

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Южно-Уральский государственный университет»  
(Национальный исследовательский университет)

Факультет «Материаловедение и металлургические технологии»  
Кафедра «Материаловедение и физико-химия материалов»

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой

\_\_\_\_\_ Г. Г. Михайлов

\_\_\_\_\_ 2019 г.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СУЛЬФАТНОГО СВИНЦОВОГО КЕКА.  
ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА КЕКА И ДЛИТЕЛЬНОСТИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА  
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ  
ЮУрГУ–22.03.01.2019.033.ПЗ ВКР

Руководитель работы,  
Доцент кафедры МиФХМ

\_\_\_\_\_ А. В. Сенин

\_\_\_\_\_ 2019 г.

Автор работы  
студент группы П - 436

\_\_\_\_\_ Д. В. Михайлов

\_\_\_\_\_ 2019г.

Нормоконтролер, профессор

\_\_\_\_\_ Ю. С. Кузнецов

\_\_\_\_\_ 2019 г.

## РЕФЕРАТ

Михайлов Д. В. Выщелачивание сульфатного свинцового кека. Влияние количества кека и длительности выщелачивания – Челябинск: ЮУрГУ, П-436, 2019. – 96 с., 34 ил., 24 табл., библиогр. список – 67 наим., 16 слайдов.

Работа представляет собой изучение гидрометаллургических технологий переработки свинца из сульфатно-свинцовых металлургических продуктов, которые образуются в результате выщелачивания свинец содержащей вельц-окиси и в результате переработки отработанных аккумуляторных батарей.

Подготовка и последующая гидрометаллургическая переработка свинцовых продуктов, являются развивающимся научным и технологическим направлением в цветной металлургии. Выбор метода и реагента в ходе переработки влияют на конечный результат извлечения свинца и его экономическую целесообразность.

Объектом исследования является сульфатно-свинцовый кек, отобранный в ПАО «ЧЦЗ».

Цель работы - комплексное изучение методов солевого выщелачивания сульфатно-свинцового кека при изменении технологических параметров: соотношения твердого к жидкому; длительность выщелачивания.

Для выполнения указанной цели, решены следующие задачи:

1. по результатам литературного обзора систематизированы и проанализированы методы и технологии переработки сульфатно-свинцового продукта;
2. экспериментально определены химический и фазовый составы исходных материалов;
3. выполнены экспериментальные исследования влияния технологических параметров на ведения процесса выщелачивания;
4. проанализированы результаты исследования и подготовлен научно-технический вывод.

Область применения – результаты исследования будут использованы при выборе технологии переработки сульфатно-свинцовых продуктов.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1 Описание сульфатно-свинцовой пасты в ходе утилизации свинцово кислотных аккумуляторов.....	6
1.1.1. Прием и предварительная обработка сырья .....	6
1.1.2. Химический и фазовый состав сульфатно-свинцовой пасты .....	15
1.2. Переработка сульфатно-свинцовой пасты.....	17
1.2.1. Подготовка вторичного свинцового сырья к металлургической переработке.....	17
1.2.1.1 Десульфуризация пасты .....	17
1.2.2. Технология получения химических соединений свинца из отработавших батарей.....	24
1.2.3. Технология производства свинца из промпродуктов разделки отработавших батарей .....	26
1.2.3.1 Извлечение свинца в раствор и очистка растворов от примесей.....	28
1.2.3.2 Электрохимическое восстановление свинца из раствора.....	31
1.2.3.3. Технологии PLACID и PLINT .....	34
1.2.3.4 СХ-EW-процесс и его совершенствование .....	38
1.3 Описание существующей технологии ПАО «ЧЦЗ» по переработке сульфатного свинцового кека. Преимущества и недостатки технологии карбонизации .....	40
1.3.1. Описание существующей технологии ПАО «ЧЦЗ» по переработке сульфатного свинцового кека .....	40
1.3.2. Технология производства свинца из карбокека (на примере АО «Уралэлектромедь»).....	42
1.3.2.1. Плавка во вращающейся печи (короткобарабанной).....	42
1.4 Теория кинетики выщелачивания .....	43
1.4.1 Общее уравнение потока выщелачивания.....	43
1.4.2 Диффузионная кинетика с участием двух (или более) растворенных реагентов .....	47
1.4.3 Закономерности протекания процесса в кинетической области.....	49
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
2.1. Методика исследований.....	51

2.1.1. Порядок проведения эксперимента.....	51
2.1.2. Порядок обработки результатов.....	52
2.2. Изучение химического и фазового состава сульфатно-свинцового кека .....	54
2.3. Изучение процесса выщелачивания .....	57
2.3.1 Влияние соотношения жидкого к твердому .....	57
2.3.2 Влияние длительности перемешивания .....	62
2.4. Предварительный выбор оптимальных режимов выщелачивания .....	69
2.5. Предварительное описание технологической схемы.....	69
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	75
ПРИЛОЖЕНИЕ А – Предварительный материальный баланс .....	79

## ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день в нашей стране ощущается дефицит свинца и его сплавов из-за отсутствия крупных месторождений. Поэтому переработка отходов свинца является приоритетной для получения чистого свинца.

В данной работе рассмотрим начало переработки одного из самых крупных источников свинца, а именно отработанных аккумуляторных батарей. В процессе переработки образуется сульфатно-свинцовая паста. Рассмотрим химический и фазовый состав этой пасты, обобщим результаты исследований других авторов.

Возрастающие требования по защите окружающей среды от выбросов вредных веществ и необходимость в повышении экономической эффективности вторичного производства свинца привела к разработкам и внедрению в пирометаллургические производства сначала отдельных гидрометаллургических процессов и установок.

Одной из первых и наиболее удачной гидрометаллургической разработкой была технология разделки дробленых отработавших батарей [3-15]. После была внедрена технология десульфуризация пасты растворами кальцинированной или каустической соды [3-6].

Среди различных тяжелых металлов свинец является одним из распространенных и является одним из основных загрязнителей в результате добычи полезных ископаемых и промышленной переработки. Известно, что свинец токсичен для водных организмов и оказывает множество побочных эффектов на организм человека, таких как неврологические расстройства, интеллектуальные нарушения и высокое кровяное давление.

## 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Описание сульфатно-свинцовой пасты в ходе утилизации свинцово-кислотных аккумуляторов

Свинец является важным цветным металлом, который широко используется в свинцово-кислотных аккумуляторах, пигменты, химикаты, электроника и др. промышленности. В 2013 году мировое ежегодное производство рафинированного свинца достигло до 11,12 млн. тонн, из которых более 80% было использовано в свинцово-кислотных аккумуляторах. Утилизация свинца из отработанных аккумуляторов важно не только для устойчивого развития промышленности, но и для, сокращения вызванного свинцом загрязнения среды.

В данном разделе представлена основная информация о подготовке свинцовых аккумуляторов к переработке, образование сульфатной свинцовой пасты и её физико-химические характеристики по литературным данным.

#### 1.1.1. Прием и предварительная обработка сырья

Для исключения попадания серы и свинца из отработавших аккумуляторов в окружающую среду, на пунктах сбора их помещают в поддоны или в контейнеры с крышками из пластмассы или нержавеющей стали и транспортируют в пункты переработки в закрытых вагонах поездов или грузовиках.

В Советском Союзе приём лома аккумуляторных батарей рассматривался без электролита и его, чаще всего, сливали в произвольных местах загрязняя, тем самым окружающую среду. Погрузка же батарей осуществлялась в открытые полувагоны, после высыхания шлама в которых они уносились в атмосферу вместе с воздухом, загрязняя огромные территории.

Сейчас используется специальное оборудование для избегания проникновения вредных соединений в окружающую среду. Помимо закрывающихся контейнеров, используется полиэтиленовая пленка совместно со специальными поддонами. Тюменский аккумуляторный завод разработал и пользуется транспортными пакетами, показанные на рисунке 1. На поддон укладывают в три слоя ОАБ, накрывают полиэтиленовой пленкой и закрепляют упаковочной лентой. Такая упаковка батарей исключает попадание вредных соединений наружу как при хранении, так и при транспортировке [3].

Рисунок 1 – Транспортный пакет отработавших аккумуляторных батарей, заполненных электролитом:

*1, 2 – брус деревянный; 3 – поддон деревянный; 4 – прокладка пенопластовая;  
5 – гофрокартон; 6 – лента стальная*

В настоящее время существует две технологии переработки лома отработавших аккумуляторных батарей:

- плавка без предварительной разделки со сжиганием органической массы в воздухе (в техническом кислороде);
- предварительной разделки батарей с получением полупродуктов для металлургического передела (органические отходы перерабатывают или подвергают захоронению).

Технология предварительной разделки имеет несколько преимуществ: в ходе разделки, получившаяся органическая масса уходит из процесса до переплавки полупродуктов и может использоваться для извлечения из нее полезных компонентов. Сама металлургическая переплавка, идёт с меньшим образованием газа и пыли, с получаемым продуктом в виде сплава с сурьмой (может использоваться для производства новых батарей). Но для разделки нужно специальное оборудование и часть отходов производства нуждается в захоронении.

На заводах, использующих ручную разделку, применяют гильотины [3] или пилы, чтобы отделять крышки или же дно батарей, сливая электролит в приемок-зумпф.

В механизированной разделке батареи сначала дробят, далее подают на разделку (материалы корпусов в учёт не идут). Ручная разделка обязывает сортировать батареи по материалу и размерам корпусов, а далее разбирают батареи одного материала. Корпуса из полипропилена отмывают от шлама и увозят потребителю.

Цеха разделки состоят из двух отделений. В первом производят приём лома с разгрузкой вагонов или грузовиков, затем сырьё дробят в молотковых дробилках. В этом отделе стоят отсеки готовой продукции и системы пылеулавливания и очистки воздуха.

Согласно, составу свинцовой пасты в отработанных свинцово-кислотных батареях после дробления (см. Таблицу 1), существует значительная доля сульфата свинца, которая потенциально может вызвать выброс SO<sub>2</sub> из-за традиционных пирометаллургических процессов регенерации свинца.

Различные химические анализы были описаны для свинцово-кислотных аккумуляторных паст [3,6,7]. Исходя из химического состава и ограниченного объема минералогических исследований, было высказано предположение, что паста для аккумуляторов состоит из PbSO<sub>4</sub>, PbO<sub>2</sub>, PbO, металлического Pb, кремнезема и инертных частиц [3,4]. Окончательный минералогический анализ, однако, похоже, не был проведен. Также широко распространено предположение, что при реакции аккумуляторной пасты с раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> образуется PbCO<sub>3</sub> [3,5,6], хотя недавняя работа этой лаборатории показала, что Pb<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> и NaPb<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH) являются основными продуктами реакции PbSO<sub>4</sub> с Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> раствор [8,9]. Из-за этих неопределенностей и из-за важности пасты из свинцово-кислотных аккумуляторов для вторичной свинцовой промышленности было

проведено подробное минералогическое исследование этого материала для характеристики присутствующих фаз и их морфологических связей. Реакция аккумуляторной пасты с раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  также была исследована. Были идентифицированы различные продукты реакции, и результаты были сопоставлены с результатами, полученными ранее для  $\text{PbSO}_4$  с чистотой реагента.

Таблица 1 - Процент содержания соединений в электродах аккумуляторных батарей

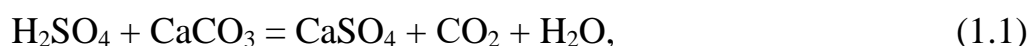
Компонент	$\text{PbSO}_4$	$\text{PbO}_2$	$\text{PbO}$	$\text{Sb}$
Содержание	50-60%	30-35%	10-15%	0.2-0.7%

В странах с суровой зимой приём осуществляется на специализированный, обогреваемый склад. Также имеется необходимость в оборудовании для разогрева замерзшего электролита в батареях.

Склад, в обязательном порядке, вентилируют, отверстия располагаются вблизи пола. Отловленные вентгазы идут в систему мокрой очистки газов разделочной установки.

Во втором отделе проводят гидросепарацию, используя: агитатор (производство содового раствора), грохоты для отмывки и классификации, гидросеператор, спиральные классификаторы, сгуститель, дисковый вакуум-фильтр, насосное оборудование, транспортеры, оборудования для водооборота и вентиляции. Слив и переработка отработанного электролита. Первая стадия переработки электролита: фильтрация и отстаивание. Получившейся шлам добавляют в пасту, а электролит (плотностью  $1,05-1,25 \text{ г/см}^3$ ), очищенный от взвеси, отправляют на следующую стадию переработки. Присутствие примесей железа и меди делают невозможным использование электролита в новых батареях, из-за увеличения саморазряда аккумулятора. В отсутствие примесей добавляют крепкую серную кислоту и используют повторно в новых батареях в виде электролита. Электролит, содержащий примеси, подвергают утилизации с помощью нейтрализации. Возможные способы утилизации электролита.

1. Нейтрализация с очисткой воды от тяжелых металлов (известью или известняком). В последующем, очищенная вода уходит в слив, а сульфат кальция(гипс) увозят на специализированный полигон.



2. Нейтрализация кальцинированной содой с получением раствора сульфата натрия. Операцию проводят отдельно или добавляют к пульпе, после десульфуризации пасты. Очищают от примесей раствор сульфата натрия,



выпаривая из него воду, получают в кристаллическом виде. Данный способ не всегда целесообразен, так как дороговизна соды, энергозатратное выпаривание воды и слабая емкость рынка сульфата натрия делают данный метод более экономически затратным, чем другие.



3. Жидкостная экстракция жидким ионообменником ди-2 этилгексилфосфорной кислотой убирают основную вредную примесь в электролите железо. Технология успешно использует завод East Penn Manufacturing в США [4].

4. Последним используемым в производстве способом является промывка электролитом газообразного  $\text{SO}_2$  в производстве серной кислоты.

Дробление батарей и разделение их компонентов. Потребность предприятий балансировать между экологической безопасностью и загрязнением окружающей среды, привели к созданию рациональной переработке сырья и к максимальному использованию свинца, сплавов и пластика. Для этих целей появилась необходимость в предварительной разделке лома. Сначала использовался ручной труд для сортировки по типам материала, сливе электролита и его переработке, но такая технология затрачивала много сил и времени. В сравнении с механизированными установками была малопродуктивной.

В основу механизированной разделки батарей легла операция дробления ОАБ и гравитационного разделения на металлические, оксисульфидные и пластиковые фракции. Целью всего мероприятия являлось получение свинецсодержащих и оксисульфатной фракций с отделением от них органических компонентов, содержание которых должно быть минимальным, а также получение полипропилена, с минимальным содержанием свинца и других тяжелых металлов, отдельно от остальных, органических соединений: эбонита, ПВХ, полиэтилена, стекловолокна и др.

Отдельные предприятия имеют в своем распоряжении установки в единственном экземпляре, но многие другие используют комплексы оборудования, специально разработанные для переработки свинцовых батарей с регулированием параметров операций. Основное оборудование комплексов: дробилки, гидродинамические сепараторы, разного рода классификаторы. Оборудование изготовлено из кислотостойкой нержавеющей стали. Производительность разнится от 5 до 50 т батарей в час.

Разделочные комплексы итальянской компании “Engitec Impianti S.p.A” (в данный момент “Engitec Technologies S.r.l.”) [6-10] являются наиболее распространенными в мире, технологическая схема для разделки батарей (рисунок 2). Для предприятий мощностью 10-30 тыс. т ОАБ в год большим спросом пользуется итальянский комплекс “СХ-компакт” (рисунок 3), так как требует

небольших площадей для развертывания. Его производительность 5 т ОАБ в час, при их разделке на четыре или пять фракций. В этот комплекс входят: приемок с магнитным сепаратором для вылавливания частей, содержащих металлическое железо, ударная дробилка, отстойник, два гидродинамических сепаратора, отделение для десульфуризации пасты и получения товарного сульфата натрия. Водооборот в этом комплексе замкнут и включает установку для мокрой очистки газов.

Рисунок 2 – Технологическая схема компании Engitec Impianti для разделки батарей

Рисунок 3 – Аппаратурно-технологическая схема разделки батарей на установке СХ компании Engitec Impianti

Продуктами этого комплекса будут свинецсодержащая паста и металлическая фракция, омытые полипропилен и смесь из эбонита и ПВХ-сепараторов.

Амортизированная Pb-паста (оксидно-сульфатная фракция) в обычных батареях составляет  $\approx 40\text{--}50\%$  [10,11]. Количество пасты зависит от содержания электролита во влажных батареях и от относительной доли батарей в эбонитовых коробках. Он содержит  $\approx 68\text{--}76\%$  Pb, который находится в форме  $\text{PbSO}_4$  (50–60%),  $\text{PbO}_2$  (30–35%),  $\text{PbO}$  (10–15%) и Sb (0,2–0,7%) [12,13].

