УДК: 669.3:669.054:536.7

10.70769/3030-3214.SRT.4.3-1.2026.1

© 2026 Authors. Licensed under CC BY 4.0

https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ КОМБИНИРОВАННОГО СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ ПЫЛЕЙ СОВМЕСТНО СО ШЛАМАМИ МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА



Рахимбаев Берик Сагидоллаулы

Советник ТОО «Огневский ГОК», к.т.н., чл.-корр. МАИН, Алматы, Казахстан
E-mail: berikrakh@gmail.com

Аннотация. *В статье представлены результаты термодинамического анализа основных химических реакций, протекающих при комбинированной переработке пылей совместно со шламами медеплавильного производства. Проведена оценка термодинамической возможности химических превращений при заданных температурах, давлениях и составах исходных материалов. Рассмотрены реакции взаимодействия основных компонентов пылей и шламов, процессы образования устойчивых соединений и перехода ценных компонентов в целевые продукты. На основе изменения стандартной энергии Гиббса определены наиболее вероятные направления протекания химических реакций и установлены температурные интервалы, благоприятные для их осуществления. В результате термодинамических расчётов оценена вероятность протекания реакций с участием соединений свинца, меди, цинка, селена и теллура, а также их взаимодействия с натрийсодержащими соединениями. Полученные результаты могут быть использованы в качестве теоретической основы для выбора технологических параметров комплексной переработки техногенного сырья медеплавильного производства.*

Ключевые слова: *термодинамический анализ, пыль, шлам, медеплавильное производство, комбинированная переработка, энергия Гиббса, химические реакции, свинец, медь, цинк, селен, теллур, ценные компоненты, техногенные отходы.*

Received: 10.09.2026 | Accepted: 01.10.2026 | Issue publication: 10.10.2026

MIS ERITISH SANOATI SHLAMLARI BILAN BIRGALIKDA CHANGLARNI QAYTA ISHLASHNING KOMBINATSIYALASHGAN USULINI TERMODINAMIK HISOBLASH

Rahimbayev Berik Sagidollauly

ТОО "Огневский ГОК" maslahatchisi, texnika fanlari nomzodi, MAIN akademik korrespondenti, Almati, Qozog'iston

Annotatsiya. *Ushbu maqolada mis eritish sanoati shlamlari bilan changlarni birgalikda qayta ishlash jarayonida yuz beradigan asosiy kimyoviy reaksiyalarning termodinamik tahlili keltirilgan. Belgilangan harorat, bosim va dastlabki materiallar tarkibida kimyoviy o'zgarishlarning termodinamik jihatdan yuz berish imkoniyati baholangan. Chang va shlamlarning asosiy tarkibiy qismlari o'rtasidagi o'zaro ta'sir reaksiyalari, barqaror birikmalarning hosil bo'lishi hamda qimmatli komponentlarning maqsadli*

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 4, № 3-1
2026

mahsulotlarga o‘tish jarayonlari ko‘rib chiqilgan. Gibbs standart energiyasining o‘zgarishi asosida reaksiyalarning eng ehtimoliy yo‘nalishlari aniqlangan va ularning kechishi uchun qulay harorat oraliqlari belgilangan. Termodinamik hisoblashlar natijasida qo‘rg‘oshin, mis, rux, selen va tellur birikmalari ishtirokidagi reaksiyalarning borish ehtimoli hamda natriy saqlovchi birikmalar bilan o‘zaro ta’sir jarayonlari baholangan. Olingan natijalar mis eritish sanoati texnogen chiqindilarini kompleks qayta ishlashning texnologik parametrlarini tanlash uchun nazariy asos bo‘lib xizmat qilishi mumkin.
Kalit so‘zlar: *termodinamik tahlil, chang, shlam, mis eritish sanoati, kombinatsiyalashgan qayta ishlash, Gibbs energiyasi, kimyoviy reaksiyalar, qo‘rg‘oshin, mis, rux, selen, tellur, qimmatli komponentlar, texnogen chiqindilar.*

THERMODYNAMIC CALCULATIONS OF A COMBINED METHOD FOR PROCESSING DUST TOGETHER WITH SLUDGES FROM COPPER SMELTING PRODUCTION

Rakhimbaev Berik Sagidollauly
Advisor of "Ognevsky GOK" LLP, PhD in Engineering, Corresponding Member of MAIN, Almaty, Kazakhstan

