неполная степень хлоридовозгонки объясняется трудностью хлорирования ZnSiO₃, а свинца – переходом PbCl₂ в газ.

Таким образом, полученные результаты позволяют установить, что хлоридовозгонка металлов из шлака увеличивается следующим образом: $\alpha_{\text{хл}} \text{Pb} > \alpha_{\text{хл}} \text{Zn} > \alpha_{\text{хл}} \text{Cu}$. Необходимо отметить, что в системе шлак – 10%(CaCl₂ + NaCl) – O₂ степень хлоридовозгонки не получает развития, составляя при 1300⁰С < 0,001%, а при 1500⁰С < 0,022%. Увеличение количества смеси CaCl₂ и NaCl от 7,0 до 10,0% приводит к существенному изменению $\alpha_{\text{хл}} \text{Pb}$ и Cu , но несколько повышает $\alpha_{\text{хл}} \text{Zn}$ (таблица 1).

При 1500⁰С $\alpha_{\text{хл}} \text{Cu}$ возрастает от 20,56 до 21,9%, $\alpha_{\text{хл}} \text{Zn}$ – от 55,74 до 64,45%. При этом $\alpha_{\text{хл}} \text{Pb}$ уменьшается от 99,07 до 98,63%, а $\alpha_{\text{хл}} \text{Fe}$ – возрастает от 0,022 до 0,026%.

Таблица 3.1. Влияние температуры и количества суммы CaCl₂ и NaCl на степень хлоридовозгонки металлов

CaCl ₂ + NaCl, % от массы шлака	$\alpha_{\text{хл}}$ металла, %	Температура, ⁰ С			
		900	1100	1300	1500
10,0	<i>Cu</i>	0,06	0,74	5,23	21,90
	<i>Zn</i>	6,52	14,87	33,48	64,45
	<i>Pb</i>	30,42	75,19	92,94	98,63
8,5	<i>Cu</i>	<0,01	0,56	4,67	20,86
	<i>Zn</i>	1,02	6,10	26,11	59,49
	<i>Pb</i>	39,52	76,18	93,27	98,63
7,0	<i>Cu</i>	<0,01	0,39	4,66	20,56
	<i>Zn</i>	0,27	3,50	31,57	55,74
	<i>Pb</i>	34,86	77,49	93,62	99,07

Влияние температуры при 10% ΣCaCl_2 и NaCl на равновесную степень хлоридовозгонки металлов описывается уравнениями:

$$\alpha_{\text{хл}} Pb = - 368,64 + 0,6974 \cdot T - 2 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 \quad (3.14)$$

$$\alpha_{\text{хл}} Zn = 110,9 - 0,2431 \cdot T - 1,1 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 \quad (3.15)$$

$$\alpha_{\text{хл}} Cu = 103,89 - 0,2048 \cdot T + 5 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 \quad (3.16)$$

Повысить хлоридовозгонку меди и цинка в соответствии с правилом Ле-Шателье можно если уменьшить давление в системе.

3.3 Термодинамическая модель взаимодействия соединений свинца, цинка, меди отвального свинцового шлака с хлоридами натрия и кальция дистиллерной жидкости

Для изучения термодинамического взаимодействия соединений свинца, цинка, меди с хлоридами кальция и натрия дистиллерной жидкости мы использовали подпрограмму Equilibrium Compositions комплекса HSC-5.1 для расчета равновесия на основе принципа минимума энергии Гиббса исходя из выражения:

$$G(x) = \sum_{a=1}^f * \sum_{j=1}^{ia} X_j (C_j + \ln \left(\frac{X_j}{X_a} \right) + \ln y_j) \rightarrow G(x) \min \quad (3.17)$$

при ограничениях в виде системы линейных уравнений баланса массы вещества:

$$\sum_{j=1}^m a_{ij} X_j = b_i \quad (3.18)$$

и условия нормировки:

$$\sum_{j=1}^{L_a} X_j = X_a, \quad (3.19)$$

где f - общее число фаз системы; B_i - общее число независимого компонента i в системе; j_a - масса чисел, показывающих число j -тых независимых компонентов в фазе a системы; n - число независимых компонентов системы; C_j -эмпирическая термодинамическая функция; X_a - общее число молей фазы a в системе; $\frac{X_j}{X_a}$ -мольная доля зависимого j компонента в фазе a ; Y_j - коэффициент активности j компонента.

Параметры равновесия термодинамической системы определяются решением математической задачи о нахождении экстремума с учетом всех ограничений с использованием функций Лагранжа и метода последовательных приближений Ньютона.

При работе с комплексом HSC – 5.1 первоначальная информация представлялась в виде количественного распределения веществ в исследуемой системе. Затем, по алгоритму, разработанному авторами

монографии [93], определялась равновесная степень распределения элемента ($\alpha, \%$) по продуктам взаимодействия.

Для определения технологических параметров процесса хлорирования проведение изучения термодинамической модели возможности использования дистиллерной жидкости в качестве хлоринатора. Термодинамическое моделирование проводилось в системах: $ZnS - PbS - ZnSiO_3 - PbSiO_3 - Cu_2O - O_2 - SiO_2 - NaCl$, $ZnS - PbS - ZnSiO_3 - PbSiO_3 - Cu_2O - O_2 - SiO_2 - CaCl_2$ и $ZnS - PbS - ZnSiO_3 - PbSiO_3 - Cu_2O - O_2 - SiO_2 - NaCl - CaCl_2$.

Температурная область исследований $-400-1700^\circ C$, давления 0,001, 0,01, 0,1 МПа. Количество хлора – 100% от теоретически необходимого для хлорирования цинка, меди, свинца, а кислорода – 100% от необходимого для образования SO_2 .

На рисунке 3.5 приведена первичная информация о количественном распределении веществ при давлении 0,1 МПа в следующей системе $ZnS - PbS - ZnSiO_3 - PbSiO_3 - Cu_2O - O_2 - SiO_2 - NaCl$

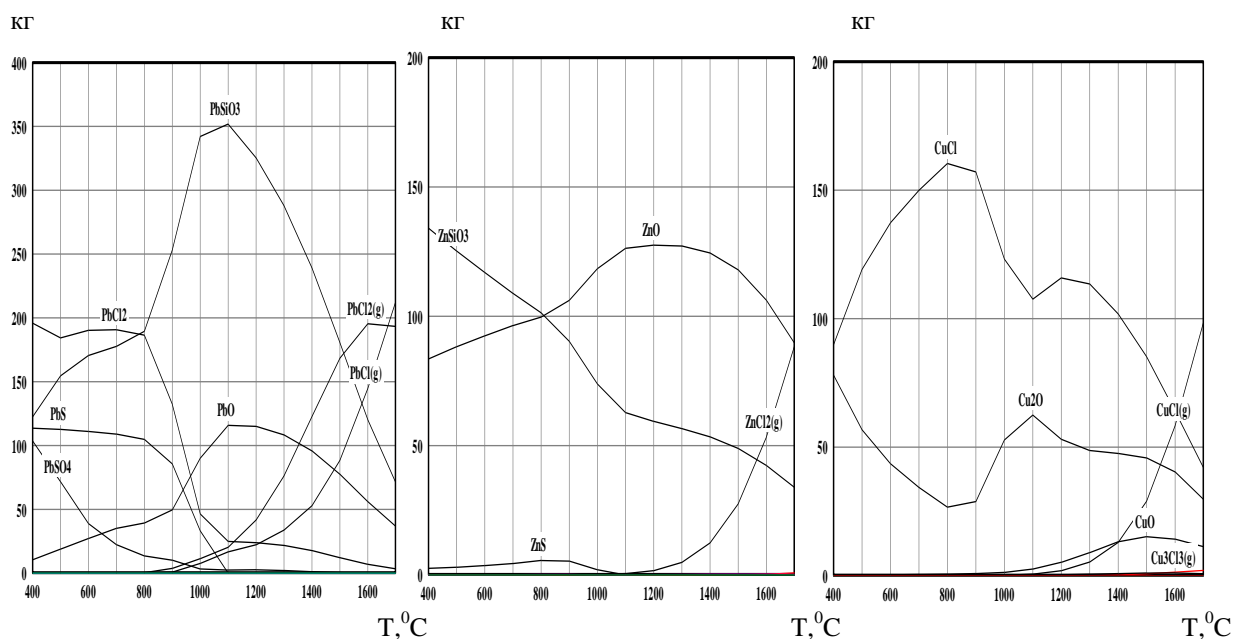


Рисунок 3.5 – Влияние температуры на количественное распределение веществ в системе $ZnS - PbS - ZnSiO_3 - PbSiO_3 - Cu_2O - O_2 - SiO_2 - NaCl$

Из рисунка 3.5 видно, что в рассматриваемой системе преимущественно принимают участие $PbSiO_3, PbS, PbSO_4, PbO, PbCl_2, PbCl_2(g), PbCl(g), Cu_2O, CuO, CuCl, ZnSiO_3, ZnS, ZnO, ZnCl_2, SiO_2, SO_2(g), O_2(g), Na_2SO_4, Na_2SiO_3$.

На основании первичного материала, полученного при помощи программного комплекса HSC – 5.1 рассчитана равновесная степень распределения цинка, меди и свинца в системе $ZnS - PbS - ZnSiO_3 - PbSiO_3 - Cu_2O - O_2 - SiO_2 - NaCl$.

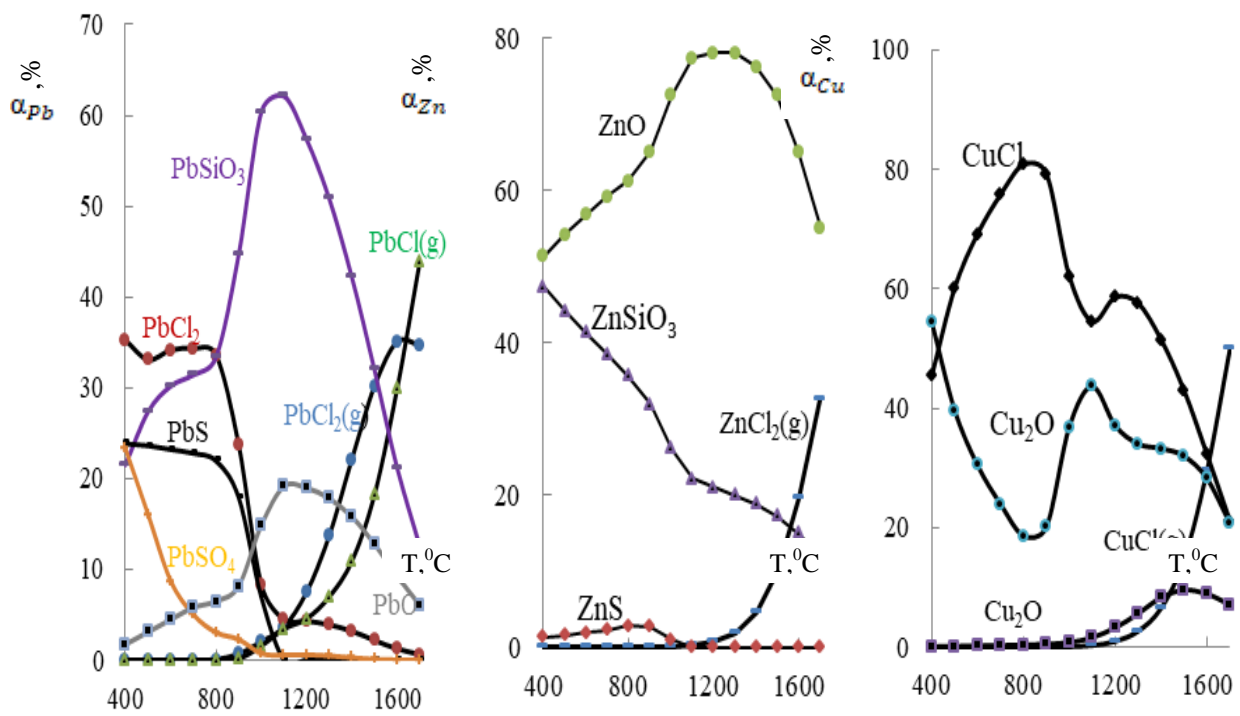


Рисунок 3.6 – Влияние температуры на равновесную степень распределения цинка, меди и свинца при 0,1МПа в системе $ZnS - PbS - ZnSiO_3 - PbSiO_3 - Cu_2O - O_2 - SiO_2 - NaCl$

Из рисунка 3.6 следует, что хлорирование цинка, меди, свинца в системе отмечается уже при $400^{\circ}C$. Хлоридовозгонка свинца начинается при $T \geq 900^{\circ}C$, цинка и меди при $T \geq 1100^{\circ}C$.

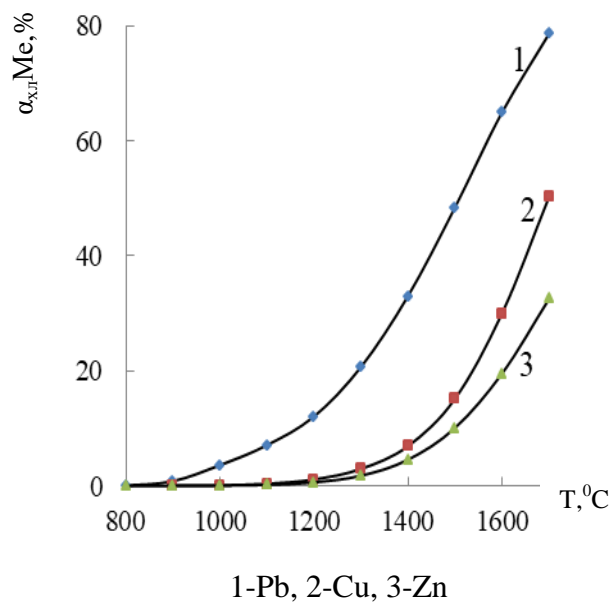


Рисунок 3.7 – Влияние температуры на равновесную степень хлоридовозгонки металлов при 0,1МПа в системе $ZnS - PbS - ZnSiO_3 - PbSiO_3 - Cu_2O - O_2 - SiO_2 - NaCl$

На рисунке 3.7 показано влияние температуры на степень хлоридовозгонки металлов, из которого видно, что свинец извлекается в газ более полно, чем цинк и медь. Хуже всего хлоридовозгонке подвергается цинк, степень хлоридовозгонки которого даже при 1700°C не превышает 32,5% (Медь при этом извлекается только на 50,2%).

На рисунке 3.8 приведена информация о количественном распределении веществ при давлении 0,1МПа в системе $\text{ZnS} - \text{PbS} - \text{ZnSiO}_3 - \text{PbSiO}_3 - \text{Cu}_2\text{O} - \text{O}_2 - \text{SiO}_2 - \text{CaCl}_2$

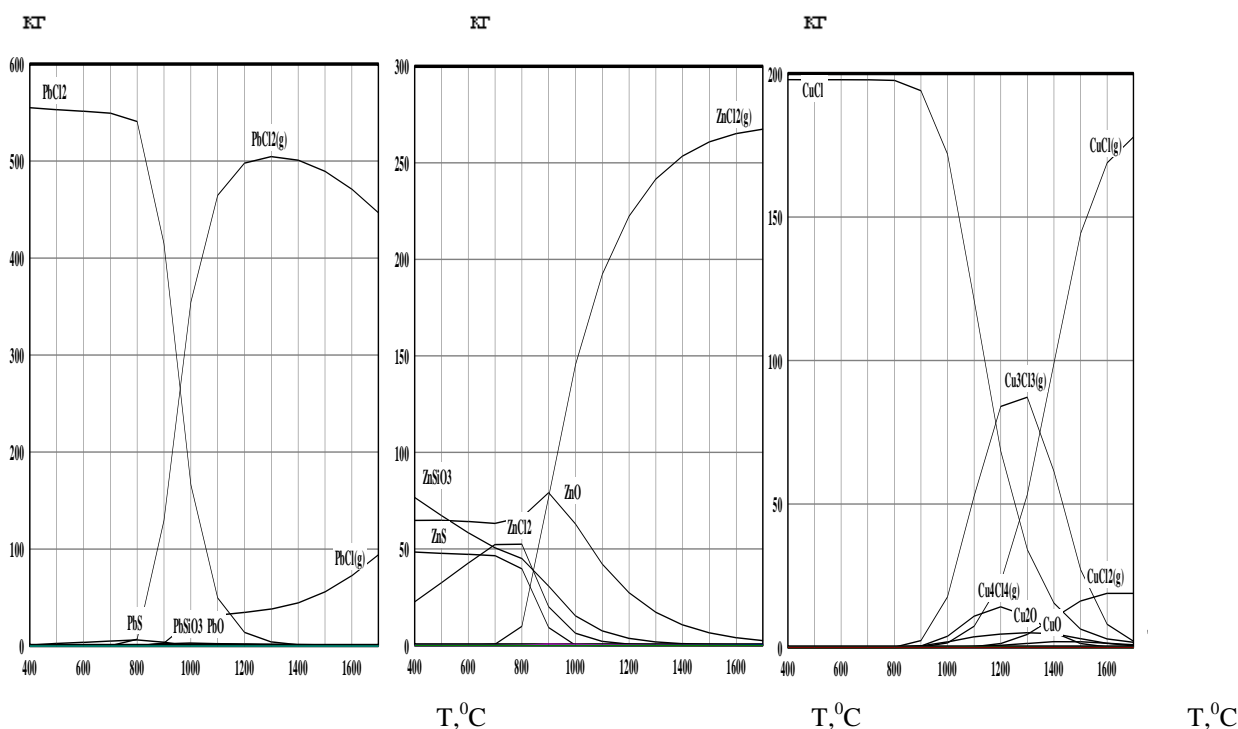


Рисунок 3.8 – Влияние температуры на количественное распределение веществ при давлении 0,1МПа в системе $\text{ZnS} - \text{PbS} - \text{ZnSiO}_3 - \text{PbSiO}_3 - \text{Cu}_2\text{O} - \text{O}_2 - \text{SiO}_2 - \text{CaCl}_2$

Из рисунка 3.8 видно, что основными веществами в системе являются $\text{PbSiO}_3, \text{PbS}, \text{PbO}, \text{PbCl}_2, \text{PbCl}_2(\text{g}), \text{PbCl}(\text{g}), \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO}, \text{CuCl}, \text{CuCl}(\text{g}), \text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{g}), \text{Cu}_4\text{Cl}_4, \text{ZnSiO}_3, \text{ZnS}, \text{ZnO}, \text{ZnCl}_2(\text{g}), \text{SiO}_2, \text{SO}_2(\text{g}), \text{O}_2(\text{g}), \text{CaSiO}_3$.

На основании первичного материала рассчитана равновесная степень распределения цинка, меди и свинца в системе $\text{ZnS} - \text{PbS} - \text{ZnSiO}_3 - \text{PbSiO}_3 - \text{Cu}_2\text{O} - \text{O}_2 - \text{SiO}_2 - \text{CaCl}_2$.

Из рисунка 3.9 следует, что хлоридовозгонка свинца и цинка происходит при $T \geq 700^{\circ}\text{C}$, меди - при $T \geq 800^{\circ}\text{C}$. В температурном интервале 800- 1700°C $\alpha_{\text{хл}}\text{Pb} > \alpha_{\text{хл}}\text{Zn} > \alpha_{\text{хл}}\text{Cu}$.

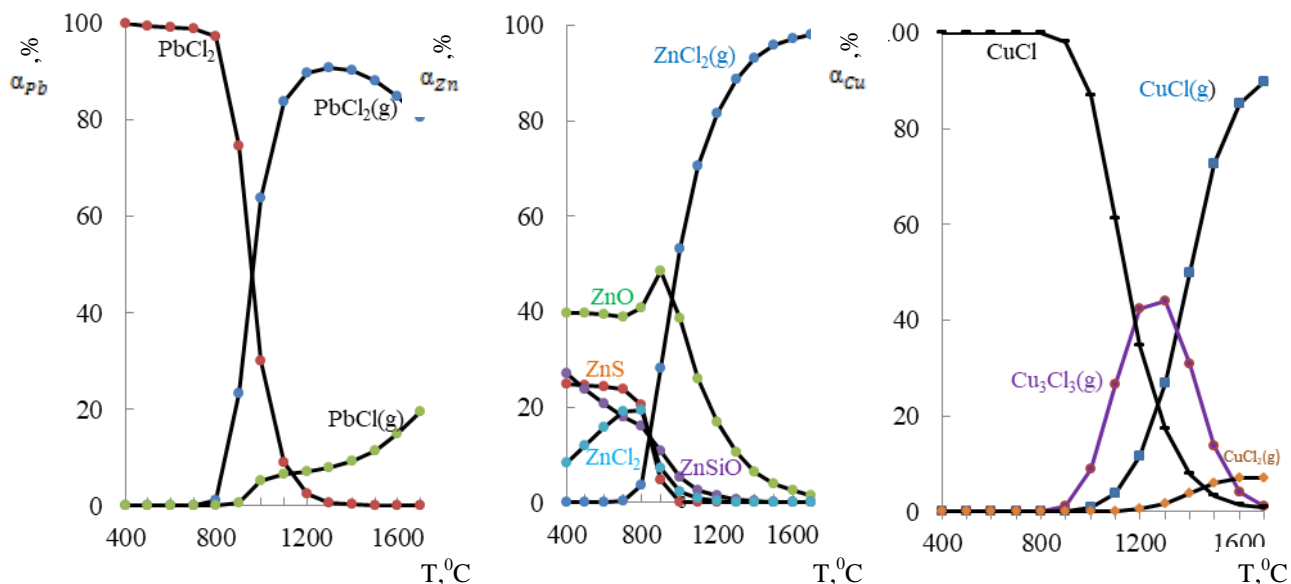


Рисунок 3.9 – Влияние температуры на равновесную степень распределения цинка, меди и свинца в системе $ZnS - PbS - ZnSiO_3 - PbSiO_3 - Cu_2O - O_2 - SiO_2 - CaCl_2$ при 0,1МПа

Из рисунка 3.10 видно, что увеличение температуры позитивно влияет на степень хлоридовозгонки металлов. При $1400^{\circ}C$ $\alpha_{хл}Pb$ составляет 99,3%, $\alpha_{хл}Zn - 93,2\%$ и $\alpha_{хл}Cu - 85,5\%$. Высокая степень хлоридовозгонки меди ($\geq 98\%$), цинка ($\geq 97,97\%$) наблюдается при $T \geq 1700^{\circ}C$.

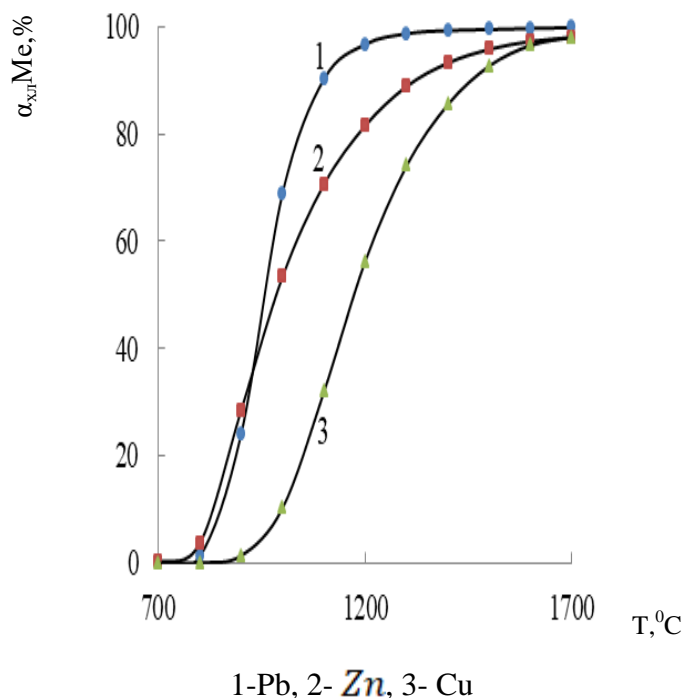


Рисунок 3.10 – Влияние температуры на равновесную степень хлоридовозгонки металлов при 0,1МПа в системе $ZnS - PbS - ZnSiO_3 - PbSiO_3 - Cu_2O - O_2 - SiO_2 - CaCl_2$

На рисунке 3.11 приведена первичная информация о количественном распределении веществ при давлении 0,1МПа в системе $ZnS - PbS - ZnSiO_3 - PbSiO_3 - Cu_2O - O_2 - SiO_2 - NaCl - CaCl_2$

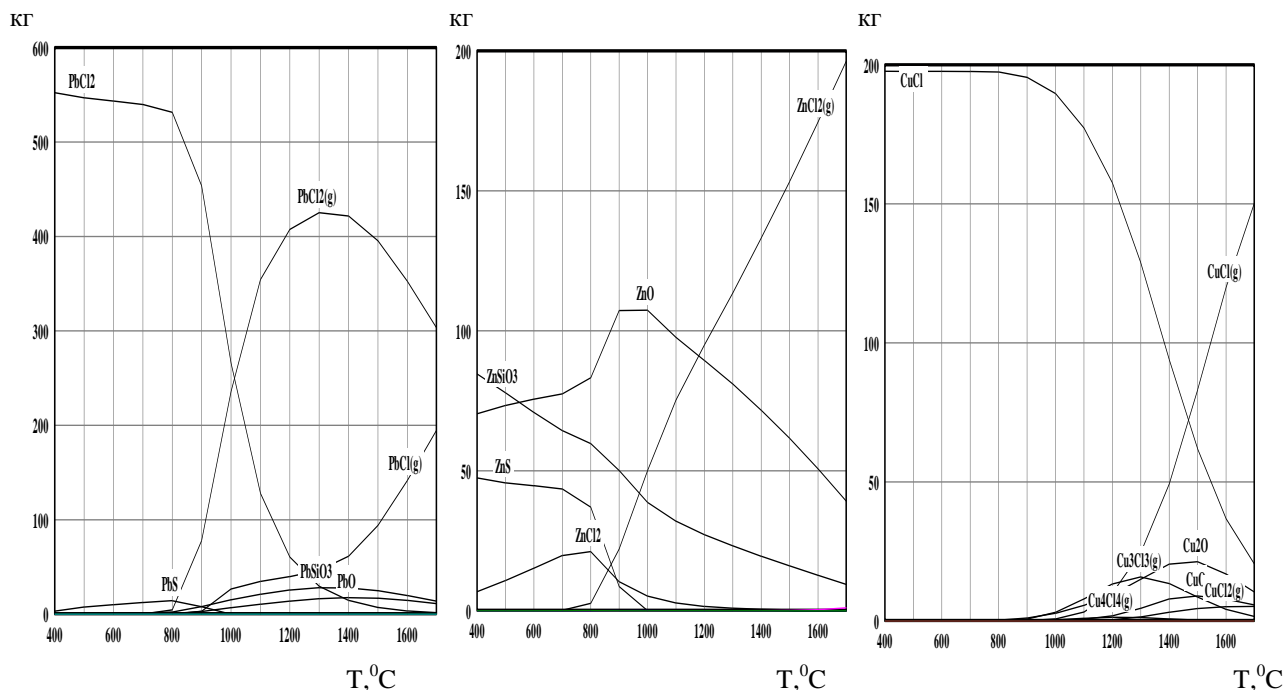


Рисунок 3.11 – Влияние температуры на количественное распределение веществ при давлении 0,1МПа в системе $ZnS - PbS - ZnSiO_3 - PbSiO_3 - Cu_2O - O_2 - SiO_2 - NaCl - CaCl_2$

Из рисунка 3.11 видно, что основными веществами в системе являются $PbSiO_3, PbS, PbO, PbCl_2, PbCl_2(g), PbCl(g), Cu_2O, CuO, CuCl, CuCl(g), Cu_3Cl_3(g), ZnSiO_3, ZnS, ZnO, ZnCl_2(g)$.

На основании первичного материала рассчитана равновесная степень распределения цинка, меди и свинца в системе $ZnS - PbS - ZnSiO_3 - PbSiO_3 - Cu_2O - O_2 - SiO_2 - NaCl - CaCl_2$.

Из рисунка 3.12 видно, что хлоридовозгонка меди сопровождается посредством образования хлоридов меди $CuCl, Cu_3Cl_3, Cu_4Cl_4$, свинца- $PbCl, PbCl_2$ и цинка за счет газообразного $ZnCl_2(g)$. Начало хлоридовозгонки цинка и свинца происходит при $700^{\circ}C$, меди- при $800^{\circ}C$.

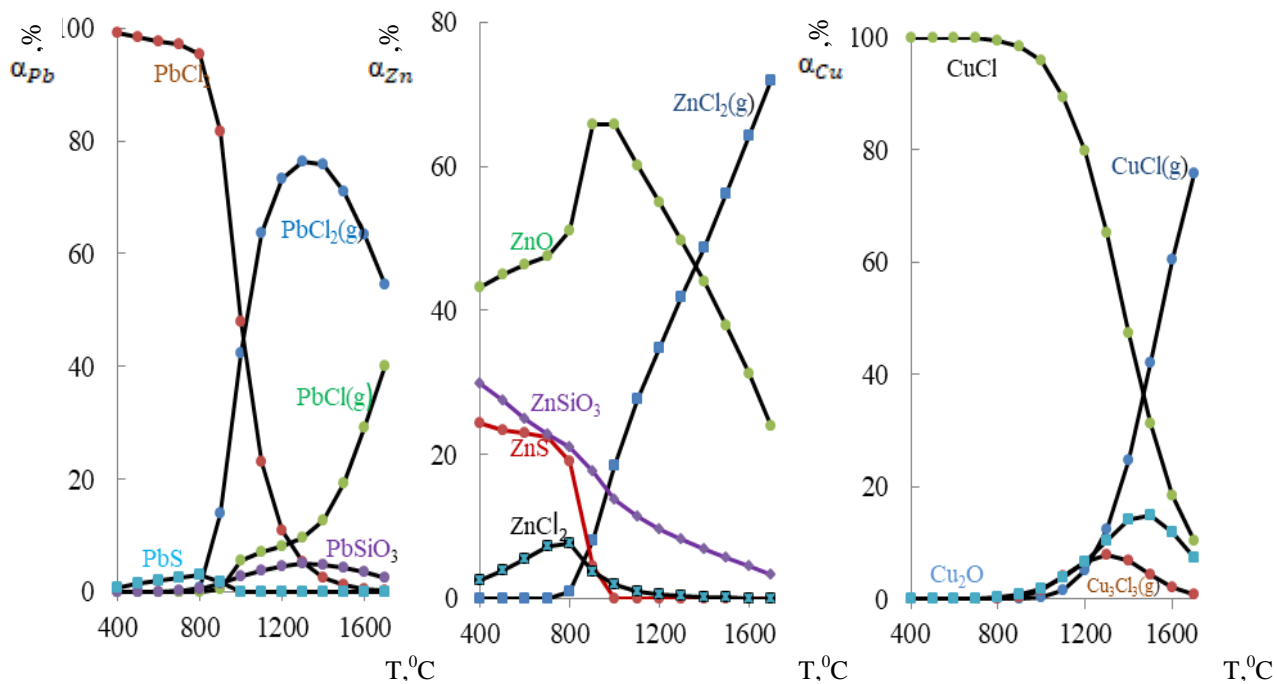


Рисунок 3.12 – Влияние температуры на равновесную степень распределения цинка, меди и свинца при давлении 0,1МПа в системе $ZnS - PbS - ZnSiO_3 - PbSiO_3 - Cu_2O - O_2 - SiO_2 - NaCl - CaCl_2$

На рисунке 3.13 приведена информация и влиянии температуры на степень хлоридовозгонки металлов, из которого следует что до $1500^{\circ}C$ $\alpha_{xл}Pb > \alpha_{xл}Cu > \alpha_{xл}Zn$, а при $T \geq 1500^{\circ}C$ цинк и медь меняются местами.