При необходимости поставляется оборудование в плавильное и рафинировочное отделения.

На рисунке 4 представлены химические составы выделенных свинцовосодержащих компонентов [11].

#### Рисунок 4 - Состав решеток и пасты отработавших батарей

Качество разделения компонентов батареи зависит и обеспечивается дроблением частей не более 50-80 мм с дальнейшей отмывкой фрагментов от пасты оборотной водой, содержащая серную кислоту, под давлением на виброгрохоте с калибровочными отверстиями и последующим разделением на гидросепараторах (особой конструкции) металлической и органической фракций.

Отличающаяся аппаратным оформлением, но больше не производящаяся, разработанная в M.A.Industries Inc., [5,11-13] технология гидродинамического разделения дробленных ОАБ используется в США и некоторых других странах показана на рисунке 5.

## Рисунок 5 – Аппаратурно-технологическая схема разделки батарей по технологии M.A.Industries Inc. (США)

Некоторые предприятия стран Восточной Европы, Средней Азии и России, создали свои комплексы переработки аккумуляторного лома. В 80-х гг. Лениногорским полиметаллическим комбинатом (в настоящее время “Казцинк”) и институтом “ВНИИцветмет” запущены в работу комплексы дробления и разделки ОАБ с классифицирующими и отмывочными грохотами, гидросепаратором, спиральными классификаторами, системой фильтрации [14,15].

Распределение свинца и остальных компонентов по продуктам зависит от состава обрабатываемого сырья. Непостоянство состава этого сырья и его неоднородность затрудняет процесс описания в литературе. Однако результаты, полученные в разовых испытаниях на практике или в лаборатории, показывают о поведении компонентов при разделке батарей. В таблице 2 и на рисунке 6 представлены расчетные данные выхода продуктов разделки и материальный баланс при дроблении, грохочении и гидродинамическом разделении батарей [8].

## Рисунок 6 - Выход продуктов разделки от загруженных батарей

В России перерабатывают аккумуляторы не только своего производства, но и зарубежного. Содержание компонентов и их состав различаются. Поэтому будет различен выход и состав продуктов разделки.

Гидрометаллургические подходы к переработке металлического свинца из свинцовой пасты широко исследовались в последние 20 лет. Процесс в основном включает следующие стадии: (1) нерастворимая сера в свинцовой пасте превращается в растворимую форму путем взаимодействия с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  или  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , и  $\text{PbO}_2$  должен быть восстановлен до  $\text{Pb}^{2+}$ , чтобы способствовать последующему выщелачиванию с использованием  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$  или  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; (2) десульфурованная паста после фильтрации растворяется в сильных выщелачивающих агентах, таких как  $\text{HCl}$ , фторборная кислота ( $\text{HBF}_4$ ) или  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ; и (3) металлический свинец получают электрообогащением из водного раствора растворенного  $\text{Pb}^{2+}$ .

Таблица 2 – Материальный баланс при дроблении, грохочении и гидродинамическом разделении батарей

В ГНЦ РФ “Институт “ГИНЦВЕТМЕТ” (Российский инжиниринговый консорциум) изучали показатели разделки аккумуляторов своего производства, по аналогичной технологии, как у компании Engites. Чтобы максимально обезопасить оборудование от процесса коррозии, проводили нейтрализацию остатков кислоты в пасте (кальцинированной содой с расходом 1,3% от веса батарей).

Выход влажных твердых продуктов представлен на рисунке 7.

Рисунок 7 - Выход влажных продуктов, % масс

В таблице 3 представлены результаты анализа.

Таблица 3 – Состав металлической фракции и пасты при разделке российского сырья по технологии “Engine”

В таблице 4 указано распределение металлов и других составляющих по этим продуктам.

Таблица 4 – Распределение металлов и некоторых соединений по продуктам разделки батарей

Извлечение свинца, сурьмы, олова, висмута и мышьяка в металлическую фракцию говорит о том, что для проведения испытаний были выбраны хорошо сохранившиеся батареи с небольшой коррозией решеток.

Стоит сказать, что потеря свинца в органических соединениях небольшое и не превышает в общем случае 0,2%.

Часть серы 17,6% осталось с эбонитом, в который она входит, остальная часть распределяется между пастой и сульфатом натрия.

Наиболее интересным является факт того, что 93-94% железа, диоксида кремния и оксида кальция перешло в эбонит. В случае диоксида кремния нет ничего удивительного, ведь он вводится в эбонит в виде мелкодисперсной «белой сажи». Наличие такого большого количества железа и оксида кальция объяснить сложно, только если они не являются составляющими компонентами эбонита.

Если использовать эбонит, как восстановитель свинца в пирометаллургическом процессе, стоит учитывать при составлении шихты содержание в эбоните серы, железа, диоксида кремния и оксида кальция.

Данные таблиц 6 и 7 соответствуют, полученным на зарубежных предприятиях, что подтверждает целесообразность плавки металлической фракции и пасты отдельно, для получения в первом случае сурьмянистого свинца, а во втором марочного свинца.

Результаты исследований и опыт работы предприятий показывают, что разделка лома практически полностью подвергается переработки и получению из него свинца в два богатых по нему продукта и товарного полипропилена. Отходы содержат небольшое количество свинца и могут быть использованы в дорожном строительстве или захоронены на обычных свалках, так как безопасны для окружающей среды.

#### 1.1.2. Химический и фазовый состав сульфатно-свинцовой пасты

На рисунке 8 показаны результаты рентгено-фазового состава сульфатно-свинцовой пасты.

Данные дифракции рентгеновских лучей (XRD) с использованием X'Pert PRO XRD (Philips, PANalytical BV, Голландия) с Cu K $\alpha$ -излучением и  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$  при скорости сканирования  $0,28^\circ$  в секунду для  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $75^\circ$ .

Рисунок 8 – Результаты XRD исходной сульфатно-свинцовой пасты

Рисунок 9 – Результаты XRD пасты (а) до десульфуризации, (b) после десульфуризации

На данном рисунке изображены фазовые составы сульфатно-свинцовой пасты, до (а) и после (b) десульфуризации. Анализируя данные рентгенофазового анализа (РФА) диаграмм, можно говорить о том, какие фазы образуются или исчезают после десульфуризации. В данном случае в пасте изменился состав фазы: образовалась новая фаза карбоната свинца из сульфата свинца и частично из PbO. Однако нерастворимая PbO<sub>2</sub> осталась.

В таблице ниже представлено химические составы свинцовой пасты, полученные из разных литературных источников.

Таблица 5 – Химический состав свинцовой пасты, сравнение данных

	Образец 1 [11]	Образец 2 [8]	Образец 3[12,13]
PbSO <sub>4</sub>	55-60	45,78	50-60
PbO <sub>2</sub>	20-25	30,47	30-35
Pb мет.	1-5	1,23	-
Sb	0,2	-	0,2-0,7
Sn	<0,1	-	-
H <sub>2</sub> O	20	20	15
Прочее	≈3,7	≈2,52	≈4,8

Видно, что основа сульфатно свинцовой пасты составляет сульфат свинца, оксид свинца и вода. В части образцов свинец присутствует в свободном металлическом виде, а также небольшое количество сурьмы. Прочие примеси составляют до пяти процентов пасты. Они содержат в себе мышьяк, органические соединения (полипропилен, эбонит), железо, медь, сера и др. Выводы по разделу 1.1.

В данном разделе была рассмотрена утилизация ОАБ: транспортировка, разделка и переработка. Разделка батарей является одним из источников загрязнения окружающей среды. Поэтому необходимо рационально использовать



предварительную разделку лома дроблением и гравитационным разделением цель, которой отделение органических материалов от металлических. Помимо этого, была затронута тема химического и фазового состава пасты в исходном состоянии, основа пасты составляет сульфат свинца ( $PbSO_4$ ), оксид свинца ( $PbO$ ) и металлический свинец ( $Pb$ ).

В следующем разделе рассматриваются технологии переработки свинцовой пасты.

## 1.2. Переработка сульфатно-свинцовой пасты

### 1.2.1. Подготовка вторичного свинцового сырья к металлургической переработке

Долгое время велись работы по созданию гидрометаллургической технологии переработки свинецсодержащих фракций без высокотемпературных процессов, образования возгонов и шлаков. На сегодняшний день разработаны две разновидности технологии переработки свинецсодержащих фракций.

1. Комбинированная, которая включает как пирометаллургическую переплавку фракций, так и гидрометаллургическую десульфуризацию пасты с последующими операциями до извлечения свинца электролизом.

2. Полная переработка свинецсодержащих фракций гидрометаллургическим способом, с получением электролизом свинца и его последующая переплавка с конечным рафинированием и разливкой катодного свинца пирометаллургическими методами.

В качестве альтернативной технологии без получения металлического свинца возможна технология с получением товарных химических соединений свинца.

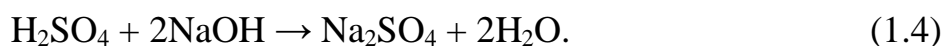
#### 1.2.1.1 Десульфуризация пасты

В пирометаллургической переработке оксисульфидной фракции от пасты сера образует различные, нежелательные соединения, которые будут увеличивать затраты на защиту окружающей среды, например, сера в ходе переработки уходит в газовую фазу ( $SO_2$ ), в сульфидно-железистый штейн, в штейно-шлаковый расплав (сульфиды железа).

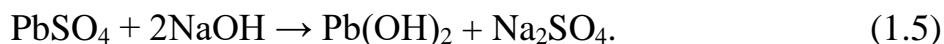
Для устранения этих проблем, до плавки пасты, проводят десульфуризацию (удаление сульфат-ионов) [33-35]. Метод заключается в том, что сульфат-ионы переводят из пасты в раствор, а свинец в менее растворимые соединения, для устранения его потерь при плавке.

##### 1.2.1.1.1 Десульфуризация пасты каустической содой

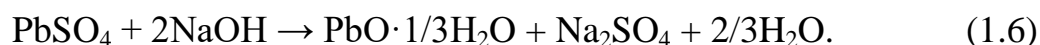
Каустическая сода в этом процессе по первой реакции, нейтрализует серную кислоту образованием сульфата натрия и воды.



Основной процесс идет по реакции:



Однако реакция (1.5) не отражает того, что происходит в реальном процессе. Может быть реакция описывает взаимодействия при комнатной температуре. Повышение температуры приводит к изменению состава твердой фазы от  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  до  $\text{PbO} \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$  [21].



и даже до  $\text{PbO}$  [36]:



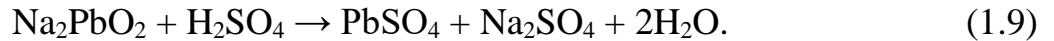
При этом образуются дополнительные молекулы воды (для выпарки).

По реакциям уравнений (1.5) - (1.8) процесс проходит неполно из-за быстрого равновесия химической реакции. Для достижения, примерно, 95% степени десульфуризации, необходимо вводить еще 10-20% щелочи от стехиометрии [34] (содержание свинца в продукте около 0,6%). Но чем больше избыток щелочи, тем большая часть свинца перейдет в раствор в виде  $\text{Na}_2\text{PbO}_2$ . Авторами [[Seyed MahyarSeyed GhasemiAsgharAzizi](#)] подтверждается (рисунок 10), что с увеличением щелочности с 0,5 М до 4 М  $\text{NaOH}$  увеличивается переход свинца в раствор.

Рисунок 10 - Влияние времени и концентрации  $\text{NaOH}$  на переход  $\text{Pb}$  в р-р



Перед выпариванием получившегося раствора, его нужно очистить от свинца серной кислотой. За счёт нейтрализации среды  $\text{pH} \sim 7$  свинец осаждается в форме малорастворимого соединения сульфата свинца.



Осадок сульфата свинца отправляют на десульфуризацию. Такие операции существенно увеличивают расходы реагентов на процесс. Уменьшить расход возможно за счёт более тщательного технологического контроля.

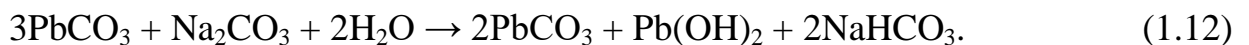
Выход продукта, учитывая оборот, 86-88% от загруженной пасты. В общей сложности выход зависит от содержания  $\text{PbSO}_4$  в пасте, увеличение его количества ведет к уменьшению выхода продукта и к увеличению свинца в нем.

#### 1.2.1.1.2 Десульфуризация пасты кальцинированной содой

В зависимости от расхода соды, температуры и других факторов химическая реакция карбонизации (1.10 см. ниже) протекает с побочными реакциями.



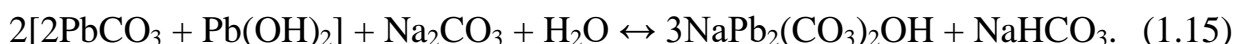
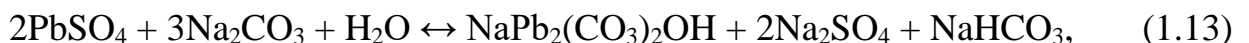
При расходе соды выше стехиометрического протекают следующие реакции:



За счёт увеличения соды образуется гидрокарбонат свинца, аналогичный природному гидроцерусситу, (вместо карбоната) и раствор сульфата и бикарбоната натрия.

В лабораторных испытаниях было установлено, что для большого выхода гидрокарбоната свинца необходимо непрерывное выщелачивание около 2 часов при температуре  $55^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 8$ ,  $<33\%$  твердого в пульпе, избытке соды  $20\%$  от стехиометрии [37].

Выщелачивание при повышенных температурных режимах переработки, приводит к переходу части натрия в конечный продукт:



образуя нерастворимый раствор гидроксокарбоната свинца и натрия (двойная соль) и бикарбоната натрия.

Анализируя реакции (1.10) - (1.15) можно сказать, что избыток соды дает как десульфуризацию сульфата свинца, так и разложение карбонатов свинца с образованием соединений, обеспечивающих повышенный расход реагента и затруднение их дальнейшей переработки.

Приведем следствия из реакций:

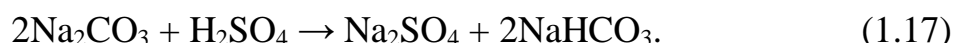
- молярное соотношение  $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{PbSO}_4 = 1$  говорит, что сода расходуется на образование: карбоната свинца и сульфата натрия;
- избыток соды при соотношении молей 1-1,33 приводит уже к образованию, побочных продуктов (бикарбоната натрия) по реакциям (1.11) и (1.12) (уходит до половины соды на их образование);
- больший избыток соды при отношении 1,33-1,55 приведет к расходованию реагента до трети на образование бикарбоната натрия и остаток на двойной гидрокарбонат свинца и натрия (реакция (1.13)), что снижает качество и соответственно увеличивает расход соды.

Восстановительная плавка с содой десульфуризованного продукта (в которой имеется двойная соль), натрий не мешает, но требуется корректировка расходов при этой плавке. А вот в силикатных шлаках фаянсового типа, из-за повышения ее вязкости, нежелательно, присутствие натрийсодержащих солей.

Если же пасту содержащую электролит, загрузить соду большего молярного соотношения ( $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4 > 1$ ), реакция:



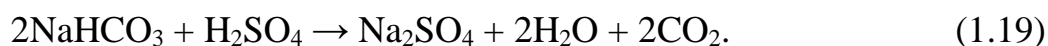
пойдет со связыванием водорода карбонат-ионами:



с образованием бикарбоната натрия. Его образование вместе с двойной солью, обеспечивают повышенный расход соды около 120% от стехиометрического (см. реакцию (1.10)), далее по схеме идет получение кристаллического  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (выпариванием и сушкой):



конечный продукт будет загрязняться, образовавшейся содой. Для потребителей, требующих чистоту сульфата натрия, перед выпариванием нужно нейтрализовать бикарбонат натрия кислотой:



Использовать отработавший электролит не выгодно, из-за образования воды и повышения энергозатрат в дальнейшей ее выпарке.

Образование новых твердых фаз при десульфуризации пасты, затрудняет диффузию карбонат-ионов внутрь частиц пасты и диффузию сульфат-ионов в раствор. Степень десульфуризации не превышает 90% и часть серы остается в продукте с маточным раствором сульфата натрия. Для его отмывки необходима вода, но ее количество не нарушает водный баланс по разделки батарей в целом.

Крупность частиц пасты играет, важную роль в повышении степени десульфуризации. В промышленности частицы менее 1 мм с содержанием серы в пасте 6%, ее содержание в конечном продукте составляет, примерно, 1% [33]. Исследуя пасту с крупностью 0,5% в идеальных условиях (1 г пасты с содержанием серы 6% на 1 л соды), содержание серы в конце эксперимента составила не меньше, чем 0,5% [37].

