



SATBAYEV  
UNIVERSITY



СӘТБАЕВ ОҚУЛАРЫ  
САТБАЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ  
SATBAYEV CONFERENCE

# "СӘТБАЕВ ОҚУЛАРЫ-2022. ҚАЗІРГІ ҒЫЛЫМИ ЗЕРТТЕУЛЕРДІҢ ТРЕНДТЕРІ" ХАЛЫҚАРАЛЫҚ ҒЫЛЫМИ-ПРАКТИКАЛЫҚ КОНФЕРЕНЦИЯ ЕҢБЕКТЕРІ



PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL  
SCIENTIFIC AND PRACTICAL CONFERENCE  
"SATBAYEV CONFERENCE - 2022.  
TRENDS IN MODERN SCIENTIFIC RESEARCH"

3

ТОМ  
VOLUME

12.04.2022

**"СӘТБАЕВ ОҚУЛАРЫ-2022. ҚАЗІРГІ ҒЫЛЫМИ ЗЕРТТЕУЛЕРДІҢ  
ТРЕНДТЕРІ" ХАЛЫҚАРАЛЫҚ ҒЫЛЫМИ-ПРАКТИКАЛЫҚ  
КОНФЕРЕНЦИЯ ЕҢБЕКТЕРІ**

**12 сәуір 2022 ж.**

**III Том**

**ТРУДЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ  
КОНФЕРЕНЦИИ «САТБАЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ – 2022. ТРЕНДЫ  
СОВРЕМЕННЫХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ»**

**12 апреля 2022 г.**

**Том III**

**PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND PRACTICAL  
CONFERENCE "SATBAYEV CONFERENCE - 2022. TRENDS IN MODERN  
SCIENTIFIC RESEARCH"**

**12 April 2022**

**Volume III**

**Алматы 2022**

Труды Международной научно-практической конференции «САТПАЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ – 2022. ТRENДЫ СОВРЕМЕННЫХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ».

- Шокпаров А.Ж.** – Член Правления - Проректор по науке и международному сотрудничеству, **председатель**
- Бактыгали Ж.К.** – Директор Департамента науки, **ответственный исполнитель**
- Сыздыков А.Х.** – Директор Института геологии и нефтегазового дела
- Рысбеков К.Б.** – Директор Горно-металлургического института
- Ускенбаева Р.К.** – Директор Института автоматизации и информационных технологий
- Елемесов К.К.** – Директор Института энергетики и машиностроения
- Куспангалиев Б.У.** – Директор Института архитектуры и строительства
- Амралинова Б.Б.** – Директор Института управления проектами
- Удербаяев А.Ж.** – И.о. директора Института базового образования
- Узбаева Б.Ж.** – Директор Научной библиотеки

**«Сэтбаев окулары-2022. Қазіргі ғылыми зерттеулердің трендтері»** = «Сатпаевские чтения – 2022. Тренды современных научных исследований» = "Satbayev conference - 2022. Trends in modern scientific research": Материалы Международной научно-практической конференции – Алматы: КазННТУ, 2022.-Том 3.239- с. – Англ., каз., рус.

ISBN 978-601-323-291-1

*В сборнике рассматриваются тренды современных научных исследований следующих направлений: Науки о Земле; Актуальные вопросы биотехнологии, химической технологии и защиты окружающей среды; Энергетика и машиностроение; Инновационные технологии в геопространственной инженерии и горном деле; Прогрессивные технологии в ИКТ; Проблемы и перспективы развития архитектуры и строительной инженерии в современных условиях; Управление развитием бизнеса, проектный менеджмент и логистика; Современные тенденции преподавания базовых дисциплин в эпоху цифровой трансформации.*

## СЕКЦИЯ: «ОБОГАЩЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ И ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ»

### К ВОПРОСУ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЖЕЛЕЗНОГО КОНЦЕНТРАТА ТИТАНОМАГНЕТИТОВОЙ РУДЫ В ЦЕЛЯХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВАНАДИЯ И ТИТАНА

А.В. Смирнова<sup>✉</sup>, Н.Л. Медяник<sup>✉</sup>, Ю.А. Бессонова<sup>✉</sup>

ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», Российская Федерация, г. Магнитогорск  
[medyanikmagnitka@mail.ru](mailto:medyanikmagnitka@mail.ru)

**Аннотация.** Железный концентрат титаномагнетитовых руд Волковского месторождения является перспективным железо-титано-ванадиевым сырьевым ресурсом, что объясняется особенностями минерального и химического состава сырья данного типа. В работе показана целесообразность комплексной химической переработки железного концентрата путем воздействия минеральных кислот для селективного разделения и извлечения ванадия и титана. Для определения степени извлечения ванадия и титана анализировали осадочный кек методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Результаты анализа позволили сделать вывод, что для кислотного растворения железного концентрата в целях разделения и извлечения ценных компонентов целесообразно использовать 30%-ную соляную кислоту. Максимальное извлечение ванадия в раствор составило 68,3% при полном переходе титана в осадочный кек.

**Ключевые слова.** титаномагнетитовые руды, железный концентрат, ванадий, титан, степень извлечения, кислотное растворение.

Одной из актуальных научно-практических задач на сегодняшний день является разработка комплексных ресурсосберегающих технологий переработки полиминерального сырья горных предприятий. В свете возрастающей проблемы истощения запасов традиционных железосодержащих руд в качестве альтернативных сырьевых источников можно рассматривать титаномагнетитовые и медно-титаномагнетитовые руды, комплексная переработка которых предусматривает получение не только железного концентрата, но и таких ценных компонентов, как ванадий и титан.

Титаномагнетитовая руда Волковского месторождения – это полиметаллическая руда, по разным оценкам содержащая: Fe – 10,00-20,00%, TiO<sub>2</sub> – 4,10-7,11%, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0,12-0,33%, Cu – 0,76% [1, 3, 9]. Обогащительная фабрика АО «Святогор» занимается переработкой данной руды с получением медного и железного концентратов [10].

Для разделения рудных и нерудных минералов используют дробление и измельчение до размеров частиц достаточных для разделения. Дробление руд до размера частиц менее 0,074 мм позволяет разделить зерна отдельных минералов. Измельченный продукт проходит стадии основной и контрольной медной флотации, а затем попадает на магнитные сепараторы со слабым полем, на которых в водной среде выделяют магнитный концентрат [5] с содержанием самого железа до 60%, пентаоксида ванадия от 0,87 до 1,42%, диоксида титана от 3,95 до 10,10% [1, 3, 5, 9].

Ванадий попадает в магнитную фракцию, поскольку находится внутри титаномагнетитовой матрицы в виде изоморфной примеси, способной замещать некоторые двух-, трех- и четырехвалентные катионы. Наибольшее сродство кристаллических свойств наблюдается у ванадия с рядом элементов семейства железа Fe, Cr, Ti, а также алюминия и магния [1, 2, 8]. Нахождение титана в железном концентрате можно объяснить фактом присутствия в титаномагнетите тончайших пластинчатых вростков ильменита крупностью менее 0,01 мм [11], которые не могут быть отделены традиционными физико-механическими способами обогащения.

Таким образом, ввиду исключительного изоморфизма ванадия с железом и крайне тонкого вкрапления титана в титаномагнетитовую руду целью работы являлось исследование возможности химического разделения и извлечения ванадия и титана из железного концентрата титаномагнетитовой руды Волковского месторождения.

Концентраты подобных титаномагнетитовых руд, в которых ильменит крайне тонко прорастает в магнетите, обычно сразу поступают на металлургический передел, где конечным продуктом является сталь, а ванадий получают попутно из ванадиевых шлаков с большими потерями последнего [11].

Гидрометаллургический метод, а по сути метод химической переработки, характеризуется более высоким извлечением ванадия по сравнению с пирометаллургическим, поскольку позволяет отделять тонко вкрапленный ванадий из титаномагнетитовой матрицы на молекулярном уровне. Этот способ основан на процессе «обжиг-выщелачивание», согласно которому титаномагнетитовый концентрат со щелочными добавками подвергают окислительному обжигу для перевода ванадия в растворимую форму, затем продукт обжига выщелачивают водой [4, 6].

Предлагаются различные комбинации процессов термохимической обработки с процессами выщелачивания: использование солевых, содовых и комбинированных реакционных добавок для обжига, обработка кислотами различной концентрации. Изменяются время и температура термохимических процессов [6, 12-13]. Однако наибольшее распространение получила термохимическая переработка при 850 °С исходного материала с хлоридом или карбонатом натрия [4, 7]. Однако, данная технология характеризуется большими энергозатратами вследствие использования высокотемпературных печей.

Также ванадий можно извлекать из титаномагнетитовых руд и продуктов их переработки путем растворения кислотами при различных температурно-временных режимах. При взаимодействии железного концентрата с кислотами в раствор помимо ванадия также извлекается железо, что объясняется тесной взаимосвязью этих элементов внутри титаномагнетитовой матрицы [9, 6]. Данные о поведении титана в процессе химической и термохимической переработки железного концентрата отсутствуют.

На базе лаборатории кафедры химии ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова» был проведен эксперимент по кислотному растворению железного концентрата с целью извлечения ванадия и отделению его от титана. В качестве реагентов применялись 10, 20, 30 %-ые растворы соляной и серной кислот. После растворения путем фильтрования был получен фильтрат. Осадочный кек с фильтров направлялся на анализ методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на энергодисперсионном спектрометре «ARL QUANT'X». Растворение проводилось при постоянном перемешивании в течении одного часа. На первом этапе эксперимента выбранный температурный режим составлял 60–65°С. Результаты анализа кеков, полученных на данном этапе, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты рентгенофлуоресцентного анализа проб первого этапа эксперимента

Проба	Результаты измерений, % (на воздушно-сухую пробу)								
	Fe общ	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	CaO	TiO <sub>2</sub>	ZnO
Желез. конц-т исх.	59,1	4,0	2,70	2,83	1,42	0,35	1,29	10,10	0,13
10 % HCl	57,0	6,37	3,05	2,36	1,35	0,40	0,72	15,79	0,08
10 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	58,0	6,00	2,68	2,10	1,47	0,38	0,69	14,62	0,09
20% HCl	45,0	13,3	6,19	3,21	1,16	0,78	1,58	17,10	0,14
20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	55,5	7,2	3,00	1,70	1,35	0,43	1,00	12,33	0,092
30% HCl	9,45	31,20	18,50	5,40	0,55	0,77	3,50	20,00	0,56
30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40,2	8,00	4,15	2,10	0,90	0,67	1,56	14,00	0,14

Таким образом, исходя из данных таблицы, можно сделать вывод о том, что в процессе кислотного выщелачивания железного концентрата в раствор переходят железо и ванадий, а титан концентрируется в кеке, причем с увеличением концентрации кислот процесс протекает

активнее, а наиболее полно – при использовании соляной кислоты. Однако степень извлечения ванадия невысока и составляет 4,93-63,38%. Для повышения степени извлечения ценных компонентов рекомендуется повысить температуру процесса кислотного выщелачивания железного концентрата.