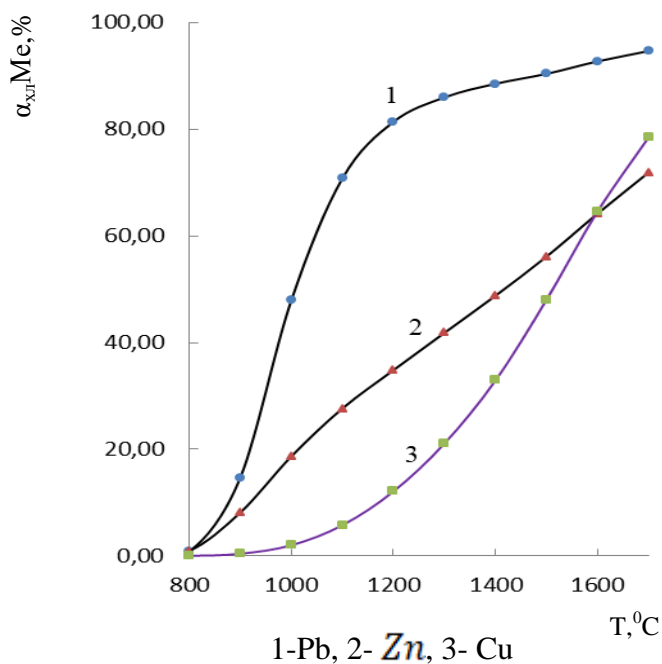
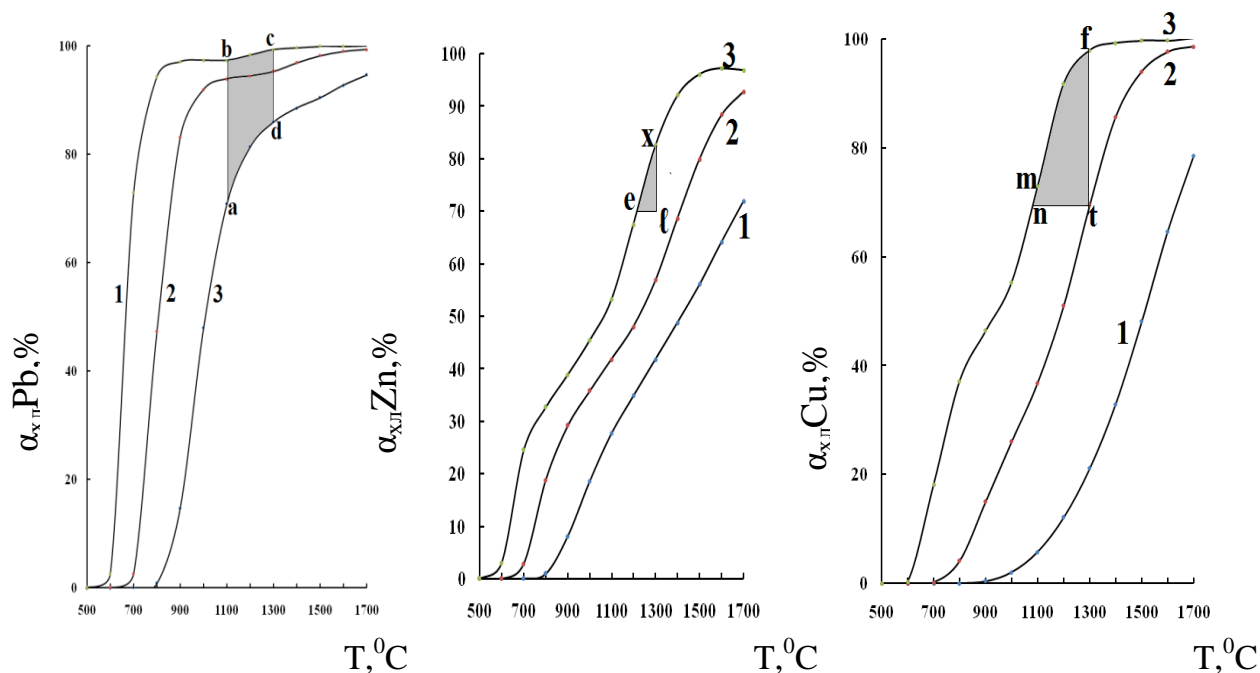


Рисунок 3.13– Влияние температуры на степень хлоридовозгонки металлов в системе $ZnS - PbS - ZnSiO_3 - PbSiO_3 - Cu_2O - O_2 - SiO_2 - NaCl - CaCl_2$ при 0,1МПа

На рисунке 3.14 показано влияние температуры и давления на равновесную степень хлоридовозгонки металлов из системы $ZnS - PbS - ZnSiO_3 - PbSiO_3 - Cu_2O - O_2 - SiO_2 - NaCl - CaCl_2$.

Из рисунка 3.14 видно, что уменьшение давления позволяет увеличить степень хлоридовозгонки Pb, Zn, Cu и уменьшить температуру процесса. Для определения оптимальной температуры и давления примем допущения что степень хлоридовозгонки металлов должна быть $\geq 70\%$, а температура обжигового процесса (применительно к отвальному шлаку) составляет $1100^0 - 1300^0C$.



1-0,1МПа; 2-0,01МПа; 3-0,001МПа

Рисунок 3.14– Влияние температуры и давления на равновесную степень хлоридовозгонки металлов в системе $ZnS - PbS - ZnSiO_3 - PbSiO_3 - Cu_2O - O_2 - SiO_2 - NaCl - CaCl_2$

В таблице 3.2 приведена информация о граничных точках областей abcd,exℓ, nmft.

Таблица 3.2 Значения технологических параметров в граничных точках

Точка на рисунке 3.14	Для Pb				Для Zn			Для Cu			
	a	b	c	d	e	x	ℓ	n	m	f	t
T ⁰ , C	1100	1100	1300	1100	1228	1300	1300	1100	1100	1300	1300
lg P	-0,98	-30	-30	-1,0	-3	-0,54	2,54	-2,84	-3	-3	-2
α _{хл} , %	70,0	97,3	99,2	85,9	70,0	82,5	70,0	70,0	74,3	97,9	70

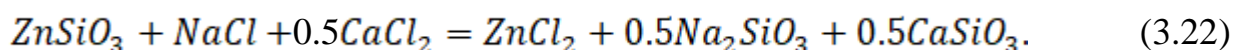
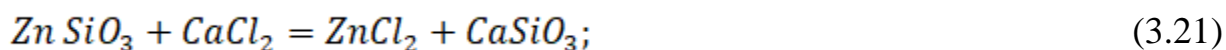
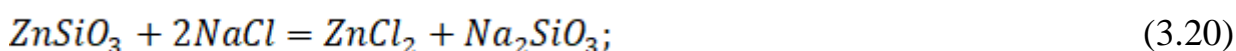
Из таблицы 3.2 видно, что α_{хл}Pb от 70 до 99,2% происходит в температурной области 1100-1300⁰C и lgP от -3 до -0,98, α_{хл}Zn от 70 до

82,5% происходит при 1228-1300⁰С и lgP от -3 до -2,849 и меди на 70-97,9% при 1100-1300⁰С, lgP от -3 до -2,84. Из полученных граничных значений следует, что наиболее узкие области давлений и температуры для хлоридовозгонки *Zn*, поэтому для достижения степени хлоридовозгонки металлов $\geq 70\%$ процесс необходимо проводить при температуре не менее 1228⁰С и $\lg P \leq -2,54$ [94].

3.4 Термодинамическая модель взаимодействия силиката цинка с хлоридами натрия и кальция

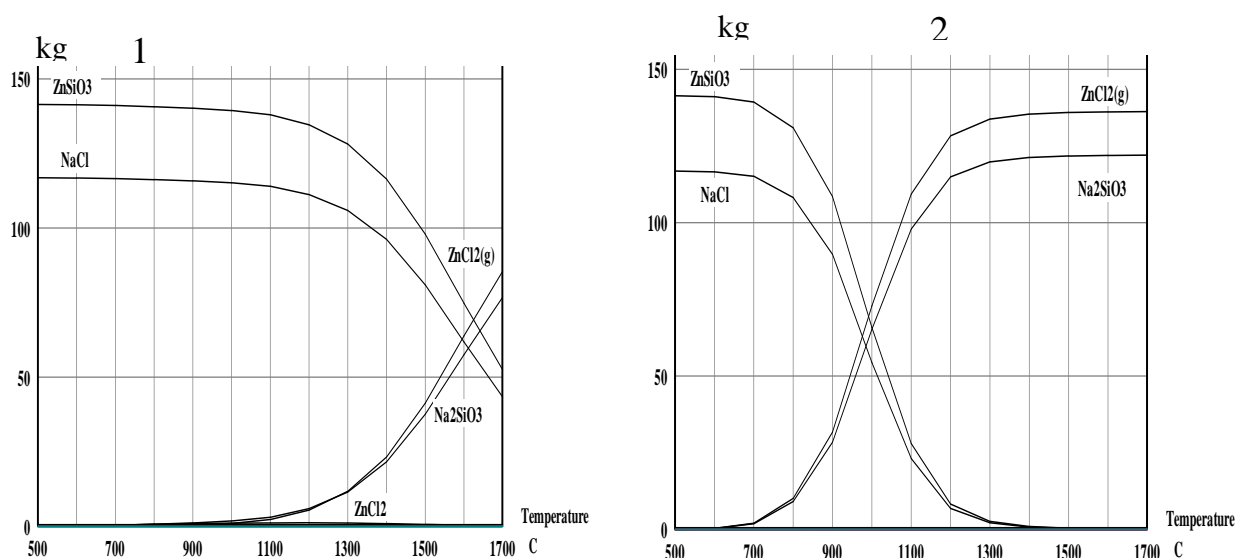
Параметры равновесия термодинамической системы определяются решением математической задачи о нахождении экстремума с учетом всех ограничений с использованием функций Лагранжа и метода последовательных приближений Ньютона.

В шлаках основным цветным металлом является цинк, который присутствует в шлаке в виде силиката. Поэтому термодинамическое моделирование проводилось в системах *ZnSiO₃ – NaCl*, *ZnSiO₃ – CaCl₂* и *ZnSiO₃ – NaCl – CaCl₂*. Температурная область исследований –500-1700⁰С, интервал давлений 0,1-0,0001МПа. Количество *NaCl* и *CaCl₂* составляло 100% от теоретически необходимого для хлорирования *ZnSiO₃* по реакциям:



Для определения оптимальной температуры и давления была проведена серия исследований методом рототабельного планирования второго порядка [95]. На рисунке 3.15 приведена первичная информация о количественном распределении веществ в системе *ZnSiO₃ – NaCl* при давлениях 0,1 и 0,001МПа.

Из рисунка 3.15 видно, что в рассматриваемой системе кроме *ZnSiO₃, NaCl* преимущественно принимают участие *Na₂SiO₃, ZnCl₂* (конденсированный и газообразный). Кроме этих веществ в системе в небольших количествах образуются *Zn₂Cl_{4(g)}, ZnCl_(g)* и *ZnO*.

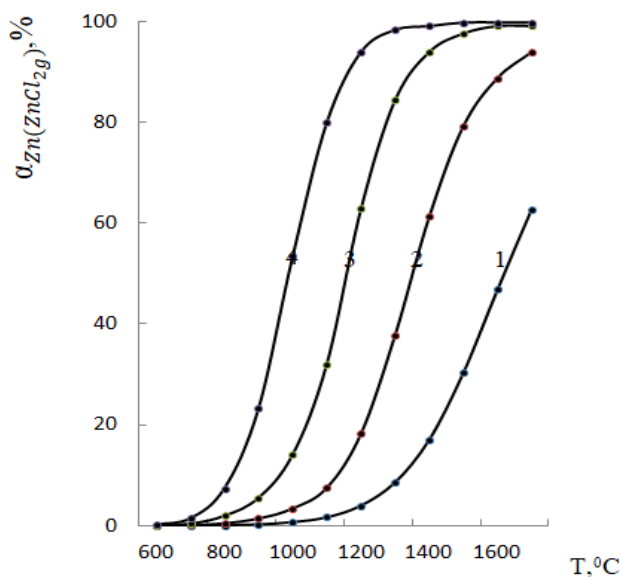


1- 0,1МПа; 2- 0,0001МПа;

Рисунок 3.15 - Влияние температуры на количественное распределение веществ в системе $ZnSiO_3 - NaCl$

На основании первичного материала, полученного при помощи программного комплекса HSC – 5.1 рассчитана равновесная степень распределения цинка (α_{Zn}) в газообразный $ZnCl_2 - \alpha_{Zn(ZnCl_{2g})}$ (рисунок 3.15).

Из рисунка 3.16 видно, что уменьшение давления от 0,1МПа до 0,0001МПа позитивно влияет на $\alpha_{Zn(ZnCl_{2g})}$. Высокая (> 99%) $\alpha_{хл(ZnCl_{2g})}$ при этом давлении наблюдается при $T \geq 1400^\circ C$, а $\geq 80\%$ при $T \geq 1100^\circ C$.



1-0,1МПа; 2- 0,01МПа; 3-0,001МПа; 4-0,0001МПа;

Рисунок 3.16- Влияние температуры и давления на $\alpha_{Zn(ZnCl_{2g})}$ в системе $ZnSiO_3 - 2NaCl$

Для получения термодинамической модели хлорирования цинка в системе $ZnSiO_3 - NaCl$ были выполнены исследования по матрице рототабельного планирования второго порядка [86] приведенной в таблице 3.3

Таблица 3.3 - Матрица исследований влияния температуры и давления на хлорирование Zn в системе $ZnSiO_3 - NaCl$

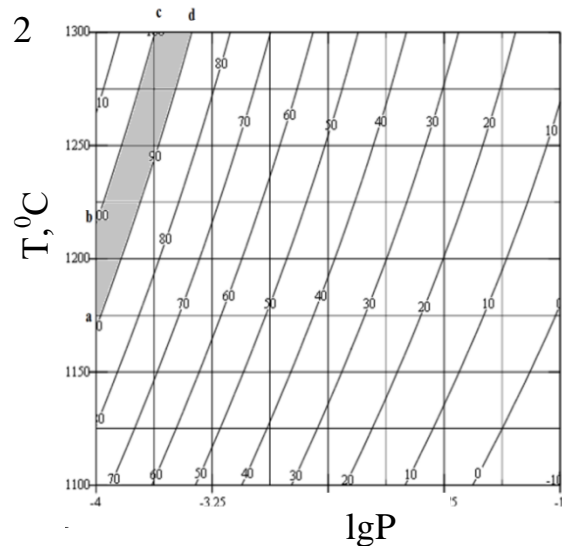
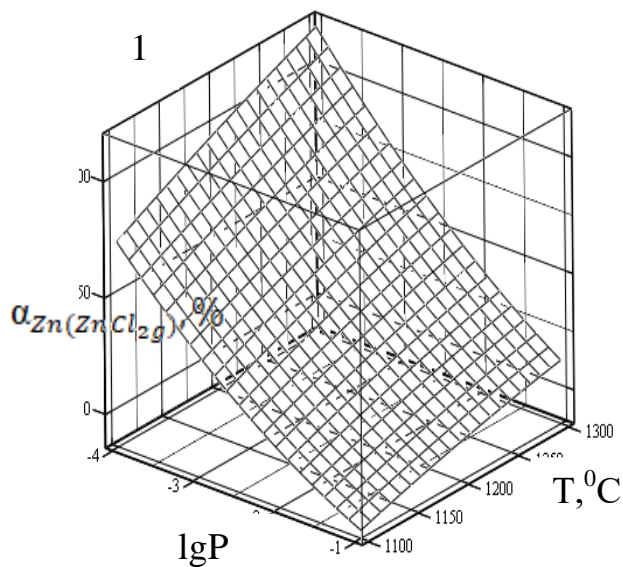
№	Переменные параметры				$\alpha_{Zn(ZnCl_{2g})}, \%$
	Кодированный вид		Натуральный вид		
	X_1	X_2	lgP	$T, ^\circ C$	
1	+1	+1	-1,43	1271	16,4
2	+1	-1	-1,43	1129	3,8
3	-1	+1	-3,56	1271	91,4
4	-1	-1	-3,56	1129	69,0
5	+1,41	0	-1	1200	4,0
6	-1,41	0	-4	1200	93,9
7	0	+1,41	-2	1300	60,3
8	0	-1,41	-2	1100	17,9
9	0	0	-2	1200	42,1
10	0	0	-2	1200	40,3
11	0	0	-2	1200	42,5
12	0	0	-2	1200	41,8
13	0	0	-2	1200	39,5

Используя данные таблицы 3.3 нами получено адекватное уравнение регрессии влияния температуры и давления на $\alpha_{Zn(ZnCl_{2g})}$:

$$\alpha_{Zn(ZnCl_{2g})} = -331,776 + 25,876 \cdot lgP + 0,443 \cdot T + 3,681 \cdot lgP^2 - 1,485 \times 10^{-4} \cdot T^2 - 3,24 \cdot 10^{-2} \cdot lgP \cdot T \quad (3.23)$$

На основании уравнения (3.23) по [89] построено объемное изображение поверхности отклика и ее горизонтальные разрезы.

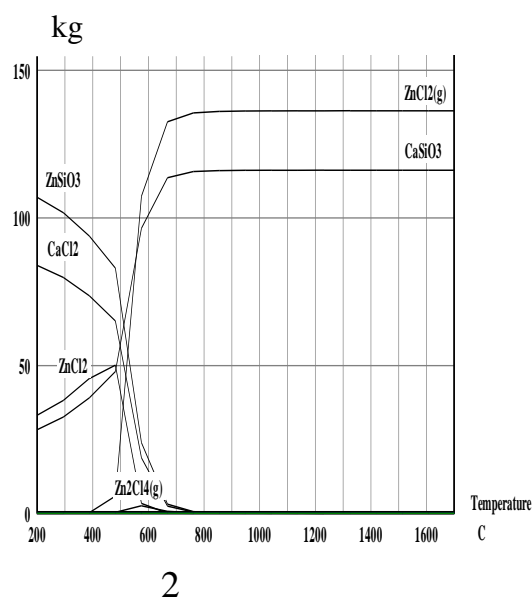
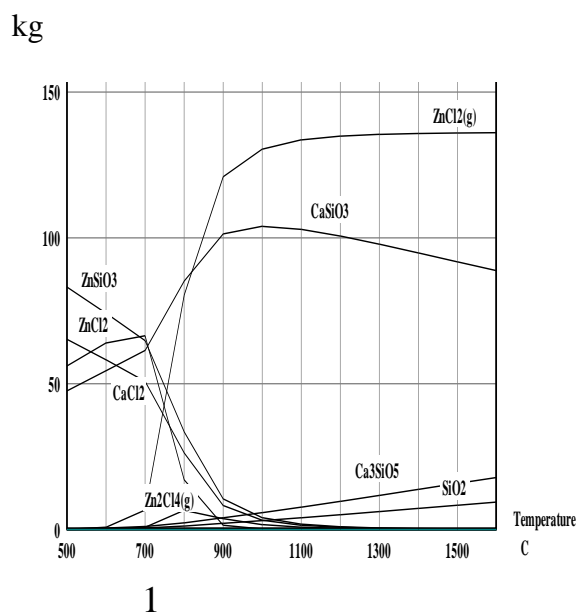
Из рисунка 3.17 видно, что $\alpha_{Zn(ZnCl_{2g})} > 90\%$ возможна в плоскости abcd (т.е. при 1175-1300⁰C и lgP от -4 до -3,36). Полная хлоридовозгонка проходит по линии bc (T=1220-1300⁰C и lgP от -4 до -3,625).



1-Объемное изображение поверхности отклика; 2-Горизонтальные разрезы поверхности отклика (цифры на линиях $\alpha_{Zn(ZnCl_2g)}$)

Рисунок 3.17– Влияние температуры и давления на степень хлоридовозгонки цинка из системы $ZnSiO_3 - NaCl$

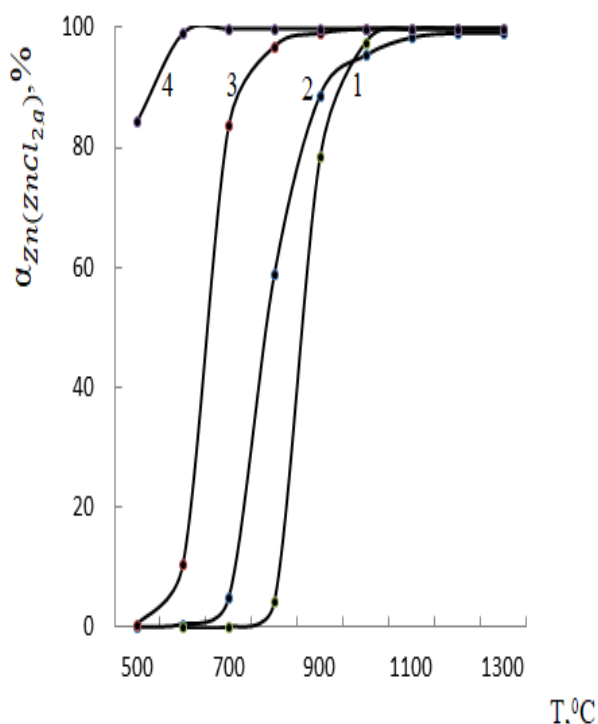
На рисунке 3.18 приведена информация о количественном распределении веществ в системе $ZnSiO_3 - CaCl_2$ при давлениях 0,1 и 0,0001МПа.



1-0,1МПа; 2- 0,0001МПа;

Рисунок 3.18 – Влияние температуры на количественное распределение веществ в системе $ZnSiO_3 - CaCl_2$

Из рисунка 3.18 видно, что основными веществами в системе являются $ZnSiO_3$, $CaCl_2$, $ZnCl_2$, $ZnCl_{2(g)}$, $Zn_2Cl_{4(g)}$ и $CuSiO_3$. В небольших количествах в системе присутствуют $ZnCl_{(g)}$ и ZnO . При 0,1МПа образование $ZnCl_2$ уже заметно при $500^{\circ}C$, а хлоридовозгонка происходит при $T \geq 600^{\circ}C$. При 0,001МПа хлоридовозгонка происходит при $T \geq 400^{\circ}C$ и полностью завершается при $800^{\circ}C$. На рисунке 3.19 приведено изменение $\alpha_{Zn(ZnCl_{2g})}$ в системе $ZnSiO_3 - CaCl_2$ в зависимости от температуры и давления.



1-0,1МПа; 2- 0,01МПа; 3-0,001МПа; 4-0,0001МПа;

Рисунок 3.19 – Влияние температуры и давления на $\alpha_{Zn(ZnCl_{2g})}$ в системе $ZnSiO_3 - CaCl_2$

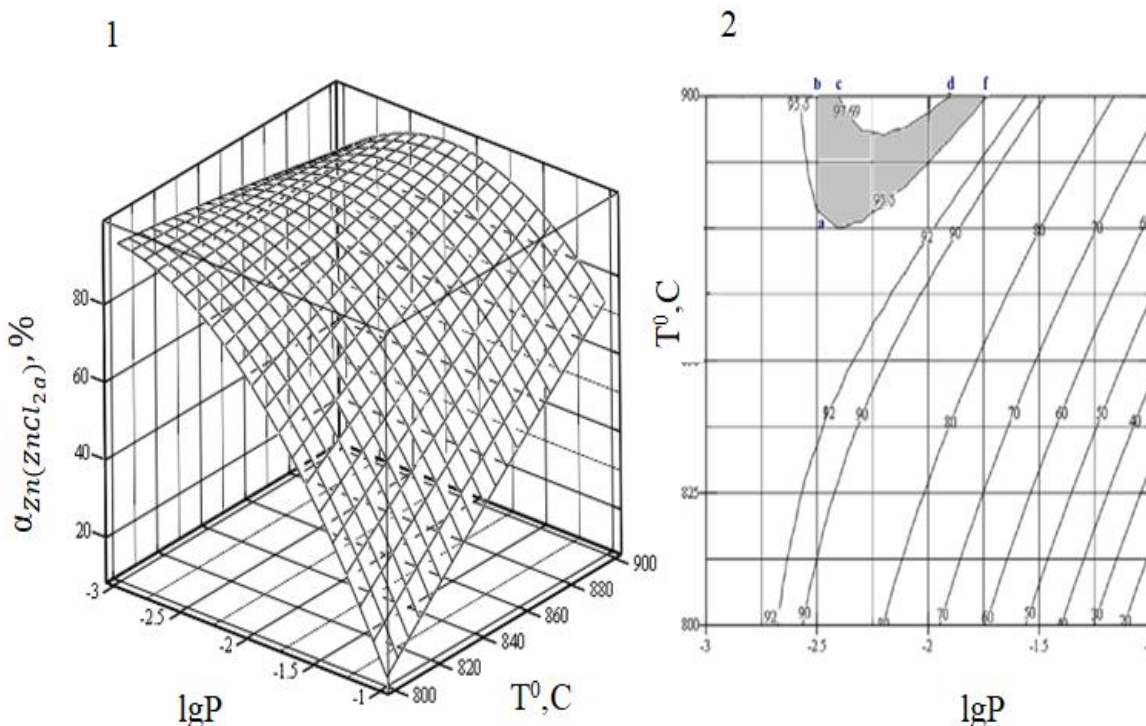
Из рисунка 3.19 следует, что уменьшение давления от 0,1 до 0,001МПа позволяет уменьшить температуру хлоридовозгонки цинка. Так, если при 0,1МПа $\alpha_{хлZn(ZnCl_{2g})} \geq 98\%$ происходит при $T \geq 1080^{\circ}C$, то при 0,001МПа такая же $\alpha_{хлZn(ZnCl_{2g})}$ наблюдается при $T \geq 1000^{\circ}C$.

Влияние температуры и давления на $\alpha_{Zn(ZnCl_{2g})}$ в системе $ZnSiO_3 - CaCl_2$ описывается адекватным уравнением:

$$\alpha_{Zn(ZnCl_{2g})} = -1125,708 - 410,173 \cdot \lg P + 1,568 \cdot T - 19,123 \cdot \lg P^2 - 3,396 \times 10^{-4} \cdot T^2 + 0,364 \cdot \lg P \cdot T \quad (3.24)$$

Используя уравнение (3.24) нами построено объемное изображение поверхности отклика и ее горизонтальные разрезы (Рисунок 3.20).

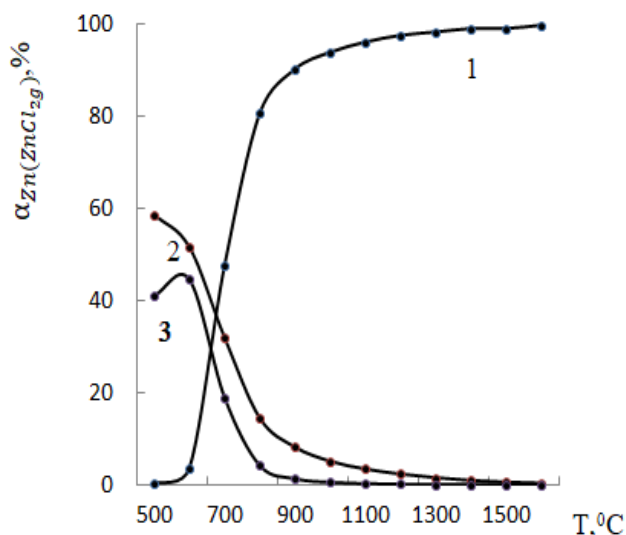
Из рисунка 3.20 видно, что $\alpha_{Zn(ZnCl_{2g})} \geq 95,9 \div 97,69$ происходит в области abcdf (т.е. при $875-900^{\circ}\text{C}$ и $\lg P -2,5 : -1,75$).



1-Объемное изображение поверхности отклика; 2-Горизонтальные разрезы поверхности отклика

Рисунок 3.20 – Влияние температуры и давления на степень хлоридовозгонки цинка из системы $ZnSiO_3 - CaCl_2$

Дистиллерная жидкость содержит одновременно хлориды кальция и натрия. На рисунке 3.21 приводится информация о влиянии температуры на извлечение цинка в системе $ZnSiO_3 - NaCl - CaCl_2$. Из рисунка 3.21 видно, что хлорирование $ZnSiO_3$ происходит уже при 500°C с образованием конденсированного $ZnCl_2$ (40,6%). При этой температуре начинает образоваться газообразный $ZnCl_2$. $\alpha_{Zn(ZnCl_{2r})} \geq 90\%$ происходит при $T \geq 900^{\circ}\text{C}$, $\geq 95\%$ – при $T \geq 1000^{\circ}\text{C}$ и $\geq 99\%$ – при $T \geq 1400^{\circ}\text{C}$ [140].



1- $ZnCl_{2(g)}$; 2- $ZnSiO_3$; 3- $ZnCl_2$;

Рисунок 3.21- Влияние температуры на равновесную степень распределения Zn в системе $ZnSiO_3 - NaCl - CaCl_2$ при давлении 0,01МПа

3.5 Извлечение цветных металлов в виде неорганических хлоридов из отвальных свинцовых шлаков в присутствии хлорсодержащих компонентов дистиллерной жидкости

Нами были проведены исследования по извлечению цветных металлов в виде неорганических хлоридов из отвальных свинцовых шлаков в присутствии хлорсодержащих компонентов дистиллерной жидкости - хлоридов кальция и натрия[96]. Исследования проводились методом термодинамического моделирования с использованием программного комплекса HSC-5.11 Chemistry, основанного на принципе минимума энергии Гиббса, а также методом рототабельного планирования исследований второго порядка (метод Бокса-Хантера) [83, 89].

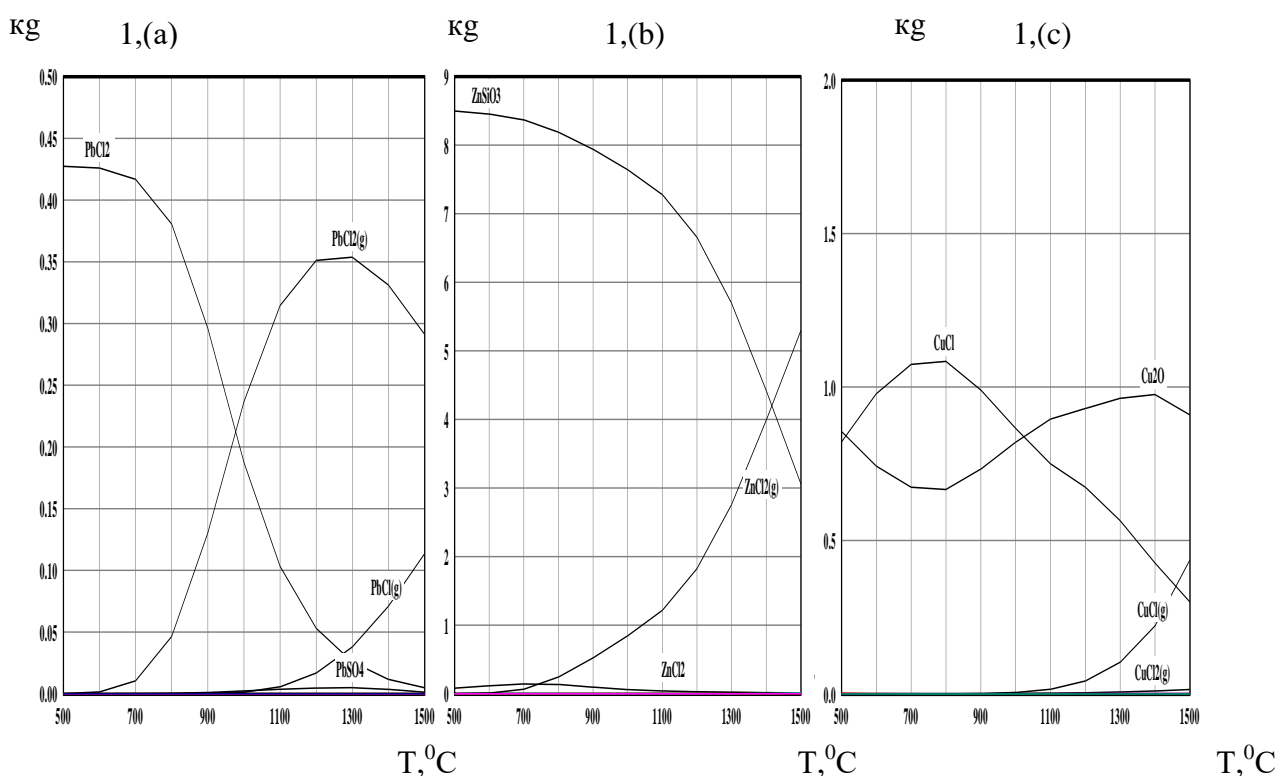
Первоначально определялось влияние давления и температуры на количественное распределение веществ в рассматриваемой системе, а затем на этой основе определялась равновесная степень хлоридовозгонки ($\alpha_{хл}$) свинца, цинка и меди. Степень хлоридовозгонки металлов рассчитывалась из выражения:

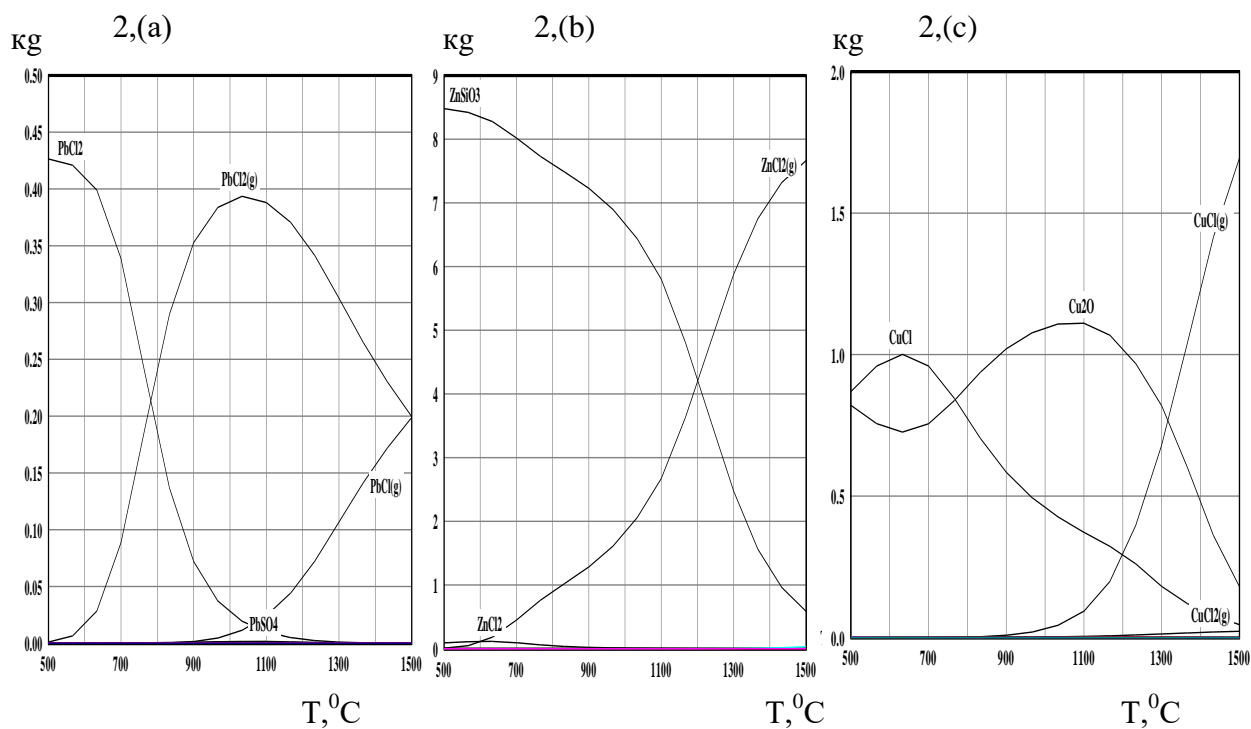
$$\alpha_{хл}(Me) = \left[\frac{G_{Me(хл)}}{G_{Me(исх)}} \right] \cdot 100 \quad (3.25)$$

где $G_{Me(хл)}$ – масса металла перешедшего в хлориды, кг; $G_{Me(исх)}$ – масса металла в шлаке, кг.