Технологическая схема десульфуризации пасты что для гидроксидов, что для карбонатов щелочных металлов почти одинакова:

- приготовление раствора реагентов;
- десульфуризация пасты;
- фильтрация получившейся пульпы и водная отмывка продукта от сульфата натрия;
- очистка раствора сульфата натрия от примесей;
- контрольная фильтрация пульпы после очистки раствора.

В схеме используется следующее оборудование:

- реакторы с механическими мешалками;
- фильтр-пресс (должен исключать попадание твердых частиц через фильтры);
- зумпфы для сбора проливов;
- насосы.

Места образования газовой фазы накрываются и подключаются к общей системе вентиляции с последующей очисткой.

Таблица 6 представляет расчетный баланс материалов с составом в процессе десульфуризации и нейтрализации электролита (технология Engitec) [21]. Выход продукта, по данным таблицы, составил 87,9% от загружаемой пасты (в пересчете на сухие материалы) с конечным содержанием серы 0,48% при степени ее извлечения около 93%.

Необходимость в очистке газов при пирометаллургической переработке имеет место быть за исключением больших затрат на ее проведение.

Таблица 7 показывает сравнение популярных в промышленности каустических (NaOH) и кальцинированных (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) реагентов.

Таблица 6 – Материальный баланс при десульфуризации пасты

Таблица 7 – Показатели десульфуризации пасты различными реагентами

Десульфуризация позволяет уменьшить:

- расход топлива и других материалов при плавке;
- выход шлака (почти в 4 раза) и вывод с ним свинца;
- выбросы серы в атмосферу;
- затраты на очистку отходящих газов;
- затраты на пылеулавливание (увеличение срока службы фильтров).

### 1.2.2. Технология получения химических соединений свинца из отработавших батарей

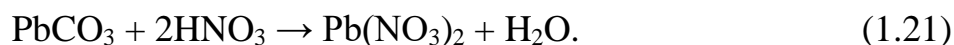
На сегодняшний день соединения свинца производят из его оксида (глета), получаемый окислением расплавленного металлического свинца. Для этого необходимы существенные затраты на исходный металл и, как это бывает, обеспечивает не всегда высокое качество изделий, так как в оксиде имеется небольшое количество металлического свинца.

Основные операции переработки этих промпродуктов:

- десульфуризация и обесхлоривание пасты кальцинированной содой;



- упаривание растворов после первой операции с получением товарных солей (сульфата или хлорида натрия), которые не содержат свинца;
- выщелачивание карбонатного кека азотной кислотой;



- упаривание раствора нитрата свинца;
- кристаллизация нитрата свинца;
- фильтрация кека нитрата свинца;
- сушка кека нитрата свинца;
- осаждение трехосновного сульфата свинца или силиката свинца из раствора нитрата свинца.



Возможно, применять комбинированную технологию переработки с использованием пирометаллургической переработки нитрида свинца, для получения высококачественных глета и силиката свинца (фритты) с заданными свойствами.

В сравнении с существующими технологиями получения соединений свинца гидрометаллургическая позволяет:

- исключить затратные и вредные для окружающей среды пирометаллургические переделы получения и рафинирования металлического свинца;
- снизить энергоемкость производства химических соединений свинца;
- повысить качество попутной готовой продукции из-за отсутствия в ней примеси металлического свинца;
- повысить прямое извлечение свинца в готовую продукцию от сырья.

Данная технология была проверена в полупромышленных условиях, а испытания полученных партий у потребителей показала, что химические соединения свинца, получаемые гидрометаллургическим методом, высокого качества. А высокая экономическая эффективность технологии делает ее еще более привлекательной для использования в промышленных масштабах.

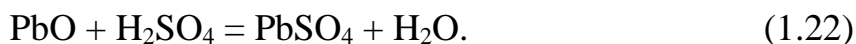
Рисунок 11 – Принципиальная технологическая схема получения химических соединений свинца из промпродуктов переработки батарей

### 1.2.3. Технология производства свинца из промпродуктов разделки отработавших батарей

Помимо развития пирометаллургических способов переработки отработавших батарей, например, технология CITRON из Франции, которая позволяет извлекать цинк, свинец и кадмий после их испарения во вращающихся печах, долгое время и различных странах исследовали гидromеталлургические технологии извлечения свинца из батарей [32]. Были разработаны технологии, специальное оборудование, проведены испытания, но в производство еще не внедрены.

Технологии имеют свои особенности, но в целом их можно обобщить следующими операциями:

- дробление и разделение батарей на фракции;
- превращение нерастворимых соединений свинца в растворимые, в т.ч. восстановление  $PbO_2$ ;
- выщелачивание из растворимых соединений обратным электролитом;



- очистка от примесей;
- электролитическое извлечение свинца;
- плавка и разливка катодного свинца;
- переработка остатков выщелачивания.

Некоторыми операциями (механизированное дробление батарей, разделение их на фракции классификацией, десульфуризация пасты) пользуются в промышленности и в целом без существенных проблем.

В таблице 8 представлены сравнительные данные по технологиям переработки свинцовых аккумуляторов.

Таблица 8 – Способы гидрометаллургической переработки свинецсодержащих фракций от разделки батарей

### 1.2.3.1 Извлечение свинца в раствор и очистка растворов от примесей

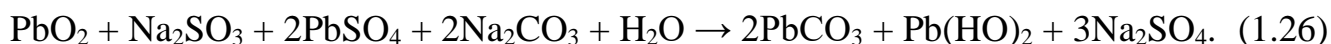
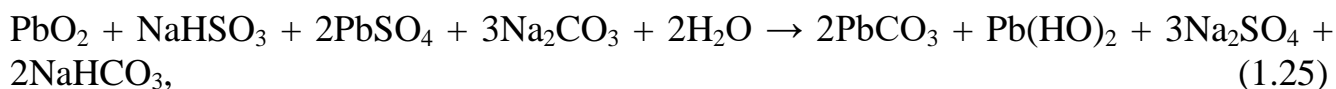
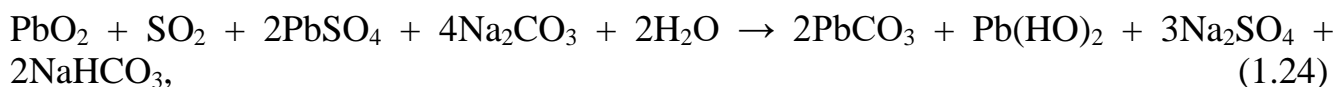
Значительные трудности вызвала разработка технологии по переводу нерастворимых соединений свинца в пасте ( $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbO}_2$ ) в растворимые ( $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{PbO}$ ). В 80-х гг. сульфат свинца переводили с помощью десульфуризации пасты растворами карбонатов или гидроксидов щелочных металлов [33-38]. Потом их растворяли в различных по составу растворах. В итоге, получившеюся смесь, очищали от примесей и отправляли в электролизеры на электрохимическое извлечение. В 90-х же появились и другие методы перевода свинца из сульфата свинца в раствор или его прямое разложение в электролизерах [39-41, 44].

Превращение диоксида свинца в растворимые формы или даже в сульфат свинца так же вызвало осложнения. После проведения исследований было найдено несколько различных способов его разложения.

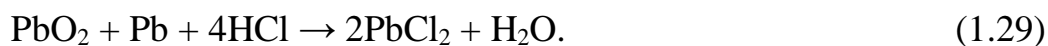
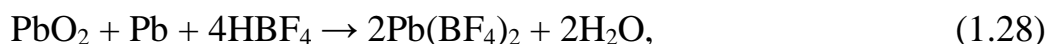
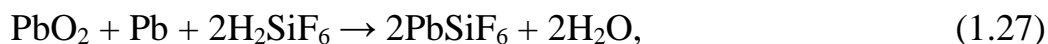
1. Термическое разложение при нагреве до  $290^\circ\text{C}$  [33]:



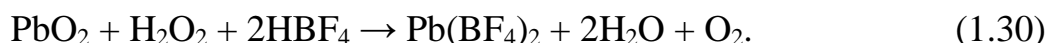
2. Добавка  $\text{CO}_2$ , сульфитов или бисульфитов щелочных металлов в процессе десульфуризации пасты [33]:



3. Введение в растворы кислот свинцового порошка при выщелачивании карбоната свинца [35-38, 42-43, 45-51]:



4. Добавка  $\text{H}_2\text{O}_2$  при выщелачивании в  $\text{HBF}_4$  [42, 43]:



5. Сначала  $\text{PbSO}_4$  переводят в раствор, далее остаток с  $\text{PbO}_2$  обрабатывают раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (50%) при температуре выше  $80^\circ\text{C}$ :



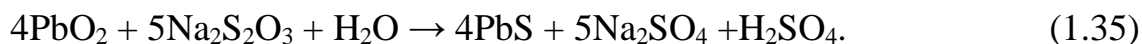
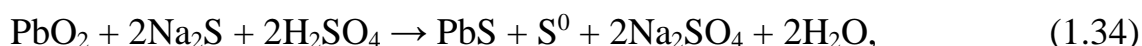
образовавшийся  $\text{PbSO}_4$  возвращают на выщелачивание [42].

6. После электрохимического разложения  $\text{PbSO}_4$  вводят  $\text{SO}_2$  или  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и заново полученный в реакциях (1.32) и (1.33)  $\text{PbSO}_4$ :



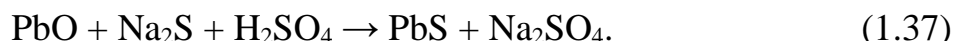
отправляют на электрохимическое разложение [44].

7. Сульфидизация свинца в пасте [53-57]:

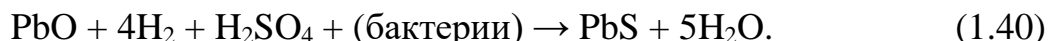
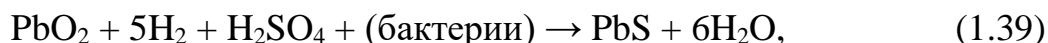


Когда свинец приводят к одной валентности ( $2+$ ) и превращения в растворимые формы его выщелачивают. Карбонаты и оксиды свинца выщелачивают соответствующими кислотами по реакциям нейтрализации или же разлагают на катоде и аноде с получением свинца и кислорода соответственно.

Если свинец в виде  $\text{PbS}$  [53-57], то



или с помощью бактерий [58]:



перевод же его в раствор проводят окислением [53-57]:



И аналогично [57], по реакции:



Возможно, перевести в раствор свинец из металлической фракции.

Сера из  $\text{PbSO}_4$ , можно перевести в сульфат натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или в элементарную серу  $\text{S}^0$ , которые не загрязняют окружающую среду в отличие от переработки пиromеталлургическим способом.

Способы получения элементарной серы:

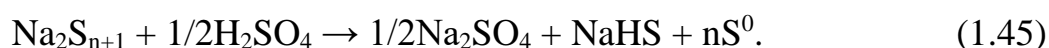
Сульфат натрия переводят в сульфид [54] при  $900^\circ\text{C}$ :



Полученный сульфид натрия используют либо при сульфидизации новой пасты по реакциям (1.36) – (1.37), либо для получения серы из остатка выщелачивания  $\text{PbS}$ .



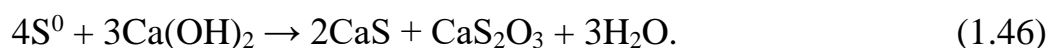
Серу переводят в полусульфиды натрия, после нерастворимый остаток отделяют и к раствору добавляют  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



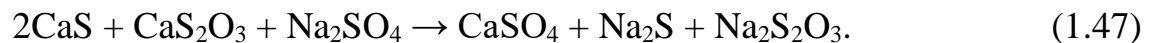
Сера уходит в осадок и после фильтрации, промывки и переплавки становится товарным продуктом. А раствор идет обратно на сульфидизацию свинца [54].

С помощью перхлоридэтилена можно получать чистую серу [57]. В нем растворимость чистой серы зависит от температуры. При температуре около  $60^\circ\text{C}$  она растворяется, а при охлаждении сера выпадает в виде желтых кристалликов.

Есть и другой путь использования серы, кроме продажи [57]. Ее растворяют в растворе извести:



Раствор сульфида и тиосульфида кальция добавляют к раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$



Когда гипс удаляют раствор идет на сульфидизацию свинца по реакциям (1.34, 1.35). А получившейся тиосульфат натрия тоже участвует по реакции (1.35) и реакциям:



После окислительного выщелачивания  $\text{PbS}$  в электролите (1.41, 1.45) получается элементарная сера. Реагентом, который необходимо закупать является известь.

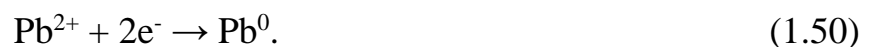
### 1.2.3.2 Электрохимическое восстановление свинца из раствора

В катодное отделение электролизера подают один из растворов  $\text{PbSiF}_6$ ,  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$  или  $\text{PbCl}_2$ . Катодное отделение, с помощью диафрагмы или ионообменной мембраной, отделяется от анодного (рисунок 12).

Рисунок 12 – Схема электролизера:

*1 — корпус; 2 — анод; 3 — катод; 4 — ионообменная мембрана*

На катоде осаждается свинец независимо от электролита



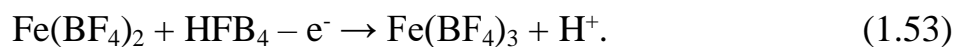
Чтобы получать компактный осадок в раствор необходимо добавлять поверхностно-активные вещества, в некоторых случаях [39-41] весьма экзотические такие, как Triton x-100 вместе с фенолфталеином.

В отличие от катодного процесса, на аноде могут протекать такие реакции:



Реакция (1.52) является побочной, с которой стараются бороться с помощью ингибирующих добавок, например, фосфат- и арсенат-ионы, ионы кобальта, пероксид водорода. Но за их содержанием строго следят.

Так же в присутствии солей железа и свинца может идти реакция:



У реакций (1.51) и (1.52) стандартные потенциалы на 1 вольт выше, чем у этой и на аноде не будет выделения кислорода или диоксида свинца.

В таблице 9 имеются характеристики некоторых процессов получения свинца [32-45].



## Таблица 9 – Характеристика процессов электроосаждения свинца из растворов от выщелачивания свинецсодержащих фракций батарей

Исходя из данных в ней, мы можем убедиться в том, что количество электролитов мало, и процесс будет определяться скорее конструкцией электролизера и его характеристиками.

Большое множество гидрометаллургических технологий не применяются в промышленных масштабах и пока единственным заводом, работающим по технологии Ginatta, был завод мощностью 4500т в год в Турции, Италия, Elettrocimica Marco Ginatta [39-41]. В ней включены следующие операции:

- отрезание дна корпусов батарей;
- электрохимическая десульфатация электродов в растворе  $H_2SO_4$ ;
- растворение свинца в растворе  $HBF_4$ ;
- осаждение на катоде чистого свинца;
- дробление остатков корпусов после растворения электродов и разделения их на массивные металлические детали и полипропилена;
- переплавка этих массивных деталей с получением свинцово-сурьмянистого сплава.

К сожалению, завод был закрыт из-за трудностей по внедрению автоматизации, большой объем ручного труда, затруднил укрупнение производства.

Сейчас же технологии PLACID [45-51] и PLINT [51], CX-EWS + Flibor [53-57], THIOPAQ + Flubor [58] являются наиболее подготовленными для внедрения. Разберем эти технологии более наглядно.

### 1.2.3.3. Технологии PLACID и PLINT

Técnicas Reunidas (TR) является ведущей компанией в области проектирования и строительства промышленных предприятий и разрабатывает, и продает технологии через свой собственный отдел разработки технологий (DDTP) для таких секторов, как сырье (металлы и биомасса), окружающая среда (отходы и вода), хранение энергии и химические процессы.

DDTP предоставляет услуги в области научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработок, лицензирования технологий, технической помощи и предоставления патентованного оборудования для промышленных предприятий, построенных по собственной технологии.

Отдел проводит исследования и разрабатывает новые технологии, чтобы получить доступ к новым рынкам, и выделиться из своих конкурентов на рынках, где он уже установлен.

На территории США, Японии, Италии, Испании, Португалии и Намибии работает более 10 промышленных предприятий, работающих по технологии Отдела разработки собственных технологий (DDTP). Среди важнейших клиентов Отдела разработки собственных технологий (DDTP) - некоторые из основных действующих лиц / игроков / участников рынка производства цинка.

Коммерчески доступные концентраты цинка и меди обычно содержат значительное количество ценных металлов, таких как свинец, серебро или индий, которые накапливаются в твердых отходах как гидрометаллургического, так и пирометаллургического производственных процессов.