Abstract. *This article presents the results of a thermodynamic analysis of the main chemical reactions occurring during the combined processing of dust together with sludges from copper smelting production. The thermodynamic feasibility of chemical transformations was evaluated under specified temperatures, pressures, and initial material compositions. The study considers the interaction of the main components of dust and sludges, the formation of stable compounds, and the transfer of valuable components into target products. Based on changes in standard Gibbs free energy, the most probable reaction pathways were determined and favorable temperature ranges for their occurrence were established. The thermodynamic calculations were used to evaluate the feasibility of reactions involving lead, copper, zinc, selenium, and tellurium compounds, as well as their interactions with sodium-containing compounds. The obtained results can serve as a theoretical basis for selecting technological parameters for the comprehensive processing of technogenic raw materials generated by copper smelting production.*
Keywords: *thermodynamic analysis, dust, sludge, copper smelting, combined processing, Gibbs free energy, chemical reactions, lead, copper, zinc, selenium, tellurium, valuable components, technogenic waste.*

Введите. Термодинамические расчеты химических реакций позволяют установить возможность протекания реакций в рассматриваемой системе при заданных условиях температуре, давлении и концентрации, нужном направлении и в требуемой степени. На основе термодинамических расчетов можно определить также максимальное количество работы, которая может быть получена от системы, или минимальное количество работы, которое необходимо затратить извне для осуществления процесса. Вместе с тем термодинамические методы дают возможность определить тепловые эффекты различных процессов (химического взаимодействия и фазовых переходов). Все это имеет большое значение и для теоретического исследования, и для решения задач прикладного характера.

Литературный анализ и методы. При переработке металлургических полупродуктов электротермическими комбинированными способами сульфиды, оксиды, сульфаты металлов взаимодействуют с натрийсодержащими соединениями, которые оказывают существенное влияние на ход процесса. В связи с этим необходимо было провести термодинамические расчеты основных реакций, сопровождающих электротермическую переработку полупродуктов (пылей и шламов) с применением в качестве флюсующих реагентов натрийсодержащих солей.

Для типичных условий протекания химической реакции (T=const, P=const) термодинамическая возможность протекания реакции определяется значением энергии Гиббса ΔG. Используя данные, приводимые в справочниках, по термодинамическим свойствам веществ можно рассчитать стандартное изменение этой функции ΔG°. В принципе эту характеристику также можно использовать для оценки термодинамической вероятности реакции.

Расчеты проводились с использованием программы термодинамических расчетов HSC Chemistry 5.11 компании Outokumpu Technology Engineering Reseach Stainless Steel Copper Zinc Metals. Данный программный комплекс предназначен для моделирования равновесных термодинамических состояний и процессов на персональном компьютере. База данных по термодинамическим свойствам веществ, входящая в состав программного комплекса, является компилятивной. Число веществ, информация о которых содержится в базе данных, превышает 10000, а также по формулам, описанным в работе [1].

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

где $\Delta_f H_{298}^0$ – энтальпия реакции; Дж/моль;

$T_1 \ldots T_i$ – температуры фазовых и модификационных переходов, К;

$L_1 \ldots L_i$ – теплоты фазовых превращений компонентов реакций, Дж/моль;

T – конечная температура, К;

C_{p1} ... C_{pi} – изменения изобарной теплоемкости реакции; Дж/(моль·град).

Данная формула предусматривает расчеты $\Delta H_т°$ и $G_т°$ с учетом изменений основных термодинамических величин при температурах фазовых и модификационных переходов компонентов реакций.

В формуле (1) интегралы типа: $\int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p\, dT$, $\int_{T_1}^{T_2} (\Delta C_p/T) dT$ решали следующим образом:

$$\int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p\, dT = \Delta a(T_2 - T_1) + (\frac{\Delta b}{2}) \cdot 10^{-3} \cdot (T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3}\Delta C(T^3 - 298^3) \cdot 10^{-6} - \Delta d(373^{-1} - 298^{-1}) \cdot 10^5 \quad (2)$$

$$\int_{T_1}^{T_2} (\Delta C_p/T) dT = \Delta a(\ln T_2 - \ln T_1) + \Delta b \cdot 10^{-3} \cdot (T_2 - T_1) - \frac{1}{2} C \cdot 10^{-6} \cdot (T_2^2 - T_1^2) - \frac{1}{2}\Delta d \cdot (T_2^{-2} - T_1^{-2}) \quad (3)$$

Для расчетов в качестве исходных данных брали температуру, температуру фазовых и модификационных переходов и конечную температуру (в интервале 573-1473 К), значения теплот образования и стандартных энтропий компонентов реакций, коэффициенты a, b, c в уравнениях теплоемкостей всех компонентов реакций с учетом их агрегатных состояний, значения теплот фазовых и модификационных переходов всех компонентов реакции.