При проведении исследований использовали отвальный шлак АО «ПК Южполиметалл», содержащий, в %: 6.4 $ZnSiO_3$; 1.5 ZnS ; 1.5 Cu_2O ; 0.2 PbS ; 0.2 $PbSO_4$; 22.7 SiO_2 ; 40.1 Fe_2O_3 ; 13.9 CaO ; 3.1 MgO ; 5.4 Al_2O_3 ; 0.7 MnO ; 2.91 Na_2O ; 1.4 прочие. В качестве хлорирующего агента использовали смесь хлоридов кальция и натрия с массовым отношением $CaCl_2/NaCl = 2$ (такое соотношение для хлоридов характерно для дистиллерной жидкости). Количество хлоридов было постоянным и составляло 6.8% $CaCl_2$ и 3.4% $NaCl$ от массы шлака. Масса кислорода также была постоянной и составляла 100% от теоретически необходимого для окисления сульфидов свинца и цинка до оксидов.

На рисунке 3.22 приведена информация, полученная при помощи комплекса HSC-5.11 о количественном распределении веществ, содержащих свинец, цинк и медь при давлении 1 и 0,1 бар, из которого видно, что в рассматриваемой системе свинец присутствует в виде $PbCl_2$, $PbCl_2(g)$, $PbCl(g)$, $PbSO_4$, цинк – $ZnSiO_3$, $ZnCl_2(g)$, $ZnCl_2$ и медь – Cu_2O , $CuCl$, $CuCl_2(g)$, $CuCl(g)$. Уменьшение давления способствует увеличению $\alpha_{хл}(Me)$ и уменьшению температуры процесса.



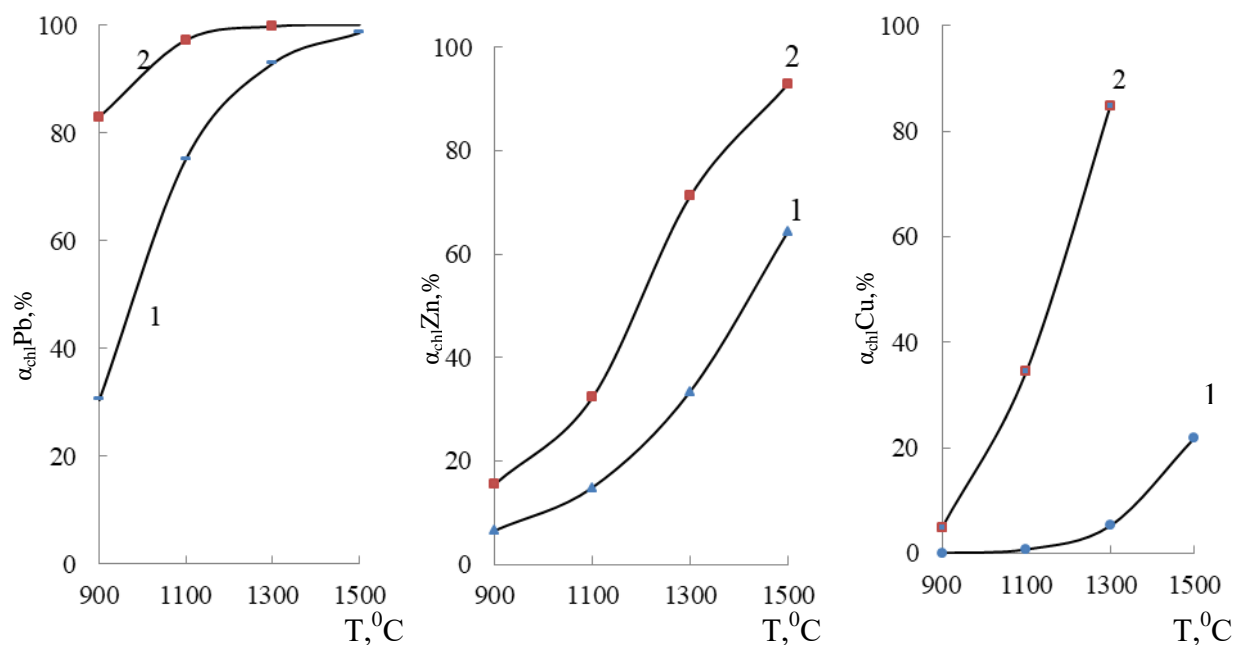


1 - давление 1бар; 2 - давление 0,1 бар

Количественное распределение веществ, содержащих: а) свинец; б) цинк; с) медь

Рисунок 3.22 – Влияние температуры и давления на количественное распределение веществ, содержащих свинец, цинк и медь в системе шлак – (CaCl₂ + NaCl) – O₂

На рисунке 3.23 показано влияние температуры и давления на $\alpha_{хл}(Me)$



1 - давление 1бар; 2 - давление 0,1 бар

Рисунок 3.23 – Влияние температуры на степень хлоридовозгонки свинца, цинка, меди из шлаков в присутствии CaCl₂ и NaCl

Из рисунка 3.23 видно, что снижение давления и увеличение температуры приводит к повышению $\alpha_{chl}(Me)$. Примем $\alpha_{chl}Pb > \alpha_{chl}Zn > \alpha_{chl}Cu$.

В таблицах 3.4-3.6 приведена матрица исследований (в соответствии с рототабельным планированием второго порядка) и их результаты. На основании полученных результатов получены уравнения регрессий влияния температуры ($T, ^\circ C$) и давления ($lgP, бар$) на степень хлоридовозгонки свинца ($\alpha_{chl}(Pb), \%$), цинка ($\alpha_{chl}(Zn), \%$), меди ($\alpha_{chl}(Cu), \%$):

$$\alpha_{chl}(Pb) = -114.491 - 60.08 \cdot lgP + 0.2772 \cdot T - 5 \cdot (lgP)^2 - 9.08 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 0.0367 \cdot lgP \cdot T; \quad (3.26)$$

$$\alpha_{chl}(Zn) = -622.1 - 101.8 \cdot lgP + 0.823 \cdot T - 7.72 \cdot (lgP)^2 - 2.44 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 0.045 \cdot lgP \cdot T; \quad (3.27)$$

$$\alpha_{chl}(Cu) = -1635.89 - 164.44 \cdot lgP + 2.103 \cdot T - 7.76 \cdot (lgP)^2 - 6.62 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 0.0735 \cdot lgP \cdot T. \quad (3.28)$$

Используя полученные уравнения по методике [89] построены объемные поверхности влияния температуры и давления на $\alpha_{chl}(Pb)$, $\alpha_{chl}(Zn)$, $\alpha_{chl}(Cu)$ и горизонтальные разрезы поверхностей (рисунок 3). Из рисунка 31 видно, что $\alpha_{chl}(Pb)$ от 95 до 100% происходит в области abcd, $\alpha_{chl}(Zn)$ от 90 до 100% – в области хуzf и $\alpha_{chl}(Cu)$ – в области pмет. В таблице 4 показаны значения температуры и давления в граничных точках найденных технологичных областей.

Таблица 3.4 – Матрица планирования и результаты исследований на хлоридовозгонку свинца из отвальных шлаков

№	Переменные факторы				Степень хлоридовозгонки свинца, %	
	Кодированный вид		Натуральный вид		$\alpha_{chl}(исх)$	$\alpha_{chl}(расч)$
	x_1	x_2	lgP (бар)	$T, ^\circ C$		
1	+1	+1	-0.3 (0.50)	1241.8	95.01	93.63
2	+1	-1	-0.3 (0.50)	958.2	76.52	74.79
3	-1	+1	-1.7 (0.02)	1241.8	99.92	99.82
4	-1	-1	-1.7 (0.02)	958.2	96.03	95.58
5	+1.414	0	-0.0 (0.00)	1100	79.04	80.80
6	-1.414	0	-2.0 (0.01)	1100	99.91	99.87
7	0	+1.414	-1.0 (0.1)	1300	99.12	99.74
8	0	-1.414	-1.0 (0.1)	900	123.03	83.42
9	0	0	-1.0 (0.1)	1100	95.03	95.24
10	0	0	-1.0 (0.1)	1100	95.32	95.24

Продолжение таблицы 3.4						
11	0	0	-1.0 (0.1)	1100	94.71	95.24
12	0	0	-1.0 (0.1)	1100	94.83	95.24
13	0	0	-1.0 (0.1)	1100	96.44	95.24

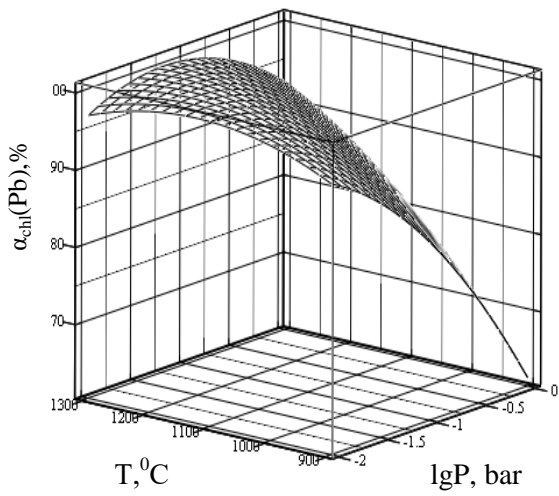
Таблица 3.5 – Матрица планирования и результаты исследований на хлоридовозгонку цинка из отвальных шлаков

№	Переменные факторы				Степень хлоридовозгонки цинка, %	
	Кодированный вид		Натуральный вид		$\alpha_{\text{хл(исх)}}$	$\alpha_{\text{хл(расч)}}$
	x_1	x_2	lgP (бар)	T, °C		
1	+1	+1	-0.3 (0.50)	1441.8	70.02	68.48
2	+1	-1	-0.3 (0.50)	1158.2	22.21	18.72
3	-1	+1	-1.7 (0.02)	1441.8	65.33	66.51
4	-1	-1	-1.7 (0.02)	1158.2	33.33	36.68
5	+1.414	0.0	-0.0 (0.00)	1300.0	95.01	91.61
6	-1.414	0.0	-2.0 (0.01)	1300.0	92.02	90.75
7	0.0	+1.414	-1.0 (0.1)	1500.0	31.84	33.04
8	0.0	-1.414	-1.0 (0.1)	1100.0	71.01	71.72
9	0.0	0.0	-1.0 (0.1)	1300.0	71.02	71.72
10	0.0	0.0	-1.0 (0.1)	1300.0	72.33	71.72
11	0.0	0.0	-1.0 (0.1)	1300.0	73.12	71.72
12	0.0	0.0	-1.0 (0.1)	1300.0	71.63	71.72
13	0.0	0.0	-1.0 (0.1)	1300	71.71	71.72

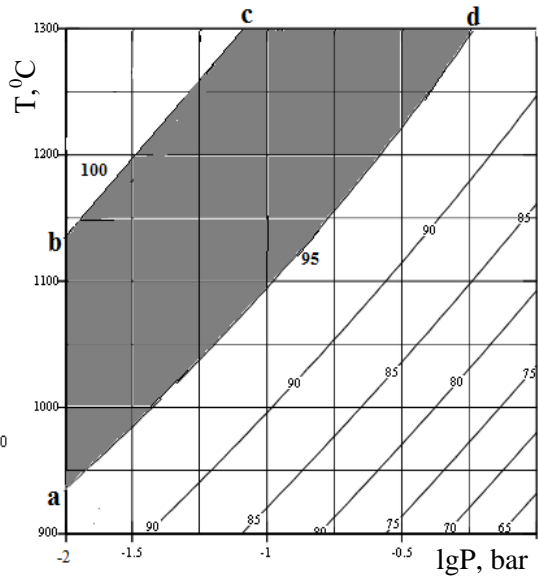
Таблица 3.6 – Матрица планирования и результаты исследований на хлоридовозгонку меди из отвальных шлаков

№	Переменные факторы				Степень хлоридовозгонки меди, %	
	Кодированный вид		Натуральный вид		$\alpha_{\text{хл(исх)}}$	$\alpha_{\text{хл(расч)}}$
	x_1	x_2	lgP (бар)	T, °C		
1	+1	+1	-0.3 (0.50)	1370.7	36.42	41.10
2	+1	-1	-0.3 (0.50)	1329.3	12.21	8.93
3	-1	+1	-1.7 (0.02)	1370.7	97.21	98.13
4	-1	-1	-1.7 (0.02)	1329.3	88.02	80.57
Продолжение таблицы 3.6						

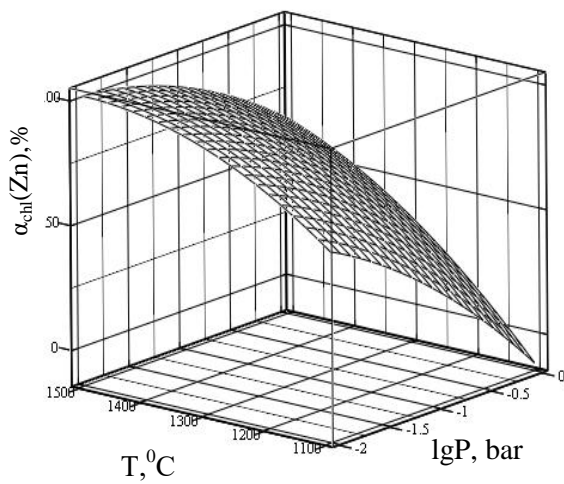
5	+1.414	0.0	-0.0 (0.00)	1400.0	13.03	11.22
6	-1.414	0.0	-2.0 (0.01)	1400.0	98.11	102.0
7	0.0	+1.414	-1.0 (0.1)	1500.0	80.32	75.24
8	0.0	-1.414	-1.0 (0.1)	1300.0	33.13	40.07
9	0.0	0.0	-1.0 (0.1)	1400.0	64.52	64.32
10	0.0	0.0	-1.0 (0.1)	1400.0	63.04	64.32
11	0.0	0.0	-1.0 (0.1)	1400.0	62.92	64.32
12	0.0	0.0	-1.0 (0.1)	1400.0	65.23	64.32
13	0.0	0.0	-1.0 (0.1)	1400.0	63.91	64.32



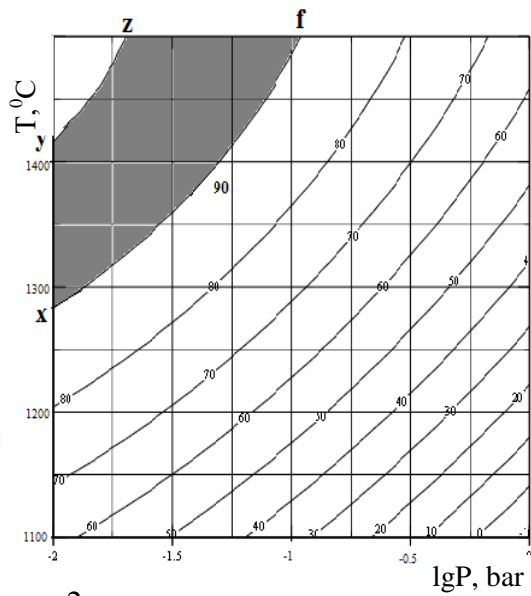
1



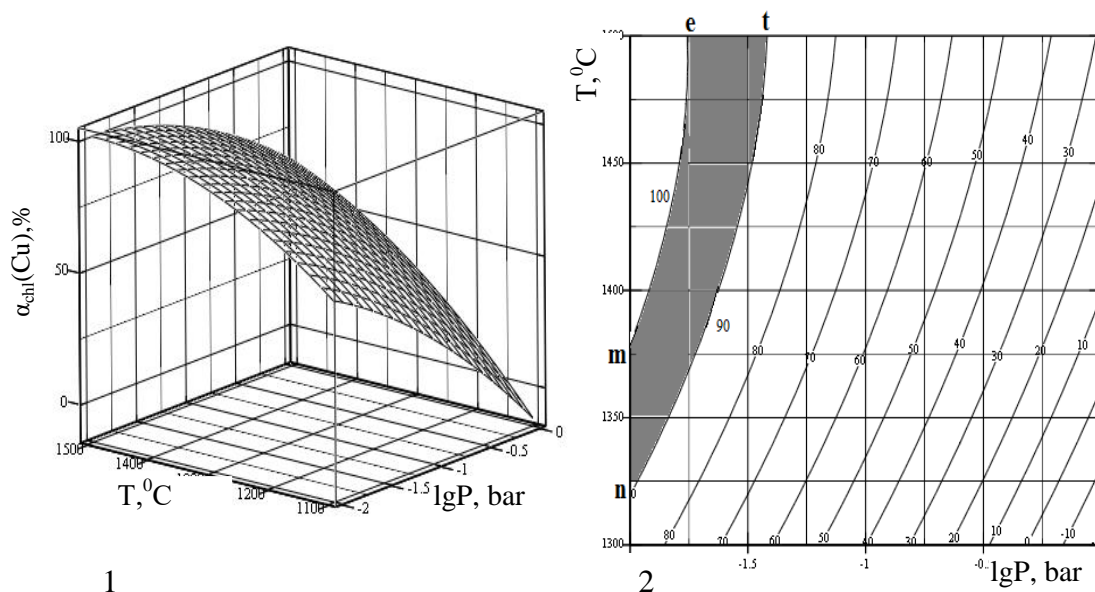
2



1



2



1-Объемное изображение; 2-Горизонтальный разрез
 Рисунок 3.24 – Влияние температуры и давления на степень хлоридовозгонки свинца, цинка, и меди в системе шлак $-(CaCl_2 + NaCl) - O_2$

Таблица 3.7 – Технологические параметры оптимальных областей хлоридовозгонки металлов из шлаков смесью $CaCl_2$ и $NaCl$, характерной для дистиллерной жидкости

Металл (область, рисунок)	Параметры	Точки области			
		a	b	c	d
Свинец (abcd, рисунок 3, I)	$T, ^\circ C$	933.7	1130.1	1300	1300
	lgP (бар)	-1.75(0.0177)	-1.75(0.0177)	-1.195(0.06)	-0.48(0.33)
	$\alpha_{chl}, \%$	95.0	100.0	100.0	95.0
Цинк (хуzf, рисунок 3, II)	Параметры	Точки области			
		x	y	z	f
	$T, ^\circ C$	1279.3	1417.1	1500	1500
	lgP (бар)	-2.0(0.01)	-2.0(0.01)	-1,695(0.02)	-0.972(0.1067)
$\alpha_{chl}, \%$	90.0	100.0	100.0	90.0	
Продолжение таблицы 3.7					
Медь (nmet, рисунок 3, III)	Параметры	Точки области			
		n	m	e	t
	$T, ^\circ C$	1337.7	1382.9	1500	1500
	lgP (бар)	-2.0(0.01)	-2.0(0.01)	-1.75(0.0177)	-1.418(0,381)
$\alpha_{chl}, \%$	90.0	100.0	100.0	90.0	

Из таблицы 3.7 следует, что для степени хлоридовозгонки свинца от 95 до 100% необходима температура 933.7–1300⁰С и lgP от -0.48 до -1.75 (давление 0.33-0.0177 бар), цинка – от 90.0 до 100% –1279.3 -1500⁰С и lgP от -0.972 до -2 (давление 0.107 - 0,01бар), меди – от 1337.7 до 1500⁰С и lgP от -1.418 до -2 (давление 0.038 - 0,01 бар). Как видно из таблицы 3.7 при давлении 0.01бар для высокой степени хлоридовозгонки меди необходима высокая температура (1337.7⁰С), для цинка она может быть снижена до 1279.3⁰С и свинца – до 933.7⁰С. Для проведения хлоридовозгоночного обжига шлаков температура процесса не должна превышать температуру плавления шлаков (1200⁰С), то есть максимальная 1100-1150⁰С. Для достижения высоких показателей $\alpha_{\text{хл}}(\text{Cu})$ и Zn при этих температурах необходимо уменьшить давление. В таблице 3.8 приведено влияние уменьшения давления на $\alpha_{\text{хл}}(\text{Cu})$ при пониженных температурах (1100-1150⁰С).

Таблица 3.8 – Влияние давления на $\alpha_{\text{хл}}(\text{Cu})$ при пониженных температурах

1100 ⁰ С	3.6% (0.1бар)	14.3% (0.01 бар)	54.8% (0.001 бар)	100% (0.00032 бар)
1150 ⁰ С	7.4% (0.1бар)	31,6% (0.01бар)	86.4% (0.001 бар)	100% (0.00056 бар)

Из таблицы 8 видно, что при 1150⁰С и давлении 0.001бар $\alpha_{\text{хл}}(\text{Cu})$ превышает 85%. При этом цинк и свинец полностью переходят в газообразное состояние [96-98].

Экспериментальная проверка возможности использования дистиллерной жидкости для извлечения свинца, цинка и меди из шлаков фьюмингования проводилась на агломерационной установке [99] с шихтой массой 300-350г. Перед агломерационным обжигом шлак и уголь (5% от массы шлака) размельчают до фракции <0.1мм и окомковывают раствором дистиллерной жидкости. Сушка гранул диаметром 1-1.2см проводилась при 200⁰С в течение 30мин. Сухие гранулы загружались на колосниковую решетку агломерационного цилиндра (на которую предварительно была уложена пастель из обожженного известняка). После загрузки гранул паяльной лампой проводили розжиг. После розжига (5-8мин) происходило слоевое горение шихты с одновременной хлоридовозгонкой металлов. Отсос газов (в том числе и хлоридовозгонка) происходит при помощи дымососа. Разрежение под колосниковой решеткой контролировалось манометром. В период розжига оно составляло 0.006-0.0065бар, а в период хлоридовозгонки – 0.01-0.015бар. Продолжительность процесса составляла 35-40мин. Температура материала в слое 1150-1180⁰С. Степень хлоридовозгонки металла рассчитывалась по формуле:

$$\alpha_{\text{хл}}(\text{Me}) = \frac{G_{\text{Me(шк)}} - G_{\text{Me(ог)}}}{G_{\text{Me(шк)}}} \cdot 100\% \quad (3.29)$$

Где $G_{\text{Me(шк)}}$ и $G_{\text{Me(ог)}}$ - масса металла в шлаке и огарка после обжига, г.

Определено, что степень хлоридовозгонки меди на основании 3 обжигов составила 73-88%, цинка 82-96% и свинца – 93-98%.

Выводы по третьему разделу

В третьем разделе приведены результаты термодинамических исследований Извлечения металлов из шлаков хлоридовозгонкой смесью хлоридов кальция и натрия присутствующих в дистиллерной жидкости и результаты термодинамического моделирования взаимодействия соединений свинца, цинка, меди с хлоридами натрия и кальция, присутствующих в дистиллерной жидкости.

На основании проведенных исследований по хлоридовозгонке металлов из шлаков после фьюмингования с использованием смеси CaCl_2 и NaCl можно сделать следующие выводы:

- хлоридовозгонка меди начинается при $T > 1000^\circ\text{C}$, цинка и свинца – $> 600^\circ\text{C}$. Хлоридовозгонка меди сдерживается хлорированием Cu_2O и переходом CuCl_2 в газ, цинка – хлорированием ZnSiO_3 , а свинца – переходом PbCl_2 в газ;
- увеличение температуры позитивно влияет на хлоридовозгонку металлов; увеличение количества хлорагента от 7 до 10% практически не влияет на $\alpha_{\text{хл}} \text{Cu}$, $\alpha_{\text{хл}} \text{Pb}$ и несколько повышает $\alpha_{\text{хл}} \text{Zn}$: при 10% ΣCaCl_2 и NaCl и 1500°C $\alpha_{\text{хл}} \text{Pb}$ составляет – 98,63%, $\alpha_{\text{хл}} \text{Zn}$ – 64,45 %, $\alpha_{\text{хл}} \text{Cu}$ – 21,90%.
- хлоридовозгонка железа не получает интенсивного развития, составляя 0,026% при 1500°C .
- в соответствии с правилом Ле-Шателье повысить степень хлоридовозгонки металлов можно при уменьшении давления.

На основании полученных результатов по термодинамическому моделированию хлоридовозгонки металлов в окислительной среде из системы $\text{ZnS} - \text{PbS} - \text{ZnSiO}_3 - \text{PbSiO}_3 - \text{Cu}_2\text{O}$ в присутствии SiO_2 можно сделать следующие выводы:

- при использовании NaCl $\alpha_{\text{хл}} \text{Pb} > \alpha_{\text{хл}} \text{Cu} > \alpha_{\text{хл}} \text{Zn}$; Степень хлоридовозгонки цинка при этом даже при 1700°C не превышает 35%.
- при использовании CaCl_2 $\alpha_{\text{хл}} \text{Pb} > \alpha_{\text{хл}} \text{Cu} > \alpha_{\text{хл}} \text{Zn}$; $\alpha_{\text{хл}} \text{Zn} \geq 93\%$ происходит при $T \geq 1400^\circ\text{C}$.
- при использовании смеси NaCl и CaCl_2 и давлении 0,1 МПа до 1500°C $\alpha_{\text{хл}} \text{Pb} > \alpha_{\text{хл}} \text{Zn} > \alpha_{\text{хл}} \text{Cu}$: при 1500°C степень хлоридовозгонки свинца составляет 90,39%, $\alpha_{\text{хл}} \text{Zn}$ – 56,14% и $\alpha_{\text{хл}} \text{Cu}$ – 48,08%.
- снижение давления от 0,1 до 0,001 МПа позволяет уменьшить температуру хлоридовозгонки металлов; в присутствии смеси NaCl и CaCl_2 .

Степень хлоридовозгонки свинца от 70 до 99,2% происходит в температурной области 1100 - 1300⁰С и lgP от -3 до -0,98, степень хлоридовозгонки цинка от 70 до 82,5% происходит при 1228-1300⁰С и lgP от -3 до -2,849 и меди на 70-97,9% при 1100-1300⁰С, lgP от -3 до -2,84.

-наиболее узкие области давлений и температуры наблюдаются для хлоридовозгонки цинка, поэтому для достижения степени хлоридовозгонки металлов $\geq 70\%$ процесс необходимо проводить при температуре не менее 1228⁰С и $\lg P \leq -2,54$.

На основании полученных результатов по термодинамическому моделированию взаимодействия силиката цинка с хлоридами натрия и кальция и их смеси установлено:

-хлорид кальция является более активным хлорагентом в сравнении с хлоридом натрия;

-увеличение температуры и уменьшение давления позитивно влияет на хлоридовозгонку цинка;

-в системе $ZnSiO_3 - NaCl$ хлоридовозгонка Zn от 90 до 100% происходит в температурной области 1175-1300⁰С и lgP от -4 до -3,36. В системе $ZnSiO_3 - CaCl_2$ хлоридовозгонка Zn от 95,5 до 96,7% происходит 875-900⁰С и $\lg P$ -2,5 до -1,75. При давлении 0,01МПа хлоридовозгонка цинка из $ZnSiO_3$ смесью хлоридов натрия и кальция от 90 до 95% происходит в температурном интервале 900-1000⁰С;

-при хлоридовозгонке силиката цинка смесью $NaCl$ и $CaCl_2$, присутствующих в дистиллерной жидкости при давлении 0,001МПа хлоридовозгонка цинка на 90-95% происходит в температурном интервале 900-1000⁰С.

На основании полученных результатов по использованию дистиллерной жидкости – отхода содового производства для извлечения свинца, цинка и меди из отвальных шлаков хлоридовозгонкой установлено:

- в равновесных условиях наиболее полно хлоридовозгонкой извлекается свинец, затем цинк и медь: при давлении 1бар и 1500⁰С степень хлоридовозгонки свинца составляет 98.63%, цинка 64.45%, меди 21.91%;

- для достижения степени хлоридовозгонки свинца до уровня 95-100% необходима температура 933.7–1300⁰С и lgP от -0.48 до -1.75 (давление 0.33-0.0177 бар), цинка – от 90.0 до 100% – 1279.3 -1500⁰С и lgP от -0.972 до -2 (давление 0.107- 0,01бар), меди – от 1337.7 до 1500⁰С и lgP от -1.418 до -2 (давление 0.038 - 0,01 бар);

- экспериментально показано, что хлорирующим обжигом при 1150-1180⁰С и давлении 0.006-0.001 бар степень хлоридовозгонки свинца составляет 93-98%, цинка – 82-96%, меди-73-88%.

На основании результатов расчета энергии Гиббса и термодинамического моделирования хлоридовозгонки свинца, цинка, меди с

использованием в качестве хлорирующего компонента дистиллерной жидкости установлены технологические параметры и составы сырьевых смесей, обеспечивающие максимальную степень извлечения хлоридов металлов. Экспериментально установлены составы сырьевых смесей на основе отвального шлака, дистиллерной жидкости, бентонитовой глины и угля обеспечивающие степень извлечения свинца до 80,97%, цинка 78,09% и меди до 76,52%. При этом результаты физико-механических показателей гранул, обжига этой смеси свидетельствуют о высокой прочности соответствующей 66,9кг/гранулу.

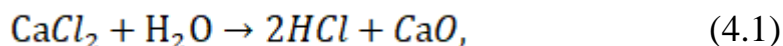
4 КИНЕТИКА И ОСОБЕННОСТИ ХЛОРИДОВОЗГОНКИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ХЛОРИДОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ОТВАЛЬНЫЙ ШЛАК-ДИСТИЛЛЕРНАЯ ЖИДКОСТЬ

4.1 Кинетические закономерности извлечения неорганических хлоридов из отвальных шлаков свинцового производства в присутствии дистиллерной жидкости

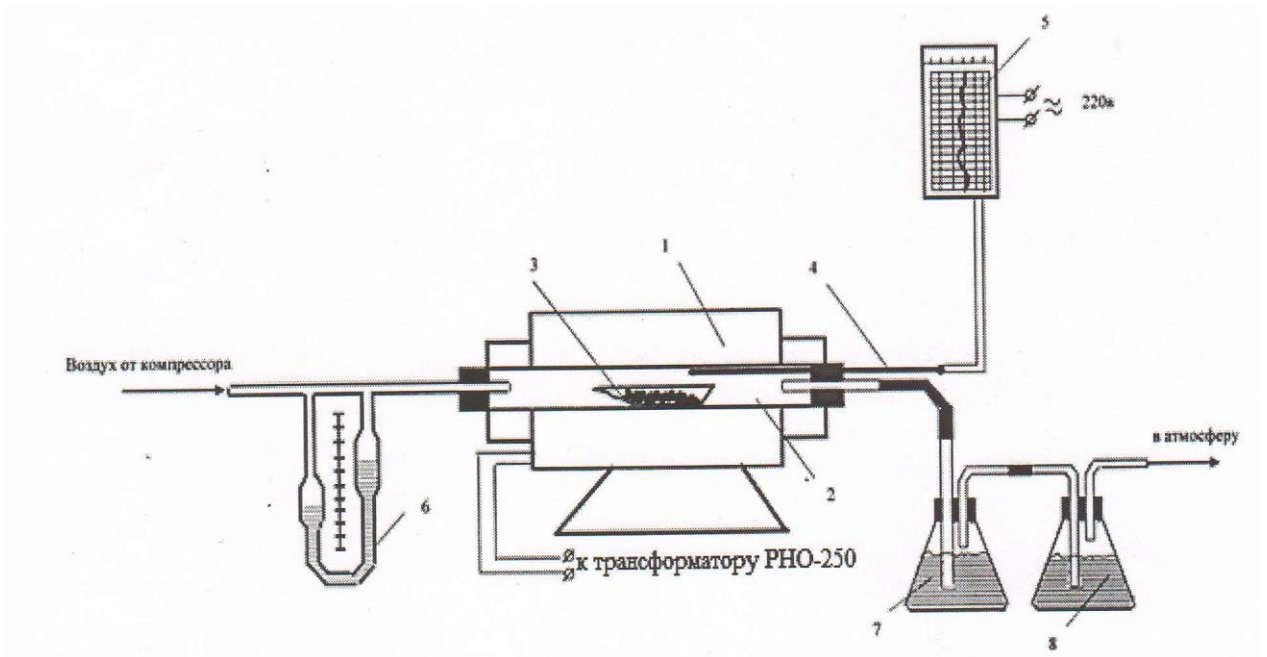
Для изучения кинетических закономерностей процесса извлечения неорганических хлоридов из отвальных шлаков свинцового производства с использованием в качестве хлорагента дистиллерной жидкости была использована лабораторная установка, схема которой приведена на рисунке 4.1. Установка предусматривала горизонтальное движение воздуха и газа в реакционном пространстве. Установка состоит из трубчатой печи с карборундовыми нагревателями. Во внутреннем пространстве печи находится кварцевая трубка (2) с алундовой лодочкой (3). Температура процесса контролировалась термопарой ПП-1 (4), работающей совместно с потенциометром КСП-4 (5). Контроль расхода воздуха подаваемого компрессором (Mateus, Италия) осуществлялся реометром (6). Напряжение в печь подавалось от трансформатора РНО-250. Хлориды цветных металлов улавливались в склянках, наполненных раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (7,8). Лодочка с гранулированной шихтой загружалась в кварцевую трубку печи, которая предварительно была разогрета до необходимой температуры.