Извлечение этих металлов из упомянутых процессов дает возможность предлагать отходы в качестве дополнительного источника дохода для нефтеперерабатывающих заводов, основанных либо на производстве металлических слитков, либо на продаже концентратов с высокой рыночной стоимостью. Более того, это дает возможность уменьшить объем образующихся отходов.

Отдел разработки собственных технологий (DDTP) разработал процесс извлечения свинца и серебра, основанный на выщелачивании горячим рассолом с последующим осаждением ценных металлов. Этот процесс может применяться к различным видам металлургических отходов (оксиды, сульфиды, яроситовые отходы и т. д.), с некоторыми вариациями его базовой структуры в зависимости от типа отходов, подлежащих обработке, и целевых металлов

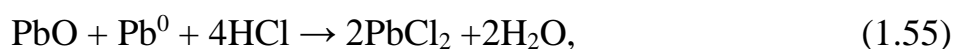
Первая технология, которую рассмотрим PLACID [45-51] располагает следующими операциями [46].

- Выщелачивание - это начальная стадия, на которой весь доступный растворимый свинец в сырье селективно растворяется. Подача материалов для гидрометаллургических процессов может варьироваться, включая пасту батареи (основной материал подачи) вместе со свинцовым паром и шлаками. Также может подаваться небольшая часть концентрата сульфида свинца. Более того, старые

шлаковые отложения и загрязненные свинцом почвы также могут быть обработаны.

Эффективность растворения свинца очень высока. В комбинированном процессе PLACID-Пуго или PLINT-Пуго общая измеренная степень извлечения составила 99,5%, поскольку в процессе выщелачивания извлекался доступный свинец из шлаков и других продуктов, уже забракованных в процессе работы печи.

Выщелачиватель представляет собой разбавленную соляную кислоту в рассоле, которая способна эффективно растворять оксиды свинца и сульфат свинца. В двух заключительных кампаниях работы пилотной установки PLACID эффективность выщелачивания из типичных смесей аккумуляторных паст/пыли составляла от 99,4 до 99,7% после обработки более пятнадцати тонн сырья. Основные вовлеченные реакции:



В случае процесса PLACID соляная кислота регенерируется в электролизерах, поэтому известь является единственным расходным материалом. Когда применяется процесс PLINT, необходимо добавление подпиточной кислоты, и серная кислота может заменить соляную кислоту из-за ее более низкой стоимости.

- Очищение раствора известью или раствором  $\text{CaCl}_2$  от сульфат-иона.



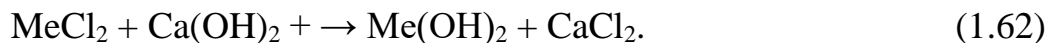
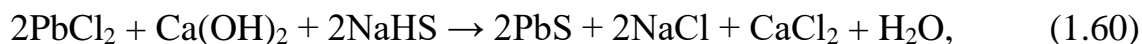
- Очистка от примесей цементацией на свинцовом порошке. Техника очистки очень проста и включает введение свинцового порошка в выщелачиватель или электролит, чтобы обеспечить электрохимическое восстановление металлических примесей, более благородных, чем свинец.



"Me" означает любую металлическую примесь, такую как Cu, Bi, Sn, Ag, As, Sb ...;

- Электролитическое выделение на катоде свинца и на аноде кислорода с разделением этих пространств в электролизере ионообменной мембраной.

- Промывка и брикетирование свинца с катода и плавку этих брикетов с разливкой катодного свинца.
- Очищение известью части отработанного раствора.



После процесса PbS отправляют на выщелачивание, раствор CaCl<sub>2</sub> уходит на очистку от сульфат-иона. Примеси в этой технологии идут в отвалы гидроксидными продуктами.

Рассмотрим принципиальную схему технологии PLACID и устройство элетролизера. Принципиальные схемы представлены на рисунках 13 и 14.

Рисунок 13 – Принципиальная схема PLACID-процесса

Рисунок 14 – Схема электроосадительной ванны PLACID

Вместо осаждения свинца в виде пластин, как это обычно бывает, он осаждается в виде дендритов, которые в последующем стряхивают на конвейерную ленту. В отличии от традиционной практики нанесения свинца на пластины, здесь существуют ряд преимуществ. Они связаны с затратами и удобством, так как сила тока может быть увеличена в 4-10 раз и это уменьшит количество таких ячеек, которые необходимо было бы размещать для получения таких пропускных способностей свинцового продукта. Немалым преимуществом является и непрерывность процесса.

Однако процесс достаточно чувствителен. Электролит должен контактировать как с анодом, так и с катодом, а после протекания реакции удаляться с поверхностей. Это осуществляется гидравлическими процессами, где потоки жидкости, вихри и гравитация играют важную роль.

Электролиты в катодном и анодном отделении различны и отделяются ионнообменной мембраной, через которую могут пройти только ионы протонов (H). На катоде хлорид свинца, лишенный атома свинца, который покидает два атома хлора, заряженных отрицательно. Они соединяются с атомом водорода на

мембране и удаляются в виде соляной кислоты в ванну для выщелачивания, чтобы использоваться повторно.

На катоде осаждается губчатый свинец, который под действием силы тяжести отрывается и падает вниз на транспортер и выводится из зоны реакции. Примерный расход электроэнергии составляет 800 кВт·ч/т свинца. Такой процесс наиболее выгоден для крупных заводов.

Эффективность PLACID процесса заключается в простоте реакций и их завершенность на каждом этапе. Значимые изменения в ходе процесса, могут быть произведены оператором в диспетчерской. Пойдут реакции или нет зависит от многих параметров: температура, концентрация, время пребывания, последовательность, скорость смешивания, режим смешивания, кислотность pH.

Процесс PLACID мог бы быть идеально интегрирован, если бы его использовали параллельно с пирометаллургическим заводом. Таким образом, любые свинцовые пары и шлаки из пирометаллургической линии могут быть переданы в ванну для выщелачивания линии PLACID, а цементы со стадии очистки могут быть поданы в печь. Важные выгоды будут получены с экологической точки зрения, эффективности процесса, качества продукции и экономической точки зрения.

Недостатки PLACID процесса:

- из-за осаждения свинца в виде губки при его промывке он частично окисляется, как и при брикетировании и переплавке этих брикетов, а также приведет к увеличению оборотных съёмов в ходе переплавки;



- чтобы восстанавливать диоксид свинца при выщелачивании потребуется большое количество свинцового порошка, но половина свинца в пасте находится в этом состоянии, что очень сказывается на расходе электроэнергии в полтора раза, так как половину полученного свинца возвращается обратно;

- часть свинца теряется с нерастворимыми остатками пасты и с осадком гипса, в котором имеется 1-3% свинца. На захоронение таких веществ потребуются дополнительные расходы.

Новым шагом в развитии гидрометаллургических технологий является усовершенствованная версия PLACID-процесса – PLINT-процесс [51] (рисунок 15). Отличия от прошлой технологии в том, что свинец из очищенного электролита осаждается известью, далее раствор уходит на выщелачивание пасты, осадок же на восстановление свинца твердым углеродом при более низкой температуре, чем в PLACID-процессе. В технологии PLINT-процесс получается свинец с чистотой 99,99%.

## Рисунок 15 – Принципиальная схема PLINT-процесса

Отличием PLINT от PLACID процесса состоит в замене этапа осаждения [49]. В дальнейшем продукт гидроксида свинца сначала разлагается, а позже после реагирует с каменным углем для получения чистого свинца. Эти процессы протекают при температурах, выше температур литья и легирования. Так как процессы очистки не отличаются, то к ним предъявляются такие же требования, как и в PLACID процессе. Объединение с пирометаллургией дает те же преимущества, что и для PLACID процесса.

### 1.2.3.4 CX-EW-процесс и его совершенствование

Итальянские компании группы Engitec: Engitec Impianti SpA, Engitec SpA, Engitec srl, Engitec Technologies SpA (<http://www.engitec.com>) занимались разработками переработки свинецсодержащих материалов из батарей гидromеталлургическим способом.

Была предложена технология CX-EW [16-20, 42, 43], которая несла в себе следующие операции:

- разделка батарей;
- переплавка металлической фракции с получением сурьмянистого сплава при температурах 400-450°C;
- десульфуризация пасты  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{NaOH}$  с получением сульфата натрия упаркой раствора;
- далее выщелачивание пасты в обратном электролите с восстановлением  $\text{PbO}_2$  по реакциям (1.27), (1.29);
- получение катодного свинца из богатого электролита;
- переплавка и разливка свинца в слитки.

Недостатками же процесса являются:

- большие расходы реагентов в ходе десульфуризации сульфата свинца и восстановления диоксида свинца;
- стоимость нерастворимых анодов;
- повышение энергозатрат на выделение кислорода на аноде, а также на выпаривание воды при получении сульфата натрия;
- необходимость в реагентах-ингибиторах образования  $\text{PbO}_2$  на аноде.

В результате на основе данной технологии разработали CX-EWS (или CX-EWS + Flubor). Ее схема приведена ниже (рисунок 16) [53-57].

Отличительными чертами технологий следующие:

- замена десульфуризации пасты на операцию сульфидизации свинца по реакциям (1.35 – 1.37);
- получение  $\text{Na}_2\text{S}$  растворением серы в щелочном растворе или же восстановлением  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  твердым углеродом (1.43);
- выщелачивание сульфида свинца проводится раствором  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_3$  (анолитом) с получением элементарной серы (1.41) с последующим электроосаждением чистого свинца на катоде, на аноде же происходит регенерация  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_3$  без выделения кислорода (FLUBOR-процесс).

Следует отметить, что замена процесса десульфуризации пасты позволит улучшить процессы фильтрации и отмывку сульфидного кека. Процесс окисления анолита на аноде позволит уменьшить напряжение на ванне из-за снижения его потенциала, почти на 1 В и этим полностью исключить образование кислорода и использование реагентов ингибиторов, так как осаждения  $\text{PbO}_2$ , как и кислорода, не происходит из-за недостатка потенциала их образования. Пропорционально этому уменьшается расход электроэнергии.

#### Рисунок 16 – Принципиальная схема CX – EWS + FLUBOR – процесса

По реакциям (1.34, 1.41) можно получить элементарную серу из пасты для продажи.

Так же имеется возможность [58, 59] растворять некондиционные сурьмянистые сплавы в анолите и подавать раствор в катодное отделение для получения того же чистого свинца, исключая операции по рафинированию черного свинца пирометаллургическими методами.

Не менее важным этапом развития гидromеталлургических технологий стал процесс THIOPAQ + Flubor [59]. Принципиальная схема представлена ниже.

#### Рисунок 17 – Принципиальная схема THIOPAQ + FLUBOR – процесса

По этой технологии сульфат-ионы в твердой фазе восстанавливают согласно реакциям (1.38 – 1.40) методом биосульфидизации анаэробными бактериями и газами  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$ . Технология имеет ряд преимуществ в сравнении с ранее рассмотренной, например, она позволит исключить ряд технологических операций такие, как десульфуризация пасты содой, очистки и выпаривания сульфата натрия. Соответственно, что не менее важно, снизятся энергетические и эксплуатационные затраты. Серу же из остатков выщелачивания можно извлечь в товарный продукт.

Пространства электролизера здесь разделяются с помощью полипропиленовой диафрагмы, которая используется в электролизе никеля. На катоде осадок свинца находится в компактном виде. Затраты на электроэнергию ниже, чем при PLACID-процессе, и составляет около 500 кВт·ч/т свинца.

По расчетам [58] капитальные вложения для оборудования обычного пиromеталлургического завода с мощностями около 30 000т свинца в год составляют 11 млн. долларов, а затраты на СХ-EWS немного выше 15 млн. долларов. Большие вложения быстро окупятся, так как с этой технологией затраты эксплуатационные и на защиту окружающей среды будут меньше.

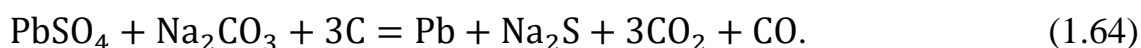
Гидрометаллургические технологии переработки пасты, в отличие от пиromеталлургических (переработка в роторных и стационарных печах), показывают более низкие энергозатраты и более экологически чистые, например, отсутствуют выбросы пыли и вредных газов, но им требуется доработка. Выход отвальных продуктов (около 75% от поступившего сырья) довольно высок и, несомненно, это большая проблема, ведь их состав не указан, но содержание  $PbF_2$ ,  $BaF_2$ ,  $CaF_2$  и других соединений опасны для окружающей среды и для их захоронения потребуются больше затрат. Количество этих отвальных продуктов зависит от чистоты  $Ca(OH)_2$ , если он будет не очень чистым, то отвалов будет больше.

Отсюда следует, что в реальности эффективность таких технологий стоит оценивать только после завершения всех необходимых исследований, учета затрат при полной схеме, а также затрат на захоронение отвалов.

1.3 Описание существующей технологии ПАО «ЧЦЗ» по переработке сульфатного свинцового кека. Преимущества и недостатки технологии карбонизации

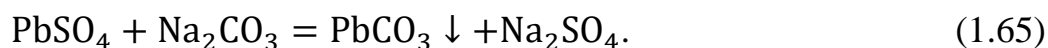
1.3.1. Описание существующей технологии ПАО «ЧЦЗ» по переработке сульфатного свинцового кека

При переработке свинца доля сульфатно свинцового кека при выплавке концентрата имеет ограниченный характер из-за большого количества флюса  $Na_2CO_3$  [62], необходимого при выплавке.



Сера при этом может окисляться до  $SO_2$  и выбрасываться в атмосферу.

Чтобы увеличивать долю кека в шихте и уменьшать расход флюса, необходимо переводить сульфат свинца в  $PbCO_3$  при восстановительной плавке. Осуществляется это по реакции:





В условиях плавки  $PbCO_3$  разлагается на металлический свинец и углекислый газ, что по данным исследований [60] способствует уменьшению расхода флюса в 3-4 раза.

Результатом исследований [59, 60, 61] были получены данные, которые позволили определить оптимальные режимы карбонизации свинцового кека:

- расход воды 5 м<sup>3</sup>/т (карбонизация и промывка товарного кека);
- расход соды 300-450 кг/т, в зависимости от подготовки исходного материала;
- рН пульпы (при карбонизации) 7,8-8,3;
- продолжительность процесса 1,5ч по достижению устойчивого рН;
- температура около 75 °С.

Испытания проводились на оборудовании гидрометаллургического цеха. В реактор вместимостью 50 м<sup>3</sup>, закачивали 20-25 м<sup>3</sup> воды. При включенной мешалке загружали -1800 кг  $Na_2CO_3$ . Температуру раствора держали паром до 70-80 °С. Потом в реактор загружали -6500 кг (по влажной массе) свинцового кека. Чтобы исключить сбор кека на дне реактора пульпу дополнительно перемешивали насосом рециркуляции. Температуру в реакторе поддерживали на уровне 75-85 °С. После загрузки кека пульпу в течении 30 мин, замеряли рН пульпы в реакторе, при необходимости корректировали добавлением свежей порции  $Na_2CO_3$ . По достижении необходимого, устойчивого значения рН пульпу перемещивали еще 1,5 ч при нагреве “острым” паром. Из реактора пульпу карбонизированного свинцового кека откачивали и отфильтровывали на пресс-фильтре МС-100 с промывкой водой.

Через 1,5 ч концентрация сульфат-ионов в растворе практически не меняется, т. е. в промышленных условиях была установлена оптимальная продолжительность процесса (подтвердились лабораторные исследования). В ходе промышленных испытаний был получен кек, соответствующий химическому составу, %: 40-45 Pb; 5,2—5,4 Zn; 3,4-3,5 S; 1,4-2,0 Na.

По результатам этих испытаний разработана действующая технологическая схема процесса карбонизации в условиях ПАО «ЧЦЗ», представленная на рисунке 18.

Рисунок 18 - Технологическая схема карбонизации свинцового кека в условиях ПАО ЧЦЗ

Достоинства этой технологии были оговорены ранее. Предварительная карбонизация сульфатно свинцового кека позволяет сократить расход флюса при выплавке, так же уменьшится выход отвальных шлаков, так как получаемый сульфат натрия, в последующем приводят в товарный вид и продают. Сокращение

выбросов SO<sub>2</sub> уменьшает ее воздействие на окружающую среду. В целом эти достоинства сказываются на экономике предприятия в лучшую сторону.

К недостаткам можно отнести то, что при карбонизации свинцового кека металлы типа цинка, железа и меди останутся в виде нерастворимых соединений. Помимо этих металлов существует ряд других примесей, загрязняющих свинец. Качество исходного материала должно быть высоким, а значит требуется многостадийная очистка сульфатного кека от примесей.

