

# ИССЛЕДОВАНИЕ И УСТАНОВКА ОПТИМАЛЬНОГО ПАРАМЕТРОВ ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СВИНЦОВО-ВИСМУТОВОГО ШЛАМА С ХЛОРИСТОМ НАТРИЯМ

 <https://doi.org/10.70728/tech.v3.i04.023>

**Маткаримов С. Т.**

*Профессор Ташкентского государственного технического университета  
имени Ислама Каримова*

**Файзуллоев С. Н.**

*Старший преподаватель кафедры «Металлургия» АФ НИТУ «МИСИС»*

[sultonfayzulloev@mail.com](mailto:sultonfayzulloev@mail.com)

**Гуломов Ж. Б.**

*Магистр Ташкентского государственного технического университета  
имени Ислама Каримова*

[jovohirgulomov02@gmail.com](mailto:jovohirgulomov02@gmail.com)

**Аннотация:** в статье исследована возможность переработки свинцово-висмутовых шламов, образующихся в процессе очистки газов медеплавильного производства. Рассмотрены существующие методы переработки свинецсодержащих техногенных отходов и предложена гидрометаллургическая технология их переработки методом хлоридного выщелачивания. Процесс основан на растворении соединений свинца в растворе хлорида натрия в присутствии избыточного хлора при повышенной температуре. В ходе лабораторных исследований изучено влияние концентрации хлорида натрия и температуры на степень извлечения металлов. Установлено, что при оптимальных условиях выщелачивания достигается эффективное разделение свинца и благородных металлов. Извлечение золота и серебра в твердый остаток (кек) составляет 98,9 % и 93,5 % соответственно, а извлечение свинца в раствор достигает 83 %. Предложенная технология позволяет повысить эффективность переработки техногенных отходов медеплавильного производства и обеспечить более рациональное использование минеральных ресурсов.

**Ключевые слова:** свинцово-висмутовый шлам, хлоридное выщелачивание, хлорид натрия, свинец, золото, серебро, техногенные отходы, извлечение металлов, медеплавильное производство.

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время переработка промышленных техногенных отходов играет ключевую роль в развитии металлургической отрасли Республики Узбекистан и является одним из эффективных способов рационального использования минерально-сырьевых ресурсов страны. Этот вопрос был подчеркнут на видеоселекторном совещании, проведенном 3 декабря 2020 года под председательством Президента Республики Узбекистан.

Одним из перспективных техногенных отходов, способствующих увеличению производства благородных и тяжёлых цветных металлов, является свинцово-висмутовый шлак, накопленный на Алмалыкском медеплавильном заводе.

В процессе производства меди в металлургическом цехе АО «Алмалыкский ГМК» образуется газ, который отправляется в сернокислотный цех для получения серной кислоты. Сначала он попадает в промывное отделение, где производится его очистка. Очищенный газ используется для производства серной кислоты, а примеси, выпавшие в шламы, отправляются на участок нейтрализации кислых стоков, затем поступают в два накопителя, откуда вывозятся и складированы на территории медеплавильного завода [1].

На протяжении всего периода эксплуатации сернокислотного цеха на заводе накопилось значительное количество свинцово-висмутового шлама (СВШ).

В связи с вышеизложенным, вовлечение в переработку СВШ сернокислотного цеха медеплавильного завода, в составе которого содержание свинца, меди, золота, серебра и других ценных компонентов (таблица 1), превышающих их содержание в рудном сырье, является актуальной задачей, требующей эффективного решения.

Таблица 1. Хим. состав СВШ (аналитическим методом в лаборатории «ГТМ»)

Наименования	Золото, г/т	Серебро, г/т	Свинец, %
Содержание	15,9	366	42,73
Наименования	Медь, %	Цинк, %	Железа, %
Содержание	2,84	0,68	6,12

Актуальность данной исследований по разработке технологии дополнительного извлечения благородных металлов из свинцово-висмутовых шламов медеплавильного завода также обозначено в Приложении №3 (пункт 132) к Постановлению Президента Республики Узбекистан № ПП-307 «Об организационных мерах по реализации стратегии инновационного развития Республики Узбекистан на 2022–2023 годы» от 6 июля 2022 года [2].