После проведения опытов продукты обжига взвешивались и анализировались на цветные металлы объемным методом или на приборе ААС-1N. Относительная погрешность опытов не превышала 3-4%. Степень хлоридовозгонки цветных металлов определялось отношением массы возгонного металла к массе металла, находящегося в загруженной шихте.

Количество сухого остатка дистиллерной жидкости (мас. %: 61.0CaCl_2 ; 29.7NaCl ; $4.7 \text{Ca}(\text{OH})_2$; 1.3CaSO_4 ; 0.2SiO_2 ; 3.0CaCO_3 ; 0.1 прочие) составляло 10% от массы шлака. Перед опытами шлак размалывали до фракции $< 0.1 - 0.15$ мм. Затем его окатывали в смеси с бентонитовой глиной и дистиллерной жидкостью. Влажные (8-10% H_2O) гранулы сушили при $200-260^\circ\text{C}$ в течение 30 минут. Верхний предел сушки был ограничен тем, что при большей температуре просходит разложение CaCl_2 по реакции



приводящий к потерям хлора.



1-Трубчатая печь, 2- кварцевая трубка, 3- лодочка с шихтой, 4- термопара ПП1, 5- потенциометр КСП-4, 6- реометр, 7,8- склянка с раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Рисунок 4.1 – Схема установки для исследования кинетики хлоридовозгонки металлов

Результаты лабораторных исследований по изучению влияния температуры и продолжительности обжига на хлоридовозгонку меди и свинца из отвального свинцового шлака приведена на рис 4.2.

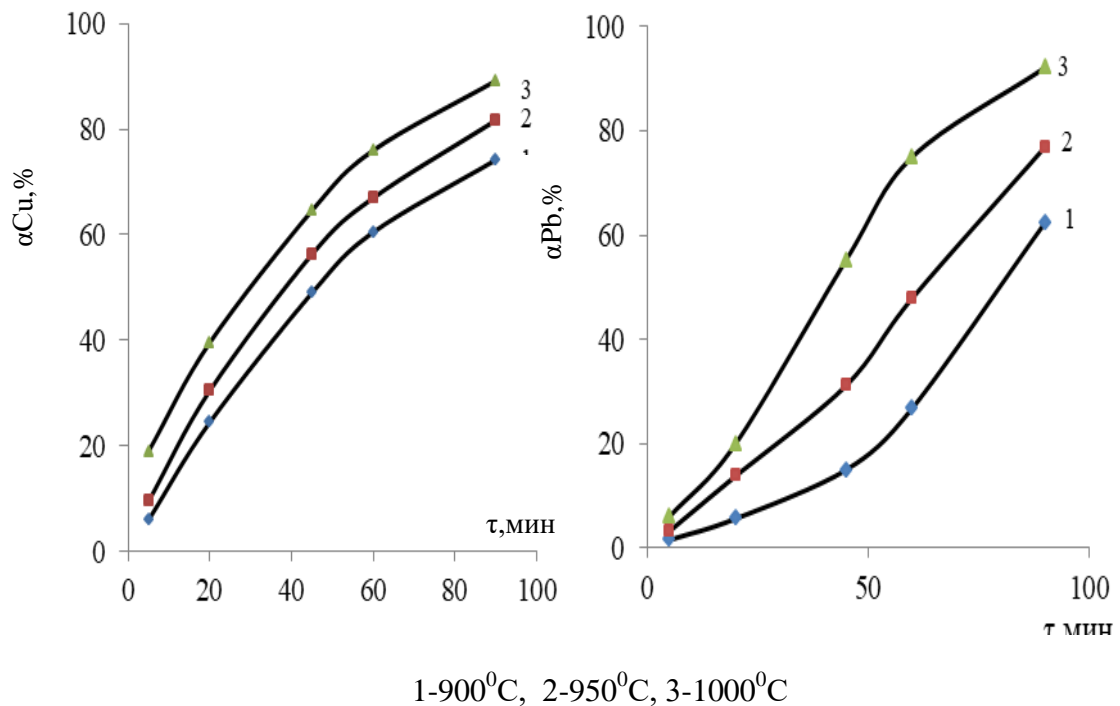


Рисунок 4.2 – Влияние температуры и времени на хлоридовозгонку меди и свинца из шлаков

Графические зависимости показали, что хлоридовозгонка меди и свинца возрастает с увеличением температуры и продолжительности опытов. Максимальная степень хлоридовозгонки меди и свинца наблюдается при температуре 1000⁰С, 90 мин, (для меди - 89,2%, свинца - 92,2%). Для определения «кажущейся» энергии активации ($E_{\text{каж}}$) использовали метод, описанный в [100], согласно которому расчеты проводятся на основании времени достижения одного уровня протекания процесса при различных температурах, $\tau(\alpha_i)$.

В таблице 4.1 показано время достижения нескольких уровней хлоридовозгонки меди и свинца.

Таблица 4.1- Время достижения (мин) нескольких уровней хлоридовозгонки меди и свинца ($\alpha, \%$) в температурном интервале 900-1000⁰С

$\alpha, \%$	900 ⁰ С		950 ⁰ С		1000 ⁰ С	
	Cu	Pb	Cu	Pb	Cu	Pb
20	17	54	10	30	7	20
30	25	64	20	43	13	35
40	35	73	28	54	20	33
50	45	80	38	63	30	40
60		81		72		47
70	77		65		50	

Для проверки режима протекания хлоридовозгонки меди из продутого шлака экспериментальные данные были обработаны уравнением Павлюченко[101], которое описывает процессы, протекающие в кинетическом режиме.

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = k \cdot \tau \quad (4.2)$$

На рисунке 4.3 показана зависимость $1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = f(\tau)$ для хлоридовозгонки меди из отвального шлака

На рисунке 4.4 и 4.5 показана зависимость $\lg \tau(\alpha_i) - 1/T$ для нескольких уровней хлоридовозгонки меди и свинца. Из этих рисунков были найдены значения тангенса угла наклона каждой прямой к оси абсцисс, ($tg \varphi_i$) для нескольких уровней хлоридовозгонки меди и свинца.

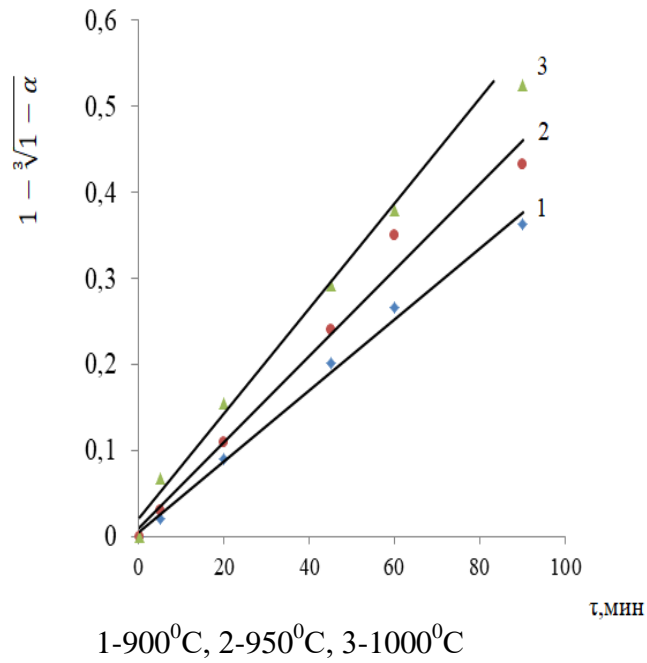
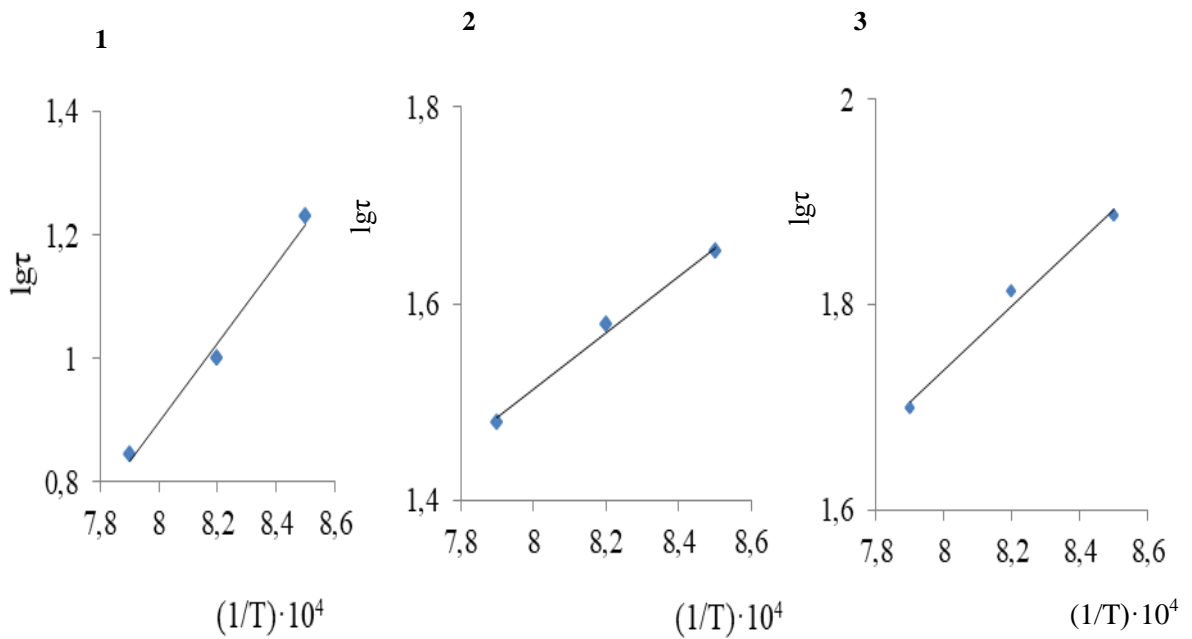


Рисунок 4.3- Зависимость $1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = f(\tau)$ для хлоридовозгонки меди из шлака после фьюмингования



1- $\alpha_{\text{хл}}$ =20%, 2- $\alpha_{\text{хл}}$ =50%, 3- $\alpha_{\text{хл}}$ =70%

Рисунок 4.4 - Зависимость $\lg \tau(\alpha_i) - 1/T$ для нескольких уровней хлоридовозгонки меди

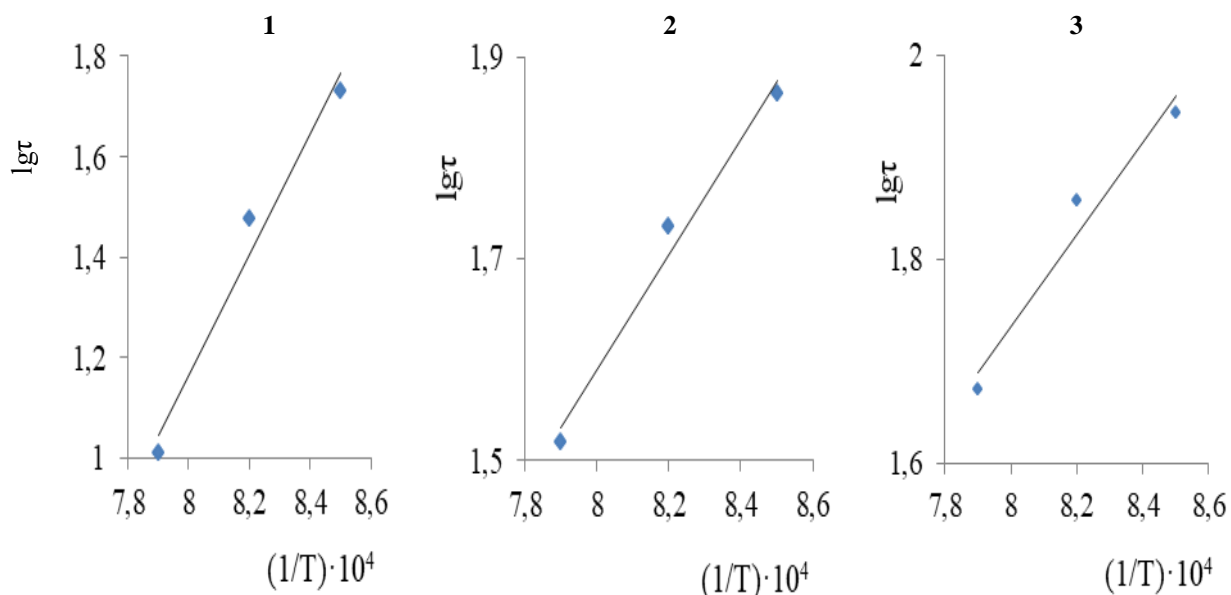


Рисунок 4.5–Зависимость $\lg\tau(\alpha_i)$ – $1/T$ для нескольких уровней хлоридовозгонки свинца

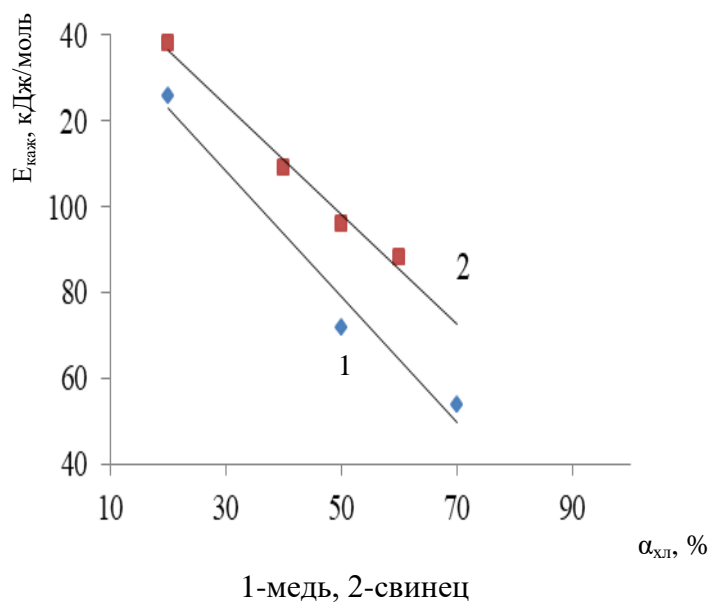


Рисунок 4.6 - Зависимость «кажущейся» энергии активации от степени хлоридовозгонки меди и свинца

Зависимость $E_{каж} = f(\alpha)$ для меди и свинца описываются уравнениями

$$E_{каж}(Cu) = 140.04 - 1.295\alpha_{xл}; \quad (4.3)$$

$$E_{каж}(Pb) = 162.03 - 1.277\alpha_{xл}; \quad (4.4)$$

Из уравнений (4.3), (4.4) видно, что период зарождения реакции хлоридовозгонки меди, когда α приближается к нулю, $E_{\text{каж}}$ составляет 139.8кДж/моль для хлоридовозгонки меди, а для свинца $E_{\text{каж}}$ 162.03кДж/моль для хлоридовозгонки свинца.

По $tg\varphi$ угла наклона прямых к оси абсцисс была найдена константа скорости процесса $tg\varphi = k$ (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Значение k для хлоридовозгонки меди и свинца

T, °C		900°C	950°C	1000°C
	Cu	0,004	0,005	0,006
	Pb	0,002	0,003	0,005

На рисунке 4.7 показана зависимость $lgk = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

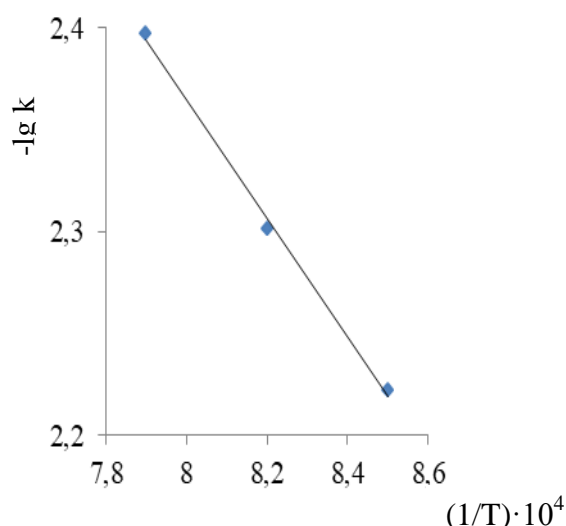


Рисунок 4.7- Зависимость $lg k = f(1/T) \cdot 10^4$

По углу наклона прямой к оси абсцисс рисунка 4.7 был найден его тангенс ($tg\varphi$). Затем, по формуле (1) определена $E_{\text{каж}}$, которая составила 96кДж/моль для хлоридовозгонки меди и 191кДж/моль для хлоридовозгонки свинца. Видно, что значения $E_{\text{каж}}$ совпадает с $E_{\text{каж}}$ определенной ранее. Следовательно, процесс протекает в кинетическом режиме.

На рисунке 4.8 показан фрагмент влияния температуры и времени на хлоридовозгонку цинка из шлаков. Видно, что хлоридовозгонка цинка на 80-90% (закрашенная часть рисунка 10) происходит в течение 69-90 минут в температурном интервале 950-1000°C. Зависимость $lgt = f(1/T)$ для 60% хлоридовозгонки цинка приведена на рисунке 4.9.

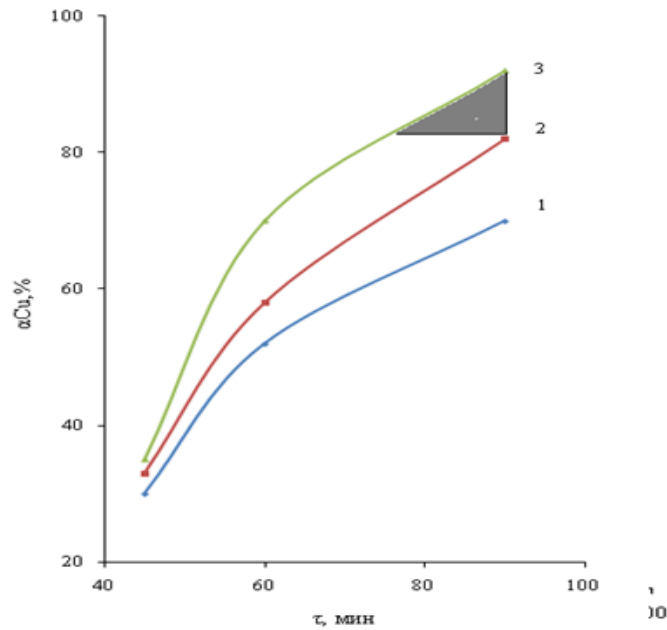


Рисунок 4.8 – Влияние температуры и времени на степень хлоридовозгонки цинка из отвальных шлаков (фрагмент)

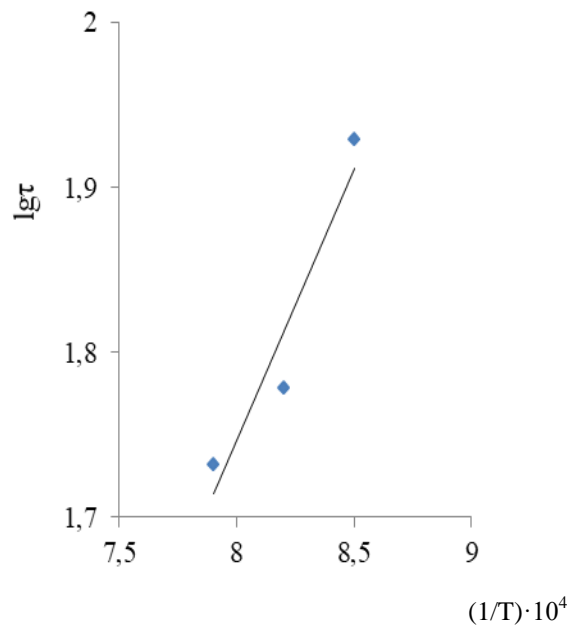


Рисунок 4.9– Зависимость $\lg\tau(60) = f(1/T)$ для хлоридовозгонки цинка из шлаков после фьюмингования

$E_{\text{каж}}$ для хлоридовозгонки цинка из отвальных шлаков, рассчитанная по уравнению (4.5) составляет 58 кДж/моль. В соответствии с [101], хлоридовозгонка цинка из шлаков протекает на границе переходного и кинетического режимов.

$$E_{\text{каж}} = \text{tg}\varphi \cdot 19,169 \quad (4.5)$$

В таблице 4.3 - приведены рассчитанные значения $E_{\text{каж}}$.

Таблица 4.3- Значения $E_{\text{каж}}$ для разных уровней хлоридовозгонки меди и свинца

$\alpha, \%$	20		40	50		60	70
	Cu	Pb	Pb	Cu	Pb	Pb	Cu
$E_{\text{каж}}$, кДж/моль	126	138	109	72	96	88	54

По данным таблицы 4.3 были найдены зависимости $E_{\text{каж}} = f(\alpha)$ для хлоридовозгонки меди и свинца которые показаны на рисунке 7. Полученные расчетные данные $E_{\text{каж}}$ показали, что при увеличении степени хлоридовозгонки меди и свинца значения кажущейся энергии активации уменьшается (для меди от 126 до 54 кДж/моль, для свинца от 138 до 88 кДж/моль). В соответствии с [101], можно предположить, что процесс протекания хлоридовозгонки меди происходит в начале в кинетическом режиме, а затем при $\alpha_{\text{хл}}=70\%$ – на границе кинетического и переходного режимов, а свинца при $\alpha_{\text{хл}}= 20-60\%$ – в кинетической области (Приложение Б).

4.2 Особенности образования неорганических хлоридов цветных металлов

Для определения особенностей образования неорганических хлоридов цветных металлов были проведены дериватографические и рентгенофазовые исследования взаимодействия смеси оксидов с хлоридом кальция – основным хлорирующим агентом дистиллерной жидкости (как по массе, так и по реакционной способности) [102].

На рисунке 4.10 показаны результаты ДТА, а на рисунке 4.11 РФА взаимодействия смеси оксидов свинца, меди, цинка с хлоридом кальция.

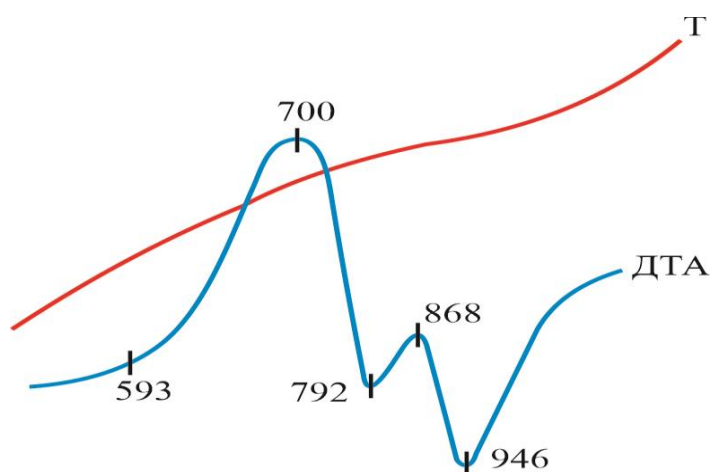


Рисунок 4.10- Дифференциально-термический анализ системы $\text{Cu}_2\text{O-PbO-ZnO-CaCl}_2$

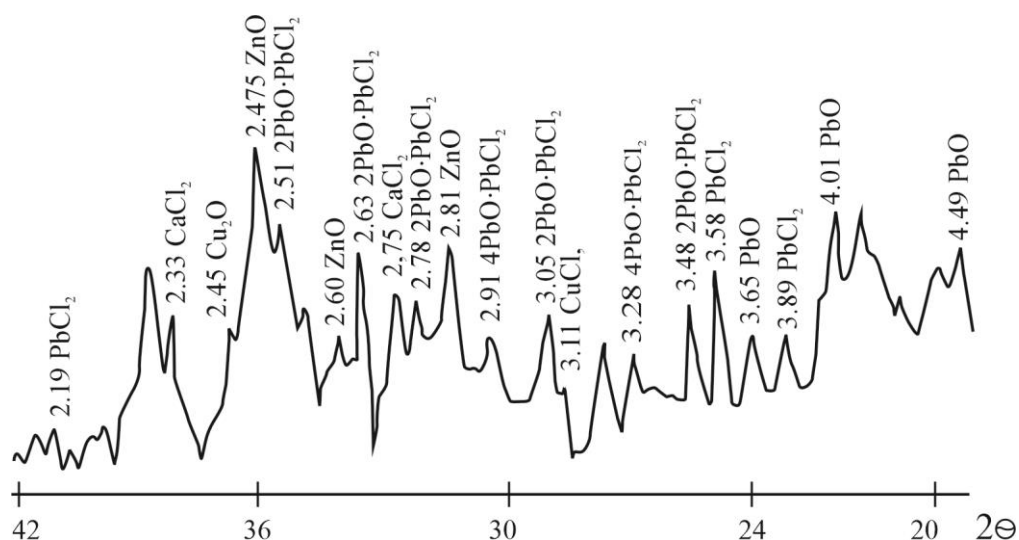


Рисунок 4.11- Рентгенограмма остатка от взаимодействия в системе $\text{Cu}_2\text{O-PbO-ZnO-CaCl}_2$ при 945К

Анализ ДТА системы $\text{Cu}_2\text{O-PbO-ZnO-CaCl}_2$ в области первого экзоэффекта показал, что наблюдается образование оксохлоридов свинца ($n\text{PbO} \cdot \text{PbCl}_2 [n=2; 3,5 \text{ и } 4]$) оксохлорида кальция – $\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2$.

В температурной области 943-946К рентгенофазовый анализ системы $\text{Cu}_2\text{O-PbO-ZnO-CaCl}_2$ характеризуется продуктами хлорирования по цветным металлам являются $2\text{PbO} \cdot \text{PbCl}_2$, PbCl_2 , CuCl , ZnCl_2 . Следовательно взаимодействие сопровождается оксохлоридаобразованием свинца и кальция. Причем оксохлорид кальция устойчив только при небольших температурах.

На рисунке 4.12 показаны результаты ДТА и на рисунке 4.13 РФА взаимодействия смеси оксидов меди, цинка, свинца, железа с хлоридом кальция. Из рисунка 4.12 следует, что в системе при 562К отмечается начало экзотермического эффекта на фоне которого видны 3 эндотермических эффекта при 758, 982, 1052К.

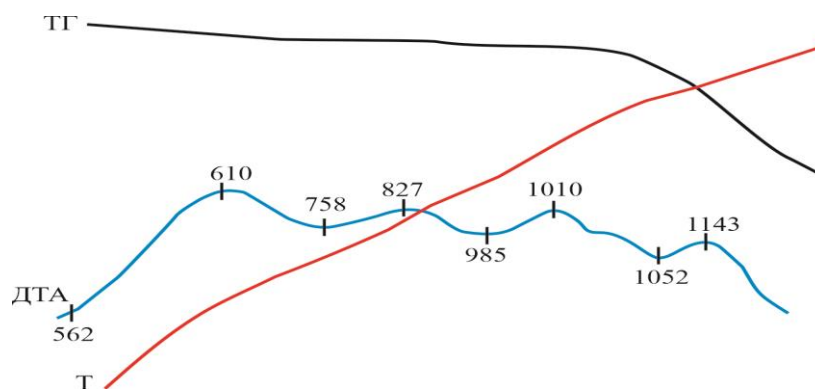


Рисунок 4.12- Дифференциально-термический анализ системы $\text{Cu}_2\text{O-PbO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaCl}_2$

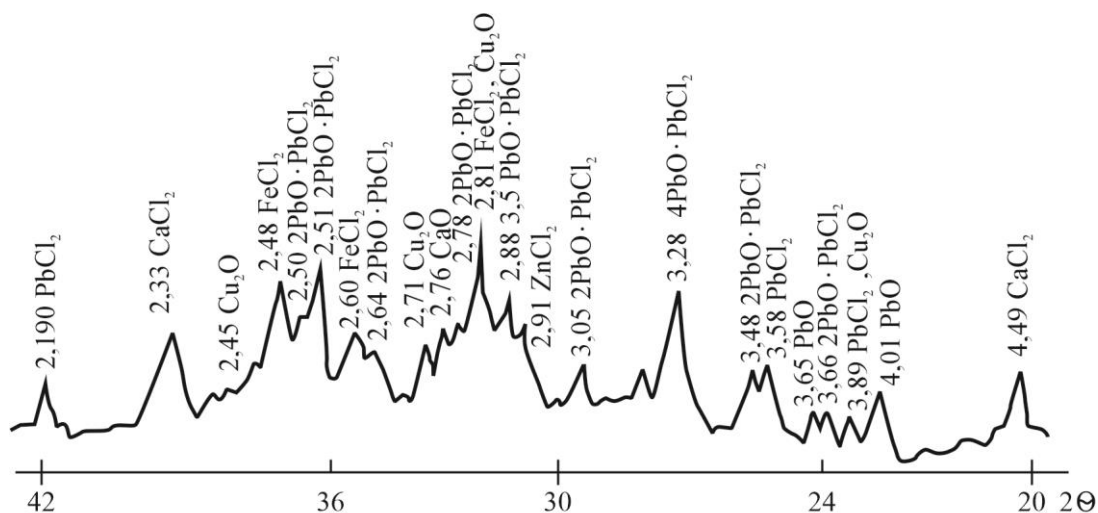


Рисунок 4.13- Рентгенограмма остатка от взаимодействия в системе Cu_2O - PbO - ZnO - Fe_2O_3 - CaCl_2

Причем, при 1143К отмечается резкое падение дифференциальной кривой и наиболее интенсивная потеря массы навески. РФА остатков от ДТА при 600К свидетельствует о первоначальном хлорировании PbO , продуктом которого являются оксохлориды $4\text{PbO}\cdot\text{PbCl}_2$, $3,5\text{PbO}\cdot\text{PbCl}_2$, $2\text{PbO}\cdot\text{PbCl}_2$. При 770К в системе отмечено образование CuCl , ZnCl_2 и FeOCl , а при 980К – FeCl_2 . Необходимо отметить, что при 980К в изучаемой системе отмечено образование $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. На основании физических свойств образующихся продуктов и исходных компонентов эндоэффект при 758К можно отнести к плавлению PbCl_2 , 962К – разложению FeOCl на Fe_2O_3 и FeCl_3 и плавлению FeCl_2 , образующихся при диссоциации FeCl_3 ($\text{FeCl}_3 \rightarrow \text{FeCl}_2 + 0,5\text{Cl}_2$), 1052-плавлением CaCl_2 . Интенсивная потеря массы навески при $T > 1143\text{K}$ связана с испарением образующихся хлоридов: P_{PbCl_2} при 1100К=164, P_{CuCl_2} (1100К)=106 и P_{CuCl} (1100К)=0,55 мм.рт.ст [102].

Таким образом установлено, что первоначально хлорируется (через оксохлориды) PbO , затем происходит одновременное образование CuCl , ZnCl_2 и FeOCl . Образование FeCl_2 в системе отмечается при $T > 980\text{K}$.

Выводы по четвертому разделу

На основании полученных результатов по кинетике хлоридовозгонки цветных металлов из отвальных шлаков можно сделать следующие выводы:

- максимальная степень хлоридовозгонки цветных металлов из отвального шлака (свинца на 92,2%, меди - 89,2%, цинка 92%) наблюдается при температуре 1000°C за 90 мин.

- увеличение степени хлоридовозгонки меди и свинца сопровождается уменьшением $E_{\text{каж}}$ для меди от 126 до 54 кДж/моль и свинца от 128 до 88 кДж/моль. Хлоридовозгонка меди в начале процесса протекает в кинетическом режиме, в конце в переходном, а свинца - в кинетическом

режиме. $E_{\text{каж}}$ периода зарождения хлоридовозгонки меди составляет 140.04 кДж/моль, а свинца -162.03 кДж/моль.