### 1.3.2. Технология производства свинца из карбокека (на примере АО «Уралэлектромедь»)

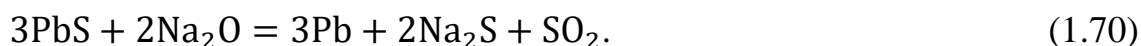
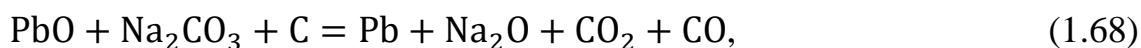
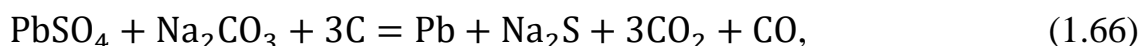
Производство свинца, в основном, основывается на пирометаллургических процессах с использованием печей. Само производство делится на переработку первичного и вторичного свинца. Плавка первого основывается на переработке свинцовых руд, концентратов и других сложных вторичных материалов в сырой черновой свинец, нуждающийся в последующей обработке. Плавка второго ориентирована на ломе аккумуляторных батарей и других отходах.

#### 1.3.2.1. Плавка во вращающейся печи (короткобарабанной)

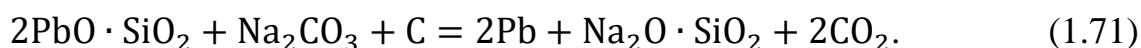
Плавка свинецсодержащих материалов это окислительно-восстановительный процесс при температурах 1100-1200°C с использованием флюсов (кальцинированная сода, железная стружка) и восстановителя (коксовая мелочь [63]).

Свинец и шлакоштейновый расплав находятся в нижней части печи по всей ее длине. Факел нагревает стенку и при вращении она опускается в расплав, отдавая тепло, после, уже остывшая, снова нагревается. Поддерживая во всем объеме необходимую температуру и перемешивание, процесс идет быстрее и с меньшим расходом топлива.

Процессы, протекающие в печи, и описываются реакциями:



Образование в процессе шлака описывается реакцией:



Продуктом плавки является черновой свинец. В ходе процесса так же образуются возгоны и низко свинцовистый шлак. Так как процесс непрерывный черновой свинец и шлак периодически выводятся из зоны реакции.

На рисунке 19 представлена технологическая схема производства черного свинца с дальнейшей его очисткой от примесей до марочного свинца.

Рисунок 19 - Технологическая схема производства черного свинца с дальнейшей его очисткой от примесей

## 1.4 Теория кинетики выщелачивания

### 1.4.1 Общее уравнение потока выщелачивания

Выщелачивание – сложный гетерогенный процесс взаимодействия растворенных реагентов с твердым веществом. Скорость выщелачивания (количество вещества, переведенное в раствор, за единицу времени), зависит от температуры, скорости перемешивания, концентрации реагентов и других факторов и записывается в общем виде

где  $G$  – количество выщелачиваемого вещества в твердой фазе;

$j$  – поток выщелачивания или удельная скорость выщелачивания;

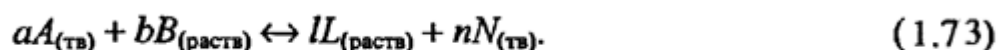
$S$  – поверхность, где протекает взаимодействие фаз.

Выщелачивание проходит в три стадии:

- доставка реагентов к поверхности реакции;
- сама химическая реакция;
- перевод, растворенных продуктов реакции, в объем раствора.

Любая из этих основных стадий может включать в себя дополнительные ступени (такие, как процесс диффузии).

Рассмотрим систему процесса твердое – жидкость. Она соответствует реакции растворения, с образованием новой твердой фазы



Этот процесс включает в себя пять стадий:

- 1) диффузионный перенос компонента В к поверхности твердой фазы через слой жидкости;

- 2) адсорбция реагента В в слой твердой фазы через поры и трещины;
- 3) химическая реакция между поверхностью твердого вещества А и реагентов В, с последующим образованием продуктов L и N;
- 4) перенос растворенного вещества L от зоны реакции через слои твердой фазы;
- 5) унос вещества L через слои жидкого раствора.

Схема модели процесса показана на рисунке 20.

Рисунок 20 – Схема модели выщелачивания:

*I* – слой раствора толщиной  $\delta_1$ , примыкающий к поверхности твердой частицы;  
*II* – слой твердого продукта реакции толщиной  $\delta_2$ ; *III* – непрореагировавшая часть («ядро») выщелачиваемого вещества;  $C_0$  и  $C'_0$  – соответственно концентрации реагента и продукта реакции в растворе;  $C_1$  и  $C'_1$  – концентрации реагента и продукта реакции на границе между твердой фазой и раствором;  $C_2$  и  $C'_2$  – концентрации реагента и продукта реакции на поверхности ядра

Однако, если образование новой фазы, в ходе растворения, не происходит, то две стадии (2 и 4) не протекают, если же реакция идет в среде инертного материала, то пройдут все стадии, ведь реагент и последующие продукты так или иначе диффундируют в слои этого вещества.

Первый закон Фика для потока диффузии реагента через слои раствора, вблизи твердой фазы или внешний диффузионный слой

$$j = -D_1(dC/dx), \quad (1.74)$$

где  $D_1$  – коэффициент диффузии реагента в растворе;  
 $dC/dx$  – градиент концентрации.

Будем считать, что концентрация реагента в этом случае изменяется в пределах от  $C_0$  до  $C_1$

$$j_1 = D_1(C_0 - C_1)/\delta_1. \quad (1.75)$$

Поток реагента через слой продукта реакции или внутренний диффузионный слой записывается в виде

$$j_2 = D_2(C_1 - C_2)/\delta_2, \quad (1.76)$$

где  $D_2$  – коэффициент диффузии реагента в твердой фазе;

Скорость выщелачивания, в случае потока выщелачивания по реагенту т.е. равная единице, по реакции 1.73:

$$j_3 = \vec{K} C_B^{n_B} - \overleftarrow{K} C_L^{n_L}, \quad (1.77)$$

где  $\vec{K}$  и  $\overleftarrow{K}$  – константы скорости соответственно прямой и обратной реакции;

$C_B$  и  $C_L$  – концентрации вещества В и продукта L на поверхности выщелачиваемого вещества;

$n_B$  и  $n_L$  – соответственно порядок прямой реакции и обратной.

Для диффузии продукта через внутренний и внешний диффузионный слой

$$j'_4 = D'_2(C'_2 - C'_1)/\delta'_2; \quad (1.78)$$

$$j'_5 = D'_1(C'_1 - C'_0)/\delta'_1, \quad (1.79)$$

где  $D'_2$  и  $D'_1$  – коэффициенты диффузии растворимого продукта в слое твердого продукта этой реакции и в растворе соответственно.

Напишем связанные линейные соотношения потоков диффузии продукта реакции L с потоками реагента В

$$j_4 = \frac{b}{l} j'_4 = \frac{b D'_2}{l \delta'_2} (C'_2 - C'_1); \quad (1.80)$$

$$j_5 = \frac{b}{l} j'_5 = \frac{b D'_1}{l \delta'_1} (C'_1 - C'_0). \quad (1.81)$$

Допустим, что потоки  $j_1$  и  $j_5$  не равны, концентрации в этом соотношении будут изменяться так, что их изменения приведут к уравнению потоков. Представим такую концентрацию реагента  $C_1$ , при которой поток реагента через слой раствора

$j_1$ , на границе раздела твердого продукта и раствора, будет больше потока реагента через твердый слой продукта  $j_2$ . В этом случае, реагент подводится к границе раздела быстрее, чем уходит от нее (концентрация  $C_1$  растет), тогда поток  $j_1$ , будет уменьшаться, а  $j_2$ , расти.

Не стоит забывать о том, что при протекании реакции будут изменяться различные параметры от концентрации реагента и продукта, до толщины слоя твердого продукта реакции, что приведет к уменьшению потоков всех стадий. Если считать скорость выщелачивания достаточно медленной, а потоки на стадиях будут выравниваться быстро, можно говорить о том, что эти потоки изменяются одновременно, а значит всегда выполняется условие их равенства между собой или так называемый установившийся режим:  $j_1 = j_2 = j_3 = j_4 = j_5 = j$ , по выражениям (1.75 – 1.77, 1.80, 1.81) получаем систему

$$\begin{aligned}
 j &= \frac{D_1}{\delta_1}(C_0 - C_1); \text{(I)} \quad j = \frac{D_2}{\delta_2}(C_1 - C_2); \text{(II)} \quad j = \vec{K}C_2^{n_p} - \overleftarrow{K}(C_2')^{n_r}; \text{(III)} \\
 j &= \frac{bD_2'}{l\delta_2}(C_2' - C_1'); \text{(IV)} \quad j = \frac{bD_1'}{l\delta_1}(C_1' - C_0'). \text{(V)}
 \end{aligned} \tag{1.82}$$

При прочих известных величинах образуется система из пяти уравнений с пятью неизвестными ( $C_1, C_2, C_1', C_2', j$ ), которое имеет одно решение.

Опустим все преобразования и запишем готовый результат

$$j = [C_0 - (C_0'/\tilde{K})] / \left[ \frac{\delta_1}{D_1} + \frac{\delta_2}{D_2} + \frac{1}{K} + \frac{1}{\tilde{K}} \frac{l}{b} \left( \frac{\delta_1'}{D_1'} + \frac{\delta_2'}{D_2'} \right) \right], \tag{1.83}$$

Расчет потока можно выполнить как графическим методом, так и численным. В графическом методе (рисунок 21), строятся две зависимости от  $j$  левой и правой части. Точка пересечения этих зависимостей (прямой 1 и кривой 2) будет искомым значением  $j$ .

Рисунок 21 – Схема определения потока графическим методом (масштаб условный):

1 – левая, 2 – правая части уравнения (1.83)

В том случае, если реакция практически не обратима, анализ и расчет потока выщелачивания становятся легче так как, исчезает вторая часть в уравнении (1.77)

$$j_3 = K_1 C_2^{n_B}. \quad (1.84)$$

в системе уравнений (1.82) остается три уравнения

$$j = (\delta_1/D_1)(C_0 - C_1); \text{ (I) } j = (\delta_2/D_2)(C_1 - C_2); \text{ (II) } j = KC_2^n, \text{ (III)} \quad (1.85)$$

#### 1.4.2 Диффузионная кинетика с участием двух (или более) растворенных реагентов

В процессах выщелачивания зачастую используются два реагента.

Скорость реакции, представленной ниже, зависит от концентраций реагентов следующим образом (лимитирующая стадия диффузия)

$$aA_{(\text{раств})} + bB_{(\text{раств})} + qQ_{(\text{тв})} = lL_{(\text{раств})}. \quad (1.86)$$

Количество растворяемого вещества Q, которое связана соотношениями с расходом реагентов А и В и таким же стехиометрическим соотношением с продуктом реакции L.

Выражая потоки диффузии компонентов А и В, используя соответственно коэффициенты диффузии и градиенты

$$j_Q = (q/a)(D_A/\delta_A)(C_{0(A)} - C_{\text{пов}(A)}); \quad (1.87)$$

$$j_Q = (q/b)(D_B/\delta_B)(C_{0(B)} - C_{\text{пов}(B)}); \quad (1.88)$$

$$\frac{1}{a} \frac{D_A}{\delta_A} (C_{0(A)} - C_{\text{пов}(A)}) = \frac{1}{b} \frac{D_B}{\delta_B} (C_{0(B)} - C_{\text{пов}(B)}), \quad (1.89)$$

где  $C_{0(A)}$  и  $C_{0(B)}$  – концентрации веществ в объеме раствора;

$C_{\text{пов}(A)}$  и  $C_{\text{пов}(B)}$  – концентрации веществ на поверхности твердой фазы;

$\delta_A$  и  $\delta_B$  – толщина диффузионного слоя (если диффузия внешняя  $\delta_A \neq \delta_B$ ).

Пусть  $C_{0(B)} = \text{const}$ . Тогда при небольших концентрациях компонента А, много меньшей, чем концентрация В в растворе, концентрация вещества на поверхности

будет нулевой потому, что после подвода реагента он незамедлительно вступает в реакцию. В это время наблюдается избыточная концентрация В на этой поверхности, так как вступает в реакцию, лишь его эквивалентная диффундирующему к этой поверхности количеству вещества А.

Из уравнений (1.87) и (1.89) получаем:

$$j_Q = (q/a)(D_A/\delta_A)C_{0(A)}; \quad (1.90)$$

$$C_{\text{пов}(B)} = C_{0(B)} - \frac{b D_A \delta_B}{a D_B \delta_A} C_{0(A)}. \quad (1.91)$$

Из вышесказанного следует, что по мере увеличения концентрации компонента А, скорость выщелачивания растет. Концентрация В, в это время, уменьшается.

Если концентрация В у поверхности реакции упадет до нуля, рост скорости выщелачивания остановится. Повышение концентрации А, в данном случае, не даст прироста скорости (рисунок 22).

Рисунок 22 – Зависимость удельной скорости выщелачивания (а), концентрации реагентов А (б) и В (в) на поверхности от концентрации реагента А в растворе

Критическую концентрацию вещества А, получаем из уравнения (1.91)

$$C_{\text{пов}(B)} = C_{0(B)} - \frac{b D_A \delta_B}{a D_B \delta_A} C_{0(A)} = 0;$$

$$C_{0(A)} = C_{0(B)}(a/b)(D_B/\delta_A)(\delta_A/\delta_B). \quad (1.92)$$

Максимальная скорость, при критической концентрации, можно найти подстановкой в уравнение (1.90) значение  $C_{0(A)}$  (или принять  $C_{\text{пов}(B)} = 0$  в уравнении (1.88)):

$$j_{\text{max}(Q)} = (q/b)(D_B/\delta_B)C_{0(B)}. \quad (1.93)$$

Вывод состоит в том, что увеличение одной из концентраций приводит к росту скорости, но до тех пор, пока не достигнут соотношения



$$C_{\alpha(A)}/C_{\alpha(B)} = (a/b)(D_B/D_A)(\delta_A/\delta_B). \quad (1.94)$$

Где их концентрации на поверхности будут равняться нулю.

### 1.4.3 Закономерности протекания процесса в кинетической области

Теория столкновений – скорость химической реакции определяется числом активных столкновений реагирующих молекул.

То есть, если продукт химической реакции L образуется в объеме за единицу времени от реакции между  $n_A$  молекулами компонента А (далее А) и  $n_B$  молекулами компонента В (далее В), то скорость реакции зависит от частоты столкновений, участвующих А и В.

Частота столкновений зависит от числа всех различных молекул, которые участвуют в этих столкновениях и от доли этих молекул подобных столкновений. Можно сказать, что вероятность участия молекул А пропорциональна их доли от общего числа молекул (концентрация А возведенная в степень  $n_A$ ). Это справедливо и для В.

$$dN_L/(Vdt) \sim z_n C_A^{n_A} C_B^{n_B}, \quad (1.95)$$

где  $N_L$  – число молекул продукта L;

V – объем зоны реакции;

$z_n$  – число столкновений n молекул в единицу времени (сильно зависит от n);

$C_A$  и  $C_B$  – концентрации А и В.

Условия выполнения для обеспечения химической реакции столкновением А и В:

- взаимная ориентировка молекул в момент удара (определенным образом);
- кинетическая энергия молекул должна быть большой для обеспечения “энергии активации” при ударе, а также распадаться с образованием продукта реакции.

Доля таких столкновений с достаточной кинетической энергией пропорциональна множителю Больцмана  $e^{-E/(RT)}$  или же общему числу молекул с энергией, превышающих E.

Формула расчета числа молекул продукта в единицу объема и времени.

$$dN_L/(Vd\tau) = kz_n p e^{-E/(RT)} C_A^{n_A} C_B^{n_B} = k_0 e^{-E/(RT)} C_A^{n_A} C_B^{n_B}, \quad (1.96)$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности;

$k_0$  – предэкспоненциальный множитель.

Сделав все необходимые замены и объединения, а именно меняем  $N_L$  на пропорциональную величину массы  $G_L$  или  $C_L$  (так как количество вещества в этой единице объема и есть концентрация продукта) и оставляем все величины, зависящие от концентраций (остальные объединяем в константу скорости  $K$ ).

$$dG_L/(Vd\tau) = KC_A^{n_A} C_B^{n_B}, \quad (1.97)$$

$$dC_L/d\tau = KC_A^{n_A} C_B^{n_B}. \quad (1.98)$$

где  $n_A$  и  $n_B$  – порядок реакции.

В случае, когда одна элементарные стадии сложной реакций различны в скорости, показатели степени в уравнении соответствуют стехиометрии самой медленной из них. Если маленькая скорость присуща двум реакциям, то порядок реакции связан с их стехиометрией.