Механизм электроплавки пылей совместно со шламами определяются основными реакциями (таблица 1):

а) восстановление свинца из его различных соединений в жидкой содово-сульфидной ванне до металла (реакции 1-3);

б) концентрация Au, Ag в сплаве со свинцом и ликвация на дно тигля (реакции 4-7);

в) разрушение селенидов меди (реакции 8-9);

г) разрушение селенида золота и теллурида серебра с образованием тиосолей селена и теллура (реакции 10-11);

д) возгон оксидов рения при продувке штейно-шлакового расплава (реакции 12-32).

Натрий, растворенный в свинце, цементирует селен и теллур и переводит их в расплав тиосолей.

Сульфид цинка, сульфид натрия, оксид цинка, карбонат натрия образуют с некоторыми сульфидами мышьяка, селена и других металлов натриевый штейно-шлаковый расплав (реакции 33-34).

Также мы синтезировали тиосоли селена и теллура по реакциям 37-38.

Наряду с этим в процессе плавки возможны реакции образования силикатов натрия, а также и реакции образования свинцово-натриевых интерметаллических соединений:

$$Na_2O + SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3 \quad (4)$$

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 4, № 3-1
2026

$2Pb+Na_2O+C \rightarrow 2(Pb \cdot Na)+CO$ (5)

В процессе пирометаллургической переработки сырья с натрийсодержащими солями имеет место образование тиосолей металлов по следующим схемам:

$Me_2S_3+3Na_2S=2Na_3MeS_3$ (6)

$Me_2O_3+3Na_2S=Na_3MeS_3+Na_3MeO_3$ (7)

$Me_2S_3+Na_2S=2NaMeS_2$ (8)

Таким образом, основными продуктами плавки являются металлический свинец и натриевый штейно-шлаковый расплав (расплав тиосолей), в котором коллективируются цинк, натрий, мышьяк, селен, теллур и другие редкие рассеянные металлы [2].

Карбонат натрия препятствует растворению сульфида свинца в расплаве.

Металлический свинец и штейно-шлаковый расплав (расплав тиосолей) образуют в ванне электропечи два жидких слоя, на границе раздела которых происходит взаимодействие и распределение металлов между этими продуктами плавки.

Расчеты величин энергии Гиббса показали, что вероятность протекания приведенных выше реакций 1-3 возможна уже при довольно низких температурах из рис. 1 видно, что имеют отрицательные величины энергии Гиббса этих реакций при 973 К, это указывает на возможность восстановления свинца из его сульфата при добавлении соды и углерода.

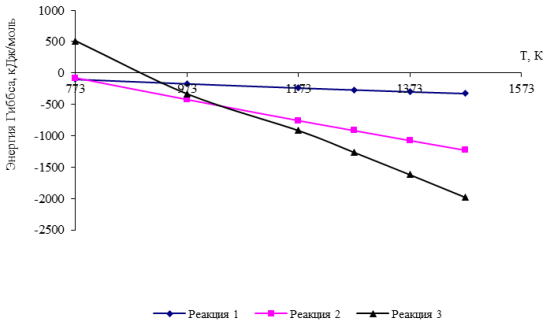


Рис.1. Изменение энергии Гиббса основных реакций образования свинца в зависимости от температуры.

Расчеты по реакциям 4-7 свидетельствуют о том, что повышение температуры выше 773 К ведет к повышению энергии Гиббса. Значит, мала вероятность протекания реакций 4-7 при этих условиях.

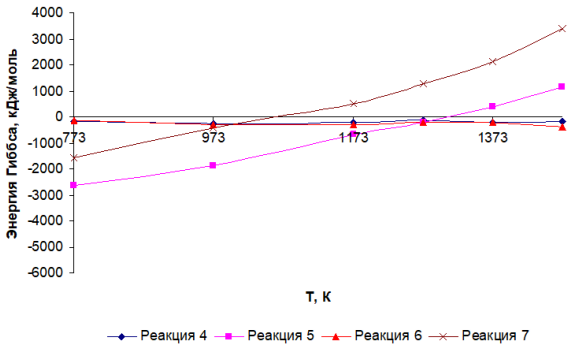


Рис.2. Изменение энергии Гиббса основных реакций концентрации золота, серебра в сплаве со свинцом и образование окситиосолей теллура, селена в зависимости от температуры.