-хлоридовозгонка цинка протекает в переходном режиме и характеризуется $E_{\text{каж}}$ 58 кДж/моль.

- интенсификация хлоридовозгонки меди, свинца и цинка возможна за счет увеличения температуры.

- взаимодействие поликомпонентных оксидных смесей меди, цинка, свинца, железа с основным хлоридом дистиллерной жидкости (как по массе, так и по реакционной способности) – хлоридом кальция с образованием неорганических хлоридов цветных металлов происходит с промежуточным образованием оксохлоридов свинца ($n\text{PbO}\cdot\text{PbCl}_2$), железа (FeOCl), кальция ($\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2$), а меди и цинка происходит без оксохлориобразования.

5 УКРУПНЕННО-ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТВАЛЬНЫХ СВИНЦОВЫХ ШЛАКОВ В ВИДЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ХЛОРИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПОНЕНТОВ ДИСТИЛЛЕРНОЙ ЖИДКОСТИ

Для проведения укрупненно-лабораторных испытаний комплексной переработки отвальных шлаков с использованием дистиллерной жидкости были отобраны пробы свинцового шлака от основания отвала, на высоте 1,5 м и 3м, глубиной 0,5 – 0,7м, состав которых усреднен. В качестве хлорагента использовали дистиллерную жидкость. Для одновременного получения теплоизоляционного материала из отвальных шлаков свинцового производства использовали бентонитовую глину Дарбазинского месторождения, которая одновременно служила связующим.

Химический состав исходных сырьевых материалов представлен в таблице 5.1.

Перед окомкованием отвальный свинцовый шлак измельчался на шаровой мельнице производительностью 7-10 кг/час. Шаровая мельница имеет внутренний диаметр 37 см и длину 47 см. Стальные мелющие шары использовали диаметром 3-4 см. Степень заполнения шарами объема мельницы составляла 25%. Измельчение проводилось в течение 1,5 часа (рисунок 5.1).



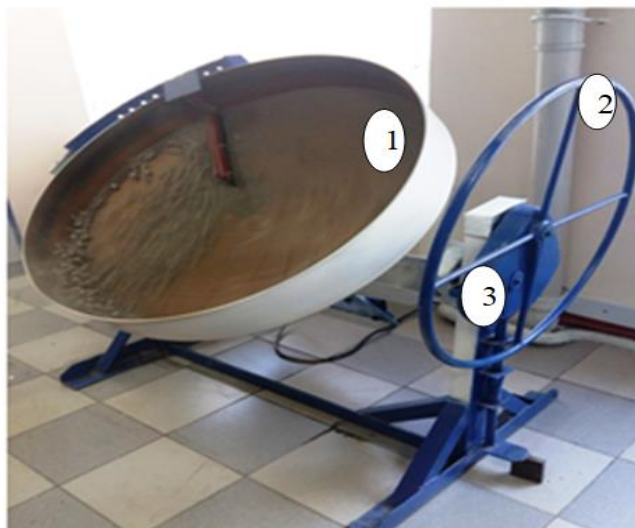
1-барaban, 2- двигатель, 3-редуктор

Рисунок 5.1– Шаровая мельница

Таблица 5.1 Химический состав исходных сырьевых материалов

№	Наименование	Содержание, %													
		FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O + K ₂ O	ZnO	PbO	CuO	S	Cl	H ₂ O	ппп
1	Отвальный свинцовый шлак	24,1	6,08	14,8	0,13	33,1	5,03	1,15	6,9	1,6	0,8	1,51		-	4,8
2	Дистиллерная жидкость (сухой остаток)	-	1,5	31	-	4	2,3	11	-	-	-	1,1	39,6	4,5	5
3	Бентонитовая глина	-	4,3	9,6	3,13	54,8	21,1	3,5	-	-	-	0,8		2,5	6

Окомкование отвальных свинцовых шлаков проводилось совместно с дистиллерной жидкостью, бентонитовой глиной в чашевом грануляторе диаметром 1 м и высотой борта 0,15м (рисунок 5.2). Гранулятор представляет собой наклонную тарель с плоским днищем, приводимую во вращение электромеханическим приводом. Скорость вращения гранулятора – 40об/мин, угол наклона – 40-60 градусов. Производительность гранулятора 6-8 кг гранул/час.



1-чаша, 2-редуктор, 3-механизм наклона чаши

Рисунок 5.2- Чашевый гранулятор

После окомкования гранулы диаметром 1-2 см подвергались сушке при температуре 230-240 °С в течение 30 минут. На рисунках 5.3, 5.4 показаны «мокрые» и «сухие» гранулы.



Рисунок 5.3 – Сырые гранулы на основе свинцового шлака и дистиллерной жидкости



Рисунок 5.4 – Высушенные гранулы на основе свинцового шлака и дистиллерной жидкости

Укрупнено-лабораторные испытания хлоридовозгонного обжига отвальных свинцовых шлаков с извлечением неорганических хлоридов цветных металлов проводили на установке, состоящей из барабанной печи проходного типа ПБ 2.13/14 (завод изготовитель ООО «Уралэлектропечь», г.Екатеринбург), систем загрузки гранулированной шихты, улавливания хлоридных возгонов, контроля температуры, давления и пульта управления печью (рисунок 5.5, 5.6).

Вращающаяся труба барабанной печи имела диаметр 0,2м, длину 2м. Угол наклона печи 3 градуса. Скорость вращения – 0,6-0,8 об/мин. Производительность печи 2,8-3 кг/час. Система загрузки состояла из сырьевого и приемного бункеров, ленточного транспорта и загрузочной точки. Система улавливания хлоридных возгонов состояла из двух кулеров ($d=0,1\text{м}$, $h=1\text{м}$), двух рукавных фильтров ($d=0,15\text{м}$, $h=1\text{м}$) и системы выброса печных газов в атмосферу (печной газоход, вентилятор и вертикальный газоход размерами 0,2 x 0,2 x 16м).

Контроль температуры проводили четырьмя термопарами и электронными милливольтметрами марки ХМТ803. Манометрический контроль проводили при помощи ТНМП-52. Пульт управления позволял регулировать скорость вращения барабана, а тиристорный блок температуру печи (рисунок 5.5).

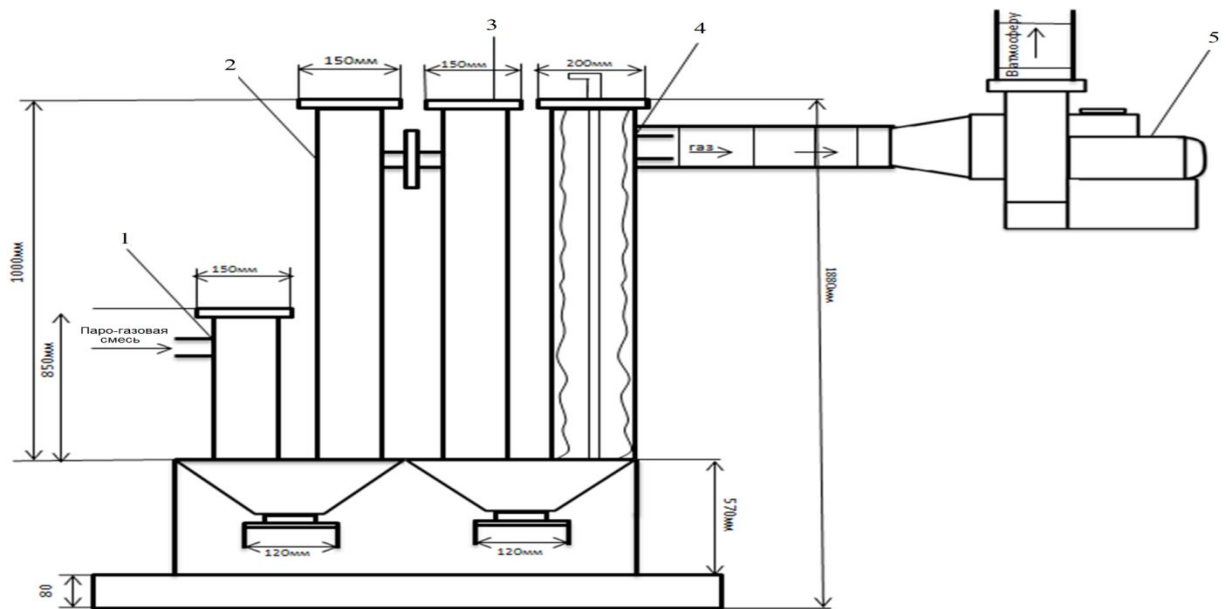
Подготовленные гранулы засыпались в приемный (основной) бункер шихты, затем по транспортеру гранулы попадали в промежуточный бункер, а из него – через точку во вращающуюся печь.

В таблице 5.2 приведены показатели гранулированной шихты.



1-барabanная обжиговая вращающаяся печь, 2-система загрузки, 3-кулера, 4-рукавные фильтры, 5-система выброса печных газов, 6-милливольтметры, 7-пульт управления

Рисунок 5.5 – Установка для хлорирующего обжига отвального свинцового шлака с применением компонентов дистиллерной жидкости сухим улавливанием возгонов



1, 2 - кулера, 3, 4- рукавные фильтры, 5 – дымосос

Рисунок 5.6 – Основные размеры установки сухого улавливания возгонов

Примечание – Составлено по источнику [103]



1- транспортер; 2- промежуточный бункер; 3- привод транспортера; 4- основной бункер; 5- вертикальная часть течки;

Рисунок 5.7 – Система загрузки шихты



Рисунок 5.8 – Тиристорный блок с терморегуляторами

Таблица 5.2 - Показатели обжига гранулированной шихты

Параметры	Показатель
Температура, °С	
- в печи	1050-1100
-гранул на выходе из печи	430-460
-газов в первом кулере	370-430
-газов во втором кулере	220-300
-газов в третьем кулере	125-150
-газов в рукавном фильтре	100-120
Время пребывания гранул в зоне обжига, мин	65-70

На рисунке 5.9 показан обжиг гранул во вращающейся печи



Рисунок 5.9 - Процесс обжига гранул во вращающейся печи



Рисунок 5.10- Гранулы на основе свинцового шлака и дистиллерной жидкости после обжига

На рисунке 5.11 показана фотография внешнего вида и разрезов обожжённых гранул на основе отвального свинцового шлака с использованием дистиллерной жидкости



Рисунок 5.11- Фотография внешнего вида и разрезов обожжённых гранул

Парогазовая смесь, содержащая хлориды Cu, Zn, Pb охлаждалась в кулерах и затем направлялась на окончательное улавливание хлоридов в рукавный фильтр [104,105].

После обжига огарок собирали в короб. Уловленные неорганические хлориды взвешивались и определялись на содержание цветных металлов.

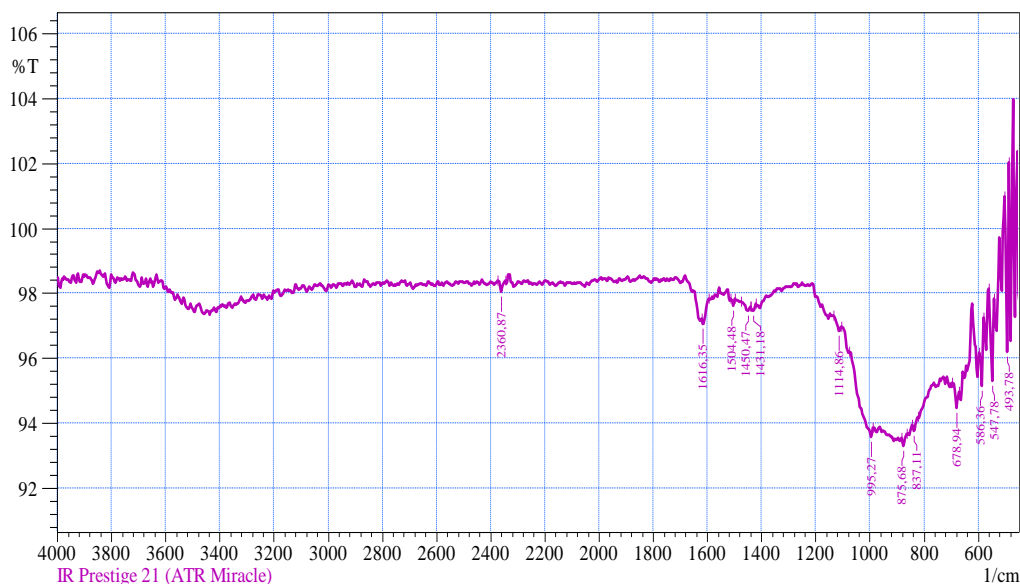
Материальный баланс обжига гранулированной шихты на основе отвального свинцового шлака с использованием дистиллерной жидкости приведен в таблице 5.3

Таблица 5.3- Материальный баланс хлорирующего обжига отвальных шлаков

Статьи баланса	Количество		Содержание						Распределение, %		
	г	%	Zn		Pb		Cu		Zn	Pb	Cu
			г	%	г	%	г	%			
Приход											
Шлак	3000	86,9	73,5	2,45	18	0,6	24	0,81	100	100	100
Дистиллерная жидкость	300	8,7									
Бентонитовая глина	150	4,4									
<i>Итого</i>	<i>3450</i>	<i>100</i>	<i>73,5</i>	<i>2,45</i>	<i>18</i>	<i>0,6</i>	<i>24</i>	<i>0,81</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>
Расход											
Теплоизоляционный материал	2820	82	2,5	0,08	0,96	0,03	1,9	0,06	3,4	5,3	7,9
Возгоны	276	8,0	68,3	24,7	15,9	5,8	21,0	7,6	92,9	88,3	87,5
В газовую фазу	354	10	2,7		1,14		1,1		3,7	6,4	4,6
<i>Итого</i>	<i>3450</i>	<i>100</i>	<i>73,5</i>		<i>18</i>		<i>24</i>		<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>

Для исследования состава и структуры сырьевой смеси до обжига, полученного огарка после обжига и уловленных хлоридных возгонов использованы современные физико-химические методы.

ИК-спектрометрический анализ проводили на приборе ИК-Фурье спектрометр Shimadzu IR Prestige-21 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Miracle фирмы PikeTechnologies (рисунок 5.12).



No.	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	493,78	96,206	5,286	501,49	486,06	0,074	0,173
2	547,78	95,315	2,645	559,36	540,07	0,283	0,113
3	586,36	95,132	1,567	594,08	578,64	0,276	0,051
4	678,94	94,465	0,579	694,37	671,23	0,529	0,023
5	837,11	93,757	0,271	844,82	821,68	0,628	0,013
6	875,68	93,312	0,280	883,40	864,11	0,567	0,014
7	995,27	93,581	0,467	1076,28	987,55	2,117	0,145
8	1114,86	96,832	0,257	1134,14	1103,28	0,403	0,013
9	1431,18	97,456	0,168	1438,90	1419,61	0,210	0,009
10	1450,47	97,464	0,173	1473,62	1438,90	0,368	0,012
11	1504,48	97,610	0,209	1512,19	1496,76	0,154	0,006
12	1616,35	97,043	0,242	1620,21	1593,20	0,308	0,012
13	2360,87	98,045	0,342	2372,44	2345,44	0,207	0,016

Рисунок 5.12 ИК спектры сырьевой смеси СШ-ДЖ-БГ до обжига

Анализ спектров поглощения сырьевой смеси СШ-ДЖ-БГ характеризуется наличием интенсивных волн в области $493-995\text{см}^{-1}$. Причем спектры $493-547\text{см}^{-1}$ характерны деформационным колебаниям связи Si-O-Si, а $586-678\text{см}^{-1}$ предположительно валентные колебания связи Al-O, $995-1114\text{см}^{-1}$ валентные колебания Si-O. Неинтенсивные спектры поглощения $1431-1616\text{см}^{-1}$ характерны валентным связям Ca-Cl, Na-Cl, а 2360см^{-1} – спектры волн ОН группы.

На рисунке 5.13 показана микроструктура сырьевой смеси до обжига, которая характеризуется смесью кристаллов силикатов кальция и алюминия,

которые характеризуются осколочными неправильными кристаллами светлосерого цвета алюмосиликатов и промежуточными мелкими округлыми цепочечными кристаллами силикатов кальция. В промежуточном пространстве в виде темных расплывчатых кристаллов представлены ферриты кальция.

Элемент	Весовой %
O	34.15
Na	3.12
Mg	1.91
Al	2.35
Si	8.51
S	1.68
Cl	10.73
K	0.65
Ca	12.44
Ti	0.69
Fe	19.23
Cu	0.73
Zn	3.81
Pb	2.03
Итого	100.00

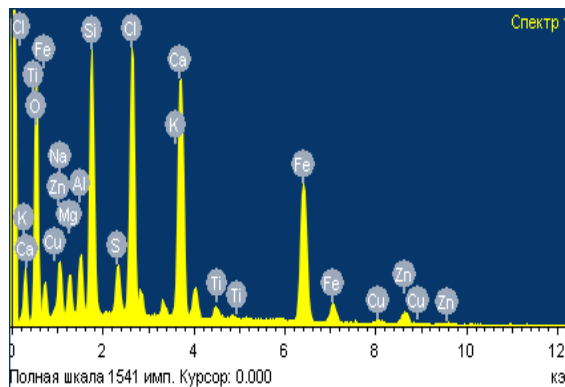
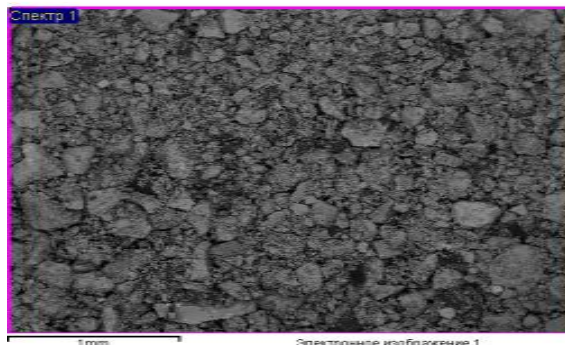
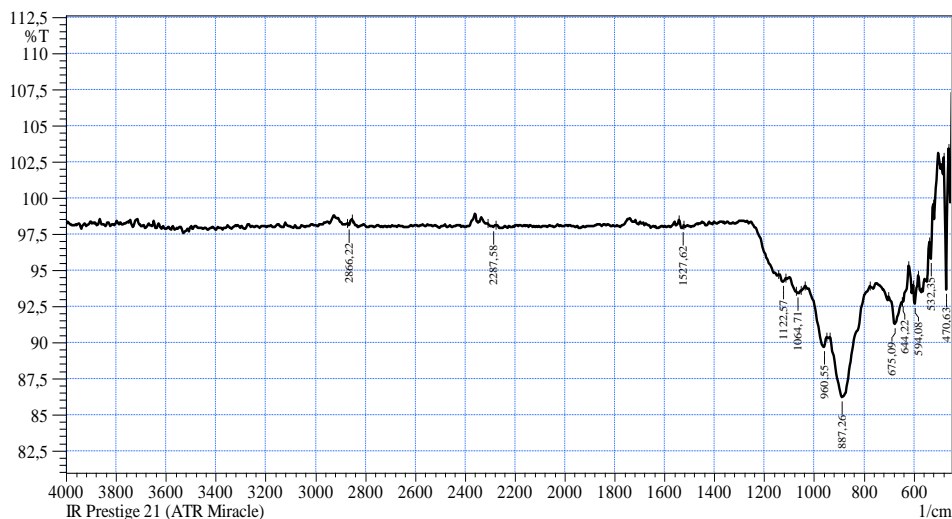


Рисунок -5.13 Микроструктура и поэлементный состав шихты СШ-ДЖ-БГ-У до обжига

На рисунке 5.14 приведены ИК спектры сырьевой смеси СШ-ДЖ-БГ после обжига



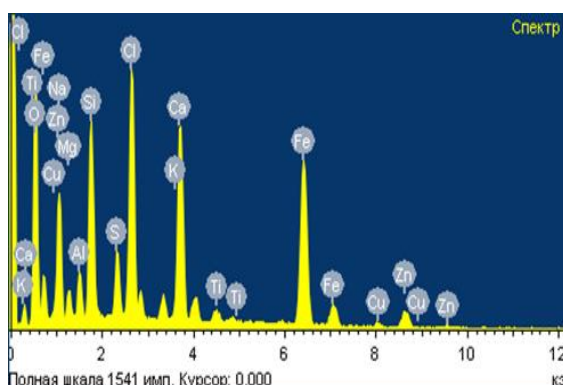
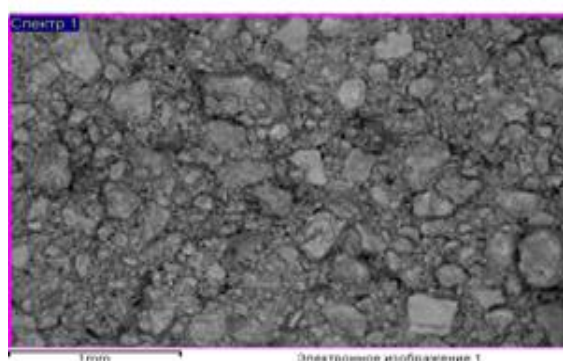
No.	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	470,63	93,676	9,352	478,35	459,06	0,103	0,357
2	532,35	95,768	1,833	536,21	520,78	0,162	0,044
3	594,08	92,669	1,551	601,79	582,50	0,563	0,070
4	644,22	92,793	0,379	648,08	621,08	0,785	0,064
5	675,09	91,241	1,736	702,09	648,08	1,901	0,193
6	887,26	86,240	5,224	937,40	775,38	7,696	1,914
7	960,55	89,684	1,129	1037,70	948,98	3,270	0,100
8	1064,71	93,409	0,144	1072,42	1053,13	0,565	0,007
9	1122,57	94,202	0,319	1141,86	1114,86	0,677	0,023
10	1527,62	97,935	0,213	1543,05	1523,76	0,158	0,012
11	2287,58	98,005	0,119	2310,72	2276,00	0,295	0,013
12	2866,22	98,120	0,239	2873,94	2854,65	0,147	0,011

Рисунок 5.14 ИК спектры сырьевой смеси СШ-ДЖ-БГ после обжига

Анализ спектра поглощения пробы после обжига исследуемой смеси характеризуется ярко выраженными колебаниями волны $675-887\text{см}^{-1}\text{Si-O-Al}$, менее интенсивные колебания волн $470-594\text{ см}^{-1}$ соответствуют группе связей S-O-Al.

На рисунке 5.15 показана микроструктура и поэлементный состав продукта укрупненно-лабораторного обжига

Элемент	Весовой %
O	30.00
Na	2.68
Mg	1.1
Al	8.86
Si	22.81
S	0.15
Cl	0.11
K	0.4
Ca	16.51
Pb	0,21
Fe	15.58
Cu	0.07
Zn	0.87
Итого	100.00



Рисуно – 5.15 Микроструктура и поэлементный состав продукта укрупненно-лабораторного обжига

Микроструктура образца после обжига при $T=1100^{\circ}\text{C}$ характеризуется преобладанием кристаллов двухкальциевого силиката в виде неправильных призм, пластинок и округлых зерен моносилката кальция. Межкристаллическое пространство характеризуется темными вытянутыми кристаллами однокальциевого феррита и незначительными включениями бесцветных табличатых кристаллов натриевого алюмосиликата.

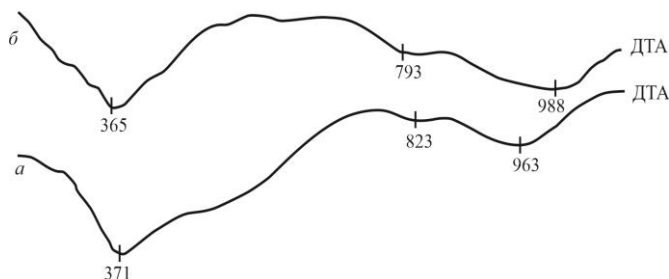
Физико-механические показатели полученного огарка характеризуются высокой механической прочностью при сжатии 1,62-1,78МПа, при наличии в составе смеси бентонитовой глины до 4,4% [106] (таблица 5.4).

Таблица 5.4– Физико-механические показатели гранул после обжига

№	Физико-механические показатели после обжига		Насыпная плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	Прочность при сжатии, МПа	
	Динамическая прочность, п	Статическая прочность, $\text{кг}/\text{гранула}$		5-10 мм	10-20 мм
	28	67,2	835	1,78	1,62

Огарок после обжига содержащий 0,08% цинка, 0,03 % свинца и 0,06% меди рекомендуется использовать в качестве теплоизоляционного материала в строительной индустрии.

На рисунке 5.16, 5.17 показаны результаты ДТА и РФА хлоридных возгонов



а–возгоны кулера, б–возгоны рукавного фильтра

Рисунок 5.16- Дифференциально-термический анализ хлоридных возгонов

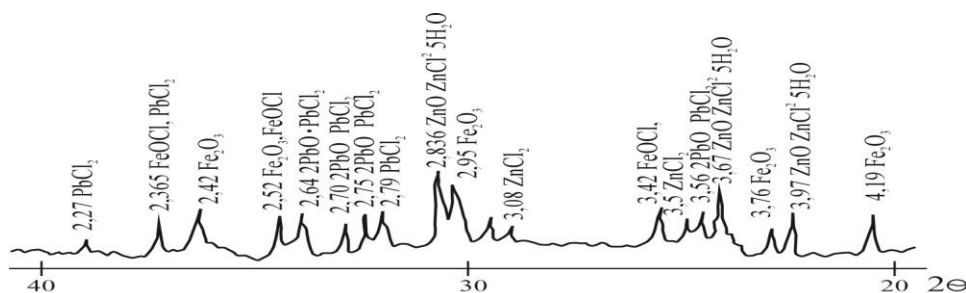
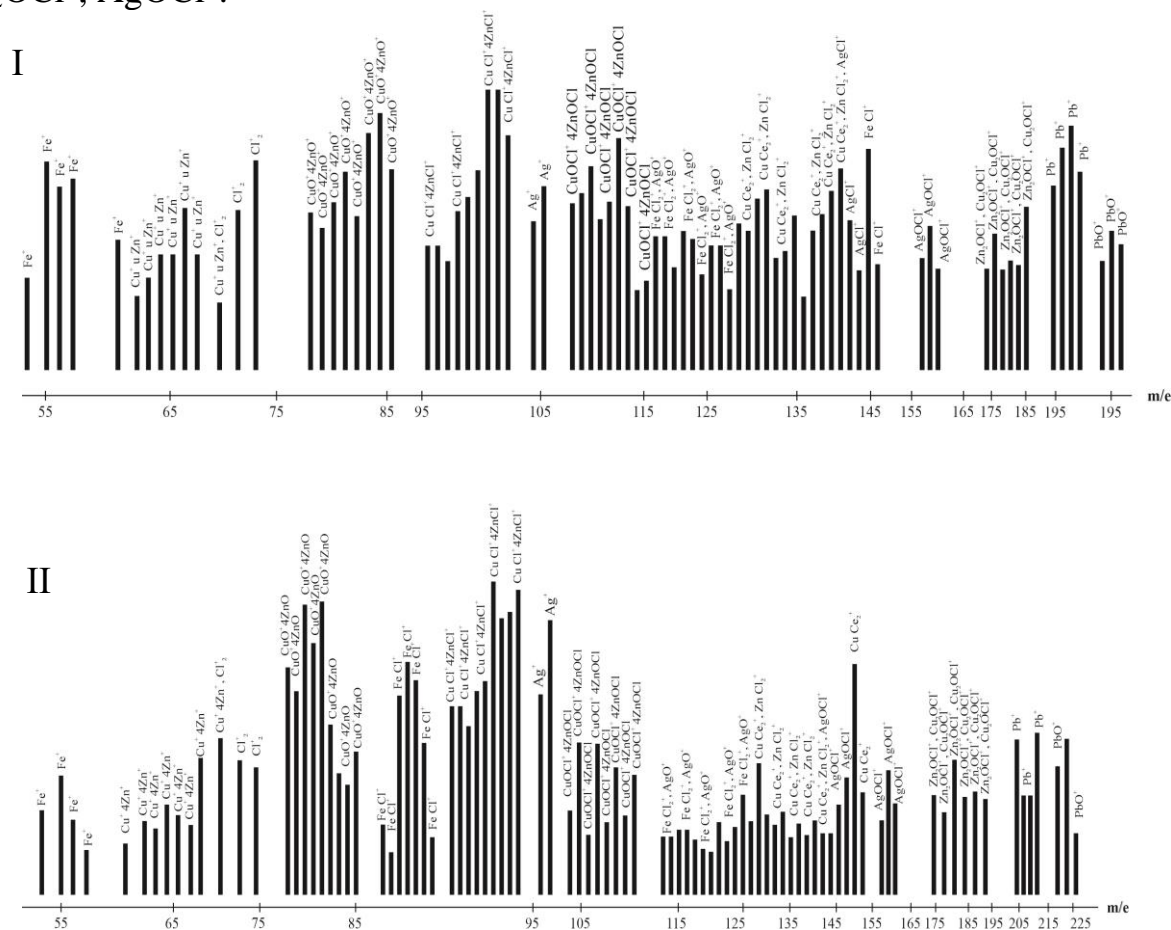


Рисунок 5.17- Рентгенограмма хлоридных возгонов

Хлоридные возгоны, полученные при хлорирующем обжиге исходной сырьевой смеси на укрупненно-лабораторной установке анализировали масс-спектрометрическим методом. Результаты исследований приведены на рисунке 5.18, из которого следует, что температура плавления возгонов колеблется от 943 до 988К. Возгоны гигроскопичны. Рентгенофазный анализ показал наличие в них $PbCl_2$, $ZnCl_2$, $CuCl$, $CuO \cdot CuCl_2$, $2PbO \cdot PbCl_2$, $FeOCl$, $Na_2ZnCl_4 \cdot 3H_2O$, $Zn_2OCl_2 \cdot 2H_2O$, $Zn_2OCl_2 \cdot 6H_2O$

Присутствие в возгонах хлоридных соединений, содержащих натрий, связано с использованием хлорида натрия в качестве хлорирующего агента. Наличие оксохлоридных соединений в возгонах позволяет квалифицировать их как хлоридно-оксохлоридные возгоны.

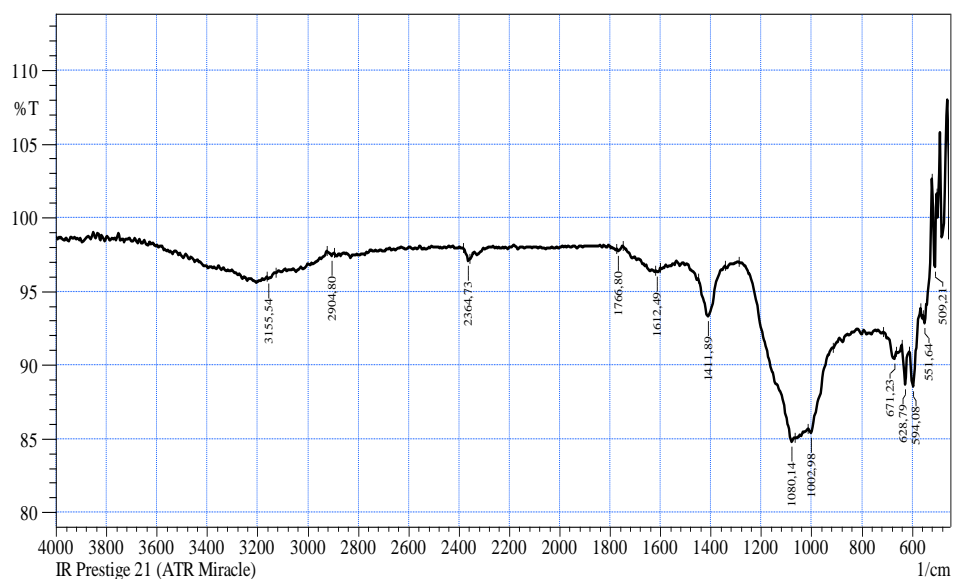
Исследования возгонов, проведены на масс-спектрометре МХ-1305 с массовой областью до 240 единиц. При 1000К пары возгонов содержат линии характерные для ионов ZnO^+ , PbO^+ , CuO^+ , AgO^+ , Zn^+ , Pb^+ , Fe^+ , $ZnCl_2^+$, $CuCl^+$, $AgCl^+$, $FeCl^+$, $FeCl_2^+$ и оксохлоридных составляющих: Zn_2OCl^+ , $ZnOCl^+$, Cu_2OCl^+ , $AgOCl^+$.