### ЛИТЕРАТУРА И МЕТОДОЛОГИЯ

В работе [3] представлены результаты разработки технологии получения различных соединений свинца, цинка, меди, кадмия и рения из свинецсодержащих материалов, таких как пыль, шламы и сернокислотный шлак Джекказганского медеплавильного завода ТОО «Корпорация Казахмыс», а также пыль БГМК ТОО «Корпорация Казахмыс». Исследования плавки указанных материалов сульфатом натрия в восстановительной атмосфере с добавлением оксида железа при температуре 1150 °С и выдержке в течение 30 минут показали, что увеличение содержания оксида железа до 12%, сульфата натрия до 22–25% и кокса до 9% в шихте позволяет добиться извлечения свинца в металлический расплав с эффективностью до 99,3%.

При этом медь частично переходит в металлический свинец: для пылей Балхашского медеплавильного завода переход меди составляет 19–22%, для пылей Джебказганского медеплавильного завода — более 30%. Остальная часть меди концентрируется в штейно-шлаковом расплаве (70–80%). При совместной плавке шламов и пылей переход меди в свинец составляет 23%. Возгоны, полученные в процессе плавки пылей, содержат незначительные количества меди (0,5–0,8%).

Извлечение цинка в металлический свинец не превышает 1%, при этом основная часть цинка (более 85%) концентрируется в расплаве тиосолей, а 10–15% цинка переходит в возгоны. Поскольку выход возгонов составляет лишь 2,5–4,5% от массы исходной пыли, цинк преимущественно переходит в расплав тиосолей.

Добавление сульфида свинца в шихту позволяет достичь извлечения свинца на уровне 90–98%. Однако увеличение содержания свинца в шихте свыше 10% приводит к снижению его извлечения. Оптимальное содержание сульфата натрия в шихте должно составлять не менее 20% от массы пыли, что позволяет обеспечить извлечение селена и теллура на уровне 97,5% и 90% соответственно.

Таким образом, от 10 до 40% меди переходит в свинец, а оставшиеся 60–90% концентрируются в расплаве тиосолей. Рассеянные металлы, такие как селен и теллур, преимущественно концентрируются в натриевом штейно-шлаковом расплаве.

В работе авторов [4] представлен пирометаллургический метод переработки свинецсодержащих техногенных отходов, основанный на процессе жидкофазного восстановления. Предложенная технология предусматривает переработку необработанного сырья и отходов в двухзонной плавильной печи с использованием рядовых углей.

В плавильной зоне происходит сжигание угля непосредственно в слое расплава, который барботируется кислородсодержащим дутьем, подаваемым через технологические установки. Наличие небольших количеств оксида углерода (CO) в отходящих газах из расплава плавильной зоны способствует предотвращению переокисления свинцового расплава, что позволяет поддерживать свинец в двухвалентном состоянии.

Для обеспечения высокой удельной производительности рекомендуется поддерживать температуру в плавильной зоне в пределах 1000–1050 °С.

Существенным преимуществом данного метода является возможность переработки свинецсодержащих техногенных отходов и углей крупностью более 20 мм, а также шихтовых материалов с повышенной влажностью и смерзшихся конгломератов. Применение данной технологии обеспечивает эффективное извлечение свинца из различных техногенных отходов, что подтверждает её авторы, но в данной работе не показаны результаты исследования.

С стороны специалистами УГТУ-УПИ было разработана гидрометаллургическая схема переработки свинецсодержащих техногенных отходов, в виде свинцовых кеков (рисунок 1). В качестве селективного растворителя был применён комплексообразующий реагент – Трилон Б (этилендиамин-тетраацетат натрия, ЭДТА).