Для реакций 8-11 термодинамическая вероятность протеканий реакций возможна при низких температурах. С повышением температуры вероятность протекания данных реакций уменьшается.

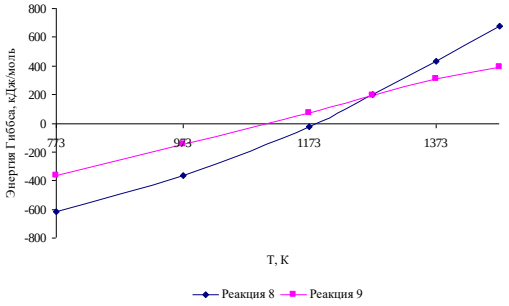


Рис.3. Изменение энергии Гиббса основных реакций разрушения селенатов меди в зависимости от температуры.

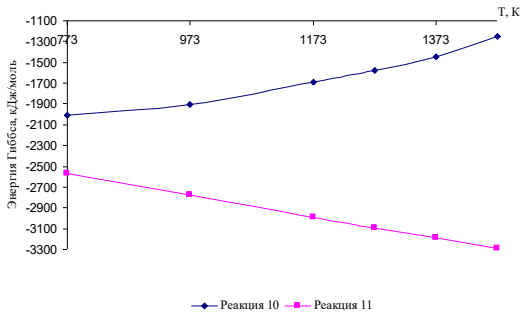


Рис.4. Изменение энергии Гиббса основных реакций разрушения селенидов, теллуридов золота и серебра с образованием тиосолей селена и теллура в зависимости от температуры.

Данные, приведенные таблице, для реакций образования оксидов рения в интервале температур 773-1473, дают определенную оценку этих реакций. Отрицательные величины энергии Гиббса говорят о том, что реакции образования приведенных оксидов протекают полностью.

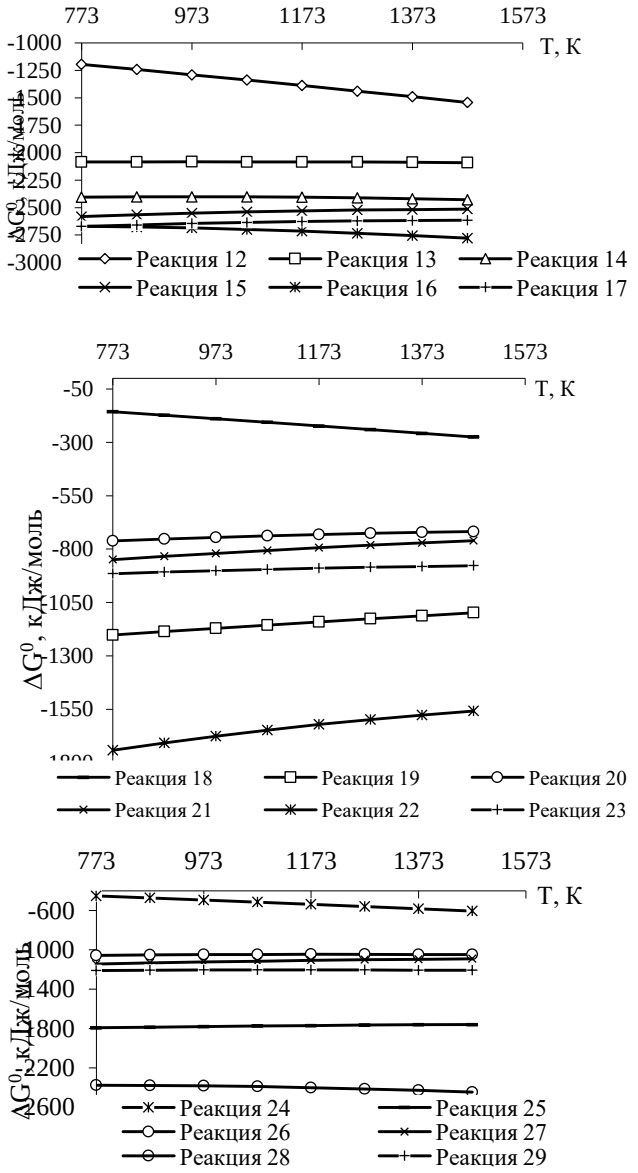


Рис.5. Изменение энергии Гиббса основных реакций возгонки оксидов и сульфидов рения в зависимости от температуры.