Второй этап эксперимента проводился аналогично первому, но при повышении температуры до 92-98°C. Результаты рентгенофлуорисцентного анализа кеков второго этапа эксперимента приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты рентгенофлуорисцентного анализа проб второго этапа эксперимента

Проба	Результаты измерений, % (на воздушно-сухую пробу)								
	Fe общ	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	CaO	TiO <sub>2</sub>	ZnO
Желез. конц-т исх.	59,1	4,0	2,70	2,83	1,42	0,35	1,29	10,10	0,13
10% HCl	26,0	18,0	8,15	3,13	0,82	1,08	1,86	23,50	0,20
10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	31,8	6,4	1,94	1,17	0,63	0,50	2,75	7,70	0,10
20% HCl	13,4	23,8	8,00	3,37	0,80	1,00	2,23	22,30	0,23
20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	21,6	12,8	4,80	2,00	0,53	0,55	3,67	10,30	0,10
30% HCl	7,14	35,60	18,40	5,20	0,45	0,40	3,00	13,6	0,60
30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	56,2	5,00	2,00	0,40	1,15	0,42	1,30	7,1	0,10

Анализ данных таблицы 2 также показал целесообразность применения соляной кислоты для более полного извлечения ванадия в раствор и концентрирования титана в кеке, особенно при использовании 10- и 20 %-ых растворов. По-видимому, серная кислота при повышенной температуре начинает растворять титансодержащие соединения, что и объясняет пониженное содержание титана в кеке по сравнению с исходной пробой. Степень извлечения ванадия на данном этапе составляет 42,25-68,31%. При использовании 30%-ой серной кислоты данное значение составляет всего 19,01%, что может быть объяснено увеличением общей доли перешедших в раствор соединений, в том числе и титана.

Проведенные исследования показывают перспективность химической переработки железного концентрата, полученного при обогащении титаномагнетитовой руды Волковского месторождения, с целью выделения и концентрирования ванадия и титана, а также позволяют сделать следующие выводы:

- железный концентрат, получаемый на АО «Святогор», является перспективным железотитан-ванадиевым сырьевым ресурсом для комплексной переработки, включающей методы химического извлечения ценных компонентов;
- использование соляной кислоты для извлечения ванадия и концентрирования титана является более предпочтительным, по сравнению с серной кислотой;
- для повышения эффективности процесса необходимо правильно подбирать реагенты и режимы глубокой химической переработки.

Таким образом, анализ полученных данных позволил наметить дальнейшие пути исследования и совершенствования одной из перспективных технологий – химическое извлечение ценных компонентов, представленных в железном концентрате.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Алекторов, Р.В. Исследование и разработка технологии переработки титаномагнетитовых руд Качканарского месторождения с повышенным содержанием диоксида титана [Текст]: дисс. ...к.т.н. :05.16.02 / Алекторов Роман Владимирович. - Екатеринбург, 2020. – 133 с. Библиогр.: с. 119-133.
- 2 Борисенко, Л.Ф. Комплексное использование титаномагнетитовых руд [Текст] / Л.Ф. Борисенко, Л.М. Делицын, В.А. Полубабкин, Е.Д. Усков – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1997. – 65 с.
- 3 Газалеева, Г.И. Развитие технологии обогащения титаномагнетитов [Текст] / Г.И. Газалеева // Современные тенденции в области теории и практики добычи и переработки минерального и

техногенного сырья: Материалы международной научно-практической конференции, приуроченной к 90-летию со дня основания института «Уралмеханобр». – 2019. С. 14 – 18.

4 Гончаров, К.В. Одностадийный процесс прямого получения железа и титанованадиевого шлака из титаномагнетитовых концентратов и гидрометаллургическое извлечение ванадия из шлака [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 05.16.02 : защищена 10.12.15 / Гончаров Константин Васильевич. - М., 2015. – 127 с. Библиогр.: с. 109-125.

5 Дегодя, Е.Ю., Разработка технологии получения кондиционного ильменитового концентрата при обогащении титаномагнетитовых руд [Текст] / Е.Ю. Дегодя, О.П. Шавкулева// Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2019. Т. 75. № 5. С. 572–576.

6 Махоткина, Е.С. Химическая переработка отходов обогащения титаномагнетитовых руд Кусинского месторождения [Текст] / Е.С. Махоткина, М.В. Шубина // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. – 2018. - №2. – С. 71 – 73.

7 Пат. 22561554 Российская Федерация, МПК С22В34/22 С22В3/10 С22В3/38. Извлечение и восстановление ванадия из руд [Текст] / Д.Э. Коннели, Д.С. Ян, С.В. Лам; заявитель и патентообладатель ТиЭнДжи Лимитед. № 2012145197/02; заявл. 27.06.2014; опубл. 27.08.2015.

8 Полтавец, Ю.А. Волковское месторождение титаномагнетитовых и медно-титаномагнетитовых руд с сопутствующей благороднометалльной минерализацией (Средний Урал, Россия) [Текст] / Ю.А. Полтавец, З.И. Полтавец, Г.С. Нечкин // Геология рудных месторождений. -2011. - Т. 53. - №2. - С. 143-157.

9 Смирнова, А. В. Изучение возможности комплексной переработки железного концентрата титаномагнетитовых и меднотитаномагнетитовых руд [Текст]/ А. В. Смирнова, Н. Л. Медяник, Д. П. Горбулина // Современные достижения университетских научных школ : сборник докладов национальной научной школы-конференции, Магнитогорск, 25–26 ноября 2021 года. – Магнитогорск: Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, 2021. – С. 156-161.

10 Смирнова, А. В. Особенности переработки титаномагнетитовых и медно-титаномагнетитовых руд Волковского месторождения Среднего Урала [Текст]/ А. В. Смирнова, Н. Л. Медяник, Д. П. Горбулина // Проблемы комплексной и экологически безопасной переработки природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения - 2021), Владикавказ, 04–08 ноября 2021 года. – Владикавказ: Северо-Кавказский горно-металлургический институт (Государственный технологический университет), 2021. – С. 71-73.

11 Чижевский, В.Б. Обогащение титаномагнетитовых руд Южного Урала [Текст] / В.Б. Чижевский, О.П. Шавакулева, Н.В. Гмызина // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. – 2012. - №2. С. 5-7.

12 Li R. Efficient Extraction of Vanadium from Vanadium–Titanium Magnetite Concentrate by Potassium Salt Roasting Additives [Text] / R. Li, T. Liu, Y. Zhang, J. Huang, C. Xu. // Minerals. – 2018. – 8 (25). – pp. 2-14.

13 Sachkov, V.I. Hydrometallurgical Processing Technology of Titanomagnetite Ores V.I. [Text] / Sachkov, R.A. Nefedov, V.V. Orlov, R.O. Medvedev, A.S. Sachkova // Minerals. – 2018. – 8 (1). – P. 2.

### **Темір концентратын химиялық өндеу мәселесінде ванадий мен титанды алу мақсатына байланысты титаномагнетит кенін өндіру**

**А.В. Смирнова<sup>ORCID</sup>, Н.Л. Медяник<sup>ORCID</sup>, Ю.А. Бессонова<sup>ORCID</sup>**

**Андатпа.** Волков кен орнының титан-магнетит кендерінің темір концентраты-бұл шикізаттың минералды және химиялық құрамының ерекшеліктерімен түсіндірілетін перспективалы темір-титан-ванадийлі шикізат ресурсы. Жұмыста ванадий мен титанды селективті бөлу және алу үшін минералды қышқылдарға әсер ету арқылы темір концентратын кешенді химиялық өндеудің орындылығы көрсетілген. Ванадий мен титанның шығарылу дәрежесін анықтау үшін рентгендік флуоресцентті спектроскопия арқылы шөгінді торт талданды. Талдау нәтижелері құнды компоненттерді бөлу және алу үшін темір концентратын қышқылмен еріту үшін 30% тұз қышқылын қолданған жөн деген қорытындыға келді. Ванадийдің ерітіндіге максималды шығарылуы титанның шөгінді тортқа толық ауысуымен 68,3% құрады.

**Негізгі сөздер.** титаномагнетит кендері, темір концентраты, ванадий, титан, алу дәрежесі, қышқылдың еруі.

**On the issue of chemical processing of iron concentrate of titanomagnetite ore  
for the extraction of vanadium and titanium**

**A.V. Smirnova**<sup>ID</sup>, **N.L. Medyanik**<sup>ID</sup>, **Y.A. Bessonova**<sup>ID</sup>

**Abstract.** Iron concentrate of Volkovsky titanium magnetite ores is a promising iron-titanium-vanadium raw material resource. It is explained by peculiarities of mineral and chemical composition of raw materials of this type. The paper shows feasibility of complex chemical processing of iron concentrate by mineral acids dissolution for selective separation and extraction of vanadium and titanium. The sediment cake was analyzed by X-ray fluorescence spectroscopy to determine the level of vanadium and titanium extraction. The analysis results shown that for the iron concentrate acid dissolution to separate and extract valuable components, it is advisable to use 30%-hydrochloric acid. The maximum level vanadium extraction into solution was 68,3%, and titanium was not extracted and completely concentrated in the sedimentary cake.

**Keywords.** titanomagnetite ores, iron concentrate, vanadium, titanium, level of extraction, acid dissolution.

# КОМПЕНСАЦИЯ ВЛИЯНИЯ ФОРМЫ ЧАСТИЦ НА РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ИХ КОНЕЧНЫХ СКОРОСТЕЙ

Ю.П. Морозов<sup>ID</sup>, Е.А. Бекчурина<sup>ID</sup>, П.М. Пеньков<sup>ID</sup>

ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», Россия, г. Екатеринбург  
[e-mail: tails2002@inbox.ru](mailto:tails2002@inbox.ru)

**Аннотация.** При расчете конечных скоростей падения частиц произвольной формы в среде возникают сложности, связанные с учетом формы частиц. Известно, что чем больше форма частиц отличается от шарообразной, тем больше отличие фактической скорости падения от теоретически рассчитанной. Предложенные подходы к расчету скорости частиц с учетом ее формы отличаются приближенностью. В настоящей статье предложено учитывать форму частиц через удельную поверхность, которая определяется отношением площади поверхности частицы к ее объему. Выведена формула для определения эквивалентного диаметра частиц произвольной формы через ее удельную поверхность. По формуле, предложенной Мериновым Н.Ф., рассчитаны конечные скорости падения для частиц пластинчатой формы и выполнено их сравнение с экспериментальными значениями скоростей падения. Анализ результатов расчетов показал, что относительное отклонение рассчитанных значений конечных скоростей падения частиц от экспериментальных составляет 2-5 %. Учет формы частиц через удельную поверхность позволяет достаточно точно рассчитывать конечные скорости падения частиц произвольной формы.

**Ключевые слова.** форма частицы, эквивалентный диаметр, удельная поверхность частицы, объем частицы, конечная скорость падения.

Изучению закономерностей движения минеральных частиц в средах по сей день уделяется большое внимание. Ученые и исследователи стремятся максимально точно математически описать гравитационное разделение минералов.

Движение частиц шарообразной формы детально исследовано и достаточно отражено в технической литературе. Для анализа движения тел под действием сил тяжести, сопротивления среды и Архимедовой силы предложены и широко используются формулы Риттингера, Аллена и Стокса для определения конечных скоростей свободного движения частиц [1-4]. Конечная скорость падения частиц является функцией их крупности и плотности. При этом данные формулы никак не учитывают форму частиц. Однако, конечная скорость падения частиц, форма которых отличается от шарообразной, будет значительно меньше. Например, конечная скорость падения частицы в виде чешуйки составляет 0,2-0,3 от скорости, рассчитываемой по формулам Риттингера, Аллена и Стокса.

Влияние формы минеральных частиц на скорости их падения исследованы Р. Ричардсом, П.В. Лященко [2]. Показано, что чем больше форма частиц отличается от шарообразной, тем больше отличие фактической скорости падения от теоретически рассчитанной. При этом описание формы частиц отсутствует, что обеспечивает большие ошибки при количественной оценке влияния параметров формы на конечные скорости падения частиц.

Р. Ричардсом экспериментально показано [2], что для частиц неправильной формы законы падения в основном сохраняются и при введении поправочных коэффициентов на форму частиц ими можно пользоваться.