I–возгоны кулера, II–возгоны рукавного фильтра

Рисунок 5.18– Масс-спектры хлоридных возгонов

На рисунке 5.19 приведены ИК спектры уловленных возгонов обжига



No.	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	509,21	96,676	5,346	520,78	501,49	0,041	0,217
2	551,64	92,810	0,800	555,50	543,93	0,352	0,028
3	594,08	88,537	3,606	613,36	567,07	1,940	0,346
4	628,79	88,684	2,494	640,37	613,36	1,229	0,142
5	671,23	90,442	0,653	713,66	663,51	1,971	0,047
6	1002,98	85,378	0,889	1014,56	914,26	5,423	0,032
7	1080,14	84,814	1,061	1288,45	1064,71	9,010	-0,333
8	1411,89	93,312	2,818	1450,47	1342,46	2,395	0,604
9	1612,49	96,305	0,146	1620,21	1600,92	0,309	0,008
10	1766,80	97,756	0,172	1774,51	1747,51	0,250	0,010
11	2364,73	97,059	0,339	2384,02	2357,01	0,298	0,009
12	2904,80	97,422	0,191	2924,09	2897,08	0,290	0,010
13	3155,54	95,837	0,187	3163,26	3128,54	0,612	0,012

Рисунок - 5.19 ИК спектры уловленных возгонов обжига

Спектры уловленных хлоридных возгонов обжига характерны интенсивные колебания волн $1002-1008\text{cm}^{-1}\text{S-O}$, а колебания $1411-1612\text{cm}^{-1}\text{Cl-O}$. Неинтенсивные спектры поглощения $509-671\text{cm}^{-1}$ свидетельствуют об уменьшении соединений с типом валентных связей Si-O-Al .

На рисунке 5.20 показана микроструктура и поэлементный состав уловленных хлоридных возгонов после укрупненно-лабораторного обжига.

Микроструктура уловленных возгонов обжига рабочей смеси характеризуется мелкокристаллическим габитусом кристаллов. Наблюдаются светло-яркие включения кристаллов хлорида цинка, темно-серые табличатые кристаллы хлоридов свинца.

Элемент	Весовой %
O	29.27
Na	3.22
Mg	0.69
Al	1.20
Si	3.11
S	7.61
Cl	16.17
K	1.11
Ca	2.67
Fe	13.51
Zn	10.56
Cu	1.45
Pb	5.42
Итого	100.00

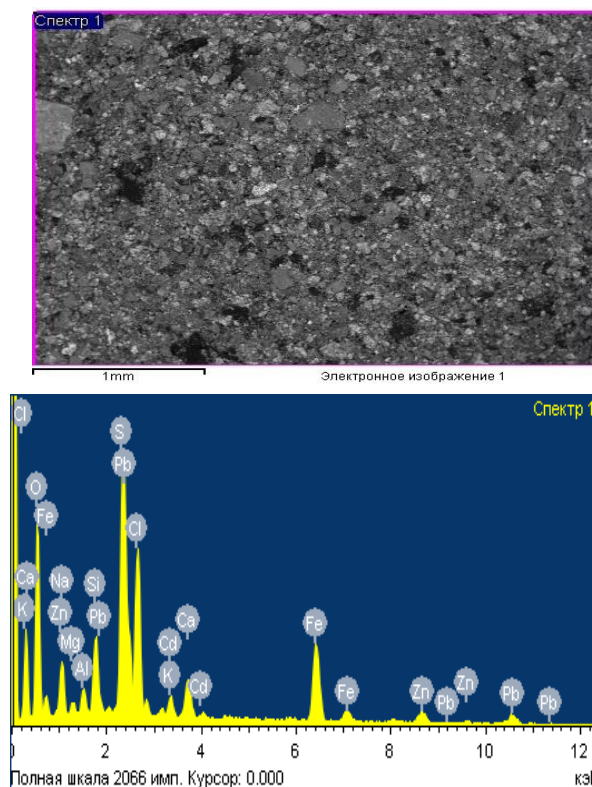


Рисунок 5.20 – Микроструктура и поэлементный состав уловленных хлоридных возгонов после укрупненно-лабораторного обжига

При укрупненно-лабораторных испытаниях хлорирующего обжига установлено, что хлоридовозгоночным способом из шлаков свинцового производства в присутствии дистиллерной жидкости возможно извлечь в виде неорганических хлоридов 92,9% цинка, 88,3% свинца и 87,5% меди.

5.1 Предлагаемая технологическая схема извлечения неорганических хлоридов свинца, цинка и меди из свинцовых шлаков с использованием дистиллерной жидкости

Принципиальная технологическая и аппаратурно-технологическая схема извлечения неорганических хлоридов свинца, цинка и меди показана на рисунках 5.21, 5.22.

Исходный отвальный шлак свинцового производства предварительно измельчается в шаровой мельнице до фракции меньше 0,1мм. Бентонитовая глина также измельчается до такой же фракции. Измельченный шлак и глина разделяются и хранятся в загрузочных бункерах 1,2. Из бункеров через вибрационные питатели и весовые дозаторы 4 шлак и бентонитовая глина поступают в шнековый смеситель 6 из которого смесь направляется на грануляцию. На окомкование также подается из емкости 3 через мерник 5 дистиллерная жидкость. Окомкование производится в тарельчатом грануляторе 7. Образующиеся при окомковании мокрые гранулы диаметром 1-1,2см и влажностью 8-10% транспортируются в сушильный барабан 8.

Сушка гранул проводится дымовыми газами при температуре 140-160°C в течение 30-40 мин. Высушенные гранулы влажностью 1-2% транспортируются к обжиговой печи 9. Обжиговая печь, работающая по принципу противотока, отапливается природным газом. Температура хлоридовозгонного обжига 1050-1150°C. Обжиг проводится в течение 60-70 мин. Из печи паро-газовая смесь направляется в теплоизоляционный циклон 10 в котором температура поддерживается выше точки росы (исследованиями проверенными в ЮКГУ имени Ауэзова (КазХТИ и институт Гинцветмет) было установлено, что для хлоридовозгонных процессов переработки сырья с невысоким содержанием цветных металлов точка росы колеблется от 450 до 500°C). Поэтому температура в теплоизоляционном циклоне поддерживается выше 500°C. Из теплоизоляционного циклона газы попадают в кулера 11 (газовые холодильники) в которых охлаждаются до 100-120°C, а затем газы попадают в рукавный фильтр 12. В газовом холодильнике и рукавном фильтре происходит осаждение неорганических хлоридов свинца, цинка, меди. Для очистки газов до ПДК по хлору, по HCl и неорганическим хлоридам цветных металлов используется каскадно-пенный аппарат 13 конструкции института «Титан» (город Запорожье) [106, 107]. Поглощающей жидкостью в каскадно-пенном аппарате используется раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 14. Пыль из теплоизоляционного циклона подается на грануляцию. Образующиеся в каскадно-пенном аппарате раствор CaCl_2 также заворачивается на грануляцию. Огарок из барабанной вращающейся печи с температурой 460-490°C охлаждается в трубчатом вращающемся холодильнике. Затем этот огарок используется в качестве теплоизоляционного материала в строительной индустрии (Приложение Г).

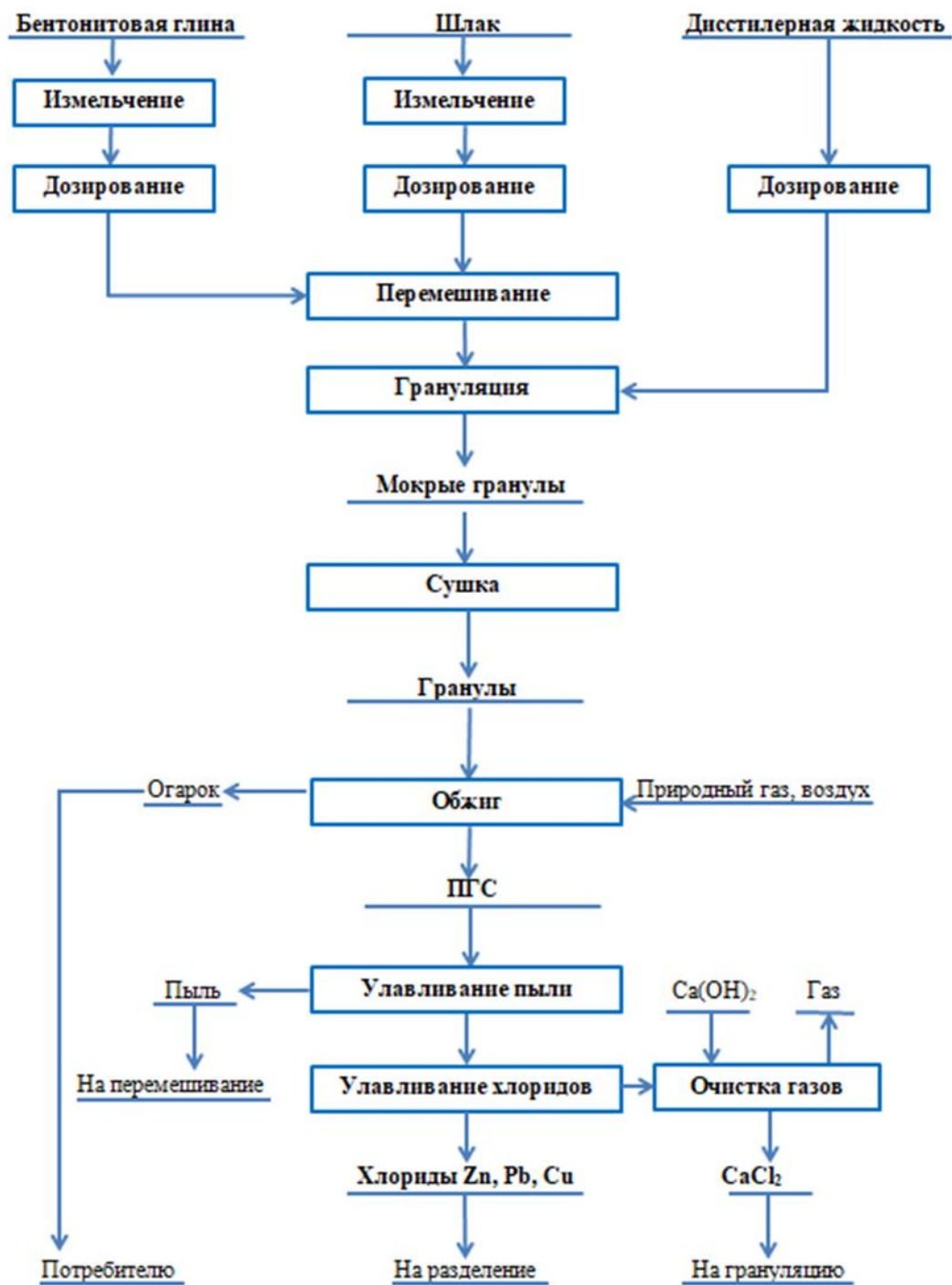
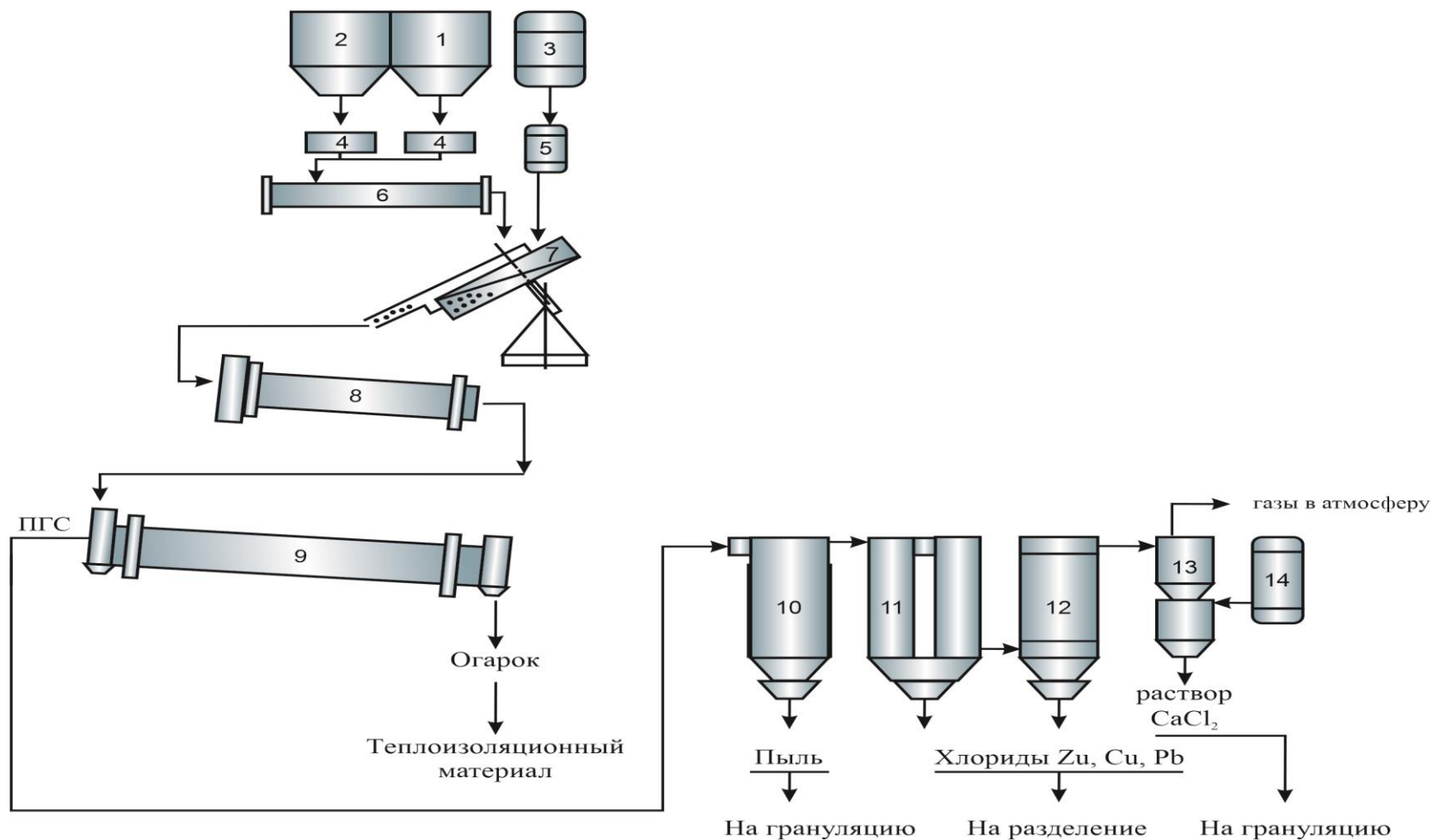


Рисунок 5.21 -Принципиальная схема извлечения неорганических хлоридов цинка, свинца, меди из отвальных шлаков



1,2 –загрузочный бункер; 3 – емкость с дистиллерной жидкостью; 4- дозатор, 5 –мерник, 6 – шнековый смеситель; 7 – тарельчатый гранулятор; 8 – сушильный барабан; 9 – обжиговая печь; 10 – теплоизоляционный циклон; 11-газовый холодильник; 12-рукавный фильтр; 13-каскадно –пенный аппарат; 14- емкость с $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Рисунок 5.22- Технологическая схема извлечения неорганических хлоридов цинка, свинца, меди из отвальных шлаков

Выводы по пятому разделу

Проведенные укрупненно- лабораторные испытания переработки отвальных шлаков с использованием в качестве хлорагента дистиллерной жидкости показали возможность извлечения цветных металлов в виде неорганических хлоридов.

Хлоридовозгоночный обжиг отвальных свинцовых шлаков совместно с дистиллерной жидкостью является эффективным методом извлечения цветных металлов в виде неорганических хлоридов: 92,9% цинка, 88,3% свинца и 87,5% меди.

Огарок после обжига, выход которого составляет 83,2%, содержащий 0,08% цинка, 0,03 % свинца и 0,06% меди, характеризуется преобладанием кристаллов двухкальциевого силиката в виде неправильных призм, пластинок и округлых зерен моносиликата кальция. Межкристаллическое пространство характеризуется темными вытянутыми кристаллами однокальциевого феррита и незначительными включениями бесцветных табличатых кристаллов натриевого алюмосиликата.

Физико-механические показатели полученного теплоизоляционного материала характеризуются высокой механической прочностью гранулы до 67,2 кг/гранулу и имеет пористую, спеченную агрегированную структуру, поэтому может использован в качестве теплоизоляционного материала в строительной индустрии.

Неорганические хлоридные возгоны выход которых составил 8,0% могут использованы для получения индивидуальных хлоридов.

6 ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ РАЗРАБОТАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

В основу расчета калькуляции себестоимости переработки 1т бедного после продувки свинцового шлака для извлечения из него цинка, свинца и меди в виде неорганических хлоридов цветных металлов. За основу была принята себестоимость производства цементного клинкера во вращающихся печах завода ТОО «SAS-Tobe technologies» за 2019 г [110] (Таблица 6.1).

В таблице 6.2 показана калькуляция себестоимости переработки 1т шихты получения цементного клинкера.

В таблице 6.3 приведена калькуляция себестоимости переработки 1 т шлака. Для этого условно-постоянные расходы были взяты из таблицы 2, а затем их сумма была уменьшена на отношение массы шихты к массе шлака: $100/87=1,15$. Подобным образом были рассчитаны и энергетические затраты.

Таблица 6.1- Калькуляция себестоимости получения 1т клинкера на ТОО «SAS-Tobe technologies».(Количество шихты $1,507т \approx 1,5т.$)

№	Наименование статей расхода	Единица измерения	Цена за единицу	Затраты на единицу	
				Количество	Сумма, тенге
1	Сырье и материалы:				
	Известняк	т	1600	1,18	1888
	Лес	т	1200	0,307	368,4
	Пиритные огарки	т	7800	0,02	156,0
	Итого:				2412,4
2	Энергозатраты:				
	Уголь	т	1400	0,30	4200
	Энергия на технологические	кВт·час	25	120	3000
3	ЗП персонала				987
4	Социальный налог				30
5	Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования				133,5
6	Цеховые расходы				1236,9
7	Цеховая себестоимость				11999,8
8	Общие производственные расходы				1907,5
9	Прочие расходы				695,4
Итого: полная себестоимость					14602,7

Таблица 6.2- Калькуляция себестоимости переработки 1т шихты при получении цементного клинкера

№	Наименование статей расхода	Единица измерения	Цена за единицу	Затраты на единицу	
				Количество	Сумма, тенге
1	Сырье и материалы:	т			
	Известняк	т	1600	0,787	1258,7
	Лес	т	1200	0,2046	245,5
	Пиритные огарки	т	7800	0,013	101,4
	Итого:				1605,6
2	Энергозатраты:				
	Топливо (уголь)	т	14000	0,2	2800
	Электроэнергия	кВт/час	25	80	2000
	Итого:				4800
3	Заработная плата				658
4	Социальный налог				20
5	Расходы на содержание оборудования				89
6	Цеховые расходы				824,6
7	Общие производственные расходы				1271,7
	Прочие расходы				463,3
Итого: полная себестоимость					8907,6

Таблица 6.3- Калькуляция себестоимости переработки 1т шлака хлоридовозгонным способом

№	Наименование статей расхода	Единица измерения	Цена за единицу	Затраты на единицу	
				Количество	Сумма, тенге
1	Сырье и материалы:	т			
	Шлак	т	300	1	300
	Дистиллерная жидкость	т	500	0,1	500
	Бентонитовая глина	т			
	Итого:		1000	0,05	50
2	Энергозатраты:				
	Итого:				
3	Условно-постоянные				
4	расходы:				
	Заработная плата				658
5	Социальный налог				20

Продолжение таблицы 6.3					
6	Расходы на содержание оборудования				89
7	Цеховые расходы				824,6
8	Общие производственные расходы				1271,7
9	Прочие расходы				463,3
Итого: полная себестоимость					8907,6

При переработке отвальных шлаков по результатам укрупненно-лабораторных испытаний степень перехода цинка, свинца, меди в неорганические хлориды составляет соответственно 92,9%, 88,3%, 87,5%. Количество хлоридных возгонов составляет 94 кг. Они содержат 27,7% цинка, 5,8% свинца и 7,6% меди. Выход огарка равняется 1,04т от массы шлака (принимаем 1т). На ЛБМ цена цинка, свинца, меди соответственно составляет 3382,5\$, 2133\$, 9052,5\$ за 1т [110].

Учитывая, что с уменьшением концентрации в продуктах основного металла цена цинка уменьшается и составляет она 845,6\$ за 1т, свинца-170\$, меди 697\$ за 1т.

Стоимость получаемых неорганических хлоридов в возгонах составит:

$$\text{Цинка: } 24,5 \cdot 0,929 \cdot 0,85 = 19,34\$;$$

$$\text{Свинца: } 6 \cdot 0,883 \cdot 0,180 = 0,96\$;$$

$$\text{Меди: } 8,1 \cdot 0,875 \cdot 0,698 = 4,94\$$$

В сумме стоимость неорганических хлоридов в возгонах составляет 25,24\$, а в тенге $25,24 \cdot 480 = 12115,2$ тенге.

Огарок – теплоизоляционный материал имеет плотность 1,9-2,1т/м³. Поэтому из 1т огарка образуется 0,5м³ материала. При цене его 15000 тенге за м³ стоимость материала составит $0,5 \cdot 15000 = 7500$ т.

В расчетах принято, что капитальные вложения для переработки 1т руды окислительно-хлорирующим обжигом составляют 20000 тенге.

Тогда прибыль(П) при переработке 1т шлака равна:

$$П = C_{\text{хл}} + C_{\text{м}} - [C_{\text{хл}} - E \cdot K] = 12115 + 7500 - [9700 - 0,15 \cdot 20000] = 6915 \text{тенге}$$

где E-нормативный коэффициент эффективности капитальных вложений E=0,15;

C_{хл} - себестоимость переработки 1т шлака хлорирующим обжигом;

K-капитальные вложения на 1т шлака;

Срок окупаемости капитальных вложений (C_{ок}) будет равен:

$$C_{\text{ок}} = 20000 / 6915 = 2,89 \text{ года. Принимаем } 3 \text{ года.}$$

Рентабельность производства (Р) с учетом того, что стоимость нормируемых оборотных фондов (т.с от капитальных вложений) составит:

$$P=[\Pi/(K)] \cdot 100=[6915/20000] \cdot 100=34,5\%$$

Коэффициент экономической эффективности производства ($K_{эф}$) равен:

$$K_{эф}=1/ C_{ок}=1/3=0,33$$

При условной переработке 50000т в год шлака прибыль от реализации продукции ($\Pi_{год}$) составит:

$$\Pi_{год}=6915 \cdot 50000=345\,750\,000 \text{ млн.тенге}=345,75 \text{ млн.тенге}$$

В том числе:

за счет реализации хлоридов: $345,75 \cdot 0,62=214,36$ млн. тенге;

за счет реализации теплоизоляционного материала:

$$345,75 \cdot 0,38=131,39 \text{ млн. тенге;}$$

где 0,62; 0,38 соответственно доля прибыли, приходящаяся соответственно на неорганические хлориды цинка, свинца, меди и теплоизоляционного материала.

Выводы пошестому разделу

Выполненные предварительные технико-экономические расчеты показывают, что себестоимость переработки 1т шлака с извлечением неорганических хлоридов свинца, меди, цинка с одновременным получением теплоизоляционного материала во вращающейся печи составляет 9700 тенге, а прибыль - 6915тенге. Срок окупаемости капитальных вложений – 3 года.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе аналитического обзора существующих методов зарубежной и отечественной практики переработки металлургических шлаков и отходов содового производства, а также полученных теоретических и экспериментальных исследований предложена комплексная безотходная технология переработки с одновременным получением ценных неорганических хлоридов цветных металлов и теплоизоляционного материала.

Термодинамическими исследованиями хлоридовозгонки металлов с использованием смеси $CaCl_2$ и $NaCl$ установлено, что из исследуемых 12 реакций хлорирования силиката цинка в температурной области 573-1873К термодинамическую возможность протекания имеют реакции 10-12 начиная с 873К.

Методом термодинамического моделирования систем определено, что взаимодействие силиката цинка с хлоридами натрия и кальция и их смесями, более активно протекает с хлоридом кальция. При этом увеличение температуры до 900-1000⁰С и уменьшение давления до 0,01МПа позволяет увеличить хлоридовозгонку цинка от 90 до 95% .

В равновесных условиях наиболее полно хлоридовозгонкой извлекается свинец, затем цинк и медь, при давлении 0.107- 0,01МПа и 900-1000⁰С степень хлоридовозгонки свинца составляет 98.63%, цинка 64.45%, меди 21.91%;

Равновесное распределение элементов и соединений в количественном составе при давлении 1 и 0,1бар, в рассматриваемых системах $ZnSiO_3 - NaCl$, $ZnSiO_3 - CaCl_2$ и $ZnSiO_3 - NaCl - CaCl_2$ характеризуется присутствием соединений свинца в виде $PbCl_2$, $PbCl_{2(g)}$, $PbCl_{(g)}$, $PbSO_4$, цинка $-ZnSiO_3$, $ZnCl_{2(g)}$, $ZnCl_2$ и меди $-Cu_2O$, $CuCl$, $CuCl_{2(g)}$, $CuCl_{(g)}$. Уменьшение давления способствует увеличению $\alpha_{хл}(Me)$ и уменьшению температуры процесса.

Исследования кинетики извлечения неорганических хлоридов цветных металлов при хлорировании свинцовых шлаков в присутствии дистиллерной жидкости характеризуется степенью отгонки свинца(%), цинка (%) и меди (%) при температуре 1000⁰С в течение 80-90мин.

Увеличение степени хлоридовозгонки меди и свинца сопровождается уменьшением $E_{каж}$ для меди от 126 до 54 кДж/моль и свинца от 128 до 88 кДж/моль. Хлоридовозгонка меди в начале процесса протекает в кинетическом режиме, в конце в переходном, а свинца - в кинетическом режиме. $E_{каж}$ периода зарождения хлоридовозгонки меди составляет 140.04 кДж/моль, а свинца -162.03 кДж/моль.

Хлоридовозгонка цинка протекает в переходном режиме и характеризуется $E_{каж}$ 58 кДж/моль.

Интенсификация хлоридовозгонки меди, свинца и цинка возможна за счет увеличения температуры.

Взаимодействие поликомпонентных оксидных смесей меди, цинка, свинца, железа с основным хлоридом дистиллерной жидкости (как по массе, так и по реакционной способности) – хлоридом кальция с образованием неорганических хлоридов цветных металлов происходит с промежуточным образованием оксохлоридов свинца ($n\text{PbO}\cdot\text{PbCl}_2$), железа (FeOCl), кальция ($\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2$), а меди и цинка происходит без оксохлоридообразования.

Результаты укрупненно-лабораторных испытаний показали принципиальную технологическую возможность безотходной переработки свинцовых шлаков с использованием в качестве хлорагента дистиллерной жидкости с высокой степенью извлечения цветных металлов: цинка -92,9%, свинца-88,3%, меди-87,5%. Физико-механические показатели полученного огарка – теплоизоляционного материала характеризуются механической прочностью гранул до 67,2 кг/гранула, а также имеет динамическую прочность 28п и насыпную плотность 835кг/м³.

Выполненные предварительные технико-экономические расчеты показывают, что себестоимость переработки 1т шлака с извлечением неорганических хлоридов свинца, меди, цинка с одновременным получением теплоизоляционного материала во вращающейся печи составляет 9700 тенге, прибыль - 6915тенге, а срок окупаемости инвестиций – 3 года.

На сегодняшний день потребность Казахстана в кальцинированной соде составляет 350 тыс. тонн в год, и она полностью покрывается за счет импорта из зарубежа ввиду отсутствия собственного производства. Крупнейшими потребителями кальцинированной соды являются стекольная, химическая, металлургическая и другие отрасли промышленности [111]. В связи с этим, завод по производству кальцинированной соды запустится в Жамбылской области Сарысуского района уже в конце 2024 года. Это первое производство кальцинированной соды в стране. Оператором проекта выступит ТОО "QAZAQ SODA". Производственная мощность завода составит 400 тысяч тонн соды в год. В будущем эта цифра увеличится до 1,2 миллиона тонн в год.

Кальцинированную соду планируется производить по методу Сольве, суть которого состоит в насыщении природных соляных растворов аммиаком и углекислым газом. В результате осадок посредством прокаливания перерабатывается в бикарбонат и кальцинированную соду. Отличительной особенностью данного метода производства является непрерывность процесса на всех этапах [112, 113].

Таким образом, предлагаемая нами комплексная технология извлечения неорганических хлоридов цветных металлов из отвальных шлаков свинцового производства с использованием образующегося на этом производстве отходе кальцинированной соды - дистиллерной жидкости является актуальной и своевременной.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Р. Р. Насыров, Р. Р. Даминев. Метод переработки основного отхода производства кальцинированной соды//Башкирский химический журнал. 2008. Том 15. № 3. – С.95 – 100.
2. Уманец В.Н., Бугаева Г.Г., Завалишин В.С. и др. Перспективы освоения техногенных месторождений Казахстана //Научно-техническое обеспечение горного производства: Сб. науч. тр. ИГД им. Д.А.Кунаева. – Алматы: ИГД им. Д.А. Кунаева, 2002. – Т. 63. – С. 153-160.
3. Информационный обзор по результатам ведения Государственного кадастра отходов производства и потребления за 2021 год // Министерство экологии, геологии и природных ресурсов Республики Казахстан, РГП на ПХВ «Информационно-аналитический центр охраны окружающей среды. - 2021.- 100с.
4. Манойло Е.В., Манойло Ю.А., Моисеев В.Ф. Применение отходов содового производства // ВосточноЕвропейский журнал передовых технологий, 2010, № 6/6 (48).
5. Красильникова С., Блинов С., Красильников П., Белкин П. Мировой опыт использования отходов производства соды // Экология и промышленность России. 2021;25(12):48-53. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2021-12-48-53>
6. Ткач Г.А., Шапорев В.П., Титов В.М. Производство соды по малоотходной технологии: монография. – Харьков:ХГПУ,1998. – 429 с.
7. Касьянов В.К., Портнова Н.В., Аверина Ю.М., Меньшиков В.В., Стрельникова А.С. Методы переработки дистиллерной жидкости как отхода производства кальцинированной соды аммиачным методом // Sciences of Europe (Praha, Czech Republic). 2018; 28: С.12-15
8. <https://invest.gov.kz/ru/doing-business-here/invest-projects/25500/>
9. ОТЧЕТ о возможных воздействиях к проекту: ТЭО «Строительство завода по производству кальцинированной соды и жилого городка в Сарыусском районе, Жамбылской области (без наружных инженерных сетей). Корректировка». Г.Тараз, 2022г
10. Yang J.E., Skousen J.G., Ok Y.-S., Yoo K.-Y., Kim H.-J. Reclamation of Abandoned Coal Mine Waste in Korea using Lime Cake By-Products. Mine Water and the Environment. 2006. Vol. 25(4). P. 227—232.
11. Gao C., Dong Y., Zhang H., Zhang J. Utilization of distiller waste and residual mother liquor to prepare precipitated calcium carbonate. Journal of Cleaner Production. 2007. Vol. 15(15). P. 1419—1425.
12. Kou H.-L., Zhang W.-G. Strength characteristics of soda waste treated with fly ash and lime. Geotechnical Engineering. 2018. Vol. 49(3). P. 1—3.
13. Абдуллаева Н.А., Исаев А.Б. Получение удобрения из отходов содового производства электролизом. //Известия ВУЗов.Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2008.-№1-С.46-47.

14. Патент РФ 2011138179/05. Способ переработки дистиллерной жидкости аммиачно-содового производства . Быковский Н.А. (RU), Даминев Р.Р. (RU), Курбангалеева Л.Р.(RU), Фанакова Н.Н. (RU) 27.02.2013. Бюл.№ 6.- С.7.
- 15.Способ подготовки дистиллерной жидкости к закачке в нефтяные пласты: авторское свидетельство SU 1678777 А1.
- 16.Способ получения хлористого аммония: пат. № RU 2495824, МПК C01C1/16/ Мухаметов А.А., Мустафин А.Г., Воронин А.В., Садыков Н.Б., Мухаметов А.А. заявитель и патентообладатель Мустафин А.Г. - № 2012101375/05; заявл. 13.01.2012; опубл. 20.03.2013.
17. Курбангалеева Л.Р. Быковский Н.А., Даминев Р.Р. Получение гидроксида кальция и соляной кислоты из дистиллерной жидкости. Башкирский химический журнал. 2012. Т. 19. № 2. С. 36—39.
- 18.Бикбулатов И.Х., Насыров Р.Р., Даминев Р.Р., Бакиев А.Ю. Способ утилизации основного отхода производства кальцинированной соды. Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. 2007. № 2. С. 16.
- 19.ЛапшаковН.В., ОпаринаФ.Р., Галиева О.М, Омуралиева А.Ж. Способ переработки дистиллерной жидкости с получением товарного продукта стеарата кальция- 2018.– №10(34).– С.65-68.
- 20.Иванов А.Н., Тимербаев Г.Г., Исламутдинова А.А., Калимуллин Л.И. Проблема утилизации дистиллерной жидкости.//Технологические тенденции повышения промышленной экологической безопасности, охраны окружающей среды, рациональной и эффективной жизнедеятельности человека. том 2, 15–16 мая 2013 года, г. Минск, 35-38стр.
21. Исследование процесса получения таблетированного хлорида кальция из отхода производства кальцинированной соды ООО СП «Кунградский содовый завод»// *Universum: технические науки : электрон. научн. журн.* Мамарасулов Б.С. [и др.]. 2022. 9(102). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/14261>
- 22.Патент РФ. Загидуллин Н.Р., Загидуллина Г.Р. (RU), Мухаметов А.А. (RU).
- 23.Способ переработки дистиллерной жидкости содового производства аммиачным методом. №258483. 10.07.2016 Бюл. № 19. – С. 5.
24. Salmanova E., Araslanova L., Tuktarova I., NazarovA. Development of technology of disinfectants based on soda production waste.// *E3S Web of Conferences* 140, 01004 (2019).-P1-5. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201914001004>
25. Панасенко В.А., Михайлова Е.А., Лобойко А.Я., Багрова И.В. Производственные отходы содовых предприятий и возможные пути их утилизации // *Вісн. НТУ «ХПІ»*. – Х.: НТУ «ХПІ», 2010, № 10. – С. 25-34.