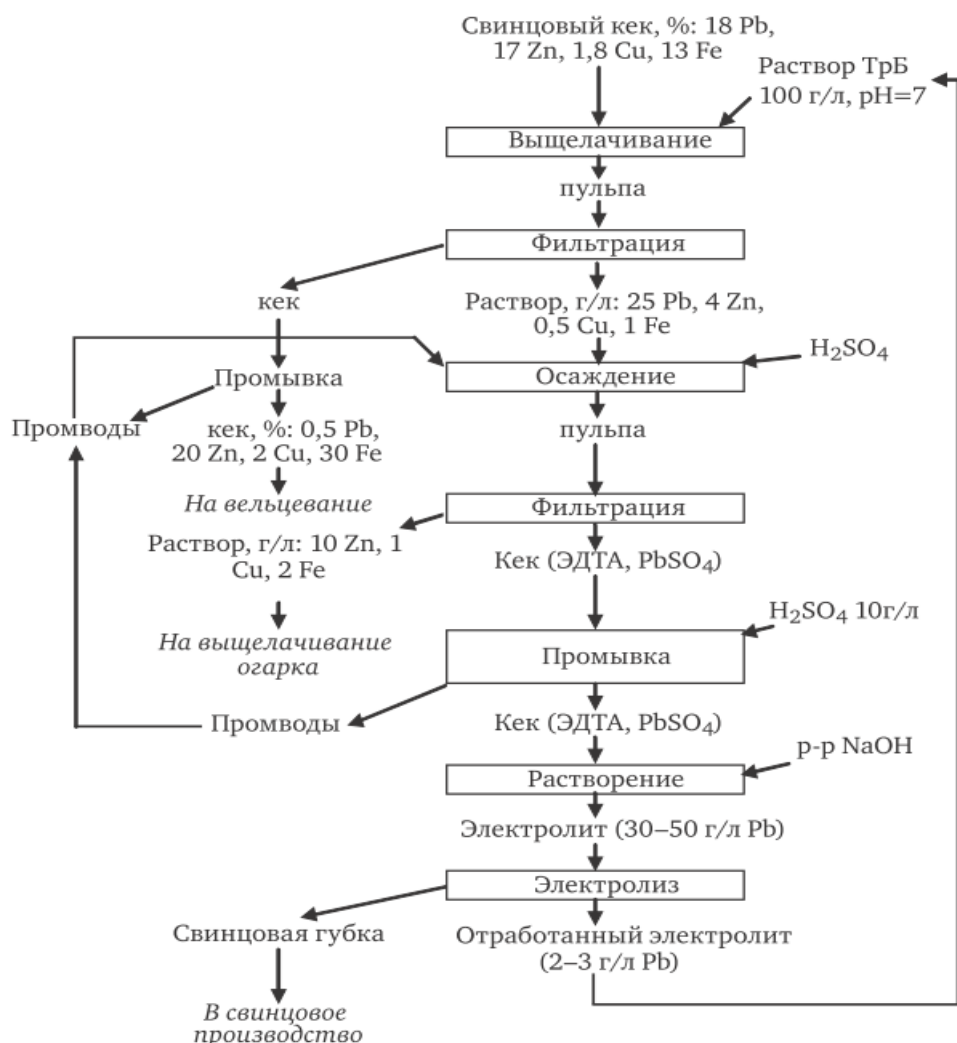


Рисунок 1. Технологическая схема переработки свинецсодержащих техногенных отходов

Разработанная схема включает в себя три основных блока: выщелачивание кека, очистку раствора и электроэкстракцию свинца. По мнению авторов, преимуществами разработанного метода являются: нетоксичность растворителя, проведение технологических процессов при обычной температуре в реакторах без кислотоупорной футеровки [5].

В работе [6] представлен метод переработки свинцовых и цинковых кеков, конвертерных пылей, шламов гидrolитической очистки технологических растворов, содержащих преимущественно простые и сложные сульфаты и оксиды металлов, включая термически устойчивые соединения, такие как сульфаты свинца и кальция, а также высшие оксиды железа.

Процесс начинается с подготовки влажной шихты, в состав которой добавляются флюсы и восстановитель в виде пылевидного сульфидного материала. В качестве восстановителя используются свинцовые сульфидные концентраты или свинцовая (полиметаллическая) руда. Оптимальная влажность шихты поддерживается в диапазоне от 2 до 16%, после чего шихта сушится до остаточного содержания влаги менее 1%.

Высушенная шихта подаётся на стадию обжига-плавки, осуществляемого во взвешенном состоянии в атмосфере кислородсодержащего газа. В результате процесса образуется диспергированный оксидный расплав и смесь пылей с газами обжига-плавки.

Диспергированный оксидный расплав подвергается восстановлению методом фильтрации через слой предварительно нагретых частиц углеродистого материала (кокса или каменного угля) крупностью 2–50 мм. На выходе получаются черновой свинец, обеднённый по свинцу цинксодержащий шлак и газы, которые затем объединяются с газами обжига-плавки.