Лященко П.В. при изучении свободного падения частиц неправильной формы предложил использовать эквивалентный диаметр частиц  $d_s$ , под которым понимается диаметр шара, имеющего тот же объем, что и данная частица [2]. Для тонких пластин  $d_s$  является малой величиной, в то время как сопротивление частиц пластинчатой формы велико.

В качестве характерного размера для тел несферической формы предложен геометрический фактор – диаметр  $d_s$ , имеющий площадь поверхности, равную площади поверхности тела [5]. При этом коэффициент сферичности  $\Omega$  частиц различной формы рассчитывается по выражению:

$$\Omega = d_s^2/d_s^2. \quad (1)$$

Согласно [1] скорость падения  $\mathcal{G}_0$  частиц правильной нешаровой формы при  $Re < 0,2$  и  $\Omega = 0,25-0,91$

$$\mathcal{G}_0 = \mathcal{G}_3 \cdot \sqrt{\Omega}. \quad (2)$$

Предложенный подход к определению скоростей падения частиц отличается приближенностью, для его использования необходимо правильно отнести частицы к одной из категорий по форме. В таком случае существенным является влияние субъективных факторов при отнесении частиц к соответствующей категории формы.

Мериновым Н.Ф. предложена формула для расчета конечных скоростей падения частиц, учитывающая действие гравитационной силы и сил динамического и вязкостного сопротивления среды [3]. Данная формула является универсальной и может быть применима для расчета конечных скоростей движения частиц любой крупности.

Гравитационная сила

$$G_0 = \frac{\pi}{6} d^3 (\rho - \Delta) g, \quad (3)$$

сила вязкостного сопротивления среды

$$P_v = 3\pi\mu \mathcal{G} d, \quad (4)$$

сила динамического сопротивления среды

$$P_d = \frac{\pi}{16} \mathcal{G}^2 d^2 \Delta, \quad (5)$$

где  $\mathcal{G}$  – скорость движения частицы, м/с;

$\mu$  – динамический коэффициент вязкости, Н·с/м<sup>2</sup>;

$g$  – ускорение свободного падения, равное 9,81 м/с<sup>2</sup>;

$\rho, \Delta$  – соответственно, плотность частицы и среды, кг/м<sup>3</sup>.

При установившемся режиме движения, когда  $\mathcal{G} = \mathcal{G}_0$ :

$$P_d + P_v - G_0 = 0 \quad (6)$$

или

$$\mathcal{G}_0^2 \frac{\pi}{16} d^2 \Delta + \mathcal{G}_0 \cdot 3\pi d \mu - \frac{\pi}{6} d^3 (\rho - \Delta) g = 0. \quad (7)$$

При решении этого уравнения относительно  $\mathcal{G}_0$  получим

$$\mathcal{G}_0 = \frac{24}{d\Delta} \left( \sqrt{\mu^2 + \frac{d^3 \Delta (\rho - \Delta) g}{216}} - \mu \right), \quad (8)$$

Расчеты  $\mathcal{G}_0$  шарообразных частиц по формуле (6) показали возможность определения конечных скоростей падения в широком диапазоне крупности [3].

В формуле (6) Мериновым Н.Ф. предложено учитывать форму частиц через удельную поверхность  $S_0$  [3], которую согласно [6] можно определить как отношение площади поверхности частицы  $F_ч$  к ее объему  $V_ч$ :

$$S_0 = \frac{F_ч}{V_ч}. \quad (9)$$

Для шара удельная поверхность

$$S_0 = \frac{\pi d^2}{\frac{\pi d^3}{6}} = \frac{6}{d}, \quad (10)$$

где  $d$  – диаметр шара, м.

Тогда

$$d = \frac{6}{S_0} = \frac{6V_ч}{F_ч}. \quad (11)$$

Таким образом, для частиц произвольной формы эквивалентный диаметр, определенный по формуле (9) учитывает форму частиц через ее удельную поверхность.

С учетом вышеизложенного выполнены расчеты конечных скоростей падения  $\mathcal{G}_0$  для частиц пластинчатой формы по формуле (68). Характеристики и экспериментальные значения  $\mathcal{G}_0$  частиц приведены в [7]. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты расчетов  $\mathcal{G}_0$  пластинок самородного золота по формуле (8)

Масса, мг	Характеристика золотин [7]			экспериментальные значения $\mathcal{G}_{01}$ , м/с	Расчетные величины		
	размеры, мм				$d$ по формуле (11), мм	$\mathcal{G}_{02}$ по формуле (8), м/с	Относительное отклонение $\left( \frac{\mathcal{G}_{01} - \mathcal{G}_{02}}{\mathcal{G}_{01}} \right)$
	длина	ширина	высота				
0,36	0,90	0,60	0,12	0,113	0,27	0,113	0,02
2,10	2,10	1,08	0,18	0,165	0,43	0,1676	0,02
3,70	1,62	1,26	0,30	0,248	0,63	0,2533	0,02
7,53	2,16	1,38	0,30	0,340	0,66	0,3246	0,05
10,57	1,80	1,56	0,54	0,386	0,98	0,3684	0,05

Анализ результатов расчетов  $\mathcal{G}_0$  пластинок самородного золота, приведенных в таблице 1, показал, что относительное отклонение рассчитанных значений  $\mathcal{G}_0$  от экспериментальных составляет 2-5 %. Следовательно, учет формы частиц через удельную поверхность позволяет достаточно точно рассчитывать конечные скорости падения частиц произвольной формы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кизевальтер, Б.В. Теоретические основы гравитационных процессов обогащения [Текст] / Б.В. Кизевальтер. – М.: Недра. – 1979. – 295 с.
2. Лященко, П.В. Гравитационные методы обогащения [Текст] / П.В. Лященко. – М.: Изд-во нефтяной и горно-топливной литературы. – 1940. – 359 с.
3. Меринов, Н.Ф. Теория падения минеральных частиц в средах разделения и методы расчета [Текст]: учеб. пособ. / Н.Ф. Меринов. – Екатеринбург: изд-во Уральской государственной горно-геологической академии. – 1994. – 68 с.
4. Шохин, В.Н. Гравитационные методы обогащения [Текст]: учеб. для ВУЗов / В.Н. Шохин, А.Г. Лопатин – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Недра. – 1993. – 350 с.
5. Верхотуров, М.В. Гравитационные методы обогащения: учеб. для вузов / М.В. Верхотуров. – М.: МАКС Пресс, 2006. – 352 с.
6. Морозов, Ю.П. Теоретические основы совершенствования гравитационных методов обогащения руд благородных металлов [Текст] / Ю.П. Морозов // Проблемы разведки, добычи и обогащения руд благородных металлов и техногенного сырья: Труды международной научно-техн. конф. – Екатеринбург: изд. УГГА. – 2000. – С.3-20.
7. Фоменко, Т.Г. Гравитационные процессы обогащения полезных ископаемых: учебное пособие для вузов [Текст] / Т.Г. Фоменко. – М.: Недра. – 1966. – 332 с.

**Бөлшектер формасының олардың соңғы жылдамдығын есептеу нәтижелеріне әсерін өтеу**  
**Ю.П. Морозов<sup>id</sup>, Е.А. Бекчурин<sup>id</sup>, П.М. Пеньков<sup>id</sup>**

**Аңдатпа.** Еркін пішінді бөлшектердің ортаға түсуінің соңғы жылдамдығын есептеу кезінде бөлшектердің пішінін ескерумен байланысты қиындықтар туындайды. Бөлшектердің пішіні сфералық формадан неғұрлым көп ерекшеленетіні белгілі, нақты құлау жылдамдығы мен теориялық есептелген айырмашылық соғұрлым жоғары болады. Бөлшектердің жылдамдығын оның формасын ескере отырып есептеуге ұсынылған тәсілдер жуықтығымен ерекшеленеді. Осы мақалада бөлшектердің пішінін бөлшектердің үстіңгі бетінің ауданына оның көлеміне қатынасы арқылы анықталатын нақты бет арқылы ескеру ұсынылады. Еркін формадағы бөлшектердің эквивалентті диа-метрін оның нақты беті арқылы анықтау формуласы алынды. Н.Ф. Меринов ұсынған формула бойынша пластина тәрізді бөлшектер үшін соңғы құлау жылдамдығы есептеліп, оларды құлау жылдамдығының эксперименттік мәндерімен салыстыру жүргізілді. Есептеулер нәтижелерін талдау бөлшектердің құлауының соңғы

жылдамдығының есептелген мәндерінің эксперименттік мәндерден салыстырмалы ауытқуы 2-5% құрайды. Бөлшектердің пішінін белгілі бір бет арқылы есепке алу еркін пішіндегі бөлшектердің түсу жылдамдығын дәл есептеуге мүмкіндік береді.

**Негізгі сөздер.** бөлшектің пішіні, эквивалентті диаметрі, бөлшектің нақты беті, бөлшектің көлемі, соңғы құлау жылдамдығы.

### **Compensation for the influence of the particles shape at the results of calculating their final velocities**

**Yu.P Morozov**, **E.A. Bekchurina**, **P.M. Penkov**

**Abstract.** When calculating the final velocities of falling particles of arbitrary shape, there are difficulties associated with taking into account the shape of the particles. It is known that the more the particle shape differs from the spherical one, the greater the difference between the actual falling velocity and the theoretically calculated one. The proposed approaches to calculating the velocity of particles, taking into account its shape, are approximate. In this article, it is proposed to take into account the shape of particles through the specific surface, which is determined by the ratio of the surface area of the particle to its volume. A formula is derived for determining the equivalent diameter of particles of arbitrary shape using its specific surface area. According to the formula proposed by N. F. Merinov, the final falling velocities for plate-shaped particles were calculated and compared with the experimental values of the falling velocities. An analysis of the calculation results showed that the relative deviation of the calculated values of the final particle fall velocities from the experimental ones is 2-5%. Accounting for the shape of particles through the specific surface makes it possible to accurately calculate the final velocities of falling particles of arbitrary shape.

**Keywords.** particles shape, equivalent diameter, particle specific surface, particle volume, final velocity of falling.

## ПОЛУЧЕНИЕ ИЛЬМЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА ИЗ РУДЫ МЕДВЕДЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

О.П. Шавакулева<sup>ORCID</sup>, А.А. Зинченко<sup>ORCID</sup>, Е.В. Павлова<sup>ORCID</sup>, И.С. Хардин<sup>ORCID</sup>

ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»,  
РФ, г. Магнитогорск

**Аннотация.** Титан относится к широко используемым в промышленном производстве элементам. Важнейшими видами титановой продукции являются пигментный диоксид титана и металлический титан. Металлический титан и его сплавы, обладающие высокой коррозионной стойкостью и хорошим сочетанием механических и технологических свойств, применяются в самых различных отраслях промышленности. На Южном Урале одним из важных источников титанового сырья являются титаномагнетитовые руды Медведевского месторождения. В статье приведены данные по изучению флотации немагнитной фракции титаномагнетитовой руды, определены оптимальные реагенты и их расходы. Установлено, что кремнефтористый натрий является эффективным депрессором, серная кислота – регулятором среды, олеат натрия – хорошим собирателем, а керосин – дополнительным собирателем и вспенивателем. В результате разработанной флотационной схемы получен ильменитовый концентрат с массовой долей диоксида титана 49,7%.

**Ключевые слова.** титаномагнетитовая руда, ильменитовый концентрат, флотация, олеат натрия, кремнефтористый натрий, серная кислота.