26. Полвонов Х.М. и др. Физико-химическое обоснование процесса получения хлорат кальциевого дефолианта с использованием отходов содового производства // *Universum: Технические науки : электрон. научн. журн.* 2019. № 11(68). [URL:http://7universum.com/ru/tech/archive/item/8298](http://7universum.com/ru/tech/archive/item/8298)
27. Красильникова С.А. Эколого-экономическая эффективность рекультивации нарушенных земель. *Современные проблемы науки и образования.* 2011. № 6. С. 284.
28. Калинина Е.В. Материал для биологической рекультивации на основе шлама содового производства и избыточного активного ила. *Вестник ПНИПУ. Прикладная экология. Урбанистика.* 2017. № 2. С. 63—71.
29. Кучерик Г.В., Гонтаренко Д.В., Омельчу Ю.А., Сытников Д.М., Флерко О.В. Оценка токсичности жидких отходов производства соды и перспективы их утилизации// *Энергетические установки и технологии,* 2021, Т 7 № 3. С. 97-105.
30. Абдулазимова М.А. Утилизация отходов производства кальцинированной соды. XLIV Международный научно-исследовательский конкурс. МЦНС «Наука и просвещение» 2022- С.168-172.
31. Uçal G.O., Mahyar M., Tokyaу M. Hydration of alinite cement produced from soda waste sludge. *Construction and Building Materials.* 2018. Vol. 164. P. 178–184.
32. Сивкова Д.М., Калинина Е.В. Нетрадиционные известковые мелиоранты // *Модернизация и научные исследования в транспортном комплексе.* – 2018. – Т. 1. – С. 96-99.
33. Пат. 2035422 Рос. Федерация. Вяжущее для древесно-цементных материалов / А.С. Щербаков [и др.]. — № 93005457/33; заявл. 01.02.1993; опубл. 20.05.1995. — 3 с.
34. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности: учебно-справ. пособие. — Ростов н/Д: Феникс, 2007. — 368 с.
35. Строительные материалы из отходов. Утилизация растворов и шламов. — URL: [http:// bibliotekar.ru > spravochnik -110-stroitelnye](http://bibliotekar.ru/spravochnik-110-stroitelnye) (дата обращения: 29.10.2011).
36. Пат. 2136845 Рос. Федерация. Тампонажный раствор / Н.Х. Каримов и др. — № 97122217/03; заявл. 23.12.1997; опубл. 10.09.1999. — 6 с.
37. Красильникова С.А., Блинов С.М., Красильников П.А., Белкин П.А. Мировой опыт использования отходов производства кальцинированной соды.// *Экология и промышленность России,* 2021. Т. 25. № 12. С. 48–53.

38. К. Болатбаев. Состояние, проблемы и резервы технологии обогащения полиметаллического сырья. // Промышленность Казахстана. – 2001. –№ 1(8)– С.91-93.
39. Даукеев С.Ж. Минерально-сырьевые ресурсы Казахстана - возможности научно-технического развития.//Вопросы комплексной переработки сырья Казахстана:Тр.ПервойМеждунар.Конф. – Алматы, Казахстан, 2003. – С.11 (457с)
40. Dong, B.S., 2001. The current situation and treatment countermeasure of industry solid wastes in China. *Chin. Environ. Prot. Industry* 5, 20–21.
41. Seignez, N., Gauthier, A., Bulteel, D., Damidot, D., Potdevin, J., 2008. Leaching of lead metallurgical slags and pollutant mobility far from equilibrium conditions. *Appl. Geochem.* 23, 3699–3711.
42. Ettler, V., Johan, Z., Křibek, B., Šebek, O., Mihaljevič, M., 2009. Mineralogy and environmental stability of slags from the Tsumeb smelter. Namibia. *Appl. Geochem.* 24 (1), 1–15.
43. De Andrade Lima, L.R.P., Bernardez, L.A., 2013. Evaluation of the chemical stability of a landfilled primary lead smelting slag. *Environ. Earth Sci.* 68, 1033–1040.
44. Рабочий проект «Реконструкция здания ТОО «Standard Steel KZ» под вспомогательные объекты со строительством установки вторичной переработки сырья по получению концентрата цветных металлов в г. Шымкенте». г. Шымкент-2022г.
45. Лакерник М.М., Лазурчук Э.Н., Петкер С.Я. и др. Переработка шлаков цветной металлургии.-М:Металлургия, 1977г.-152с.
46. A.K. Koizhanova, L.L. Osipovskaya, M.B. Erdenova, Study of precious metals extraction recovery from technogenic wastes. 12th International Multidisciplinary Scientific Geo Conference DS GEM 2012, June, Vol. 1, pp 843-846, 2012. <https://doi.org/10.5593/sgem2012/s03.v1059>
47. A. Grzebielec, A. Rusowicz, and A. Szelągowski. Air purification in industrial plants producing automotive rubber components in terms of energy efficiency, *Open Engineering*, 7(1):106–114, 2017. doi: 10.1515/eng-2017-0015. <https://doi.org/10.1515/eng-2017-0015>
48. Шевко В.М., Айткулов Д.К. Физико-химические основы и технология переработки бедных шлаков цветной металлургии хлоридной продувкой.- Алматы: Ғылым, 1996. 202с.
49. Пат. ЕА201401102А. Способ переработки бедных свинцово-цинковых шлаков./ Исаева А.С., Бишимбаев У.К. и др. 2016-05-31. С.1

50. Cheng, Y., Guo, Z.H., Liu, X.D., Yin, H.Q., Qiu, G.Z., Pan, F.K., Liu, H.W., 2009. The bioleaching feasibility for Pb/Zn smelting slag and community characteristics of indigenous moderate-thermophilic bacteria. *Bioresour. Technol.* 100, 2737–2740.
51. Guo, Z.H., Zhang, L., Cheng, Y., Xiao, X.Y., Pan, F.K., Jiang, K.Q., 2010. Effects of pH, pulp density and particle size on solubilization of metals from a Pb/Zn smelting slag using indigenous moderate thermophilic bacteria. *Hydrometallurgy* 104, 25–31.
52. Диханбаев Б. И., Диханбаев А. Б. Разработка энергосберегающего способа для переработки техногенных отходов//Комплексное Использование Минерального Сырья. №4.2019.-С.82-92.
53. Šyc M., Simon F. G., Hykš J., Braga R., Biganzoli L., Costa G., Funari V., Grosso M. Metal recovery from incineration bottom ash: State-of-the-art and recent developments // *Journal of Hazardous Materials.* – 2020 – V. 393 – 122433 – <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122433>.
54. Pan De'an, Li L., Tian X., Wu Y., Cheng N., Yu H. A review on lead slag generation, characteristics, and utilization // *Resources, Conservation and Recycling* – 2019 – V. 146 – P. 140-155. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.03.036>.
55. Lin C.-Y., Lin H.-H., Tsai M.-H., Lin S.-P., Chen M.-H. Zinc chloride for odontogenesis of dental pulp stem cells via metallothionein up-regulation // *Journal of Endodontics* – 2011 – V. 37 (2) – P. 211-216..
56. de la Fuente D., Flores S., Morcillo M. Deterioration of paint systems applied on zinc substrates contaminated with soluble salts // *Progress in Organic Coatings* – 2001 – V. 41(1-3) – P. 183-190. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(01\)00145-X](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(01)00145-X).
57. Tutak M., Sidar B., Balci O. Zinc chloride treated and silicone softened cotton fabric: Effect of washing on antibacterial properties // *TekstilveKonfeksiyon* – 2014 – V. 24(3) – P. 303-308.
58. Mostashari S. M., Fayyaz F. A Combination of Red Phosphorus-Zinc Chloride for Flame-Retardancy of a Cotton Fabric // *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials* – 2007 – V. 57(2) – P. 125-131. <https://doi.org/10.1080/00914030701465116>.
59. Ebewel R. O., Iyayi A. F., Hymore F. K. Deacidification of high acidic rubber seed oil by reesterification with glycerol // *International Journal of the Physical Sciences* – 2010 – V. 5(6) – P. 841-846.
60. He Z., Qu L., Wang Z., Qian J., Yi S. Effects of zinc chloride-silicone oil treatment on wood dimensional stability, chemical components, thermal decomposition and

- its mechanism // *Scientific Reports* – 2019 – V. 9(1) – 1601. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-38317-5>.
61. Kar M., Pozo-Gonzalo C. Emergence of non-aqueous electrolytes for rechargeable zinc batteries // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2020 – 100426 – <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100426>.
62. Stoljarova A., Regenspurg S., Bäßler R., Mathiesen T., Nielsen J. B. // Effect of lead and copper containing brine on steel materials for geothermal applications – A corrosion study // *Geothermics* – 2021 – V. 91 – 102024. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2020.102024>.
63. Jabur A. R., Abdulmajeet M. H., Abd S. Y. Effect of copper chloride salt (CuCl₂) addition on DC, AC conductivity and tensile strength of PVA electrospun polymeric film // *AIP Conference Proceedings* – 2019 – V. 2190 – 020016. <https://doi.org/10.1063/1.5138502>.
64. Adonin N. Y., Prikhod'ko S. A., Shabalin A. Y. et al. Synthesis and Structural Features of Nanostructured Cuprous Chloride with High Catalytic Activity // *Silicon* – 2015 – V. 7 – P. 79-87. <https://doi.org/10.1007/s12633-014-9272-5>.
65. Chiku M., Kunisawa T., Higuchi E., Inoue H. Copper chloride as a conversion-type positive electrode for rechargeable aluminum batteries // *RSC Advances* – 2019 – V. 9 – P. 41475-41480.
66. Palchak Z. L., Nguyen P. T., Larsen C. H. Synthesis of alpha-tetrasubstituted triazoles by coppercatalyzed silyl deprotection/azide cycloaddition // *Beilstein Journal of Organic Chemistry* – 2015 – V. 11 – P. 1425-1433. <https://doi.org/10.3762/bjoc.11.154>.
67. Jia H., Liu P. G., Pu W. F., Ma X.-P., Zhang J., Gan L. In situ catalytic upgrading of heavy crude oil through low-temperature oxidation // *Petroleum Science*. – 2016 – V. 13 – P. 476-488. <https://doi.org/10.1007/s12182-016-0113-6>.
68. Yaseen D. A., Scholz M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review // *International Journal of Environmental Science and Technology* – 2019 – V. 16 – P. 1193-1226. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-2130-z>.
69. Lim M. B., Hanson J. L., Leron L., Vandsburger L., Roder P. B., Zhou X., Smith B. E., Ohuchi F. S., Pauzauskie P. J. Copper- and chloride-mediated synthesis and optoelectronic trapping of ultra-high aspect ratio palladium nanowires // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018 – V. 6 – P. 5644-5651. <https://doi.org/10.1039/C7TA07324K>.
70. Panjehpour M., Taher M. A., Bayesteh M. The growth inhibitory effects of cadmium and copper on the MDA – MB468 human breast cancer cells // *Journal of*

- research in medical sciences: the official journal of Isfahan University of Medical Sciences – 2010 – V. 15(5) – P. 279-286.
71. ГОСТ Р 53198-2008 Общие требования к методам анализа.
 72. ГОСТ 4517-87 Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе.
 73. ГОСТ 14180-80 Методы отбора и подготовки проб для химического анализа и определения влаги
 74. ГОСТ 4919.2-77 Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления буферных растворов.
 75. ГОСТ 701-89 Кислота азотная концентрированная. Технические условия.
 76. ГОСТ 27025-86 Реактивы. Общие указания по проведению испытаний.
 77. ГОСТ 3778-93 Свинец. Технические условия.
 78. ГОСТ 3640—94 Цинк. Технические условия
 79. ГОСТ 14047.1-93 Метод определения свинца.
 80. ГОСТ 14048.1-93 Метод определения цинка.
 81. ГОСТ 32221-2013 Метод определения меди.
 82. Шевко В.М., Тлеуов А.С., Лавров Б.А., Пазылова Д.Т., Зияддинова З.В. Исследование фазовых особенностей исходных сырьевых материалов для комплексной переработки свинцового шлака с использованием дистиллерной жидкости// Труды международной научно-практической конференции «Ауэзовские чтения-17: «Новые импульсы науки и духовности в мировом пространстве». –Шымкент, 2019. –Том 5, – С.312-315.
 83. Пазылова Д.Т., Шевко В.М., Тлеуов А.С., Тлеуова С.Т., Лавров Б.А. Исследование физико-химических закономерностей комплексной переработки шлаков фьюмингования с использованием дистиллярной жидкости// Вестник Казахстанско-Британского технического университета. – Алматы, 2020. – Т.17, №2 (53). – С.130-135.
 84. Тлеуов А.С., Тлеуова С.Т., Д.А. Исаева, Кадынцева Т.А. Особенности состава бентонитовой глины Дарбазинского месторождения //Комплексное использование минерального сырья. № 3. 2016.С.-97-101
 85. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Pori: Outokumpu Research OV.2002
 86. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Белявская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. -М:Металлургия. 1983-424с.
 - 87.Медведев А.С., Выщелачивание и способы его интенсификации.- М:Миссия.2005-240с.

88. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической промышленности. -М.: Высшая школа, 1978. -319с.
89. Очков В.Ф. Mathcad 14 для студентов, инженеров и конструкторов. Спб.БХВ-Петербург. 2007.-368с.
90. Шевко В.М., Тлеуов А.С., Тлеуова С.Т., Пазылова Д.Т. Взаимодействие силиката цинка с хлоридами дистиллерной жидкости-отхода производства кальцинированной соды// Труды международной научно-практической конференции «Ауэзовские чтения – 16: «Четвертая промышленная революция : новые возможности модернизации Казахстана в области науки, образования и культуры». –Шымкент, 2018–С.404-408.
91. D. Pazylova, V. Shevko, A.Tleuov, S.Tleuova Extraction of metals from slags at their chloride sublimation by amixture of calcium and sodium chlorides contained in a distilled liquid// Proceedings V International Conference «Industrial Technologies and Engineering» – 2018, Volume I. M.Aueзов South Kazakhstan State University. – Shymkent, Kazakhstan. November 28, 2018. – P.254-257.
92. Шевко В.М., Айткулов Д.К., Айткулов Б.Д., Сержанов Г.М., Утеева Р.А. Комплексная хлоридно-электротермическая переработка оксидных медьсодержащих руд: (монография). –Шымкент, ЮКГУ им.М.Ауэзова, 2014. -236 стр.
93. Шевко В.М., Сержанов Г.М., Лавров Б.А. Технология извлечения фосфора из феррофосфора и получение комплексного ферросплава, содержащего кремний, марганец и фосфор: (монография).-Шымкент, ЮКГУ им.М.Ауэзова, 2016. – 204 стр.
94. Пазылова Д.Т., Тлеуов А.С., Шевко В.М., Тлеуова С.Т. Термодинамическая модель взаимодействия соединений свинца, цинка, меди с хлоридами натрия и кальция присутствующих в дистиллерной жидкости// Вестник Казахского национального технического исследовательского университета им. К.И. Сатпаева. – Алматы, 2018. – №6(130). – С.253-260.
95. Пазылова Д.Т., Тлеуов А.С., Шевко В.М., Тлеуова С.Т. Термодинамическая модель взаимодействия силиката цинка с хлоридами натрия и кальция// Materials of XIV international research and practice conference «Modern European science-2018» – Sheffield,UK – 2018. – С.59-69.
96. Pazylova D., Shevko V., Tleuov A., Saidullayeva N., Abzhanova A., Ablyazimova N. Extraction of non-ferrous metals as inorganic chlorides from waste lead slags in the presence of chlorine-containing components of a distilled liquid// Oriental Journal of Chemistry. – Bhopal, India. –Volume 35, Number 1, 2019.–P.409-415. <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/350152>
97. Пазылова Д.Т., Шевко В.М., Тлеуов А.С., Лавров Б.А. Кинетическая модель извлечения хлоридов цветных металлов при хлорировании свинцовых шлаков в присутствии дистиллерной жидкости // Промышленность Казахстана. – Алматы, 2020. – №4(112). – С. 91-95.

98. Пазылова Д.Т., Тлеуов А.С., Тлеуова С.Т. Изучение основных характеристик дистиллерной жидкости и свинцового шлака для хлоридовозгоночной переработки // Труды международной научно-практической конференции «Ауэзовские чтения–20: наследие М. Ауэзова -достояние нации» посвященная 125 - летию М.О. Ауэзова. –Шымкент, 2022.–Том 7-1– С. 86-88.
99. Дарибаев Ж.Е., Шевко В.М. Агломерационно-хлорирующий обжиг хвостов обогащения и вскрышных пород. – Кентау, 2004. - 211с.
100. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. Учебное пособие для вузов. — 4-е изд., перераб. и доп. — М.: Интермет Инжиниринг, 2003. - 464 с.
101. Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов. – М.: Metallurgy, 1973. – 504 с.
102. Фурман А.А. Неорганические хлориды (химия и технология). М., Химия, 1980г., стр.415.
103. Шевко В.М., Айткулов Д.К., Сержанов Г.М., Каратаева Г.Е., Бадикова А.Д. Комплексная переработка хвостов обогащения медьсодержащих руд - Шымкент, ЮКГУ им.М.Ауэзова, 2019. - стр.204.
104. Патент на полезную модель №3154, Казахстан.- Способ переработки свинецсодержащих шлаков / Тлеуов А.С., Шевко В.М., Лавров Б.А., Тлеуова С.Т., Пазылова Д.Т. Заявлено 12.10.2018. Опубликовано 04.06.2019.
105. Патент на полезную модель №4038, Казахстан.- Способ переработки свинецсодержащих шлаков / Тлеуов А.С., Шевко В.М., Лавров Б.А., Тлеуова С.Т., Пазылова Д.Т. Заявлено 12.10.2018. Опубликовано 04.06.2019.
106. ГОСТ 9757-90 Теплоизоляционные материалы
107. Дмитриев Ю.М., Морозов С.Ф. Эффективное направление совершенствования газоочистных установок производства титана и магния// Третье всесоюзное научно-техническое совещание по хлорной металлургии редких элементов и титана: тезис докладов. М., 1989г., стр.41-42.
108. Яцура В.С., Морозов С.Ф. Новая высокоэффективная технология и аппаратура очистки многокомпонентной системы газов хлорирующих установок титанового производства // Третье всесоюзное научно-техническое совещание по хлорной металлургии редких элементов и титана: тезис докладов. М., 1989г., стр.42-43.

109. Жаникулов Н.Н. Создание энерго- и ресурсосберегающих технологий портландцементов и стеновой керамики с использованием отходов угледобычи и техногенного сырья
110. Электротехнический интернет-портал Elec.ru. График цены на цинк, свинец, медь (LME.Zinc, Copper, Lead USD за тонну) <https://www.elec.ru/lme/zinc/>
111. Yilmaden Holding построит завод по производству стекольного сырья в Казахстане <https://okna-kz.com/news/20210804/yilmaden-holding-postroyt-zavod-po>
112. Обзор «Крупнейшие инвестиционные проекты промышленного строительства государств-членов ЕАЭС. 2020-2025 годы» <https://media.rspp.ru/document/1/8/0/8094f6e510698d8af5feb1827a249a84.pdf>
113. Eurasian Resources Group планирует поддержать первого отечественного производителя кальцинированной соды <https://www.erg.kz/ru/news/2666>

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Влияние температуры на термодинамические параметры реакции

Таблица А.1 – $ZnSiO_3 + 2NaCl = ZnCl_2 + Na_2SiO_3$

T, °C	deltaH kJ	deltaS J/K	deltaG kJ	K	Log(K)	
300	109.992	-2.902	111.656	6.66E-11	-10.177	
350	121.613	16.514	111.323	4.65E-10	-9.332	
400	123.414	19.294	110.426	2.70E-09	-8.569	
450	125.164	21.801	109.398	1.25E-08	-7.903	
500	126.842	24.047	108.251	4.85E-08	-7.314	
550	128.432	26.04	106.997	1.62E-07	-6.79	
600	129.915	27.79	105.651	4.78E-07	-6.321	
650	131.274	29.303	104.222	1.27E-06	-5.898	
700	132.488	30.586	102.724	3.06E-06	-5.514	
750	133.542	31.642	101.167	6.83E-06	-5.165	
800	134.417	32.477	99.564	1.42E-05	-4.847	
850	78.599	-19.502	100.503	2.12E-05	-4.675	
900	79.17	-19.005	101.466	3.03E-05	-4.518	
950	79.785	-18.492	102.403	4.23E-05	-4.373	
1000	80.424	-17.98	103.315	5.77E-05	-4.239	
1050	81.07	-17.482	104.201	7.69E-05	-4.114	
1100	133.436	20.971	104.64	1.05E-04	-3.981	
1150	133.687	21.151	103.586	1.58E-04	-3.802	
1200	133.826	21.247	102.526	2.31E-04	-3.636	
1250	133.847	21.261	101.463	3.31E-04	-3.48	
1300	133.747	21.197	100.401	4.64E-04	-3.334	
1350	133.526	21.059	99.344	6.35E-04	-3.197	
1400	133.184	20.851	98.296	8.53E-04	-3.069	
1450	132.72	20.578	97.26	1.13E-03	-2.949	
1500	132.134	20.244	96.24	1.46E-03	-2.835	
1550	131.428	19.851	95.237	1.87E-03	-2.729	
1600	130.6	19.403	94.255	2.35E-03	-2.629	
ZnSiO3		Extrapolated from	1700	K		
Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume	
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml	
ZnSiO3	141.464	54.757	1	141.464	0	ml
NaCl	58.443	45.243	2	116.886	53.989	ml
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml	
ZnCl2	136.286	52.753	1	136.286	46.882	ml
Na2SiO3	122.063	47.247	1	122.063	46.768	ml

Таблица А.2 – $ZnSiO_3 + 1.75NaCl + 0.125CaCl_2 = ZnCl_2 + 0.875Na_2SiO_3 + 0.125CaSiO_3$

T, °C	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)	
	kJ	J/K	kJ			
300	97.474	-2.33	98.809	9.87E-10	-9.006	
350	109.087	17.073	98.448	5.59E-09	-8.253	
400	110.877	19.836	97.524	2.70E-08	-7.568	
450	112.613	22.325	96.469	1.08E-07	-6.969	
500	114.277	24.55	95.296	3.64E-07	-6.439	
550	115.851	26.524	94.018	1.08E-06	-5.967	
600	117.318	28.254	92.648	2.87E-06	-5.543	
650	118.661	29.75	91.197	6.91E-06	-5.161	
700	119.862	31.018	89.676	1.54E-05	-4.814	
750	120.904	32.064	88.098	3.18E-05	-4.498	
800	118.151	29.428	86.57	6.11E-05	-4.214	
850	69.309	-16.056	87.342	8.66E-05	-4.062	
900	69.796	-15.632	88.134	1.19E-04	-3.925	
950	70.313	-15.2	88.905	1.60E-04	-3.797	
1000	70.842	-14.776	89.654	2.10E-04	-3.679	
1050	71.367	-14.372	90.383	2.70E-04	-3.568	
1100	117.137	19.238	90.721	3.54E-04	-3.451	
1150	117.298	19.353	89.756	5.07E-04	-3.295	
1200	117.349	19.389	88.787	7.11E-04	-3.148	
1250	117.288	19.348	87.818	9.73E-04	-3.012	
1300	117.112	19.234	86.853	1.31E-03	-2.884	
1350	116.818	19.051	85.896	1.72E-03	-2.764	
1400	116.409	18.803	84.949	2.23E-03	-2.652	
1450	115.884	18.493	84.017	2.84E-03	-2.547	
1500	115.242	18.126	83.101	3.56E-03	-2.448	
1550	114.484	17.705	82.205	4.41E-03	-2.355	
1600	113.609	17.232	81.331	5.39E-03	-2.268	
ZnSiO3		Extrapolated from	1700	K		
CaSiO3		Extrapolated from	1398	K		
Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume	
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml	
ZnSiO3	141.464	54.914	1	141.464	0	ml
CaCl2	110.986	5.385	0.125	13.873	6.453	ml
NaCl	58.443	39.701	1.75	102.275	47.24	ml
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml	
ZnCl2	136.286	52.904	1	136.286	46.882	ml
CaSiO3	116.164	5.637	0.125	14.52	4.973	ml
Na2SiO3	122.063	41.46	0.875	106.805	40.922	8

Таблица А.3 – $ZnSiO_3 + 1.5NaCl + 0.25CaCl_2 = ZnCl_2 + 0.75Na_2SiO_3 + 0.25CaSiO_3$

T, °C	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)	
°C	kJ	J/K	kJ			
300	84.955	-1.759	85.963	1.46E-08	-7.835	
350	96.561	17.632	85.573	6.70E-08	-7.174	
400	98.339	20.378	84.622	2.71E-07	-6.567	
450	100.062	22.848	83.54	9.23E-07	-6.035	
500	101.712	25.054	82.341	2.73E-06	-5.564	
550	103.27	27.008	81.039	7.20E-06	-5.143	
600	104.721	28.719	79.645	1.72E-05	-4.765	
650	106.048	30.198	78.171	3.77E-05	-4.424	
700	107.235	31.451	76.629	7.70E-05	-4.113	
750	108.267	32.485	75.029	1.48E-04	-3.831	
800	101.886	26.379	73.577	2.62E-04	-3.582	
850	60.018	-12.61	74.181	3.55E-04	-3.45	
900	60.422	-12.258	74.803	4.67E-04	-3.331	
950	60.842	-11.908	75.407	6.02E-04	-3.221	
1000	61.26	-11.573	75.994	7.62E-04	-3.118	
1050	61.664	-11.261	76.564	9.49E-04	-3.023	
1100	100.839	17.505	76.802	1.20E-03	-2.922	
1150	100.908	17.554	75.926	1.63E-03	-2.787	
1200	100.873	17.53	75.048	2.18E-03	-2.661	
1250	100.73	17.435	74.174	2.86E-03	-2.544	
1300	100.476	17.271	73.306	3.68E-03	-2.434	
1350	100.111	17.043	72.448	4.66E-03	-2.332	
1400	99.635	16.754	71.602	5.81E-03	-2.236	
1450	99.048	16.409	70.773	7.15E-03	-2.146	
1500	98.349	16.009	69.963	8.69E-03	-2.061	
1550	97.539	15.559	69.173	1.04E-02	-1.982	
1600	96.618	15.061	68.407	1.24E-02	-1.908	
ZnSiO3		Extrapolated from	1700	K		
CaSiO3		Extrapolated from	1398	K		
Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume	
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml	
ZnSiO3	141.464	55.071	1	141.464	0	ml
CaCl2	110.986	10.802	0.25	27.747	12.905	ml
NaCl	58.443	34.127	1.5	87.664	40.492	ml
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml	
ZnCl2	136.286	53.056	1	136.286	46.882	ml
CaSiO3	116.164	11.305	0.25	29.041	9.946	ml
Na2SiO3	122.063	35.639	0.75	91.547	35.076	7

Таблица А.4 – $ZnSiO_3 + 1.25NaCl + 0.375CaCl_2 = ZnCl_2 + 0.625Na_2SiO_3 + 0.375CaSiO_3$

T, °C	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)	
	kJ	J/K	kJ			
300	72.436	-1.187	73.116	2.17E-07	-6.664	
350	84.034	18.191	72.698	8.05E-07	-6.094	
400	85.802	20.92	71.719	2.72E-06	-5.566	
450	87.512	23.371	70.611	7.93E-06	-5.101	
500	89.146	25.557	69.387	2.05E-05	-4.688	
550	90.689	27.491	68.06	4.80E-05	-4.319	
600	92.123	29.184	66.642	1.03E-04	-3.987	
650	93.435	30.645	65.145	2.06E-04	-3.686	
700	94.608	31.884	63.581	3.86E-04	-3.413	
750	95.629	32.907	61.96	6.86E-04	-3.164	
800	85.62	23.329	60.584	1.12E-03	-2.949	
850	50.727	-9.164	61.02	1.45E-03	-2.838	
900	51.049	-8.884	61.471	1.83E-03	-2.737	
950	51.37	-8.616	61.909	2.27E-03	-2.644	
1000	51.678	-8.369	62.333	2.77E-03	-2.558	
1050	51.961	-8.151	62.746	3.33E-03	-2.477	
1100	84.54	15.771	62.884	4.05E-03	-2.392	
1150	84.518	15.756	62.095	5.26E-03	-2.279	
1200	84.396	15.672	61.309	6.70E-03	-2.174	
1250	84.171	15.522	60.529	8.40E-03	-2.076	
1300	83.84	15.308	59.758	1.04E-02	-1.984	
1350	83.403	15.035	58.999	1.26E-02	-1.899	
1400	82.86	14.706	58.256	1.52E-02	-1.819	
1450	82.211	14.324	57.53	1.80E-02	-1.744	
1500	81.456	13.892	56.824	2.12E-02	-1.674	
1550	80.595	13.413	56.141	2.46E-02	-1.609	
1600	79.627	12.889	55.483	2.84E-02	-1.547	
ZnSiO3		Extrapolated from	1700	K		
CaSiO3		Extrapolated from	1398	K		
Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume	
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml	
ZnSiO3	141.464	55.23	1	141.464	0	ml
CaCl2	110.986	16.249	0.375	41.62	19.358	ml
NaCl	58.443	28.521	1.25	73.053	33.743	ml
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml	
ZnCl2	136.286	53.208	1	136.286	46.882	ml
CaSiO3	116.164	17.007	0.375	43.561	14.918	ml
Na2SiO3	122.063	29.785	0.625	76.29	29.23	6

Таблица А.5 – $ZnSiO_3 + NaCl + 0.5CaCl_2 = ZnCl_2 + 0.5Na_2SiO_3 + 0.5CaSiO_3$

T, °C	deltaH kJ	deltaS J/K	deltaG kJ	K	Log(K)	
300	59.917	-0.615	60.27	3.21E-06	-5.493	
350	71.508	18.75	59.824	9.66E-06	-5.015	
400	73.265	21.462	58.817	2.73E-05	-4.564	
450	74.961	23.894	57.682	6.81E-05	-4.167	
500	76.581	26.061	56.432	1.54E-04	-3.813	
550	78.108	27.975	55.08	3.20E-04	-3.496	
600	79.526	29.648	53.639	6.18E-04	-3.209	
650	80.822	31.092	52.119	1.12E-03	-2.949	
700	81.982	32.316	50.533	1.94E-03	-2.713	
750	82.992	33.329	48.891	3.19E-03	-2.496	
800	69.355	20.28	47.591	4.82E-03	-2.317	
850	41.437	-5.718	47.859	5.94E-03	-2.226	
900	41.675	-5.51	48.14	7.19E-03	-2.144	
950	41.899	-5.324	48.41	8.56E-03	-2.068	
1000	42.096	-5.165	48.672	1.01E-02	-1.997	
1050	42.258	-5.04	48.927	1.17E-02	-1.932	
1100	68.242	14.038	48.965	1.37E-02	-1.863	
1150	68.129	13.958	48.265	1.69E-02	-1.772	
1200	67.92	13.813	47.57	2.06E-02	-1.687	
1250	67.612	13.608	46.884	2.47E-02	-1.608	
1300	67.204	13.345	46.21	2.92E-02	-1.534	
1350	66.696	13.027	45.551	3.42E-02	-1.466	
1400	66.086	12.657	44.909	3.96E-02	-1.402	
1450	65.375	12.239	44.286	4.54E-02	-1.343	
1500	64.564	11.775	43.685	5.16E-02	-1.287	
1550	63.651	11.267	43.109	5.82E-02	-1.235	
1600	62.636	10.718	42.559	6.50E-02	-1.187	
ZnSiO3		Extrapolated from		1700	K	
CaSiO3		Extrapolated from		1398	K	
Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume	
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml	
ZnSiO3	141.464	55.389	1	141.464	0	ml
CaCl2	110.986	21.728	0.5	55.493	25.811	ml
NaCl	58.443	22.883	1	58.443	26.994	ml
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml	
ZnCl2	136.286	53.362	1	136.286	46.882	ml
CaSiO3	116.164	22.742	0.5	58.082	19.891	ml
Na2SiO3	122.063	23.897	0.5	61.032	23.384	5'

Таблица А.6 – $ZnSiO_3 + 0.75NaCl + 0.625CaCl_2 = ZnCl_2 + 0.375Na_2SiO_3 + 0.625CaSiO_3$