Отделённые из смеси реакционных газов пыли направляются на повторную стадию обжига-плавки. Описанный метод обеспечивает эффективное извлечение свинца и цинка, что подтверждает его потенциальную применимость для промышленной переработки техногенных отходов.

В работе [7] представлен метод переработки свинецсодержащих материалов, содержащих повышенные концентрации сульфатов и оксидов, таких как свинцовые кеки, пыли, аккумуляторные пасты, в смеси с мелкозернистыми свинцовыми концентратами, оборотными пылями, флюсами и угольной пылью. Процесс основан на принципе барботажной плавки.

Метод включает гранулирование подготовленной смеси с последующей загрузкой влажных гранул на поверхность оксидного расплава, содержащего 35–60% свинца в виде оксидов. Через оксидный расплав и находящийся под ним слой металлического свинца пропускается кислородсодержащий газ. При температуре 850–950 °С происходит взаимодействие сульфидов сырья с оксидами свинца, что приводит к образованию чернового свинца, который частично окисляется и переходит в оксидный расплав.

Путем регулирования скорости подачи гранул и расхода кислородсодержащего газа обеспечивается поддержание высокой концентрации оксидов свинца в шлаке и преобладание скорости образования чернового свинца над его окислением.

Оксидный расплав, поддерживаемый при температуре не выше 950 °С, непрерывно перемещается в зону восстановления. В этой зоне температура расплава постепенно увеличивается до 1150–1250 °С за счёт газового нагрева. Восстановление оксидов свинца до чернового свинца осуществляется барботажем

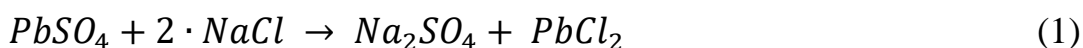
расплава смесью воздуха с пылевидным или газообразным углеродистым материалом, таким как уголь или природный газ.

Предложенный метод обеспечивает эффективное извлечение свинца из техногенных отходов и представляет интерес для промышленного применения.

### РЕЗУЛЬТАТЫ

В данной работе рассматриваются гидрометаллургические переработка СВШ с солями хлоридов в избытке хлора. Данный метод основан на химических свойствах свинца. СВШ измельчается до 0,2-0,1 мм крупности и выщелачивается с натрий хлоридов в избытке хлора при нагреве. В обычных условиях хлорид свинца представляет собой не растворимую соединяю. При изменении температуры до 80-90 °С хлорид свинца начинает растворяться в воде.

Для разрыва связи с сульфатом и свинцом увеличивается концентрация раствора со соответственно увеличивается разница потенциалов растворителя и растворимого вещества, то есть с увеличением температуры системы и увеличением концентрации растворителя можно достигнуть растворения свинца в хлоридном виде (1).



Данный растворитель даёт возможность разделить золото, медь, цинк от свинца и частично серебро тоже. Как всем известно, что химические свойства свинца и серебро очень близка, во многих случаях из-за близких химических свойств разделить данные металлы очень сложно.

При избытке хлорида натрия, при хлоридном выщелачивании также могут образоваться комплексная соль дихлороаргентата (2) натрия, которые усложняют процесс и приводят к потере серебра.



Для определения оптимальных условий растворения соединения свинца в растворе хлорида натрия были проведены серии лабораторных исследований по определению зависимости извлечения свинца в раствор от температуры, концентрации раствора хлорида натрия.

Хлоридное выщелачивание свинцово-висмутовых шламов проводили в лаборатории ООО «Глобал Техномет».



Рисунок 2. График зависимости извлечения золота в кек от концентрации хлорида натрия (в условиях,  $t=75-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T=120\text{ мин.}$ )

В рисунке 2 показано зависимость извлечение золота в кек от концентрации хлорида натрия. В данной графике можно увидеть, что извлечение золото в кек малозначительно зависит от концентрации хлорида натрия.



Рисунок 3. График зависимости извлечения серебра в кек от концентрации хлорида натрия (в условиях,  $t=75-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T=120\text{ мин.}$ )

В рисунке 3 показано зависимость извлечение серебра в кек от концентрации хлорида натрия. В данной графике можно увидеть, что извлечение серебра в кек до 280 - 300 г/л уменьшается в окрестности 3-4 %, выше 300 г/л резко уменьшается до 20 % котрые можно объяснить образованием комплекса дихлороаргентата в избытке хлорида натрия.