Титаномагнетитовая руда – это уникальная комплексная руда, в составе которой содержится железо, титан, ванадий, ниобий, цветные, редкие и драгоценные металлы. Месторождения титаномагнетитовых руд России расположены на Урале и в Сибири. На Урале известна группа месторождений Южного Урала в состав которых входят Медведевское, Копанское и Суоямское [1,2].

Медведевское месторождение ильменитовых и титаномагнетитовых руд расположено на территории, административно подчиненной г. Златоуст. Основные руды месторождения залегают на восточном склоне Каменных (Шишимских) гор, наивысшая отметка равна 563 м.

Месторождение известно с 30-х годов, разведано в 1962-68 годах и с 1969 года находится в государственном резерве. Руды месторождения относятся к двум основным типам:

- ильменитовые;
- титаномагнетитовые.

Как ильменитовые, так и титаномагнетитовые руды залегают в виде выраженных пластовых тел с юго-восточным падением под углами от 40 до 70 градусов. Пространство на месторождении выделяются две основные зоны: Центральная и Восточная. Центральная зона сложена ильменитовыми и титаномагнетитовыми рудами, мощностью в среднем 180 м, прослеживающейся по простиранию на 3000 м и по падению на 600 м. Около 80% запасов ильменитовых руд промышленных категорий сосредоточено в рудном теле №1. Титаномагнетитовые руды (рудные тела РТ №12, 13, 14 мощностью от 6 до 45 м) с содержанием двуокиси титана 5-10% и железа от 20 до 35%. Довольно четко прослеживаются верхняя и нижняя полосы: верхняя мощностью 15-45 м непосредственно подстилает ильменитовые руды и прослеживаются на всем протяжении Центральной рудной зоны; нижняя мощностью 15-35 м отделена от верхней безрудным промежутком в 70 м. Восточная зона идет параллельно центральной в 500 м юго-восточнее, сложена вкрапленными ильменитовыми рудами общей мощностью в среднем 150 м, по простиранию прослеживается на 2500 м и по падению на 280 м (РТ-2, 3, 4). Промышленное значение имеют руды Центральной зоны – 72% запасов ильменитовых руд (категории В+С<sub>1</sub>+С<sub>2</sub>) и все запасы титаномагнетитовых руд. Балансовые запасы Медведевского месторождения представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Балансовые запасы руд Медведевского месторождения

№	Центральная рудная зона			Восточная рудная зона		
	Тип руд	Запасы, тыс т		Тип руд	Запасы, тыс т	
		В+С <sub>1</sub>	С <sub>2</sub>		В+С <sub>1</sub>	С <sub>2</sub>
1	Ильменитовые (РТ-1)	245297	63384	Ильменитовые (РТ-2,3,4)	48975	71355
2	Титаномагнетитовые (РТ-12,13,14)	65481	44250	-	-	-

Месторождение не может всерьез рассматриваться как долговременная сырьевая база черной металлургии, но имеет значение как источник титанового сырья.

В 2000 годах институтом «Уралмеханобр» (г. Екатеринбург) исследованы различные типы проб Медведевского месторождения, в результате получены железо-ванадиевый и ильменитовый концентраты. По технологии магнитно-гравитационного обогащения руды выделены железо-ванадиевый концентрат с массовой долей железа – 59,9%, диоксида титана – 10,7%; пентаоксида ванадия – 0,8% и ильменитовый концентрат с массовой долей диоксида титана 44,1%. Разработанная технология имеет основной недостаток, это высокая массовая доля диоксида титана в железо-ванадиевом концентрате. Причина низкого качества концентратов является неполное раскрытие сростков рудных и нерудных минералов. Разработка эффективной технологии их обогащения является важным резервом для повышения технико-экономических показателей.

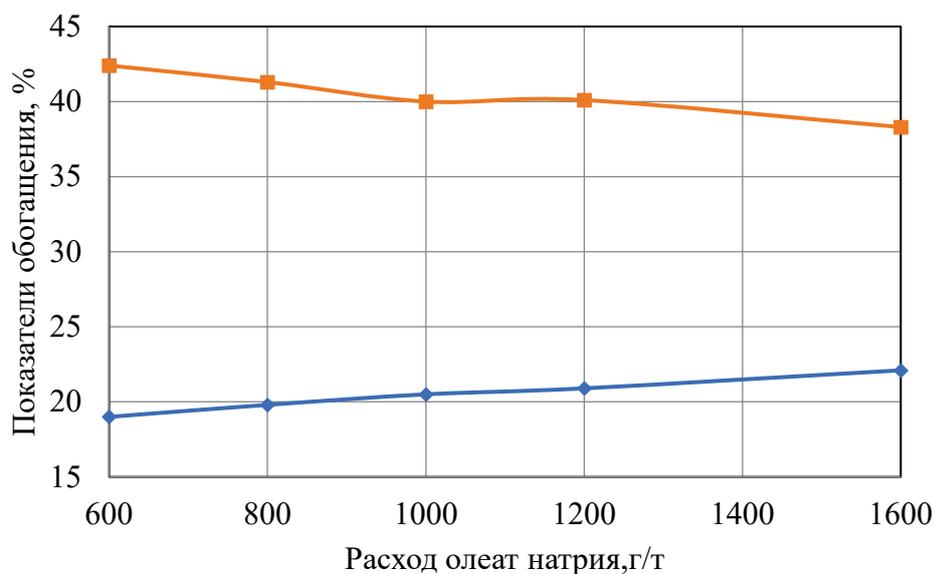
Проведенные ранее исследования на титаномагнетитовой руде свидетельствуют о возможности переработки титаномагнетитовой руды Медведевского месторождения по магнитно-флотационной технологии.

Технология включает дробление руды до 10-0 мм с последующей сухой магнитной сепарацией. Магнитный продукт поступает в железованадиевый цикл, а немагнитный – в ильменитовый цикл.

Выбор метода обогащения в ильменитовом цикле предопределяется отличительными свойствами рудных минералов. После магнитной сепарации руды Медведевского месторождения образуется немагнитная фракция крупностью менее 0,1 мм, в которой сконцентрированы рудные минералы такие как ильменит и рутил. Данные минералы являются слабомагнитными минералами, удельная магнитная восприимчивость их составляет  $(15 \div 960) \cdot 10^{-8}$  и  $(0,7 \div 4,8) \cdot 10^{-8}$  м<sup>3</sup>/кг с плотностью 4500÷5000 кг/м<sup>3</sup>, что предопределяет возможность выделения ценного компонента с помощью магнитной сепарации, гравитационных аппаратов. Так же одним из возможных методов обогащения ильменитового промпродукта является флотация. В работе рассмотрен вопрос получения ильменитового концентрата флотационным методом.

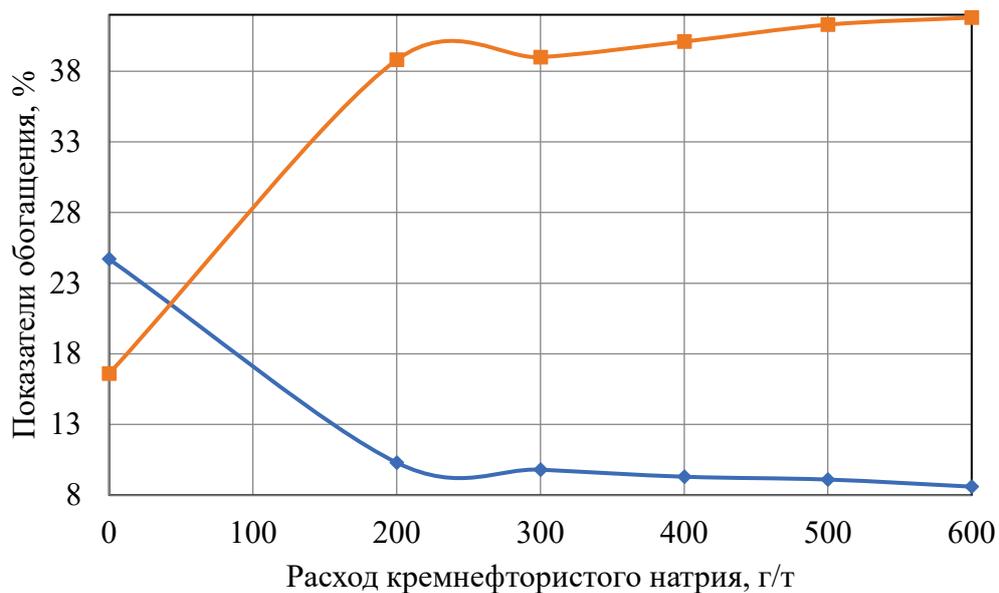
На основании литературного обзора практики флотации ильменитового промпродукта [3 - 9] установлено, что лучшими собирательными свойствами по отношению к ильмениту и рутилу обладает олеат натрия. В качестве депрессора вмещающей породы и регулятора среды при обогащении ильменитсодержащих руд применяют кремнефтористый натрий и серную кислоту.

В качестве исходного продукта для опытов использовался немагнитный продукт магнитной сепарации крупностью 0,1-0 мм. При изучении влияния расхода олеата натрия на показатели флотации расход фтористого натрия и серной кислоты принимался постоянным и составлял 400 и 600 г/т соответственно. Полученные результаты (рис. 1) свидетельствуют, что оптимальный расход олеата натрия составляет 1200 г/т. При изучении влияния расхода фтористого натрия на показатели флотации расход олеата натрия составлял 1200 г/т, а серной кислоты – 600 г/т.



—♦— выход концентрата —■— массовая доля диоксида титана в концентрате

Рисунок 1 – Влияние расхода олеата натрия на показатели флотации ильменитового продукта



—♦— выход концентрата —■— массовая доля диоксида титана в концентрате

Рисунок 2 – Влияние расхода кремнефтористого натрия на показатели флотации ильменитового продукта

Из рисунка 2 видно, что оптимальный расход кремнефтористого натрия соответствует 500 г/т. При изучении влияния серной кислоты на показатели флотации расход олеата натрия составлял 1200 г/т, а фтористого натрия – 500 г/т.

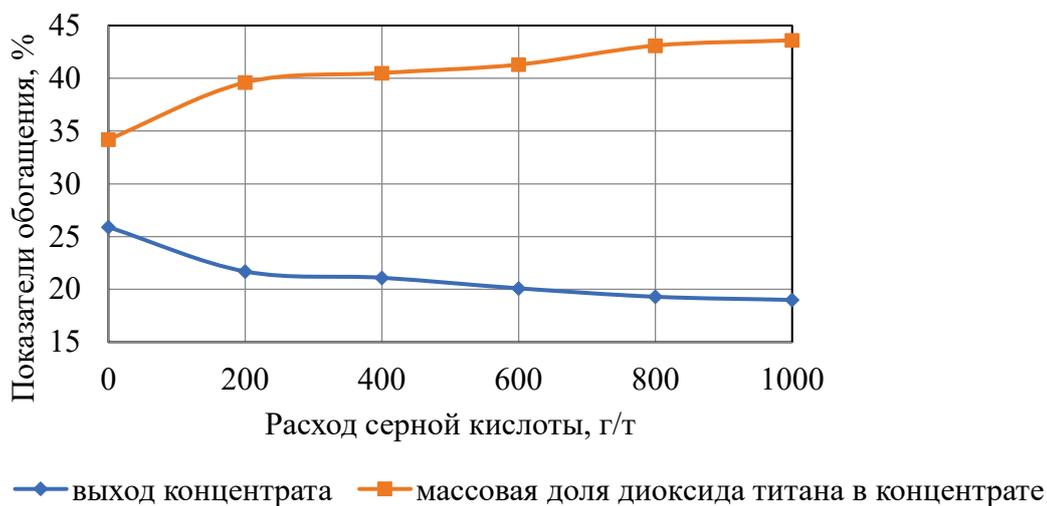


Рисунок 3 – Влияние расхода серной кислоты на показатели флотации ильменитового продукта

Из рисунка 3 видно, что оптимальный расход серной кислоты составляет 800 г/т при этом рН среды составляет 4,5. В качестве вспенивателя и дополнительного собирателя принят реагент керосин.