Химическая реакция может быть, как обратимой, так и необратимой. Когда константа равновесия реакция относительно небольшая, имеет место быть разность между прямым и обратным процессом

$$\frac{dC_L}{d\tau} = K_1 C_A^{n_A} C_B^{n_B} - K_2 C_L^{n_L} C_M^{n_M}, \quad (1.99)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  – константы скорости прямой и обратной реакции;

$C_L$  и  $C_M$  – концентрации продуктов реакции.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Методика исследований

Объектом исследования является сульфатно-свинцовый кек, отобранный в ПАО «ЧЦЗ».

Для выполнения исследовательской работ по изучению степени извлечения свинца в раствор в процессе выщелачивания свинцовых продуктов в солевом (NaCl) растворе необходимо выполнить эксперименты с изменением следующих технологических параметров:

1. Соотношения жидкого твердого в диапазоне от 50 до 250 г/л;
2. Длительность выщелачивания в диапазоне от 15 до 60 минут.

В качестве постоянных параметров, по результатам выполненного литературного обзора, приняты концентрация хлорида натрия – 150 г/л; температура выщелачивания – 25 °С.

Дополнительно, для изучения кинетики выщелачивания свинца из свинцовых продуктов, выполнен ряд экспериментов с изменением времени и температуры выщелачивания. Выполнен подбор кинетических уравнений, выбрано оптимальное уравнение для расчёта энергии активации.

Матрица экспериментов по влиянию твердого к жидкому (Ж:Т) представлена в таблице 13. Матрица экспериментов по влиянию длительности перемешивания представлена в таблице 18.

#### 2.1.1. Порядок проведения эксперимента

Ниже описан порядок проведения стандартного эксперимента:

В стакан объемом один литр заливалась вода - 200 мл. По данным таблиц 13 и 18 (матрицы эксперимента) добавлено соответствующее количество поваренной соли. Для осуществления постоянной скорости перемешивания компонентов использовали магнитную мешалку MLW RH 3 со скоростью вращения 900 rpm. После растворения соли и достижения соответствующей температуры, добавляли соответствующее количество исходного сульфатно-свинцового кека исходя из соотношения Ж:Т.

Длительность выщелачивания фиксировали с использованием секундомера (иногда с использованием смартфона). Во время эксперимента осуществляли контроль температуры термометром.

Фильтрацию осуществляли с помощью воронки Бюхнера и колбы Бунзена, фильтровали через фильтр обеззоленный (белая лента). Фильтр провешивали для дальнейшего расчёта влажности твердого остатка. Во время фильтрации для разряжения использовали ручной насос. Вакуум не фиксировали. Из отфильтрованного раствора брали аликвоту объемом 50 мл и для ее консервации добавляли 2,5 мл соляной кислоты ГОСТ 3118-77 “Реактивы. Кислота соляная. Технические условия”. Твердый остаток после фильтрации взвешивали до и после сушки на лабораторных весах DX - 200 для расчёта влажности.

Для изучения исходных материалов и контроля степени извлечения свинца использовалось оборудование, расположенное в НОЦ «Нанотехнологии» ЮУрГУ и на кафедре «Материаловедение и металлургические технологии». Список оборудования и область применения:

- Комплекс сканирующей электронной микроскопии Jeol JSM-7001F, EDS Oxford INCA X-max 80, WDS Oxford INCA WAVE, EBSD и HKL для изучения химического состава твердого остатка и исходных материалов.

- Дифрактометр рентгеновский порошковый Rigaku Ultima IV для изучения фазового состава исходных материалов.

### 2.1.2. Порядок обработки результатов

В качестве данных, при расчетах влажности, выхода твердого и извлечение в раствор, использовались результаты анализа химического состава исходного кека и сухого остатка выщелачивания (таблица 11). Сведения, полученные в ходе работы, которые были использованы для расчетов, представлены в таблице 10 (на примере образца 1.1).

Таблица 10 - Исходные данные для расчета влажности и выхода твердого

Масса кека	Масса фильтра	Масса влажного остатка + фильтр	Масса сухого остатка + фильтра	Масса сухого остатка
г	г	г	г	г
10,002	1,91	16,459	10,205	8,295

Расчет влажности твердого остатка, после выщелачивания осуществлялся по формуле (рассчитано для примера).

$$\varphi = \frac{m_{\text{вл.ост+ф}} - m_{\text{сух.ост+ф}}}{m_{\text{вл.ост+ф}} - m_{\text{ф}}} \cdot 100\% = \frac{16,459 - 10,205}{16,459 - 1,91} \cdot 100\% = 43\%. \quad (2.1)$$

Выход твердого считается, как масса сухого остатка, деленная на массу кека по формуле.

$$\eta = \frac{m_{\text{сух.ост}}}{m_{\text{кека}}} \cdot 100\% = \frac{8,295}{10,002} \cdot 100\% = 82,9\%. \quad (2.2)$$

Для расчета извлечения свинца в раствор понадобятся дополнительные данные о содержании элементов в материале. Воспользуемся анализом химического состава кека и сухого остатка в таблице 11.

Формула получения извлечения целевых элементов в раствор показана ниже.

$$\alpha_{\text{эл.}} = \frac{C_{\text{эл.}}^{\text{ост.}} \cdot m_{\text{сух.ост.}}}{C_{\text{эл.}}^{\text{исх.}} \cdot m_{\text{кека}}} \cdot 100\% = \frac{44,65}{48,38} \cdot 100\% = 76,54\%. \quad (2.3)$$

На основании выражений (2.1 – 2.3) были получены расчетные данные для всех последующих экспериментов, результаты которых описаны в п. 2.3.

Таблица 11 - Химический состав исходного сульфатно-свинцового кека и сухого остатка выщелачивания

Содержание элементов в кеке с СЭМ, % масс.								
Элемент	O	Na	Al	Si	S	Cl	K	Ca
масс.%	26,03	0,44	0,56	1,9	8,38	0,0001	0,25	0,51
Элемент	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Sn	Ba	Pb
масс.%	0,05	4,6	0,88	4,26	2,37	1,05	0,32	48,38
Содержание элементов в сухом остатке с СЭМ, % масс.								
Элемент	O	Na	Al	Si	S	Cl	K	Ca
масс.%	29,89	0,68	0,53	2,39	5,77	1,37	0,12	0,03
Элемент	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Sn	Ba	Pb
масс.%	0,07	4,93	0,92	3,56	3,33	1,27	0,5	44,65

## 2.2. Изучение химического и фазового состава сульфатно-свинцового кека

В качестве исходного материала использовался сульфатно-свинцовый кек цинкового производства.

По предварительной информации из литературного обзора, сульфатного свинцовый кек имеет в своем составе свинец, железо, серебро, медь, цинк и другие компоненты. Химический состав отобранного образца представлен в таблице 12.

Таблица 12 - Химический состав свинцового кека, масс. %

Элемент	O	Na	Al	Si	S	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Ba	Pb
масс.%	26,03	0,44	0,56	1,9	8,38	0,25	0,51	0,05	4,6	0,88	4,26	2,37	0,32	48,38

Данные о химическом составе кека были получены с помощью комплекса сканирующей электронной-микроскопии и имеют отличия от данных из литературного обзора. Учитывая, что целью работ является изучение извлечения свинца, выраженное в процентном соотношении, это не оказало существенного влияния на качество выполнения работ.

На рисунке 22 представлен внешний вид поверхности сульфатно-свинцового кека.

Рисунок 22 – Снимок поверхности сульфатно-свинцового кека в приближении x1000

Видно, что материал представляет собой мелкодисперсную пыль.

Распределение химических элементов с указанного места (рисунок 22) представлено на рисунке 23.

## Рисунок 23 – Распределение элементов в исходном материале

По результату (рисунок 23) видно, что, в основном, кек состоит из свинца, серы и кислорода, предположительно в виде соединений свинца ( $PbS$ ,  $PbSO_4$ ,  $PbO$ ). Возможно кремний находится в виде  $SiO_2$ , так как его спектры с кислородом накладываются друг на друга. Алюминий вместе с мышьяком имеют малые концентрации и, судя по рисунку 21, распределены в материале. Рассматривая положения вкраплений цинка и железа, можно говорить о том, что они находятся в виде соединения  $Fe_2ZnO_4$ . Кальций, в сульфатно-свинцовом кеке, распределяется и иногда концентрируется в отдельных областях, вероятнее всего представлен в виде гипса  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ .

Для предварительного определения количества и качества фаз, в данном случае, воспользуемся данными рентгенофазового анализа (РФА), предварительные результаты РФА, обработанные с помощью компьютерного алгоритма представлены на рисунке 24.

Рисунок 24 – Рентгенофазовый анализ сульфатно-свинцового кека



По предварительным данным, полученным с помощью программного обеспечения, видно, что сульфатно-свинцовый кек состоит из следующих основных фаз:

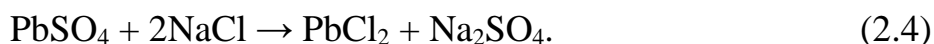
- 1) англезита ( $\text{PbSO}_4$ );
- 2) сфалерит ( $\text{ZnS}$ );
- 3) феррит цинка ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ).

Более точный анализ с использованием подбора пиков из справочных баз не проводился. В основном результаты коррелируют с литературными данными, но не раскрыты на 100%, при проведении точного анализа, количество фаз возможно будет увеличено.

### 2.3. Изучение процесса выщелачивания

Оценка возможности выщелачивания свинца определяли по предварительным результатам расчёта изменения энергии Гиббса из справочных данных.

Изучая справочные данные получили, что изменение энергии Гиббса для реакции (2.4) равна  $-2954,6$  Дж/моль. Если в процессе выщелачивания будут протекать побочные реакции, то с большей вероятностью реагенты будут расходоваться на образование побочных продуктов в первую очередь и только потом на образование хлорида свинца, так как изменение энергии Гиббса для реакции (2.4) имеет небольшое значение.



Помимо свинца в раствор в ходе выщелачивания будут извлекаться и другие побочные элементы, например, цинк по реакции:



#### 2.3.1 Влияние соотношения жидкого к твердому

Исследования по влиянию соотношения жидкого к твердому при выщелачивании свинца велись при следующих постоянных параметрах:  $C_{\text{NaCl}} = 150$  г/л,  $C_{\text{HCl}} = 0$  мл/л,  $T \approx 25^\circ\text{C}$  и длительности перемешивания 15 минут.

В таблице 13 представлены параметры экспериментов.

Таблица 13 – Матрица экспериментов

Параметр	Ед. измер	Номер эксперимента				
		1	2	3	4	5
Концентрация HCl	мл/л	0	0	0	0	0
Соотношение твердого к жидкому (Ж:Т)*	г/л	50	100	150	200	250
Концентрация NaCl	г/л	150	150	150	150	150
Температура	°С	25	25	25	25	25
Длительность	мин	15	15	15	15	15

В ходе выполнения работы по ранее рассмотренной методике (п.2.1), для удобства работы с реагентами, работали с 200 мл объемом раствора, со скоростью вращения мешалки 900 rpm, фильтруя через бумажный фильтр (Белая лента).

В таблице 14 представлен перерасчет исходных данных на раствор объемом 200 мл.

Таблица 14 – Исходные данные перед началом эксперимента

№опыта	Объем р-ра		Концентрация HCl	Количество кека- PbSO4	Концентрация NaCl
	мл	дм3	дм3	г	г
1.1	200	0,2	0	10,002	30,002
1.2	200	0,2	0	10,000	30,001
2	200	0,2	0	20,001	30,000
3	200	0,2	0	30,002	30,002
4	200	0,2	0	40,003	30,002
5	200	0,2	0	50,002	30,002

В таблице 15 указаны расчетные параметры. Порядок расчета данных о влажности и выхода твердого продукта были описаны выше (п. 2.1.2.).

Таблица 15 – Измеряемые и расчётные параметры

№ опыта	Масса фильтра	Влажность	Масса твердого остатка	Выход твердого	Объём ф-та		Плотность ф-та	Длит. фильт-ии
	г	%	г	%	мл	дм <sup>3</sup>	г/дм <sup>3</sup>	мин
1.1	1,91	43,0	8,295	82,9	189,6	0,1896	1189	20
1.2	0,884	31,4	10,386	103,9	200	0,2	1124	10
2	1,71	44,6	18,053	90,3	179	0,179	1215	34
3	1,717	37,0	29,376	97,9	184	0,184	1160	51
4	1,729	36,4	39,671	99,2	181	0,181	1147	70
5	1,745	35,4	49,776	99,5	179	0,179	1134	72

Также в ходе эксперимента 1.2 объем фильтрата равен исходному объему воды, при учете что твердый остаток остаётся влажным (около 30-40%). Предварительно, это можно отнести к изменению объёма растворов при изменении концентрации элементов в нём, также не исключается погрешность в измерении объемов. Окончательный вывод о равенстве объёмов не изучен.

В таблице 16 показаны результаты анализа спектральным электронным микроскопом сухого остатка после выщелачивания.

Таблица 16 – Результаты СЭМ. Химический состав сухого остатка выщелачивания

№опыта	Содержание в твердом остатке с СЭМ, % масс.															
	O	Na	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Sn	Ba	Pb
1.1	29,89	0,68	0,53	2,39	5,77	1,37	0,12	0,03	0,07	4,93	0,92	3,56	3,33	1,27	0,5	44,65
1.2	28,83	3,73	0,48	2,38	6,25	4,07	0,14	0,18	0,11	4,9	0,89	3,37	3,36	1,3	0,36	39,64
2	25,48	0,92	0,39	2,23	7,39	0,24	0,13	0,09	0,08	4,47	0,92	3,18	2,89	1,17	0,3	50,11
3	27,4	2,07	0,38	2,11	7,54	0,67	0,16	0,29	0,1	4,85	0,81	3,58	2,76	1,1	0,27	48,29
4	25,56	1,54	0,38	2,11	7,54	0,67	0,16	0,29	0,1	4,85	0,81	3,58	2,76	1,1	0,27	48,29
5	26,36	1,48	0,38	2,14	7,51	0,77	0,18	0,42	0,15	4,88	0,89	3,59	2,89	1,17	0,21	46,97

Рассмотрим поверхность сухого остатка выщелачивания эксперимента 1.1. На рисунке 25 видно, что в результате выщелачивания сульфатно-свинцового кека, в сухом остатке были обнаружены крупные кристаллы  $PbCl_2$ . Размер этих кристаллов связан с достаточно большим соотношением твердое/жидкое и концентрации соли ( $NaCl$ ). В последующих экспериментах, таких крупных зерен получить не удалось.

Рисунок 25 – Снимок поверхности сухого остатка выщелачивания в увеличении  $\times 1000$

Рисунок 26 – Распределение элементов в сухом остатке выщелачивания, эксперимент 1.1

Из рисунка 26 можно наблюдать, что практически вся концентрация, оставшегося в твердом остатке хлора, сосредоточена в этих крупных кристаллах. Помимо хлоридов свинца, полученных в ходе процесса, в остатке присутствуют сульфиды и/или сульфаты свинца. Сказывается недостаточная длительность перемешивания и низкая температура процесса, которые не позволяют добиться полного выщелачивания сульфатно-свинцового кека. Также в сухом остатке остаются ферриты цинка в виде небольших вкраплений по всей поверхности.

В таблице 17 представлены данные по влиянию твердое/жидкое на извлечение свинца и цинка в раствор.

Таблица 17 - Влияние твердое/жидкое на извлечение  $Pb$  и  $Zn$  в раствор (при постоянных  $NaCl$  - 150 г/л,  $T$  - 21 °С,  $HCl$  - 0 мл/л,  $t$  - 15мин)

№	Твердое/ жидкое г/дм <sup>3</sup>	Извлечение в раствор, %		$Pb$ в твердом
		$Pb$	$Zn$	% масс.
исх.	-	-	-	48.38
1.1	50	23.46	30.69	44.65
1.2	50	14.90	17.84	39.64
2	100	6.51	32.62	50.11
3	150	2.27	17.72	48.29
4	200	1.01	16.66	48.29
5	250	3.35	16.11	46.97

Рисунок 27 – Влияние твердое/жидкое на извлечение  $Pb$  и  $Zn$  в раствор

Эксперименты с 1 по 5 велись с увеличением концентрации исходного кека. Его повышение приводит к снижению показателей извлечения свинца и цинка. Особенно сильно это влияние выражено в показателях свинца, при низком

твердое/жидкое ( $50 \text{ г/дм}^3$ ), процент извлечения достигает отметки  $\approx 15\%$ . Однако в последующих экспериментах, с увеличением этого соотношения, процент извлечения стремится к нулю.