Реакции взаимодействия между сульфидом цинка и меди с сульфидом натрия (реакции 33-36) термодинамически наиболее вероятны и могут протекать при довольно низких температурах.

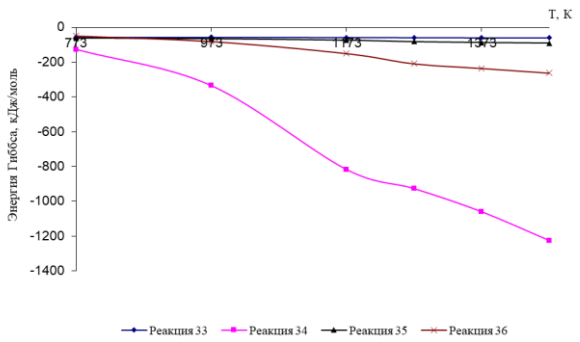


Рис.6. Изменение энергии Гиббса основных реакций образования тиосолей меди и цинка в зависимости от температуры.

Для реакций 37-38 характерно увеличение свободной энергии Гиббса. Термодинамический анализ образования тиосолей селена и теллура натрия показал на возможность образования этих тиосолей при низких температурах, исходя из этого можно сделать предположение о взаимодействии исходных материалов, участвующих в образовании тиосолей еще в твердом состоянии.

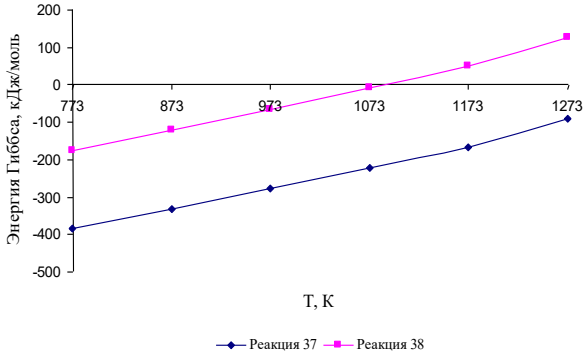


Рис.7. Изменение энергии Гиббса основных реакций образования тиосолей селена и теллура в зависимости от температуры.

Обсуждение. Термодинамический анализ вероятности протекания реакций взаимодействия сульфатных и оксисульфатных соединений свинца с сульфатом натрия, содой и углеродом показал, что реакции с образованием металлического свинца термодинамически возможны уже при температуре 573 К. При данной температуре изменение энергии Гиббса для рассматриваемых реакций принимает отрицательные значения, что свидетельствует о принципиальной возможности их самопроизвольного протекания в заданных условиях.

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 4, № 3-1
2026

Таблица 1.

Значения энергии Гиббса ( ) в интервале температур от 373К до 1273К (кДж/моль)