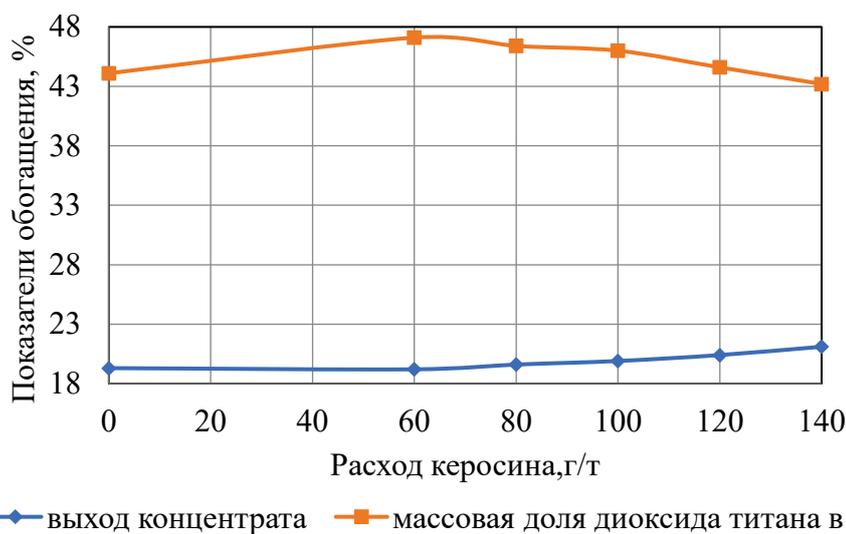


Рисунок 4 – Влияние расхода керосина на показатели флотации ильменитового продукта

В результате исследований влияния расхода керосина на показатели флотации (рис. 4) установлено, что наилучший эффект достигается при добавке в количестве 60 г/т.

Как видно из приведенных данных (см. рис. 1-4), в процессе ильменитовой флотации получен концентрат с массовой долей диоксида титана 47,8% при извлечении его в концентрат 81,8%. Полученные результаты свидетельствуют о том, что кремнефтористый натрий является эффективным депрессором, серная кислота – регулятором среды, олеат натрия – хорошим собирателем, а керосин – дополнительным собирателем и вспенивателем.

В результате флотации обесшламленного материала получен концентрат с более высокими показателями. Так, по сравнению с показателями флотации материала крупностью 0,1-0мм массовая доля диоксида титана в концентрате увеличилась с 47,9 до 49,7% при увеличении извлечения.

Таким образом, для получения ильменитового концентрата с массовой долей диоксида титана 49,7% из титаномагнетитовой руды Медведевского месторождения возможно применение флотационной схемы обогащения, включающей операцию обесшламливания.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Колокольцев, В. М. Перспективы развития минерально-сырьевой базы черной металлургии на южном урале / В. М. Колокольцев, И. А. Гришин // Известия Кыргызского государственного технического университета им. И. Раззакова. – 2018. – № 3(47). – С. 133-140.
2. Чижевский, В. Б. Обогащение титаномагнетитовых руд с целью получения кондиционного ильменитового концентрата / В. Б. Чижевский, О. П. Шавакулева // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2013. – № 4(44). – С. 10-13.
3. Дегодя, Е. Ю. Разработка технологии получения кондиционного ильменитового концентрата при обогащении титаномагнетитовых руд / Е. Ю. Дегодя, О. П. Шавакулева // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2019. – Т. 75. – № 5. – С. 572-577. – DOI 10.32339/0135-5910-2019-5-.
4. Вислогузов, В.М. Флотация ильменита Кусинского месторождения / В.М. Вислогузов // Обогащение руд. – 1957. – № 3. – С.3-8.
5. Найфов, Т.Б. Флотация титановых минералов при обогащении комплексных титаносодержащих руд / Т.Б. Найфов. – Л.: Наука, 1979. – 164 с.
6. Польшкин, С.И. Флотация ильменита из коренных титаномагнетитовых руд / С.И. Польшкин, Т.Б. Найфонов, Э.Д. Пурьский // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1974. – № 3. – С. 10-13.
7. Сысолятин, С.А. Пути решения проблемы флотации титаномагнетитовых руд / С.А. Сысолятин // Горный журнал. – 1974. – № 1. – С. 59-61.
8. Пономарев, М.А. Применение комбинированного магнитно-флотационного обогащения бедных ильменитовых руд / М.А. Пономарев, Н.Ф. Мясников, В.П. Готовский, Н.С. Ревзина // Бюл. «Цветные металлы». – 1969. – № 9.
9. Найфонов, Т. Б. Флотационное обогащение комплексных титановых и циркониевых руд / Т. Б. Найфонов, В. И. Белобородов, И. Б. Захарова. – Апатиты: Кольский научный центр РАН, 1994. – 156 с.

### Медведев кен орнынан ильменит концентратын алу О.П. Шавакулева<sup>id</sup>, А.А. Зинченко<sup>id</sup>, Е.В. Павлова<sup>id</sup>, И.С. Хардин<sup>id</sup>

**Андатпа.** Титан өнеркәсіптік өндірісте кеңінен қолданылатын элементтерге жатады. Титан өнімдерінің маңызды түрлері – титан диоксиді және титан металы. Коррозияға төзімділігі жоғары және механикалық және технологиялық қасиеттердің жақсы үйлесімі бар титан металы және оның қорытпалары әртүрлі салаларда қолданылады. Оңтүстік Оралда Титан шикізатының маңызды көздерінің бірі Медведев кен орнының титаномагнетит кендері болып табылады. Мақалада титаномагнетит кенінің магниттік емес фракциясының флотациясын зерттеу туралы мәліметтер келтірілген, оңтайлы реагенттер мен олардың шығындары анықталған. Кремнефторлы натрий тиімді депрессор, күкірт қышқылы – орта реттегіші, натрий олеаты – жақсы жинаушы, ал керосин – қосымша жинаушы және көбіктендіргіш екендігі анықталды. Әзірленген флотациялық схема нәтижесінде титан диоксидінің салмақтық үлесі 49,7% ильменит концентраты алынды.

**Негізгі сөздер.** титаномагнетит кені, ильменит концентраты, флотация, натрий олеаты, кремнефторлы натрий, күкірт қышқылы.

### Production of ilmenite concentrate from the ore of the Medvedevsky deposit O.P. Shavakuleva<sup>id</sup>, A.A. Zinchenko<sup>id</sup>, E.V. Pavlova<sup>id</sup>, I.S. Hardin<sup>id</sup>

**Abstract.** Titanium is one of the elements widely used in industrial production. The most important types of titanium products are titanium dioxide pigment and titanium metal. Titanium metal and its alloys, which have high corrosion resistance and a good combination of mechanical and technological properties, are used in a wide variety of industries. In the Southern Urals, one of the important sources of titanium raw materials is the titanium-magnetite ores of the Medvedevsky deposit. The article presents data on the study of flotation of the non-magnetic fraction of titanomagnetite ore, determines the optimal reagents and their costs. It has been established that sodium silicofluoride is an effective depressor, sulfuric acid is a medium regulator, sodium oleate is a good collector, and kerosene is an additional collector and foamer. As a result of the developed flotation scheme, an ilmenite concentrate with a mass fraction of titanium dioxide of 49,7% was obtained.

**Keywords.** titanomagnetite ore, ilmenite concentrate, flotation, sodium oleate, sodium silicofluoride, sulfuric acid.

# РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ В СХЕМЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ МЕДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

А.А. Шахалов<sup>1</sup>, И.В. Фоменко<sup>2</sup>, Е.А. Оспанов<sup>3</sup>, \*Е.Ф. Дерид<sup>4</sup>, С.С. Бахвалов<sup>5</sup>

<sup>1</sup>ТОО «Kazakhmys Progress (Казахмыс Прогресс)», Казахстан, Балхаш

<sup>2</sup>Nietz Technologies, ООО «НИЦ «Гидрометаллургия»», Россия, г. Санкт-Петербург

<sup>3</sup>Департамент развития комплексных технологий и планирования инвестиций

ТОО «Корпорация Казахмыс», Казахстан, г. Алматы

<sup>4</sup>Департамент развития комплексных технологий и планирования инвестиций ТОО

«Корпорация Казахмыс», Казахстан, Балхаш

<sup>5</sup>Nietz Technologies, ООО «НИЦ «Гидрометаллургия»», Россия, г. Санкт-Петербург

[Aleksandr.Shalalov@kazakhmys.kz](mailto:Aleksandr.Shalalov@kazakhmys.kz); [Elena.Derid@kazakhmys.kz](mailto:Elena.Derid@kazakhmys.kz)

**Аннотация.** Разработка технологии переработки золотосульфидного концентрата, обеспечивающей удаление мышьяка из исходного концентрата в отходы, с интеграцией предлагаемого способа переработки в схему автоклавной переработки медного концентрата и свинцовых пылей с использованием автоклавного оборудования Балхашского гидрометаллургического завода. Вариант переработки золотосульфидного концентрата в смеси с медным концентратом на перделе гидротермальной обработки позволяет удалить мышьяк из исходного сырья в выходящий кек и не терять золото в процессе переработки. Одним из самых эффективных и безопасных способов удаления мышьяка из сульфидных концентратов является метод гидрометаллургической переработки, обеспечивающий окисление арсенопирита с переводом мышьяка в раствор. При этом произойдет попутное частичное растворение серы и железа. Полученные кислые Fe-As-S растворы можно перерабатывать методом нейтрализации с осаждением стабильных форм мышьяка.

**Ключевые слова.** мышьяк, золото, сера, автоклавное окислительное выщелачивание, гидротермальная обработка, атмосферное выщелачивание, флотационное обогащение.

## Введение

В последние годы все более широко при пиromеталлургической переработке медных концентратов вовлекаются в переработку мышьяксодержащие золотосульфидные концентраты. Это сопряжено со сложностью решения технологических проблем, связанных с повышением степени извлечения металлов и обеспечением экологической безопасности процессов переработки и образующихся отходов.

Упорные золотосульфидные концентраты как правило содержат золото в тесной ассоциации с пиритом ( $\text{FeS}_2$ ), арсенопиритом ( $\text{FeAsS}$ ) и реже с другими сульфидами.

На данный момент разработано большое количество физических, химических и биологических технологий обезвреживания мышьяксодержащих соединений [1]. Одним из самых эффективных и безопасных способов удаления мышьяка из сульфидных концентратов является метод гидрометаллургической переработки, обеспечивающий окисление арсенопирита с переводом мышьяка в раствор. При этом произойдет попутное частичное растворение серы и железа. Полученные кислые Fe-As-S растворы можно перерабатывать методом нейтрализации с осаждением стабильных форм мышьяка [2]. Именно технология осаждения мышьяка из кислых железосодержащих растворов рекомендована US EPA (Агентство по охране окружающей среды США) как одна из наилучших доступных технологий (BDAT) для удаления мышьяка из сбросных растворов [3].