T, °C	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)	
€	kJ	J/K	kJ			
300	47.398	-0.043	47.423	4.76E-05	-4.322	
350	58.981	19.309	46.949	1.16E-04	-3.936	
400	60.727	22.005	45.915	2.73E-04	-3.563	
450	62.411	24.417	44.753	5.85E-04	-3.233	
500	64.016	26.564	43.478	1.15E-03	-2.938	
550	65.527	28.459	42.101	2.13E-03	-2.672	
600	66.929	30.113	40.636	3.71E-03	-2.431	
650	68.209	31.54	39.094	6.14E-03	-2.212	
700	69.355	32.749	37.485	9.72E-03	-2.012	
750	70.354	33.751	35.822	1.48E-02	-1.829	
800	53.089	17.231	34.598	2.07E-02	-1.684	
850	32.146	-2.272	34.698	2.43E-02	-1.614	
900	32.302	-2.136	34.808	2.82E-02	-1.55	
950	32.427	-2.031	34.912	3.23E-02	-1.491	
1000	32.514	-1.962	35.012	3.66E-02	-1.437	
1050	32.556	-1.93	35.109	4.11E-02	-1.386	
1100	51.943	12.305	35.046	4.64E-02	-1.333	
1150	51.739	12.159	34.434	5.45E-02	-1.264	
1200	51.443	11.955	33.831	6.31E-02	-1.2	
1250	51.053	11.695	33.24	7.24E-02	-1.14	
1300	50.568	11.382	32.663	8.23E-02	-1.085	
1350	49.988	11.019	32.103	9.27E-02	-1.033	
1400	49.312	10.609	31.562	1.03E-01	-0.985	
1450	48.539	10.154	31.042	1.15E-01	-0.941	
1500	47.671	9.657	30.547	1.26E-01	-0.9	
1550	46.706	9.121	30.077	1.38E-01	-0.862	
1600	45.645	8.547	29.635	1.49E-01	-0.826	
ZnSiO3		Extrapolated from		1700	K	
CaSiO3		Extrapolated from		1398	K	
Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume	
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml	
ZnSiO3	141.464	55.55	1	141.464	0	ml
CaCl2	110.986	27.239	0.625	69.366	32.263	ml
NaCl	58.443	17.212	0.75	43.832	20.246	ml
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml	
ZnCl2	136.286	53.516	1	136.286	46.882	ml
CaSiO3	116.164	28.509	0.625	72.602	24.864	ml
Na2SiO3	122.063	17.974	0.375	45.774	17.538	4

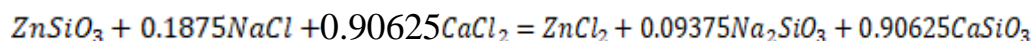
Таблица А.7 – $ZnSiO_3 + 0.5NaCl + 0.75CaCl_2 = ZnCl_2 + 0.25Na_2SiO_3 + 0.75CaSiO_3$

T, °C	deltaH kJ	deltaS J/K	deltaG kJ	K	Log(K)	
300	34.88	0.528	34.577	7.06E-04	-3.151	
350	46.455	19.868	34.074	1.39E-03	-2.856	
400	48.19	22.547	33.013	2.74E-03	-2.562	
450	49.86	24.94	31.824	5.02E-03	-2.299	
500	51.45	27.068	30.523	8.66E-03	-2.062	
550	52.946	28.942	29.122	1.42E-02	-1.848	
600	54.332	30.578	27.633	2.22E-02	-1.653	
650	55.597	31.987	26.068	3.35E-02	-1.475	
700	56.728	33.181	24.438	4.88E-02	-1.312	
750	57.716	34.172	22.753	6.89E-02	-1.162	
800	36.824	14.182	21.605	8.88E-02	-1.052	
850	22.855	1.174	21.537	9.96E-02	-1.002	
900	22.928	1.237	21.476	1.11E-01	-0.956	
950	22.956	1.261	21.414	1.22E-01	-0.915	
1000	22.932	1.242	21.351	1.33E-01	-0.876	
1050	22.853	1.181	21.29	1.44E-01	-0.841	
1100	35.645	10.572	21.128	1.57E-01	-0.804	
1150	35.349	10.361	20.604	1.75E-01	-0.756	
1200	34.966	10.097	20.092	1.94E-01	-0.712	
1250	34.495	9.782	19.595	2.13E-01	-0.672	
1300	33.933	9.419	19.115	2.32E-01	-0.635	
1350	33.28	9.011	18.654	2.51E-01	-0.6	
1400	32.537	8.56	18.215	2.70E-01	-0.569	
1450	31.703	8.069	17.799	2.89E-01	-0.54	
1500	30.778	7.54	17.408	3.07E-01	-0.513	
1550	29.762	6.975	17.045	3.25E-01	-0.488	
1600	28.654	6.376	16.711	3.42E-01	-0.466	
ZnSiO3		Extrapolated from		1700	K	
CaSiO3		Extrapolated from		1398	K	
Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume	
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml	
ZnSiO3	141.464	55.711	1	141.464	0	ml
CaCl2	110.986	32.781	0.75	83.24	38.716	ml
NaCl	58.443	11.508	0.5	29.221	13.497	ml
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml	
ZnCl2	136.286	53.672	1	136.286	46.882	ml
CaSiO3	116.164	34.31	0.75	87.123	29.837	ml
Na2SiO3	122.063	12.018	0.25	30.516	11.692	3

Таблица А.8 – $ZnSiO_3 + 0.25NaCl + 0.875CaCl_2 = ZnCl_2 + 0.125Na_2SiO_3 + 0.875CaSiO_3$

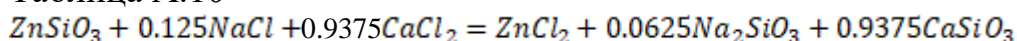
T, °C	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)	
	kJ	J/K	kJ			
300	22.361	1.1	21.731	1.05E-02	-1.981	
350	33.928	20.427	21.2	1.67E-02	-1.777	
400	35.653	23.089	20.11	2.75E-02	-1.561	
450	37.309	25.463	18.895	4.32E-02	-1.365	
500	38.885	27.571	17.569	6.50E-02	-1.187	
550	40.365	29.426	16.143	9.45E-02	-1.024	
600	41.735	31.043	14.63	1.33E-01	-0.875	
650	42.984	32.434	13.042	1.83E-01	-0.738	
700	44.102	33.614	11.39	2.45E-01	-0.611	
750	45.079	34.594	9.684	3.20E-01	-0.494	
800	20.558	11.132	8.612	3.81E-01	-0.419	
850	13.565	4.62	8.376	4.08E-01	-0.39	
900	13.555	4.611	8.145	4.34E-01	-0.363	
950	13.484	4.553	7.915	4.59E-01	-0.338	
1000	13.35	4.446	7.69	4.84E-01	-0.316	
1050	13.15	4.291	7.472	5.07E-01	-0.295	
1100	19.346	8.839	7.209	5.32E-01	-0.274	
1150	18.959	8.562	6.774	5.64E-01	-0.249	
1200	18.49	8.238	6.354	5.95E-01	-0.225	
1250	17.936	7.869	5.951	6.25E-01	-0.204	
1300	17.297	7.456	5.567	6.53E-01	-0.185	
1350	16.573	7.003	5.206	6.80E-01	-0.168	
1400	15.763	6.512	4.868	7.05E-01	-0.152	
1450	14.867	5.984	4.555	7.28E-01	-0.138	
1500	13.886	5.423	4.27	7.49E-01	-0.126	
1550	12.818	4.829	4.013	7.67E-01	-0.115	
1600	11.663	4.205	3.787	7.84E-01	-0.106	
ZnSiO3		Extrapolated from	1700	K		
CaSiO3		Extrapolated from	1398	K		
Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume	
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml	
ZnSiO3	141.464	55.873	1	141.464	0	ml
CaCl2	110.986	38.356	0.875	97.113	45.169	ml
NaCl	58.443	5.771	0.25	14.611	6.749	ml
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml	
ZnCl2	136.286	53.828	1	136.286	46.882	ml
CaSiO3	116.164	40.145	0.875	101.643	34.809	ml
Na2SiO3	122.063	6.026	0.125	15.258	5.846	2

Таблица А.9 –



T, °C	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)	
	kJ	J/K	kJ			
300	19.231	1.243	18.519	2.05E-02	-1.688	
350	30.797	20.566	17.981	3.11E-02	-1.507	
400	32.518	23.224	16.885	4.89E-02	-1.31	
450	34.172	25.594	15.663	7.39E-02	-1.131	
500	35.744	27.697	14.33	1.08E-01	-0.968	
550	37.219	29.547	12.898	1.52E-01	-0.819	
600	38.585	31.159	11.379	2.09E-01	-0.681	
650	39.831	32.546	9.786	2.79E-01	-0.554	
700	40.945	33.722	8.128	3.66E-01	-0.436	
750	41.919	34.699	6.417	4.70E-01	-0.328	
800	16.492	10.37	5.364	5.48E-01	-0.261	
850	11.242	5.481	5.086	5.80E-01	-0.237	
900	11.211	5.455	4.812	6.11E-01	-0.214	
950	11.116	5.376	4.541	6.40E-01	-0.194	
1000	10.955	5.247	4.275	6.68E-01	-0.175	
1050	10.724	5.069	4.017	6.94E-01	-0.159	
1100	15.271	8.406	3.729	7.21E-01	-0.142	
1150	14.862	8.113	3.316	7.56E-01	-0.122	
1200	14.371	7.774	2.919	7.88E-01	-0.104	
1250	13.796	7.39	2.54	8.18E-01	-0.087	
1300	13.138	6.965	2.18	8.46E-01	-0.072	
1350	12.396	6.501	1.844	8.72E-01	-0.059	
1400	11.569	6	1.531	8.96E-01	-0.048	
1450	10.658	5.463	1.244	9.17E-01	-0.038	
1500	9.662	4.894	0.985	9.35E-01	-0.029	
1550	8.582	4.293	0.755	9.51E-01	-0.022	
1600	7.416	3.662	0.556	9.65E-01	-0.016	
ZnSiO3		Extrapolated from	1700	K		
CaSiO3		Extrapolated from	1398	K		
Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume	
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml	
ZnSiO3	141.464	55.914	1	141.464	0	ml
CaCl2	110.986	39.755	0.906	100.581	46.782	ml
NaCl	58.443	4.331	0.188	10.958	5.061	ml
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml	
ZnCl2	136.286	53.867	1	136.286	46.882	ml
CaSiO3	116.164	41.61	0.906	105.273	36.053	ml
Na2SiO3	122.063	4.523	0.094	11.443	4.384	12

Таблица А.10 –



ZnSiO3+0.9375CaCl2+0.125NaCl=ZnCl2+0.9375CaSiO3+0.0625Na2SiO3						
T, °C	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)	
	kJ	J/K	kJ			
300	16.102	1.386	15.307	4.03E-02	-1.395	
350	27.665	20.706	14.762	5.79E-02	-1.238	
400	29.384	23.36	13.659	8.71E-02	-1.06	
450	31.034	25.725	12.431	1.27E-01	-0.898	
500	32.602	27.823	11.091	1.78E-01	-0.749	
550	34.074	29.668	9.653	2.44E-01	-0.613	
600	35.436	31.275	8.128	3.26E-01	-0.486	
650	36.677	32.658	6.529	4.27E-01	-0.369	
700	37.788	33.83	4.866	5.48E-01	-0.261	
750	38.76	34.805	3.149	6.91E-01	-0.161	
800	12.426	9.608	2.115	7.89E-01	-0.103	
850	8.919	6.343	1.795	8.25E-01	-0.084	
900	8.868	6.298	1.479	8.59E-01	-0.066	
950	8.748	6.199	1.166	8.92E-01	-0.05	
1000	8.559	6.047	0.86	9.22E-01	-0.035	
1050	8.298	5.846	0.562	9.50E-01	-0.022	
1100	11.197	7.972	0.25	9.78E-01	-0.009	
1150	10.765	7.663	-0.141	1.01E+00	0.005	
1200	10.251	7.309	-0.516	1.04E+00	0.018	
1250	9.656	6.912	-0.872	1.07E+00	0.03	
1300	8.979	6.475	-1.206	1.10E+00	0.04	
1350	8.219	5.999	-1.518	1.12E+00	0.049	
1400	7.376	5.488	-1.806	1.14E+00	0.056	
1450	6.449	4.942	-2.067	1.16E+00	0.063	
1500	5.439	4.364	-2.299	1.17E+00	0.068	
1550	4.346	3.756	-2.503	1.18E+00	0.072	
1600	3.168	3.119	-2.675	1.19E+00	0.075	
ZnSiO3		Extrapolated from		1700	K	
CaSiO3		Extrapolated from		1398	K	
Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume	
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml	
ZnSiO3	141.464	55.955	1	141.464	0	ml
CaCl2	110.986	41.156	0.938	104.049	48.395	ml
NaCl	58.443	2.89	0.125	7.305	3.374	ml
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml	
ZnCl2	136.286	53.907	1	136.286	46.882	ml
CaSiO3	116.164	43.076	0.938	108.903	37.296	ml
Na2SiO3	122.063	3.018	0.063	7.629	2.923	10

Таблица А.11 – $ZnSiO_3 + 0.0625NaCl + 0.96875CaCl_2 = ZnCl_2 + 0.03125Na_2SiO_3 + 0.96875CaSiO_3$

T, °C	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)	
	kJ	J/K	kJ			
300	12.972	1.529	12.096	7.90E-02	-1.102	
350	24.534	20.846	11.543	1.08E-01	-0.968	
400	26.25	23.495	10.434	1.55E-01	-0.81	
450	27.896	25.856	9.199	2.17E-01	-0.665	
500	29.461	27.949	7.853	2.95E-01	-0.531	
550	30.929	29.789	6.408	3.92E-01	-0.407	
600	32.287	31.391	4.878	5.11E-01	-0.292	
650	33.524	32.77	3.273	6.53E-01	-0.185	
700	34.631	33.939	1.604	8.20E-01	-0.086	
750	35.601	34.91	-0.118	1.01E+00	0.006	
800	8.359	8.845	-1.133	1.14E+00	0.055	
850	6.597	7.204	-1.495	1.17E+00	0.07	
900	6.524	7.142	-1.854	1.21E+00	0.083	
950	6.381	7.022	-2.208	1.24E+00	0.094	
1000	6.164	6.848	-2.555	1.27E+00	0.105	
1050	5.872	6.624	-2.892	1.30E+00	0.114	
1100	7.122	7.539	-3.23	1.33E+00	0.123	
1150	6.667	7.214	-3.599	1.36E+00	0.132	
1200	6.132	6.844	-3.951	1.38E+00	0.14	
1250	5.517	6.434	-4.283	1.40E+00	0.147	
1300	4.82	5.984	-4.593	1.42E+00	0.153	
1350	4.042	5.497	-4.881	1.44E+00	0.157	
1400	3.182	4.975	-5.143	1.45E+00	0.161	
1450	2.24	4.421	-5.378	1.46E+00	0.163	
1500	1.216	3.835	-5.584	1.46E+00	0.165	
1550	0.109	3.22	-5.761	1.46E+00	0.165	
1600	-1.08	2.576	-5.906	1.46E+00	0.165	
ZnSiO3		Extrapolated from		1700	K	
CaSiO3		Extrapolated from		1398	K	
Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume	
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml	
ZnSiO3	141.464	55.995	1	141.464	0	ml
CaCl2	110.986	42.559	0.969	107.518	50.008	ml
NaCl	58.443	1.446	0.063	3.653	1.687	ml
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml	
ZnCl2	136.286	53.946	1	136.286	46.882	ml
CaSiO3	116.164	44.544	0.969	112.534	38.539	ml
Na2SiO3	122.063	1.51	0.031	3.814	1.461	11

Таблица А.12 – $ZnSiO_3 + CaCl_2 = ZnCl_2 + CaSiO_3$

T, °C	deltaH kJ	deltaS J/K	deltaG kJ	K	Log(K)	
300	9.842	1.672	8.884	1.55E-01	-0.81	
350	21.402	20.985	8.325	2.01E-01	-0.698	
400	23.115	23.631	7.208	2.76E-01	-0.559	
450	24.759	25.987	5.967	3.71E-01	-0.431	
500	26.32	28.075	4.614	4.88E-01	-0.312	
550	27.784	29.91	3.163	6.30E-01	-0.201	
600	29.137	31.507	1.627	7.99E-01	-0.097	
650	30.371	32.882	0.016	9.98E-01	-0.001	
700	31.475	34.047	-1.658	1.23E+00	0.089	
750	32.441	35.016	-3.385	1.49E+00	0.173	
800	4.293	8.083	-4.381	1.63E+00	0.213	
850	4.274	8.066	-4.785	1.67E+00	0.223	
900	4.181	7.985	-5.187	1.70E+00	0.231	
950	4.013	7.845	-5.583	1.73E+00	0.238	
1000	3.768	7.649	-5.97	1.76E+00	0.245	
1050	3.447	7.402	-6.347	1.78E+00	0.251	
1100	3.047	7.106	-6.71	1.80E+00	0.255	
1150	2.57	6.764	-7.057	1.82E+00	0.259	
1200	2.013	6.38	-7.385	1.83E+00	0.262	
1250	1.377	5.955	-7.694	1.84E+00	0.264	
1300	0.661	5.493	-7.98	1.84E+00	0.265	
1350	-0.135	4.995	-8.243	1.84E+00	0.265	
1400	-1.011	4.463	-8.479	1.84E+00	0.265	
1450	-1.969	3.9	-8.688	1.83E+00	0.263	
1500	-3.007	3.306	-8.869	1.83E+00	0.261	
1550	-4.127	2.683	-9.019	1.81E+00	0.258	
1600	-5.328	2.033	-9.137	1.80E+00	0.255	
ZnSiO3		Extrapolated from		1700	K	
CaSiO3		Extrapolated from		1398	K	
Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume	
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml	
ZnSiO3	141.464	56.036	1	141.464	0	ml
CaCl2	110.986	43.964	1	110.986	51.621	ml
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml	
ZnCl2	136.286	53.985	1	136.286	46.882	ml
CaSiO3	116.164	46.015	1	116.164	39.782	ml

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Патенты на полезную модель РК



ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ПАТЕНТ
PATENT

№ 4038

ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ / НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ / FOR UTILITY MODEL



(21) 2018/0729.2

(22) 12.10.2018

Қазақстан Республикасы Пайдалы модельдер мемлекеттік тізілімінде тіркеу күні / Дата регистрации в Государственном реестре полезных моделей Республики Казахстан / Date of the registration in the State Register of Utility Models of the Republic of Kazakhstan: 04.06.2019

(54) Қорғасынқұрамды шлактарды қайта өңдеу тәсілі
Способ переработки свинецсодержащих шлаков
Method for processing of lead-bearing slags

(73) Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің "М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті" шаруашылық жүргізу құқығындағы республикалық мемлекеттік кәсіпорны (KZ)
Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения "Южно-Казахстанский государственный университет имени М.Ауэзова" Министерства образования и науки Республики Казахстан (KZ)
"M.Auezov South Kazakhstan State University" Republican State Enterprise on the Right of Economic Management of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (KZ)

(72) Тлеуов Аlibек Спабекович (KZ)
Шевко Виктор Михайлович (KZ)
Лавров Борис Александрович (RU)
Тлеуова Салтанат Талиповна (KZ)
Пазылова Дана Темирбековна (KZ)

Tleuov Alibek Spabekovich (KZ)
Shevko Victor Mikhailovich (KZ)
Lavrov Boris Aleksandrovich (RU)
Tleuova Saltanat Talipovna (KZ)
Pazylova Dana Temirbekovna (KZ)



Е. Осипов
Y. Osipov

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК директоры
Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Director of the «National Institute of Intellectual Property» RSE

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Акты внедрения НИР в учебный процесс

Ф.7.07-14

Согласовано:

Проректор по У.К. УМР
У.С.

«19» 09 2021 г.

Утверждаю

Проректор по У.К. УМР
Абишева Р.Ж.

«19» 09 2021 г.

АКТ N 348 от 19.09.2021 г.

внедрения НИР «Разработка новых перспективных технологий и усовершенствование традиционных технологий получения неорганических продуктов, экологически безопасных удобрений и стимуляторов роста растений на основе минерального сырья техногенных отходов», ГБ НИР-21-03-02 в учебный процесс.

Настоящий акт составлен по итогам НИР, выполненной на кафедре «Химическая технология неорганических веществ».

Настоящим актом подтверждается, что по результатам НИР «Разработка технологии извлечения хлоридов цветных металлов из шлаков свинцового производства с использованием дистиллерной жидкости» определены условия обеспечивающие увеличение степени хлоридовозгонки меди и свинца, которые сопровождаются уменьшением $E_{\text{каж}}$ для меди от 126 до 54 кДж/моль и свинца от 128 до 88 кДж/моль. Хлоридовозгонка меди в начале процесса протекает в кинетическом режиме, в конце в переходном, а свинца - в кинетическом. $E_{\text{каж}}$ периода зарождения хлоридовозгонки меди составляет 140 кДж/моль, а свинца - 162 кДж/моль.

Результаты НИР опубликованы: D.T.Pazylova, V.M. Shevko, A.S. Tleuov, B.A. Lavrov, N.S. Saidullayeva, A.S. Abzhanova. Kinetics of inorganic chlorides extraction from industrial lead-containing slags at the presence of a distilled liquid. // *Rassayan Journal Chemistry*, V.13(4).2020. - P.2646-1496, doi: <http://dx.doi.org/10.31788/RJC.2020.1345862>.

НИР выполнена: PhD докторантом Пазыловой Д.Т., д.т.н., профессором Тлеуовым А.С., к.т.н., профессором, Тлеуовой С.Т.

Внедрены в учебный процесс:

В практические занятия по дисциплине «Химиялык кинетика және катализ» для студентов специальности 5В072000 – Химическая технология неорганических веществ в Модуль 1, по теме «Павлюченко тендеуімен математикалык есептері арқылы белсендіру энергиясын анықтау».

Зав. кафедрой
Сейтмагзимова Г.М.

Научный руководитель темы
Тлеуов А.С.

Начальник отдела координации
научной деятельности
Серкебаев М.Ж.

Директор ДАВ

Наукенова А.С.

Директор ДАН

Назарбек У. Б.

Составлено:
Проректор по У и УМР
У.С. Улейишев У.С.
« 02 2021 »

Ф.7.07-14
Утверждаю
Проректор по У и УМР
Абишева Б.Ж.
« 02 2021 »

АКТ № 351 от 14.02.21

внедрения НИР «Разработка новых перспективных технологий и усовершенствование традиционных технологий получения неорганических продуктов, экологически безопасных удобрений и стимуляторов роста растений на основе минерального сырья и техногенных отходов». ГБ НИР-21-03-02 в учебный процесс.

Настоящий акт составлен по итогам НИР, выполненной на кафедре «Химическая технология неорганических веществ».

Настоящим актом подтверждается, что по результатам НИР «Разработка технологии извлечения хлоридов цветных металлов из шлаков свинцового производства с использованием дистиллерной жидкости», определено равновесное распределение элементов и соединений в условиях хлоридовозгоночной переработки шлаков, где обеспечивается извлечение свинца, цинка и меди при давлении 1бар.

Результаты НИР опубликованы: Pazylova D., Shevko V., Tleuov A., Tleuova S. Extraction of non-ferrous metals as inorganic chlorides from waste lead slags in the presence of chlorine-containing components of a distilled liquid. //Oriental Journal of Chemistry.Bhopal, India. 2019, Vol. 35, No.(1):Pg. 409-415.

НИР выполнена: PhD докторантом Пазыловой Д.Т., д.т.н., профессором Тлеуовым А.С., к.т.н., профессором Тлеуовой С.Т.

внедрены в учебный процесс:
в лекционные занятия по дисциплине «Химиялык кинетика және катализ» для студентов специальности 5В072000 – Химическая технология неорганических веществ в Модуль 1, по теме «Кинетиканың және термодинамиканың өзара байланысы: 1. Реакция механизмін анықтау; 2. Химиялык реакцияның жүруінің негізгі термодинамикалык және кинетикалык заңдылықтары».

Зав. кафедрой
Сейтмагзимова Г.М.

Директор ДАВ
Наукенова А.С.

Научный руководитель темы
Тлеуов А.С.

Директор ДАН
Назарбек У. Б.

Начальник отдела координации научной деятельности
Серкебаев М.Ж.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Акт о проведении укрупненно-лабораторных испытаний

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по НР и И
ЮКУ им.М.Ауэзова
Сулейменов У.С.
30 » 06 2022 г.



АКТ

о проведении укрупненно-лабораторных испытаний по извлечению неорганических хлоридов цветных металлов из шлаков свинцового производства с использованием дистиллерной жидкости

Мы, нижеподписавшиеся представители от РГП на ПХВ Южно-Казахстанский университет имени М.Ауэзова д.т.н., профессор кафедры «Химическая технология неорганических веществ» Тлеуов А.С., заведующий научно-исследовательской лабораторией «Перспективные металлургические технологии» Шевко В.М., докторант кафедры «Химическая технология неорганических веществ» Пазылова Д.Т., младший научный сотрудник Бадикова А.Д., инженер кафедры «Металлургия» Капсалямов С.А. составили настоящий акт о том, что в период с 04.06.2022 по 30.06.2022 проведены укрупненно-лабораторные испытания по технологии извлечения неорганических хлоридов цветных металлов из шлаков свинцового производства с использованием дистиллерной жидкости.

Дистиллерная жидкость является наиболее объемным и трудноутилизируемым отходом аммиачного способа производства кальцинированной соды. Отход этого производства содержит г/м³: CaCl₂ 118-125; NaCl 58.6-80; CaCO₃ 6-15; CaSO₄ 2-2.7; Mg(OH)₂ 3-10; CaO 2-4; Fe₂O₃ + Al₂O₃ 1-3; SiO₂ 1-4. Твердая фаза, состоит в основном из карбоната, гидроксида и сульфата кальция и образуется в больших количествах (250-300 кг на 1т соды). Дистиллерная жидкость этого производства была использована при проведении испытаний в качестве хлорирующего компонента.

Оптимизация процесса конверсии хлорида кальция из дистиллерной жидкости производства соды аммиачным способом позволила установить оптимальный режим процесса конверсии- 97% при норме сульфата натрия 1,0. Снижение скорости связано с увеличением концентрации конверсионного раствора хлорида натрия и уменьшением концентрации хлорида кальция в реакционной среде.

Для проведения укрупненно- лабораторных испытаний безотходной переработки отвальных шлаков с использованием в качестве хлоринатора дистиллерной жидкости были отобраны пробы свинцового шлака. Эти продукты шлаки образовались на АО ПК «Южнополиметалл» и содержат ZnS-1.49%, ZnO-3.7%, Cu₂O-1.45%, PbS-0.21%, PbO-0.15%, CdO-0.98%. Причем, основная их часть связана в силикатах ZnSiO₃, PbSiO₃. В качестве связующего компонента, для получения композиционного материала из вмещающей пустой породы использовали бентонитовую глину Дарбазинского месторождения. Бентонитовая глина состоит из алюмосиликатных минералов монтмориллонитовой группы в пределах 74-85 %. Содержание основных щелочных соединений составляет, %: FeO - Fe₂O₃-3-4, CaO-5-10, MgO-2-4, R₂O-3-4,5.

В качестве топливного и вспучивающего компонента использовали уголь Шубаркульского месторождения, содержащего 76% углерода, зольность 18,53, влажность 24,2. Химический состав сырьевых материалов и соотношение компонентов, использованных в проведении укрупненно-лабораторных испытаний приведены в таблицах 1 и 2.

В качестве хлоринатора использовали дистиллерную жидкость-отход производства соды аммиачным способом. В качестве связующей добавки для получения аглопорита с повышенной прочностью использовали бентонитовую глину Дарбазинского месторождения. Соотношение компонентов шихты приведено в таблице 2.

Исходные сырьевые материалы измельчали в шаровой мельнице с внутренним диаметром 37 см и длиной 47 см. Помол шихты осуществлялся за счет перекачивания в мельнице 50 шаров диаметром 40 мм до фракции менее 0,01 мм. Исходные соотношения шихтовых материалов перемешивали, затем гранулировали в тарельчатом грануляторе диаметром чаши 1,1 м, высота борта - 0,14 м с устройством для изменения угла наклона и скорости вращения. Производительность гранулятора - 8-10 кг окатышей в час диаметром 0,5-2 см. полученные гранулы высушивали в сушильном шкафу при температуре 100-110⁰С. Обжиг сухих гранул проводили в цилиндре с внутренним диаметром 15,8 см и общей высотой см, на расстоянии 19,5 см от верхней кромки цилиндра. В верхней части цилиндра установлена колосниковая решетка. Цилиндр устанавливался на вакуум-камеру, которая через газоход соединена с дымососом. На газоходе был установлен шибер и фильтр для регулирования скорости газа и улавливания возгонов. Скорость движения газов контролировали реометром, установленным в верхней части газохода. Перед проведением опытов на колосниковую решетку засыпался слой обожженных гранул. Затем на этот слой загружали слой не обожженных гранул и на его поверхность укладывали кокс высотой 1,5-2 см. Затем, в течение 8-10 минут производили розжиг колошника паяльной лампой. После розжига паяльная лампа отключалась, и происходил слоевой обжиг с перемещением зоны обжига сверху вниз. Обжиг происходил в течение 40 минут. Затем в течение часа происходило охлаждение цилиндра, после чего цилиндр с обожженными гранулами опрокидывался и гранулы ссыпались для сортировки гранул.

В процессе проведения агломерационно-хлорирующего обжига остаточное содержание свинца, цинка и меди в аглопорите соответственно составила 0,17%, 0,39%, 0,11%. Степень хлоридовозгонки металлов составила Pb-74,2%, Zn-86,83%, Cu-87,38%.

В результате укрупненно-лабораторного испытания хлорирующего обжига было переработано 4 кг шихты, которая состояла из 77% свинцового шлака, 11,5%-дистиллерной жидкости, 7,5%- бентонитовой глины и 3,8% угля.

Результаты физико-химического анализа полученных возгонов свидетельствует о преобладании хлоридов свинца в виде PbCl₂ а также присутствие оксохлорида

Таблица 1. Химический состав исходных материалов

	Fe O	Fe ₂ O ₃	CaO	Mg O	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O + K ₂ O	ZnO	Pb	Zn	Cu	S	C I	Fe	Sb	As	Bi	Ag	H ₂ O	mm
1 Отходы свинцового производства	6,4	-	11,5 0	-	18, 1	13,9	3,1	-	0,6	2,4 5	0,8	1,5 1	-	32	0,01 5	0,2 5	0,0 11	5,3 64	-	4,1
2 Дистиллерная жидкость	-	1,5	31	-	4	2,3	11	-	-	-	-	1,1	3	-	-	-	-	-	4,5	5
3 Шубаркульский уголь	-	3,5	3	-	7,7	3,5	0,83	-	-	-	-	1,2	-	76, 07	-	-	-	-	-	4,2
4 Бентонитовая глина	-	5,39	5,76	5,85	41, 66	29,24	2,8	-	-	-	-	0,8	-	-	-	-	-	-	2,5	6
5 Коксик	-	2,5	1,4	0,4	4,3	1,7	-	-	-	-	-	0,6	86, 3	-	-	-	-	-	1,3	10,5

В качестве материала для розжига использовался коксик фракции 0,3-0,5 см, содержащий: 4,3%SiO₂; 1,4%CaO; 0,4%MgO; 1,7%Al₂O₃; 2,5%Fe₂O₃; 0,6%S; 1,3%H₂O; 86,3%C; 1,5% прочие.

Таблица 2. Соотношение компонентов шихты

Соотношение компонентов, (%)		
Свинцовый шлак	Дистиллерная жидкость	Уголь
77	11,5	3,8
		Бентонитовая глина
		7,5

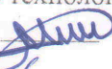
$2PbO \cdot PbCl_2$. Аналогично обнаружено наличие спектров хлоридов и оксохлоридов меди и цинка в виде $ZnCl_2$, $ZnOCl$, $CuCl$, $CuO \cdot CuCl_2$.

Физико-механические показатели аглопорита характеризуются механической прочностью гранул до 67,2 кг/гранула, а также имеет динамическую прочность 28n и насыпную плотность 835 кг/м^3 . Полученный аглопорит может быть использован как теплоизоляционный материал, а также как наполнитель к бетонам для жилищного строительства.

Укрупненно-лабораторными испытаниями установлена принципиальная возможность использования дистиллерной жидкости содового производства для извлечения из продутых шлаков свинцового производства неорганических хлоридов свинца, цинка, меди.

Испытания проводились согласно полезным моделям №3154, №4038.

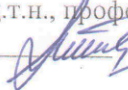
От НИЛ «Перспективные
металлургические технологии»

Заведующий НИЛ «Перспективные
металлургические технологии»
д.т.н., профессор  Шевко В.М.

м.н.с., магистр  Бадикова А.Д.

инженер  Капсалямов С.А.

От ЮКУ им. М.Ауэзова

д.т.н., профессор кафедры «ХТНВ»
 Тлеуов А.С.

докторант  Пазылова Д.Т.