Из результатов видно, что наибольшее извлечение свинца было получено при соотношении твердое/жидкое к NaCl, как 1/3. Однако эта плотность пульпы является необоснованно низкой для экономичного использования. При использовании более высоких плотностей пульпы наблюдается уменьшение извлечения свинца. Считалось, что причиной этого снижения является то, что концентрация NaCl вокруг частиц остатка была недостаточной для растворения свинца в жидком растворе соли.

### 2.3.2 Влияние длительности перемешивания

Было проведено 16 экспериментов с температурами: 25, 40, 60 и 80 °C. При этом в каждой из температур менялось время перемешивания от 15 до 60 минут. Исходные данные приведены в таблице 20.

Анализируя прошедшие опыты, были выбраны следующие значения параметров:  $C_{\text{NaCl}} = 250 \text{ г/л}$ ,  $C_{\text{HCl}} = 0 \text{ мл/л}$  и твердое/жидкое = 50 г/л. Скорость перемешивания осталась неизменной. Эти и другие исходные данные представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Матрица проведения экспериментов

Параметр	Ед. измер	Номер эксперимента							
		6	7	8	9	10	11	12	13
НСI	мл/л	0	0	0	0	0	0	0	0
Твердое/ жидкое	г/л	50	50	50	50	50	50	50	50
NaCl	г/л	250	250	250	250	250	250	250	250
Температура	°С	25	25	25	25	80	80	80	80
Длительность перемешивания	мин	15	30	45	60	15	30	45	60
Параметр	Ед. измер	Номер эксперимента							
		14	15	16	17	18	19	20	21
НСI	мл/л	0	0	0	0	0	0	0	0
Твердое/ жидкое	г/л	50	50	50	50	50	50	50	50
NaCl	г/л	250	250	250	250	250	250	250	250
Температура	°С	40	40	40	40	60	60	60	60
Длительность перемешивания	мин	15	30	45	60	15	30	45	60

В таблице 19 показаны значения полученные и рассчитанные в ходе эксперимента. Расчетными являются выход твердого и влажность (в п.2.1.2 был рассмотрен расчет этих данных).

Таблица 19 – Расчетные и экспериментальные данные

№ опыта	Масса фильтра	Влажность	Масса твердого остатка	Выход твердого	Объем ф-та		Плотность ф-та	Время филь-ии
	г	%	г	%	мл	дм3	г/дм3	мин
6	1,731	54,9	10,814	108,1	200	0,2	1180	45
7	0,311	41,7	8,054	80,5	210,5	0,2105	1169.48	10
8	0,31	33,1	8,385	83,9	210	0,21	1178.4	12
9	0,304	40,1	8,641	86,4	209	0,209	1175	11
10	0.306	41.2	12.679	50.7	495	0.495	1269.6	23
11	0.289	44.9	12.169	48.7	455	0.455	1380.02	25
12	0.307	46.8	11.374	45.5	455	0.455	1381.59	24
13	0.609	37.5	12.604	50.4	410	0.41	1536.19	11
14	0.3	39.7	17.076	68.3	485	0.485	1281.8	20
15	0.315	43.2	16,000	64.0	490	0.49	1269.08	17
16	0.286	31.8	20.575	82.3	490	0.49	1264.98	21
17	0.286	39.8	17.969	71.9	485	0.485	1278.64	30
18	0.312	44.2	14.948	59.8	489	0.489	1274.47	22
19	0.302	41.8	13.165	52.7	495	0.495	1267.45	26
20	0.312	44.7	13.591	54.4	468	0.468	1336.37	27
21	0.314	40.8	14.48	57.9	485	0.485	1289.73	25

В таблице 20 показаны результаты РЭМ по анализу химического состава сухого остатка. Состав был посчитан средним значением с трех точек анализа поверхности.



Таблица 20 – Результаты РЭМ. Химический состав сухого остатка  
выщелачивания

№	Содержание элементов в сухом остатке с РЭМ, % масс.											
	O	Na	Al	Si	S	Cl	Fe	Zn	As	Sn	Ba	Pb
6	36.29	3.68	0.66	5.04	3.1	5.05	9.44	6.31	7.4	2.7	0.86	18.01
7	24.64	2.76	9.22	5.42	2.42	14.99	9.05	5.67	4.27	2.27	0.78	18.13
8	23.33	2.38	2.32	5.74	2.92	11.49	10.52	6.92	4.77	2.22	1.02	25.7
9	28.96	1.3	19.27	2.93	2.4	19.87	5.55	3.35	2.14	1.28	0	12.14
10	23.45	5.22	1.05	7.87	3.35	11.33	13.9	9.27	7.05	3.34	0.99	12.61
11	26.65	1.45	0.96	8.32	5.48	7.1	13.78	8.45	6.83	3.88	1.55	9.45
12	24.92	4.22	0.92	9.85	3.36	8.1	14.94	9.41	7.7	3.99	1.4	10.83
13	28.42	4.03	0.45	8.5	6.38	5.19	14.85	9.22	7.16	4.36	1.28	5.88
14	24.49	3.29	8.11	5.93	2.6	14.4	10.68	7.47	4.98	2.35	0.99	14.73
15	22.43	2.68	2.01	7.28	3.78	11.5	12.44	7.94	5.96	3.14	1.18	19.66
16	32.31	1.25	19.46	3.5	2.77	16.68	6.69	4.9	2.9	1.01	0	8.51
17	22.06	2.97	1.54	7.39	3.78	10.11	12.98	8.93	6.21	3.27	1.6	19.16
18	22.41	2.95	0.78	9.33	4.97	6.27	16.74	9.47	7.53	3.88	1.57	14.1
19	23.3	4.1	0.92	9.84	4.24	7.53	15.54	10.15	8.75	3.99	1.37	10.27
20	23.46	4.95	6.69	7.21	3.2	13.43	11.94	8.01	5.6	3.02	1.02	11.47
21	24.07	2.91	0.69	10.07	4.1	6.04	16.47	9.42	8.74	4.53	1.37	11.57

Наименьшее содержание свинца, по данным таблицы 20, в 13 эксперименте. Рассмотрим подробнее его состав и поверхность.

На рисунке 28 показан снимок с РЭМ в увеличении  $\times 750$  поверхности сухого остатка эксперимента под номером 13.

### Рисунок 28 - Снимок поверхности сухого остатка в увеличении $\times 750$

Спектр 1 и спектр 3 на рисунке 28 указывают на кристаллы хлорида свинца  $PbCl_2$ , содержащим 67,39 и 64% свинца, а хлора 19,77 и 23,67% соответственно. Остальное это железо, цинк, мышьяк и кремний. Цинк, скорее всего, в данном случае находится в виде феррита ( $Fe_2ZnO_4$ ).

Точки спектр 2 и спектр 6 на этом рисунке указывают на кристаллы с ромбической решеткой. По составу элементов можно с уверенностью сказать, что это кристаллы гипса с содержанием, соответственно, кальция 22,40 и 17,05%, кислорода 44,61 и 28,87%, сера 20,4 и 17,33%. Однако если в первой точке содержание железа около 0,75%, а цинк отсутствует, то во второй точке они в достаточном количестве, чтобы утверждать о присутствии феррита цинка, либо других соединений ( $ZnO$ ,  $ZnS$ ,  $Fe_2O_3$ ).

В точках спектр 4 и спектр 7, судя по данным химического анализа, присутствуют множество фаз и точно сказать какие фазы и в каком соотношении они находятся затруднительно. Большое количество кремния в этих точках указывает на возможное присутствие силикатов в составе фазы.

В основе фазы в точке спектр 5 возможно лежат ферриты цинка и оксиды кремния, так как содержание элементов, из которых они состоят, достаточно высокое.

В точке спектр 8 фаза имеет в своем составе большое количество хлоридов таких, как  $NaCl$  и  $PbCl_2$ , концентрация кислорода в 24,95% говорит и о присутствии в составе фазы оксидов металлов или о наличии феррита цинка.

Содержание элементов во всех точках представлено в таблице 21.

Таблица 21 - Химический анализ фаз в РЭМ, масс %

Точка	O	Na	Si	S	Cl	Ca
Сп. 1	6.80	-	1.34	-	19.77	-
Сп. 2	44.61	2.24	7.43	20.58	0.72	22.40
Сп. 3	6.21	-	-	-	23.67	-
Сп. 4	32.52	3.27	19.34	2.39	6.48	-
Сп. 5	33.19	-	11.00	5.07	2.74	2.69
Сп. 6	28.87	2.07	6.19	17.33	2.29	17.05
Сп. 7	32.01	3.89	14.43	4.43	10.08	1.78
Сп. 8	24.95	12.2	3.57	2.52	29.93	-
Точка	Fe	Zn	As	Sn	Ba	Pb
Сп. 1	1.29	1.93	1.48	-	-	6.80
Сп. 2	0.75		1.28	-	-	44.61
Сп. 3	2.30	1.60	2.14	-	-	6.21
Сп. 4	6.95	2.81	7.46	4.00	1.87	32.52
Сп. 5	18.45	12.02	5.22	5.85	2.77	33.19
Сп. 6	9.63	4.69	7.13	4.74	-	28.87
Сп. 7	6.58	2.47	10.75	4.54	1.70	32.01
Сп. 8	3.58	2.29	5.53	2.51	4.16	24.95

В таблице 22 представлены данные влияния длительность перемешивания на извлечение свинца и цинка в раствор.

Таблица 22 – Влияние длительности перемешивания на извлечение Pb и Zn в раствор (при постоянных NaCl = 250 г/л, HCl = 0 мл/л, твердое/жидкое = 50 г/л)

№	Температура, °С	Длительность перемешивания, мин	Извлечение в раствор, %	
			Pb	Zn
6	21	15,00	59,74	0,00
7	21	30,00	69,82	20,72
8	21	45,00	55,46	9,37
9	21	60,00	78,32	36,06
10	80	15,00	86,78	19,48
11	80	30,00	90,49	24,88
12	80	45,00	89,82	23,34
13	80	60,00	93,87	19,97
14	40	15,00	79,20	15,80
15	40	30,00	73,99	15,99
16	40	45,00	85,52	25,62
17	40	60,00	71,53	3,72
18	60	15,00	82,57	10,66
19	60	30,00	88,82	13,57
20	60	45,00	87,11	22,66
21	60	60,00	86,15	12,55

Исследование влияния длительности перемешивания проводилось в интервале времени от 15 до 60 минут, при температурах 21, 40, 60 и 80 °С.

Из рисунков 29 и 30 видно, что увеличение продолжительности реакции более 15 минут при температуре 40 °С вызвало постепенное снижение извлечения свинца и цинка. Данное anomальное поведение извлечения цинка и свинца не было исследовано.

После экспериментов по выщелачиванию соевым раствором было показано, что максимальное получаемое извлечение свинца составляло 93,87%, когда экспериментальные параметры были выбраны для концентрации NaCl, равной 250 г / л, температуры реакции, равной 80 °С, отношения твердое вещество / жидкость, равного 1/5 и продолжительность реакции 60 минут. При этом при выщелачивании соевым раствором из остатка извлекался не только свинец, но также растворялся цинк в растворе (рисунок 30).

Рисунок 29 - Влияние длительности перемешивания на извлечение Pb в раствор

### Рисунок 30 - Влияние длительности перемешивания на извлечение Zn в раствор

В конечном итоге раствор после выщелачивания содержит ионы  $Pb^{2+}$  вместе с низкими концентрациями растворенного Zn и других элементов. Чтобы отделить растворенный свинец от других металлов, можно использовать несколько методов, таких как цементация, электрохимическое извлечение, ионный обмен или кристаллизация  $PbCl_2$  путем охлаждения раствора для выщелачивания. Любой подходящий метод может быть применен для получения свинца из раствора после стадии очистки.

#### 2.4. Предварительный выбор оптимальных режимов выщелачивания

Опираясь на литературный обзор и экспериментальные данные рекомендуются следующие параметры выщелачивания свинца:

- соотношение твердое/жидкое – 50 г/л;
- концентрация хлорида натрия – 250 г/л;
- температура выщелачивания 80-90 °С;
- длительность выщелачивания от 60 минут (возможно до 2 часов).

Температуру процесса можно поднять до 90 °С, так как разница в извлечении свинца при 60 и 80 °С достигает в среднем 4%, но с увеличением длительности выщелачивания эта разница растёт. Увеличивая длительность выщелачивания до 2 часов извлечение свинца в раствор будет достигать ≈95-97%. Оставшийся свинец остается в основном в виде нерастворимых соединений ( $PbS$ ) [45-51].

#### 2.5. Предварительное описание технологической схемы

По результату выбора оптимальных режимом выщелачивания сульфатно-свинцового кека, подготовлены предварительная технологическая схема процесса производства металлического свинца в т.ч. выщелачивания свинца из сульфатно-свинцового кека.

Технологическая схема по солевому выщелачиванию и электролиза свинца с указанием потоков реагентов и материалов представлена на рисунке 31.

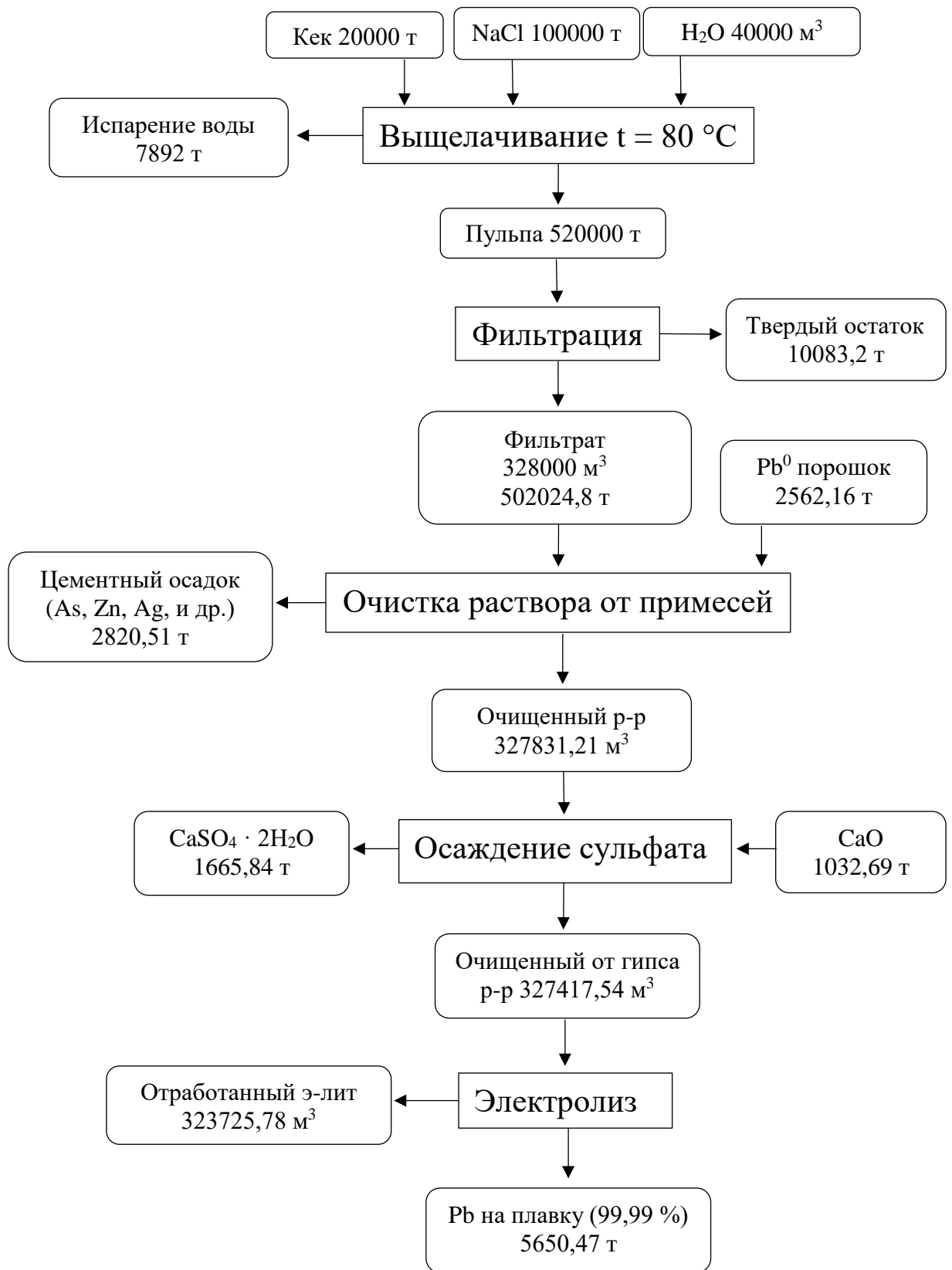
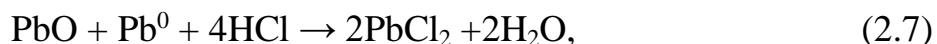


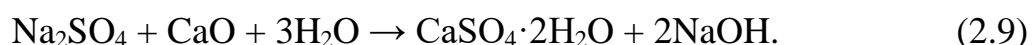
Рисунок 31 – Предварительная технологическая схема с указанием потоков реагентов и материалов

Выщелачиватель представляет собой растворенную соль в воде, которая способна растворять сульфат свинца. В наилучшем эксперименте

эффективность выщелачивания из сульфатно свинцового кека составляла 93,87%. Основные возможные реакции:



В ходе технологического процесса при полном цикле, кислота регенерируется и единственным расходным материалом является известь, которая уходит на очистку раствора от сульфат-иона при его осаждении.