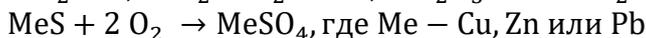
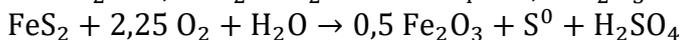
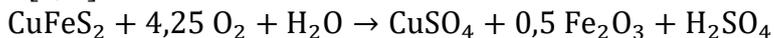
## Цели и задачи исследования

Целью проведения данной работы являлась разработка технологии переработки золотосульфидного концентрата (ЗК), обеспечивающей удаление мышьяка из исходного концентрата в отходы, с интеграцией предлагаемого способа переработки в схему автоклавной переработки медного концентрата и свинцовых пылей с использованием автоклавного оборудования Балхашского гидрометаллургического завода (БГМЗ).

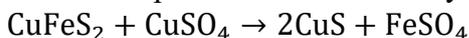
По разработанной ранее технологии автоклавной переработки медных концентратов [6, 7, 8] сначала из низкосортного сырья в процессе его автоклавного окислительного

выщелачивания (АОВ) извлекается медь и цинк, а после в ходе гидротермальной обработки (ГТО) другого полиметаллического концентрата осаждается медь.

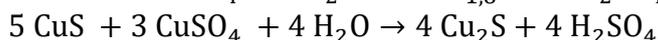
Химизм окисления сульфидов в процессе АОВ можно упрощенно описать следующими реакциями [4, 5]:



Основные процессы ГТО можно упрощенно описать следующими выражениями [3, 4]:



Кроме того, в процессе ГТО протекают реакции дальнейшего обогащения медного концентрата за счет превращения ковеллина в дигенит и халькозин:



Принципиальная схема совместной переработки медных концентратов и свинцовых пылей представлена на рисунке 1.

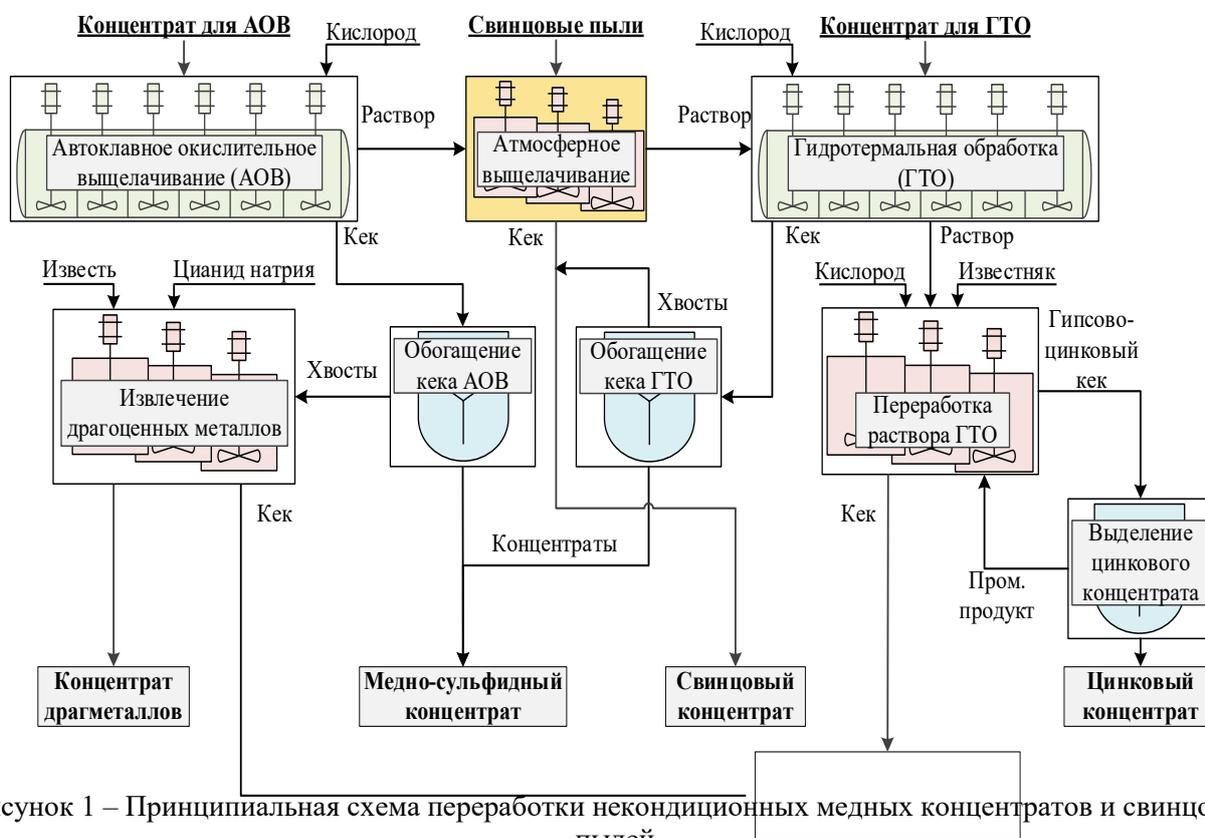


Рисунок 1 – Принципиальная схема переработки некондиционных медных концентратов и свинцовых пылей

Возможны различные варианты интегрирования переработки золотосодержащего концентрата (ЗК) в схему, представленную на рис 1. В рамках данной работы были исследованы наиболее перспективные из них:

1. Атмосферное выщелачивания ЗК с дальнейшей утилизацией мышьяковистых растворов на участке нейтрализации растворов БГМЗ.
2. Отдельная переработка ЗК в отдельном автоклаве с использованием оборотного раствора АОВ (до его подачи на выщелачивание свинцовых пылей).
3. Совместная переработка ЗК на операции АОВ в шихте с медным концентратом Балхашской обогатительной фабрики (БОФ).

4. Переработки ЗК на операции ГТО совместно с медным концентратом Карагайлинской обогатительной фабрики (КОФ).

Все эти варианты переработки приводят к переходу основной части мышьяка в технологических растворов, которые имеют высокую кислотность (рН 0,3-0,7) и высокое содержание железа. На операции переработки растворов ГТО проводят частичную нейтрализацию кислоты (до рН 3,5) с помощью известняка и одновременное окисление  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  подаваемым в ректора кислородом. Высокий рН, и высокое соотношение Fe/As приводит к образованию арсената железа(III) и осаждению мышьяка до уровня ПДК (менее 50 мкг/л).

### Характеристика исходного материала

Химический и рациональный состав ЗК приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1 – Химический состав ЗК

Cu	Zn	Pb	Fe	S <sub>общ</sub>	S <sup>6+</sup>	As	Al	Ca	K	Mg	SiO <sub>2</sub>	C <sub>общ</sub>	C <sub>орг</sub>	Au	Ag
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	г/т	г/т
0,17	0,07	<0,05	14,4	9,30	0,09	6,81	6,6	2,59	2,63	1,36	34,2	1,45	0,11	17,5	11,9

Таблица 2 – Рациональный состав ЗК

Минералы	Содержание компонента, %				Итого, %
	Собщ	Fe	As	Прочее	
Пирит (FeS <sub>2</sub> )	6,4	5,6			12,0
Арсенопирит (FeAsS)	2,9	5,0	6,8		14,7
Нерудные материалы		3,8		69,5	73,3
Итого (%)	9,3	14,4	6,8	69,5	100

Таблица 3 – Формы приуроченности золота

Приуроченность золота	Распределение Au	
	%	г/т
Свободное золото	8,9	1,6
Окисленные минералы	39,2	6,9
Сульфидные минералы	46,7	8,2
Природное углеродистое вещество	1,1	0,2
Пустая порода	4,1	0,7
ИТОГО	100	17,6

По данным минералогического анализа арсенопирит в основном представлен в виде сростков с пиритом или минералами пустой породы. Для высвобождения зёрен арсенопирита необходимо проводить тонкое или сверхтонкое измельчение, что обеспечит наиболее полное окисление арсенопирита и возможность удаления мышьяка в раствор.

Для оценки причин технологической упорности проведён анализ форм приуроченности золота к составляющим минеральным компонентам концентрата (см. табл. 3).

### Результаты исследования

#### Атмосферное выщелачивание

Выщелачивание ЗК при атмосферных условиях (48 часов, 95 °С, подача кислорода) показало высокое 83 % извлечение мышьяка в раствор и практически полное отсутствие окисленного мышьяка в твёрдых пробах. При этом процесс окисления не прошёл полностью за 48 часов, отведённых на эксперимент, что говорит о потенциале увеличения данного показателя с увеличением времени процесса до 60 или 72 часов.

Извлечение золота после атмосферного выщелачивания и сорбционного цианирования составило 76 % из-за невысокой степени вскрытия материала за 48 часов. Использование

технологии атмосферного выщелачивания требует дополнительных затрат на оборудование для тонкого измельчения и реакторное оборудование, а также место для его размещения.

#### *Переработка ЗК в отдельном автоклаве*

Реализация данного варианта возможна с использованием оборотного раствора АОВ (до его подачи на выщелачивание свинцовых пылей). После АОВ ЗК при 170 °С и сорбционного цианирования автоклавного остатка извлечение золота находится на уровне 95 %. Такое высокое извлечение золота говорит о низкой сорбционной активности природного углеродистого вещества, входящего в состав материала и отсутствии цианидного прегроббинга. При этом после АОВ при 170 °С и сорбционного цианирования извлечение Ag составляет 34 %. Невысокое извлечение серебра из кеков АОВ связано с образованием аргентоярозитов. При условии поставки ЗК 36 500 т/год на БГМЗ отдельная переработка на АОВ возможна только в течение короткого времени с производительностью, необходимой для полной загрузки одного автоклава и его корректной работы.

#### *Совместная переработка ЗК на АОВ с концентратом БОФ*

Комплексная технология БГМЗ имеет возможности для переработки ЗК в одном из заложенных ранее переделов. АОВ концентрата является вариантом для окисления арсенопирита и удаления мышьяка из сырья. Проведённые исследования операций выщелачивания ЗК показали, что для достижения высокой степени удаления мышьяка из исходного материала в выходящий кек технологии БГМЗ более технически приемлемым решением является совместное окисление с концентратом БОФ, чем переработка в отдельном автоклаве. Проведение АОВ при параметрах, ранее заложенных в технологию БГМЗ позволяет не менять общую компоновку и тип используемого оборудования.

Сквозное извлечение мышьяка в кек технологии составит 87 %, из них 35 % пойдут в кек цианирования и 52 % в раствор ГТО. Остальные 13 % от общей массы мышьяка перейдут в концентрат флотации.

Ожидаемое сквозное извлечение золота в товарные продукты технологии составит 92 %, из них в сульфидный флотоконцентрат 80 %, в хвосты флотации 20 %. На последующем цианировании хвостов флотации из 20 % золота дополнительно извлекается 12 %. В итоге потери золота с кеком цианирования составляют 8% от общего количества, пришедшего с концентратами БОФ и ЗК. Минусом данного варианта являются большие затраты на доизвлечение золота при цианировании, что сводит к минимуму экономический эффект от такой переработки.

#### *Переработки ЗК на операции ГТО совместно с медным концентратом КОФ*

Процесс ГТО на БГМЗ проводится с частичным окислением в первых секциях автоклава. Эта особенность процесса ГТО позволяет путем подбора расхода кислорода добиться окисления арсенопирита. В последующих секциях автоклава происходит восстановительный процесс ГТО, сопровождающийся осаждением меди и снижением ОВП пульпы до 200–250 мВ. При данных ОВП происходит восстановлением  $Fe^{3+}$  в  $Fe^{2+}$ , что стимулирует переход осажённого мышьяка в раствор. В результате извлечение мышьяка в раствор ГТО составит 90 %. Этот мышьяк будет выведен в кек на переделе нейтрализации раствора ГТО.