Реакции		Изменение величины энергии Гиббса (ΔG_T^0), кДж/моль					
		773 К	973 К	1173 К	1273 К	1373 К	1473 К
1	$PbSO_4+Na_2CO_3+C\rightarrow Pb+Na_2SO_4+CO_2+CO$	-101,5	-170,4	-235,9	-266,1	-295,5	-323,0
2	$PbSO_4+Na_2CO_3+Na_2SO_4+9C\rightarrow Pb+2Na_2S+CO_2+$ $+9CO$	-83,4	-425,5	-758,2	-916,8	-1073,9	-1228,3
3	$PbSe+Na_2SO_4+Na_2CO_3+C\rightarrow Pb_{мет}+Na_2SeO_3+Na_2S+$ $+2CO_2$	510,2	-332,6	- 917,06	-1264,2	-1619,1	-1981,8
4	$Ag_2Se+Na_2CO_3+1,5O_2+C\rightarrow 2Ag+Na_2SeO_3+CO_2+CO$	-179,6	-265,5	-216,9	-132,4	-195,3	-191,1
5	$Au_2Se+Na_2CO_3+1,5O_2+C\rightarrow 2Au+Na_2SeO_3+CO_2+CO$	-619,1	-672,08	-662,7	-233,6	586,8	1142,6
6	$Ag_2Te+Na_2CO_3+1,5O_2+C\rightarrow 2Ag+Na_2TeO_3+CO_2+$ $+CO$	-113,4	-196,2	-216,01	199,6	-211,6	-395
7	$AuTe_2+Na_2CO_3+1,5O_2+C\rightarrow Ag+2Na_2TeO_3+CO_2+$ $+CO$	-1563,8	-408,6	-531,1	1155,9	2311,6	3607,7
8	$Cu_2Se+Na_2CO_3+2O_2\rightarrow Na_2SeO_3+2CuO+CO_2$	-613,2	-365,3	-25,9	203,2	469,8	687,2
9	$CuSe+Na_2CO_3+1,5O_2\rightarrow Na_2SeO_3+CuO+CO_2$	-364,8	-148,4	-69,2	194,9	220,9	260,6
10	$3Au_2Se+3Na_2S\rightarrow 3Na_2SeS_3+6Au$	-2006,8	-1901,1	-1686,6	-1577,5	-1451	-1245,8
11	$3Ag_2Te+3Na_2S\rightarrow 3Na_2TeS_3+6Ag$	-2565,4	-2778,4	-2987,7	-3090,5	-3191	-3290,7
12	$Re_2S_7+8O_2=2ReO+7SO_2$	-1195,6	-1289,9	-1388,2	-1438,9	-1490,5	-1542,9
13	$Re_2S_7+8,5O_2=Re_2O_3+7SO_2$	-2084,7	-2082,4	-2083,6	-2085,3	-2087,9	-2091,2
14	$Re_2S_7+9O_2=2ReO_2+7SO_2$	-2405,8	-2401,4	-2406,1	-2411,6	-2419,1	-2428,4
15	$Re_2S_7+10O_2=2ReO_3+7SO_2$	-2581,4	-2550,8	-2529,8	-2522,5	-2517,3	-2513,9
16	$Re_2S_7+10,5O_2=Re_2O_7+7SO_2$	-2669,8	-2685,7	-2714,7	-2733,4	-2754,6	-2778,3
17	$Re_2S_7+11O_2=2ReO_4+7SO_2$	-2671,3	-2657,1	-2627,3	-2621,2	-2617,1	-2614,7
18	$ReS_2+2,5O_2=ReO+2SO_2$	-156,5	-189,3	-222,9	-240,1	-257,4	-274,9
19	$2ReS_2+5,5O_2=Re_2O_3+4SO_2$	-1202,3	-1171,2	-1141,2	-1126,6	-1112,2	-1098,1
20	$ReS_2+3O_2=ReO_2+2SO_2$	-761,7	-745,1	-731,9	-726,4	-721,7	-717,6
21	$ReS_2+3,5O_2=ReO_3+2SO_2$	-849,5	-819,8	-793,7	-781,9	-770,8	-760,5
22	$2ReS_2+7,5O_2=Re_2O_7+4SO_2$	-1742,3	-1676,7	-1621,8	-1598,2	-1577,1	-1558,5
23	$ReS_2+4O_2=ReO_4+2SO_2$	-915,5	-901,1	-889,7	-885,0	-881,1	-877,8
24	$ReS_3+3,5O_2=ReO+3SO_2$	-451,3	-493,3	-537,1	-559,6	-582,4	-605,6
25	$2ReS_3+7,5O_2=Re_2O_3+6SO_2$	-1791,8	-1779,3	-1769,5	-1765,5	-1762,2	-1759,4
26	$ReS_3+4O_2=ReO_2+3\ SO_2$	-1056,4	-1049,1	-1046,0	-1045,9	-1046,7	-1048,3
27	$ReS_3+4,5O_2=ReO_3+3SO_2$	-1144,2	-1133,4	-1107,9	-1101,4	-1095,8	-1091,1
28	$2ReS_3+9,5O_2=Re_2O_7+6SO_2$	-2376,9	-2382,7	-2400,6	-2413,6	-2428,9	-2446,5
29	$ReS_3+5O_2=ReO_4+3SO_2$	-1210,2	-1205,2	-1203,9	-1204,5	-1206,1	-1208,4
30	$2ReO_3+0,5O_2=Re_2O_7$	-43,36	-37,13	-34,41	-34,46	-35,51	-37,57
31	$2ReO_2+1,5O_2=Re_2O_7$	-218,88	-186,57	-158,06	-145,35	-133,73	-123,22
32	$Re_2O_3+2O_2=Re_2O_7$	-54,00	-50,55	-48,07	-47,17	-46,49	-46,04
33	$ZnS+Na_2S\rightarrow Na_2ZnS_2$	-56,4	-57,0	-57,9	-59,0	-60,0	-61,1
34	$ZnS+3Na_2S\rightarrow Na_6ZnS_4$	-127,3	-335,0	-817,0	-927,0	-1060,0	-1225,0
35	$2Cu_2S+Na_2S\rightarrow Na_2Cu_4S_3$	62,0	-65,7	-74,5	-83,0	-87,5	-91,1
36	$4Cu_2S+Na_2S\rightarrow Na_2Cu_8S_5$	-50,0	-81,3	-150,0	-208,5	-235,2	-262,0
37	$Te+Na_2S+S_2=Na_2TeS_3$	-382,57	-330,92	-277,42	-222,23	-165,51	-91,045
38	$Se+Na_2S+S_2=Na_2SeS_3$	-175,92	-122,24	-66,485	-8,8692	50,4489	127,663