Для очистки раствора цементацией от более благородных металлов, чем свинец, вводят порошкообразный свинец по реакции:



В электролизере, описанном в литературном обзоре, получают катодный свинец в виде губки. Одно из главных отличий от стандартной практики получения свинца в виде пластин состоит в том, что процесс непрерывный и, регенерируемая в процессе соляная кислота, постоянно удаляется из зоны реакции и возвращается в ванну для выщелачивания.

Основные процессы, протекающие при электролизе:



Реакции, протекающие на катоде и аноде:

- катод  $\text{Pb}^{+2} + 2\text{e} = \text{Pb}^0$ ;
- анод  $\text{O}_2^{-2} - 4\text{e} = \text{O}_2$ .

В последующем этапе, свинец промывают и брикетируют с катода. Брикетты расплавляют и разливают катодный свинец в слитки с чистотой 99,99%.

Эффективность процесса заключается в простоте реакций и их завершенность на каждом этапе. Возможность протекания реакции зависит от многих параметров: температура, концентрация, время пребывания, скорость смешивания, режим смешивания.

Для расчета исходного количества воды и соли в итоговом балансе воспользуемся формулами (2.14) и (2.15). В качестве загрузки принимаем 20000 т сульфатно-свинцового кека.

$$V_{H_2O} = \frac{m_{\text{кек}}}{C_{\text{кек}}} = \frac{20000000}{50} = 400000, \text{ м}^3, \quad (2.14)$$

$$m_{NaCl} = V_{H_2O} \cdot C_{NaCl} = 400000 \cdot 250 = 100000, \text{ т}. \quad (2.15)$$

Итоговая таблица баланса представлена в таблице 23.

Таблица 23 – Итоговый баланс процесса

№	Наименование	Количество		Pb	
		т	м3	% (г/л)	т
<b>ЗАГРУЖЕНО:</b>					
1	Сульфатно свинцовый кек	20000		48,38	9676,0
2	Хлорид натрия - NaCl	100000			
3	Раствор H2O	400000	400000		
10	Pb порошок	2562,16		100,0	2562,16
14	CaO (негашеная известь)	1032,69			
<b>ВСЕГО ЗАГРУЖЕНО:</b>		<b>523594,85</b>	<b>400000</b>		<b>12238,16</b>
<b>ПОЛУЧЕНО:</b>					
6	Твердый остаток	10083,20		5,88	592,89
8	Влага от испарения	7892,0			
11	Осаток (цементат)	2820,51		77,21	2177,84
15	CaSO4·2H2O (гипс)	1665,84		3,0	49,98
18	Чистый Pb (губчатый)	5650,47		100,0	5650,47
19	Отработанный э-лит	495482,83	323725,78	11,64	3766,98
<b>ВСЕГО ПОЛУЧЕНО:</b>		<b>523594,85</b>	<b>323725,78</b>		<b>12238,16</b>
	Небаланс, т	0,0			0,0
	Небаланс, %	0,0			



Из таблицы 23 следует, что при загрузке сульфатно-свинцового кека в 20000 т, в котором 9676 т Pb, в конечном итоге, после процесса электролиза получаем губчатый свинец массой 5650,47 т для плавки Pb с чистотой 99,99%.

В ходе электролиза образуется отработанный электролит, вместе с которым теряется 11,64% свинца. Однако этот электролит будет направлен в начало процесса на стадию выщелачивания свинца из сульфатного кека.

Единственным расходуемым реагентом по такой схеме является известь.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выполнено комплексное изучение методов солевого выщелачивания сульфатно-свинцового кека при изменении технологических параметров: соотношения твердого к жидкому; длительности выщелачивания.

Были решены следующие задачи:

1) по результатам литературного обзора систематизированы и проанализированы существующие методы и технологии переработки сульфатно-свинцового продукта;

2) экспериментально определены химический и фазовый составы исходных материалов;

3) выполнены экспериментальные исследования влияния технологических параметров на ведение процесса выщелачивания;

4) выбраны оптимальные режимы процесса:

- соотношение твердое/жидкое – 50 г кека на 1 л раствора;
- концентрация хлорида натрия – 250 г/л;
- температура выщелачивания – 80–90 °С;
- длительность выщелачивания от 60 минут (возможно до 2 часов).

Результаты исследования будут использованы при выборе технологии переработки сульфатно-свинцовых продуктов.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Тарасов А.В. Металлургическая переработка вторичного свинцового сырья / А.В. Тарасов, А.Д. Бессер, В.И. Мальцев, В.С. Сорокина – М: ГНИИЦВМ., 2003. – 223 с.: ил.
2. Копач В.Г. и др. Сбор и переработка свинцового вторичного сырья в ОАО “Тюменский аккумуляторный завод”//Цветные металлы. – 2001. №8. С. 37-41.
3. Queneau, P.B., Hansen, B.J. and Spiller, D.E., Recycling lead and zinc in the United States. In: J.B. Hiskey and G.W. Warren (Editors), Hydrometallurgy Fundamentals, Technology and Innovation. Soc. for Mining, Metallurgy and Exploration, Littleton, Colo. (1993), pp. 2142.
4. Stout, M.E., Secondary lead recovery from spent SLI batteries. In: H.B. Hiskey and G.W. Warren (Editors), Hydrometallurgy Fundamentals, Technology and Innovation. Soc. for Mining, Metallurgy and Exploration, Littleton, Colo. (1993). pp. 1185-1195.
5. Arai, K. and Toguri, J.M., Leaching of lead sulphate in sodium carbonate solution. Hydrometallurgy, 12 (1984): 49-59.
6. Cole, E.R., Lee, A.Y. and Paulson, D.L., Recovery of lead from battery sludge by electrowinning. J. Met., 35(S) (1983): 42-46.
7. Pickles, C.A., Smith, D., Tomlinson, V. and Toguri, J.M., Sulphur dioxide emissions from soda ash smelting of scrap lead-acid battery residues. In: M.L. Jaek (Editor), Primary and Secondary Lead Processing. Pergamon, New York (1989). pp. 133-141.
8. Gong, Y. Dutrizac, J.E. and Chen, T.T., The conversion of lead sulphate to lead carbonate in sodium carbonate media. Hydrometallurgy, 28 (1992): 399-421.
9. Gong, Y. Dutrizac, J.E. and Chen, T.T., The reaction of anglesite ( $PbSO_4$ ) crystals with sodium carbonate solutions. Hydrometallurgy, 31 (1992): 175-199.
10. N.K. Lyakov, Thesis, 1990, pp. 5–9.
11. N.K. Lyakov, Vtorichna metalurgia na cvetnite metali i splavi, Martilen, Sofia, 1996, pp. 235–236.
12. T.T. Chen, J.E. Dutrizac, Hydrometallurgy 40 (1996) 223–245.
13. M.E. Stout, in: I.B. Hiskey, et al. (Eds.), Hydrometallurgy: fundamentals, technology and innovations, TMS, 1993, pp. 1185–1196.
14. Романтеев Ю. П., Быстров В. П. Металлургия тяжелых цветных металлов. Свинец. Цинк. Кадмий. — М.: МИСиС, 2010. — 574 с.
15. Lieby R. et. al. The East Penn Process for Recycling Sulfuric Acid from Lead Acid Batteries //Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials/Eds. P.B. Queneau, R.D. Peterson. – TMS, 1995. – P. 311-319.
16. Reynolds R.M. et. Al. The Engitec CX lead-acid battery recovery technology//First International Seminar on Battery Waste Management. – Deerfield Beach, FL, USA, 1989. – Nov. – P. 1-16.
17. Olper M., Asano B. Improved technology in secondary lead processing – ENGITEC lead acid battery recycling system//Primary and Secondary Lead Processing. – Pergamon Press, 1989. – P. 119-132.
18. Reynolds R.M., Hudson E.K., Olper M.// Lead-Zinc 90/Eds. T.S. Mackey, R.D. Prengaman. – TMS, Warrendale, PA, 1990. – P. 1001-1022.\

19. Corsini T. Improved CX process for spent lead acid batteries treatment//EPD Congress 93/Ed. J.P. Hager. – TMS, 1993. – P. 909-918.
20. Olper M. and Maccagni M. Доклад на ежегодной сессии Interbat. – М., 2001. – февраль.
21. Stout M.E. Secondary lead recovery from spent SLI batteries//Hydrometallurgy: fundamentals, technology and innovations/ Eds. I.B. Hiskey et. al. – TMS, 1993. – Aug – P. 1185-1196.
22. Stout M.E. Recovery of polypropylene from spent lead acid batteries//Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials/ Eds. P.B. Queneau, Peterson R.D. – TMS, 1995. – P. 321-327.
23. Automated battery scrap processing systems/M.A. Industries Inc.
24. Сычев А.П., Ким Г.В., Гущин Ю.А.// Бюллетень Научно-технического совета по металлургии тяжелых цветных металлов. – 1985. - № 20. – С. 24-28.
25. Гущин Ю.А.// Цветные металлы. – 1990. - № 12. – С. 41-43.
26. Ляков Н. и др.// Бюллетень Научно-технического совета по металлургии тяжелых цветных металлов. – 1985. - № 20. – С. 5-8.
27. Šegel D. Базовая технология производства свинца и свинцовых сплавов на плавильном заводе в Žerjav (Межица). – 1996. – Сент.
28. Пат. 2016104 Россия, Кл. С22 В 7/00/ Н.В. Ходов, О.К. Кузнецов; Заявл. 27.05.92.
29. Беньяш Е.Я., Толстунова И.И., Иваницкий О.А., Рыбакова В.А., Резиченко В.В., Малоотходные технологии переработки полиметаллического сырья//Сб. науч. Трудов ВНИИцветмета. – Усть-Каменогорск, 1989. – С. 16-21.
30. Perngaman R.D.// J. of Metals. – 1995. – January. – v.47. – P. 31-33.
31. Pat. 4229271 US/R.D. Prengaman, McDonald. – 21 October 1980.
32. Prengaman R.D., McDonald H.B.// Lead – Zinc 90/ T/S/ Mackey, R.D. Prengaman. Eds. – TMS, Warrendale, P.A, 1990. – P. 1045-1056.
33. Cole E.R., Lee A.Y., Paulson D.I. Electrolytic Method for Recovery of Lead from Scrap Batteries: Bureau of Mines Report Rl 862. – Washington DC: US Bureau of Mines, 1981.
34. Pat 4272340 US/E.R. Cole, A.Y. Lee, D.I. Paulson – 9 January 1981.
35. Lee A.Y., Cole E.K., Paulson D.I. Electrolytic Method for Recovery of Lead from Scrap Batteries Scale up Study:Bureau of Mines Report Rl 8857. – Washington, DC: US Bureau of Mines, 1984.
36. Cole E.R., lee A.Y., Paulson D.I.// J. of Metals. – 1985. – 37 (2). – P. 79-83.
37. Pat. 4451340 US/M.V. Ginatta. – 29 May, 1984.
38. Maja M., Penazzi N., Spinelli P., Ginatta M.V., Ginatta V., Orsello G.// J. Chem. E. Symp. – 1986. – Ser. 98. – (155). – P.173.
39. Serracane C.// Recycling Lead and Zinc: The Challenge of the 1990 s, ILZSG. – London, 1991. – P. 91-106.
40. Pat. 4769116 US/M. Olper, - 6 September 1988.
41. Olper M.// Recycling Lead and Zinc: The Challenge of the 1990 s, ILZSG. – London, 1991. – P. 79-90.
42. Pat.91022994 US/J.B. Spijkermann, R.J. Groenen – 2 February 1991.
43. Alvarez J.L. et al.// Tenth International Conference. – Nice, France, May 1990.

44. Martin D., Diaz G.// Recycling Lead and Zinc: The Challenge of the 1990 s. – ILZSG. – London. – P. 315-336.
45. Diaz G., Frias C., Arbantes L.M., Aldaz A., Van Deelen R., Couchinho R.// Recycling Lead and Zinc into 21<sup>st</sup> Century: Proceedings of 6 International Recycling Conference ILSZG, Madrid, Spain, 18-23 June 1995; London, 1995, P. 91-104.
46. Dias G., Andrews D.// J. of Metals. – 1996. – v.48. – P. 29-31.
47. Diaz G., Andrews D.// Batteries International. – 1996. April. – P. 73-74.
48. Frias C., Garcia M., Diaz G.// Aqueous Electrotechnologies: Progress in Theory and Practice/D.B. Dreisinger, Ed. – TMS. – Warrendale, PA, USA, 1997. – P. 101-113.
49. Frias C., Garcia M., Diaz G.// Lead-Zinc 2000/ J.E. Durtizac, J.F. Gonzalez, D.M. Henke. S.E. James, A.H.-J. Siegmund Eds. – TMS. – Warrendale, PA, USA, 2000. – P. 791-801.
50. Pat. 5211818 US/W.B. Moure, T.H. Estell. – 18 May 1993.
51. Olper M.// EPD Congress 1993: Proceedings of TMS annual Meeting. – Denver, CO, February, 1993. – P. 959-966.
52. Olper M.// Recycling Lead and Zinc into 21<sup>st</sup> Century: Proceedings of 6<sup>th</sup> International Recycling Conference ILZSG, Madrid, Spain, 18-23 June 1995. – ILZSG. – London. – 1995. – P. 63-72.
53. Патент 225948 Австралия, НКИ 40А/13 / Способ получения чистого свинца. Sherrit Gordon Mines Ltd. //1964.
54. Патент 243311 Австралия, МКИ С 22 В / Способ получения свинца. Sherrit Gordon Mines Ltd. //1965.
55. Production of High Purity Lead by Amine Leaching / Forward F.A., Veltman H., Vizsolyi A. International Mineral Processing Congress. London, 1960. p 823 -837.
56. А.С. 165550 СССР МКИ С 22 1/24. Способ гидрометаллургической переработки сульфидных свинцовых руд / Л.С. Гецкин, В.В. Яцук, А.П. Пантелеева // 1965.
57. Комплексная переработка свинцово-оловянных кеков / С.В. Карелов, С.В. Мамяченков, С.С. Набойченко, В.А. Артющик, Л.В. Артющик // Цветная металлургия. - 1994. - № 2. - С. 17 – 20.
58. Выщелачивание свинцовых кеков цинкового производства в комплексобразующем растворителе / С.В. Карелов, О.С. Анисимова, С.В. Мамяченков, В.А. Сергеев // Цветная металлургия. 2008, №2. с 20 - 23.
59. Разработка и испытания промышленной технологии карбонизации свинцового кека / А.В. Затонский, К.В. Бovyкин, Р.Р. Асадулин, Е.В. Голубева ОАО «Челябинский цинковый завод», Челябинск, Россия
60. Пат. 2123059 РФ, МПК6 С 22 В 7/00,13/00. Способ переработки свинцовых кеков / Л.А. Казанбаев, П.А. Козлов, А.В. Колесников; заявитель и патентообладатель АО «Челябинский электролитный цинковый завод»; заявл. 27.11.1997; опубл. 10.12.1998.
61. Набойченко С.С., Карелов С.В., Мамяченков С.В., Якорное С.А. Комплексная переработка свинецсодержащих техногенных отходов медеплавильных предприятий Урала//Горный журнал. 1997. № 11/12. С. 250-255.
62. Романтеев Ю.П., Быстров В.П. Металлургия тяжелых цветных металлов. Свинец. Цинк. Кадмий. — М.: МИСиС, 2010. — 574 с.

63. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство свинца, цинка и кадмия. / Дата введения 2017-07-01.
64. Аносов В.Я., Озеров М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 447 с.
65. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. М.: Химия, 1980. 205 с.
66. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. 5-е изд. М.: Металлургия, 2001. 668 с.
67. Баттлер Дж.Н. Ионные равновесия: Пер. с англ. М.: Химия, 1973. 441 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А – Предварительный материальный баланс

Рисунок 32 – Расчет баланса. Процесс выщелачивания

Рисунок 33 – Расчет баланса. Процессы фильтрация, очистка раствора от примесей

Рисунок 34 – Расчет баланса. Процессы очистка раствора от сульфат иона и электролиз