Важно отметить, что всё золото, пришедшее с ЗК и КОФ, перейдёт в кек ГТО, таким образом потери золота и серебра по гидрометаллургической схеме отсутствуют. Кек ГТО в дальнейшем будет переработан по пирометаллургической технологии Балхашского медеплавильного завода с высокими извлечениями драгоценных металлов и меди.

На рисунке 2 представлена упрощённая схема распределения компонентов при совместной переработке концентратов ЗК (36 500 т/год) и КОФ (180 000 тонн/год) на операции ГТО. В промышленной практике массовое соотношение и поток концентратов может незначительно отличаться от предложенного выше.

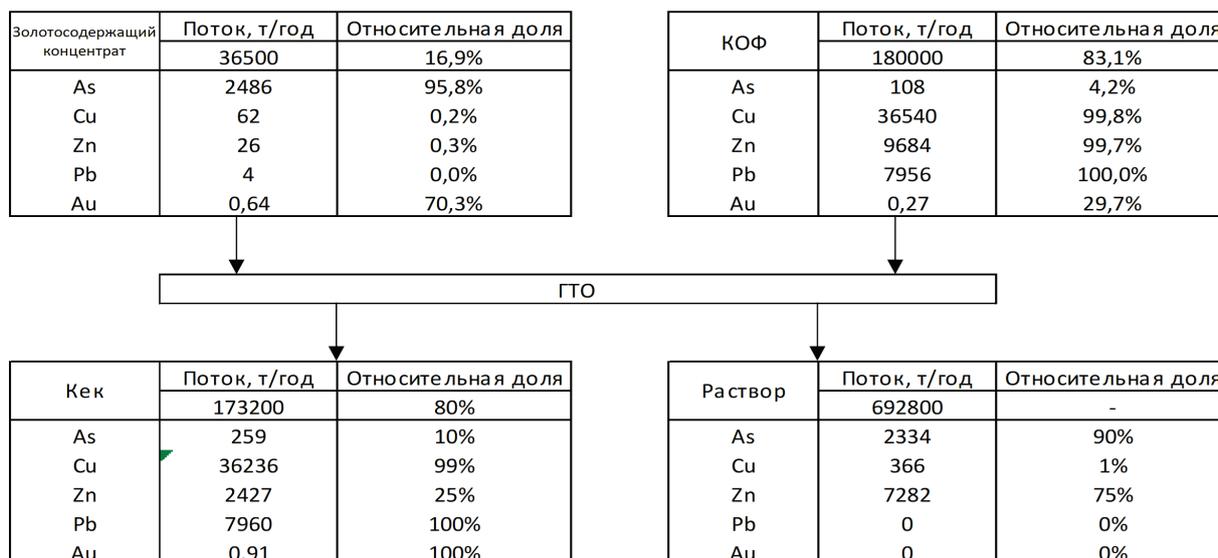


Рисунок 2 – Схема распределения As, Cu, Zn, Pb, Au по продуктам технологии при сценарии «ЗК на ГТО»

### Заключение

Переработка концентрата ЗК в смеси с концентратом КОФ на переделе ГТО представляется наиболее выгодным вариантом из предложенных. Она позволяет на 90 % удалить мышьяк из исходного сырья в выходящий кек, не повышать остаточное содержание меди в растворе ГТО, использовать существующее оборудование в оптимальном режиме загрузки и не терять золото в процессе переработки.

В таблице 4 представлены показатели и особенности переработки ЗК по всем рассмотренным вариантам.

Таблица 4 – Преимущества и недостатки вариантов переработки ЗК

Показатель	ЗК	ЗК АОВ	ЗК АОВ	ЗК+БОФ	ЗК+КОФ
	95	170	225	АОВ 170	ГТО 170
<b>Извлечение мышьяка в раствор</b>	76,0	32,0	12,0	75,0	90,0
<b>Общее извлечение золота</b>	76,1	95,2	98,6	92,0	100,0
<b>Дополнительное измельчение</b>	+	+	-	+/-	+/-
<b>Дополнительное реакторное оборудование</b>	+	-	+	-	-

### ЛИТЕРАТУРА

- Harris B. The removal of arsenic from process solutions: theory and industrial practice // HYDROMETALLURGY 2003. Proceedings of the 5th International Symposium, 24-27 August 2003, Vancouver, British Columbia, Canada, pp. 1889-1902.
- Фокина С.Б. Обзор методов очистки мышьяксодержащих сточных вод металлургических производств // Горный информационно-аналитический бюллетень, 2012. №2. С. 406-409.
- U.S. EPA, 2003. Workshop on Managing Arsenic Risks to the Environment: Characterization of Waste, Chemistry, and Treatment and Disposal, EPA/625/R-03/010.
- Набойченко С.С. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов / С.С. Набойченко, Л.П. Ни, Я.М. Шнеерсон, Л.В. Чугаев // - Екатеринбург: УГТУ-УПИ. – 2002. Библиогр.: с. 940.
- Шнеерсон Я.М. Тенденции развития автоклавной гидрометаллургии цветных металлов / Я.М. Шнеерсон, С.С. Набойченко: Цветные металлы. - 2011. - №3. - Библиогр.: с. 15-20.
- Шахалов А. А. Особенности автоклавного выщелачивания некондиционных сульфидных медно-цинковых концентратов / А.А. Шахалов, Е.А. Оспанов, С.С. Набойченко, И.В. Фоменко: Цветные металлы. - 2019. - №1. - Библиогр.: с. 13-19. - DOI: 10.17580/tsm.2019.01.03.

7. Шахалов А. А. Особенности процесса гидротермальной обработки сульфидных медно-цинковых концентратов / А.А. Шахалов, Е.А. Оспанов, С.С. Набойченко, И.В. Фоменко: Цветные металлы. - 2019. - №2. - Библиогр.: с. 25-32. - DOI: 10.17580/tsm.2019.02.04.

8. Бахвалов С.С. Интеграция переработки свинцовых пылей в технологию переработки медных концентратов Балхашского гидрометаллургического комплекса / С.С. Бахвалов, Я.М. Шнеерсон, И.В. Фоменко, М.А. Плешков, Е.А. Оспанов, А.А. Шахалов // Сборник докладов одиннадцатого международного конгресса Цветные металлы и минералы. - Красноярск, - 2019. - Библиогр.: с. 820 – 826.

**Мыс концентраттарын гидротермалық өңдеу сызбасында алтын сульфидті концентраттарын қайта өңдеу технологиясын әзірлеу**  
**А.А. Шахалов<sup>1</sup>, И.В. Фоменко<sup>2</sup>, Е.А. Оспанов<sup>3</sup>, Е.Ф. Дерид<sup>4</sup>, С.С. Бахвалов<sup>5</sup>**

**Аңдатпа.** Балқаш гидрометаллургиялық зауыттың автоклавты жабдығын пайдаланумен қайта өңдеудің ұсынатын тәсілін мыс концентраты мен қорғасын тозаңын автоклавты қайта өңдеу сызбасына біріктіру арқылы күшәнды бастапқы концентраттан қалдықтарға шығаруды қамтамасыз ететін алтын сульфидті концентратты қайта өңдеу технологиясын әзірлеу.

Мыс концентратының гидротермалық қайта өңдеу кезіндегі қоспасында алтын сульфидті концентратты қайта өңдеу нұсқасы кекке шығатын бастапқы шикізаттан күшәнды шығаруға және қайта өңдеу кезінде алтынды жоғалтпауға мүмкіндік береді. Күшәнды сульфидті концентраттардан тазартудың ең тиімді және қауіпсіз әдістерінің бірі-арсенопириттің тотығуын қамтамасыз ететін гидрометаллургиялық өңдеу әдісі, күшәнды ерітіндіге ауыстыру. Бұл жағдайда күкірт пен темірдің ішінара ыдырауы орын алады. Алынған қышқыл FeAsS ерітінділерін күшәнның тұрақты формаларын тұндыру арқылы бейтараптандыру әдісімен өңдеуге болады.

**Негізгі сөздер.** күшән, алтын, күкірт, автоклавты тотықтандыра сілтісіздендіру, гидротермалық өңдеу, атмосфералық сілтіден айыру, флотациялық байыту.

**Development of the technology for gold-sulfide concentrates processing into the scheme of the hydrothermal alteration of copper concentrates**

**A.A. Shakhlov<sup>1</sup>, I.V. Fomenko<sup>2</sup>, Y.A. Ospanov<sup>3</sup>, E.F. Derid<sup>4</sup>, S.S. Bakhvalov<sup>5</sup>**

**Abstract.** Development of a technology for processing gold sulfide concentrate, which ensures the removal of arsenic from the original concentrate to waste, with the integration of the proposed processing method into the autoclave processing of copper concentrate and lead dust using autoclave equipment of the Balkhash hydrometallurgical plant. The option of processing gold sulfide concentrate mixed with copper concentrate at the hydrothermal processing stage makes it possible to remove arsenic from the feedstock into the output cake with no loss of gold during processing. One of the most effective and safe ways to remove arsenic from sulfide concentrates is the method of hydrometallurgical processing, which ensures the oxidation of arsenopyrite with the transfer of arsenic into solution. In this case, a partial dissolution of sulfur and iron will occur along the way. The resulting acidic FeAsS solutions can be processed by neutralization with the deposition of stable forms of arsenic.

**Keywords.** arsenic, gold, sulfur, autoclave oxidative leaching, hydrothermal treatment, atmospheric leaching, flotation concentration.

## СУЛЬФИДИЗАЦИЯ ОКИСЛЕННОЙ МЕДНОЙ РУДЫ В МЕЛЬНИЦЕ МОДИФИЦИРОВАННЫМ РЕАГЕНТОМ

Г. Бүркітсетерқызы<sup>ID</sup>, Г.Л. Каткеева<sup>ID</sup>, Д.Р. Гизатуллина<sup>ID</sup>, А.М. Жунусов<sup>ID</sup>

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Казахстан, г. Караганда

\*[gulmarzhan.94@mail.ru](mailto:gulmarzhan.94@mail.ru)

**Аннотация.** Проблема переработки окисленных медных руд остро стоит в медной отрасли промышленности Казахстана. Решение проблемы обогащения окисленных руд видится в изменении свойств окисленных минералов в сторону гидрофобизации поверхности, что позволило бы повысить эффективность флотационного метода обогащения. В связи с этим данная работа является актуальной, особенно для медной отрасли Казахстана, которая испытывает острую необходимость в поиске дополнительного источника медного сырья для восполнения своей сырьевой базы. В данной работе показаны результаты исследований, направленных на решение проблемы повышения эффективности обогащения окисленных медных руд, используя модифицированный реагент для сульфидизации окисленных медных руд, не требующего принудительного нагрева пульпы и использования отдельного оборудования.

**Ключевые слова.** окисленные медные руды, модифицированный реагент, обогащение, измельчение, сульфидизация.

Одним из основных этапов переработки медных руд является обогащение, где традиционно применяют метод флотации. Однако данный метод не эффективен при переработке труднообогатимых медных руд, поэтому необходимо создание новых комбинированных технологий, сочетающих флотацию с химическими, гидрометаллургическими, электрохимическими и другими методами обработки сырья [1-4].

Одним из перспективных направлений решения проблемы является химическая модификация минералов посредством сульфидизации, в результате которой окисленные минералы превращаются в сульфидные. Такое изменение поверхностных свойств минералов предусматривает использование реагентов-сульфидизаторов на основе неорганических сульфидов и элементарной серы [5].

В этой связи перспективным является разрабатываемый нами способ сульфидирования окисленных медных руд модифицированным реагентом, который позволяет вести процесс без нагрева и не требует отдельного оборудования для проведения сульфидизации.