Анализ термодинамических данных для системы «металл (медь, цинк, селен, теллур) – сера – сульфид натрия» показал, что образование соответствующих тиосолей термодинамически возможно в интервале температур 573-873 К. Полученные результаты свидетельствуют о возможности протекания реакций взаимодействия соединений меди, цинка, селена и теллура с серой и сульфидом натрия с образованием соответствующих тиосолей уже при относительно низких температурах.

Заключения. В результате проведённого термодинамического анализа установлена принципиальная возможность протекания основных химических реакций при комбинированной переработке пылей совместно со шламами медеплавильного производства. На основании расчётов изменения стандартной энергии Гиббса определены наиболее термодинамически вероятные направления химических превращений и оценена устойчивость образующихся соединений в исследуемом диапазоне температур.

Установлено, что повышение температуры оказывает существенное влияние на направление и интенсивность протекания рассматриваемых реакций, создавая благоприятные условия для взаимодействия

основных компонентов пылей и шламов. Определённые температурные интервалы могут быть рекомендованы для проведения технологических операций, направленных на эффективное преобразование исходных соединений и перевод ценных компонентов в целевые продукты.

Полученные результаты термодинамических расчётов подтверждают перспективность комбинированной переработки пылей и шламов медеплавильного производства как одного из направлений комплексного использования техногенного сырья. Проведённый анализ может служить теоретической основой для дальнейшего выбора оптимальных технологических параметров процесса и проведения экспериментальных исследований по извлечению ценных компонентов из исследуемых отходов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Шевко, В. М., Шишкин, А. П., & Пашинкин, А. С. (1985). Построение диаграммы парциальных давлений системы Bi–O–Cl и Cd–O–Cl с учетом образования оксихлорида Bi и Cd с использованием ЭВМ. Алматы: ВИНИТИ, депонированная рукопись № 1010-Ка-85.

[2] Кобжасов, А. К., Молдабаева, Г. Ж., & Рахимбаев, Б. С. (2006). Термодинамический анализ реакций электроплавки свинцовых конвертерных пылей совместно со шламами. In Вторая международно-практическая конференция, посвященная 15-летию независимости Республики Казахстан (с. 130–133). КазНТУ им. К. И. Сатпаева.

[3] Roine, A. (1989). HSC—Software ver. 3.0 for thermodynamic calculations. In Proceedings of the International Symposium on Computer Software in Chemical and Extractive Metallurgy (pp. 15–29). Metallurgical Society of the Canadian Institute of Mining and Metallurgy. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-036087-4.50007-0

[4] Roine, A. (2006). HSC Chemistry 6.0 user's guide: Chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database and flowsheet simulation. Outokumpu Research Oy.

[5] Halpern, J. (2023). The Ellingham diagram. In TLP Library I: Ellingham diagrams. University of Cambridge.

Maqolaga iqtibos keltirish | Как цитировать статью | How to cite this article

Рахимбаев, Б. С. (2026). Термодинамические расчёты комбинированного способа переработки пылей совместно со шламами медеплавильного производства. Цифровые технологии в промышленности, 4(3-1). https://doi.org/10.70769/3030-3214.SRT.4.3-1.2026.1