Рисунок 4. График зависимости извлечения свинца в раствор от концентрации хлорида натрия (в условиях,  $t = 75-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T = 120\text{ мин.}$ )

В рисунке 4 показано зависимость извлечение свинца в раствор от концентрации хлорида натрия. В данной графике можно увидеть, что извлечение свинца в раствор прямо пропорционально к концентрации хлорида натрия в растворе с увеличением избытка хлора увеличивается ионы свинца в растворе.

В ходе работе было определено что, при хлоридном выщелачивание извлечение температура играет роль только для тяжелых цветных металлов особенно в свинцу уменьшение температуры процесса резка подает извлечене свинца, ниже  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  строго не растворяется.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем исследовании рассмотрены современные подходы к переработке свинцово-висмутовых шламов (СВШ), накопленных на Алмалыкском медеплавильном заводе, с акцентом на разработку и применение технологии хлоридного выщелачивания. Предлагаемый способ основан на выщелачивании СВШ с использованием натрия хлорида в присутствии избыточного хлора. В результате данного процесса формируется два основных продукта: кек, обогащённый благородными металлами, и раствор хлорида свинца.

Полученный кек содержит до 48 г/т золота и до 850–900 г/т серебра и направляется на отражательную плавку в металлургическом производстве. Хлоридный раствор свинца подвергается осаждению с использованием карбонатных реагентов, после чего осадок окисляется в печах до оксида свинца. Оставшийся раствор используется повторно в цикле, функционируя как обратный раствор хлорида натрия, что делает процесс ресурсосберегающим и экологически эффективным.

В ходе работы было проведено десятки лабораторных экспериментов, позволивших определить оптимальные параметры выщелачивания. Получены следующие результаты:

- Извлечение золота и серебра в кек составило 98,9 % и 93,5 % соответственно;
- Извлечение меди и цинка в кек — 94,5 % и 95 %;
- Извлечение свинца в раствор — 83 %.

Таким образом, внедрение данной технологии позволит значительно увеличить производственные мощности медеплавильного завода АО «Алмалыкский ГМК» по переработке меди, золота и серебра за счёт более полного извлечения металлов из вторичного сырья, а также создаёт возможность для организации нового направления — промышленного производства оксидов свинца. Это, в свою очередь, будет способствовать более рациональному использованию минерально-сырьевых ресурсов, расширению номенклатуры готовой продукции и укреплению конкурентоспособности предприятия.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технологическая инструкция АО «Алмалыкского ГМК»
2. Постановления Президента Республики Узбекистан № ПП-307 «Об организационных мерах по реализации стратегии инновационного развития Республики Узбекистан на 2022-2023 годы» от 6 июля 2022 года.
3. Абдрахманов Д.К. Комплексная переработка промпродуктов медеплавильного производства с получением соединений цветных и редких металлов. // Инновационные технологии в металлургии и машиностроении: материалы 6-й международной молодежной научно-практической конференции «Инновационные технологии в металлургии и машиностроении. Уральская научно-педагогическая школа имени профессора А. Ф. Головина» [г. Екатеринбург, 29 октября - 1 ноября 2012 г.]. - Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2012. — С. 729-730.
4. Ташполотов Ы, Садыков Э., Турдубаева Ж.А., Матисаков Т.К. Технология переработки техногенных отходов свинца на основе инновационных технологий // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 5-2. – С. 177-179.
5. Мамяченков С.В., Анисимова О.С., Сергеев В.А. Карелов С.В. Альтернативная гидрометаллургическая переработка свинецсодержащих промпродуктов. // Сборник докладов 2-го международного конгресса «Цветные металлы - 2010». – Красноярск: ООО «Версо», 2010. – С. 206 – 213.
6. патент РК №9, С22В 13/02, 1997 г.
7. Магер К., Шульте А. «Производственные и технологические аспекты первых четырех промышленных QSL заводов». // Материалы международного симпозиума по переработке первичного и вторичного свинца. Галифакс, Нова - Скотиа, Канада, 20-24 августа, 1989. - Пергамон Пресс, Нью-Йорк. С. 15-26.