Объектом исследований являлась проба окисленной медной руды Жезказганского региона. Химический состав руды представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав медной руды

Компонент	Содержание, %	Компонент	Содержание, %
Cu <sub>общ.</sub>	1,18	CaO	1,96
Cu <sub>окисл.</sub>	1,06	MgO	1,34
SiO <sub>2</sub>	63,28	Pb	0,98
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,08	Zn	0,93
Fe <sub>общ.</sub>	2,43	S <sub>общ.</sub>	0,07

Взаимодействие модифицированного реагента с окисленными минералами меди без принудительного нагревания пульпы предусмотрен в мельнице и совмещен с измельчением руды (рисунок 1).

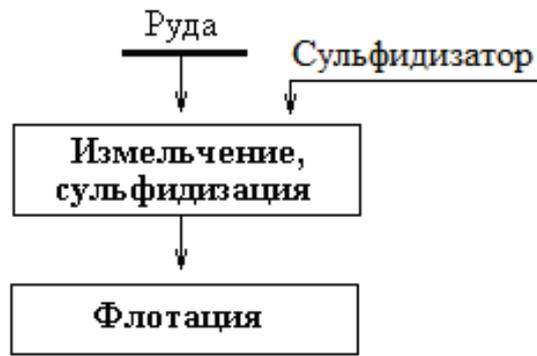


Рисунок 1 – Схема сульфидирования окисленной медной руды в мельнице

На рисунке 2 приведены результаты экспериментов с модифицированным реагентом на руде с содержанием 60,56 % частиц класса -0,071 мм.

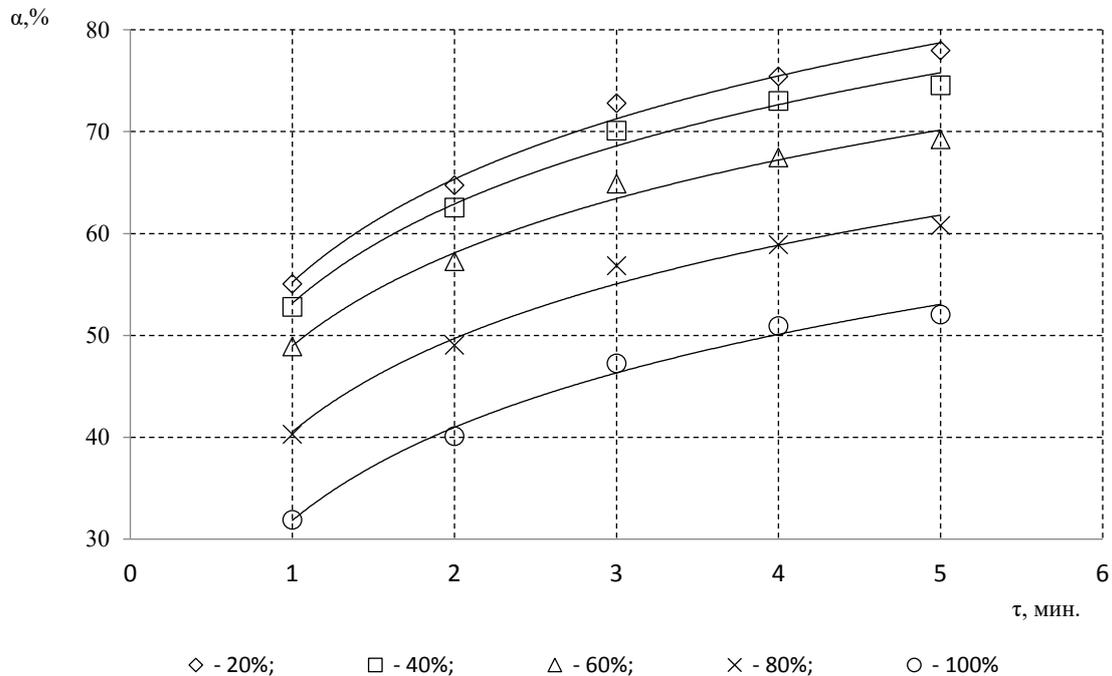


Рисунок 2 – Влияние времени и расхода модифицированного реагента на степень сульфидирования окисленной медной руды

Полученные зависимости можно выразить в виде уравнений, соответственно, для 20, 40, 60, 80 и 100 %-го расходов сульфидизатора

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 14,612 \ln \tau + 55,21, & (1) \\ \alpha_2 &= 14,064 \ln \tau + 58,14, & (2) \\ \alpha_3 &= 13,166 \ln \tau + 48,97, & (3) \\ \alpha_4 &= 13,221 \ln \tau + 40,53, & (4) \\ \alpha_5 &= 13,181 \ln \tau + 31,83. & (5) \end{aligned}$$

На рисунке 3 приведена зависимость расхода модифицированного реагента на единицу поверхности окисленной медной руды, измельченной до 60,56 % класса -0,071 мм.

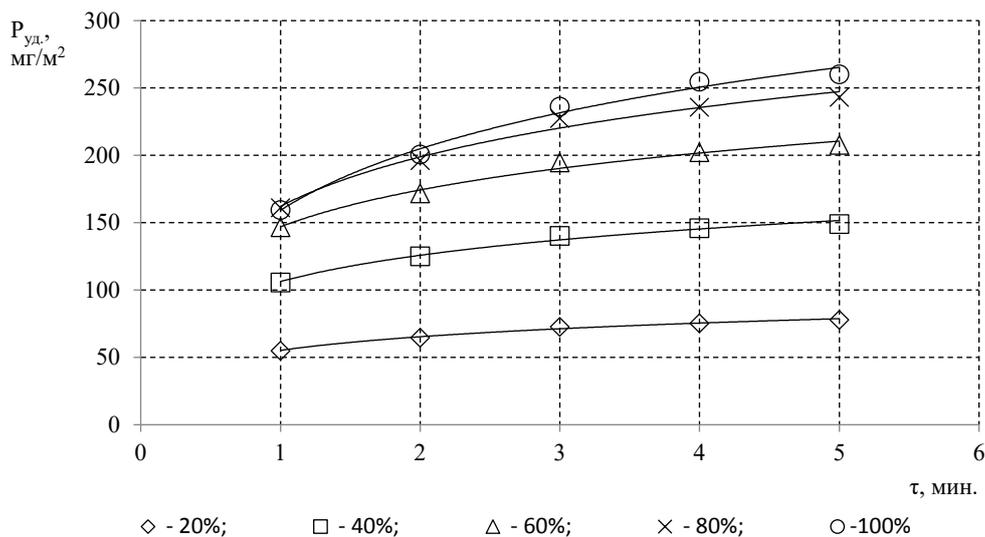


Рисунок 3 – Зависимость удельного расхода модифицированного реагента на сульфидизацию окисленной медной руды

Полученные зависимости можно выразить в виде уравнений, соответственно, для 20, 40, 60, 80 и 100 %-го расходов сульфидизатора

$$\text{Руд.1} = 14,615 \ln \tau + 55,21, \quad (6)$$

$$\text{Руд.2} = 28,160 \ln \tau + 106,29, \quad (7)$$

$$\text{Руд.3} = 39,515 \ln \tau + 146,93, \quad (8)$$

$$\text{Руд.4} = 52,903 \ln \tau + 162,16, \quad (9)$$

$$\text{Руд.5} = 65,938 \ln \tau + 159,17. \quad (10)$$

На рисунке 4 приведены концентрации модифицированного реагента в пульпе в зависимости от времени процесса и расхода сульфидизатора для руды с содержанием 60,56 % частиц класса -0,071 мм.

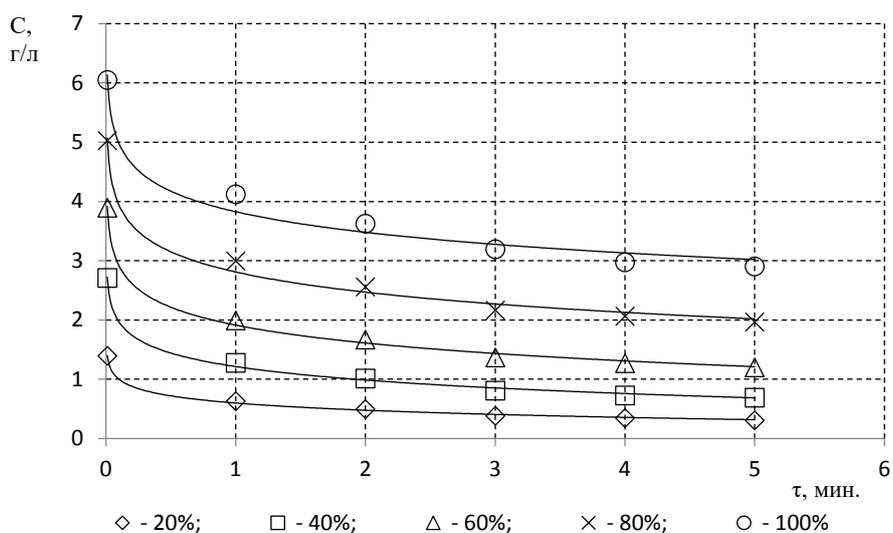


Рисунок 4 – Зависимость концентрации модифицированного реагента в пульпе от времени взаимодействия с окисленной медной рудой и общего расхода реагента

Полученные зависимости концентрации можно выразить в виде уравнений, соответственно, для 20, 40, 60, 80 и 100 %-го расходов модифицированного реагента

$$C1 = -0,175 \ln \tau + 0,599, \quad (11)$$

$$C2 = -0,328 \ln \tau + 1,214, \quad (12)$$

$$C3 = -0,436 \ln \tau + 1,914, \quad (13)$$

$$C4 = -0,492 \ln \tau + 2,810, \quad (14)$$

$$C5 = -0,501 \ln \tau + 3,827. \quad (15)$$

На основании зависимостей (11-15) построены зависимости концентрации модифицированного реагента в интервалах времени 0-1 мин. (рисунок 5) и 1-5 мин. (рисунок 6).

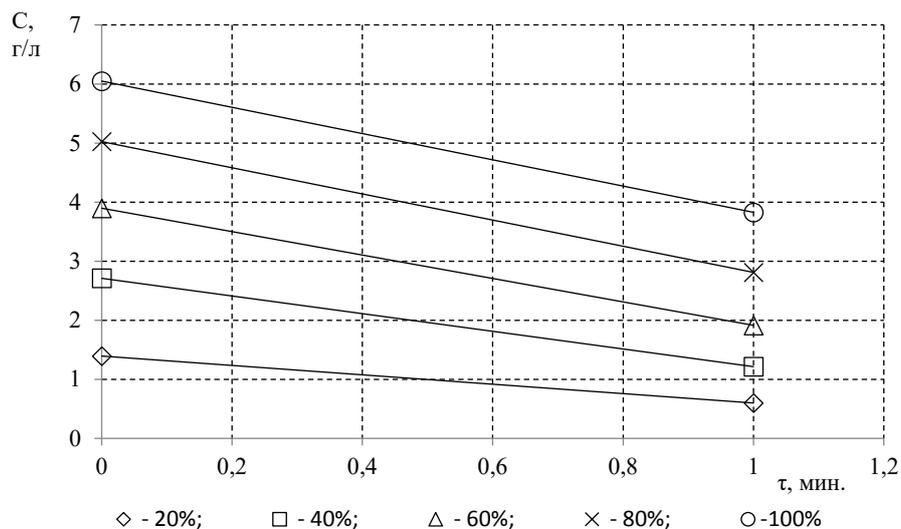


Рисунок 5 – Изменение концентрации модифицированного реагента в интервале времени 0-1 мин.

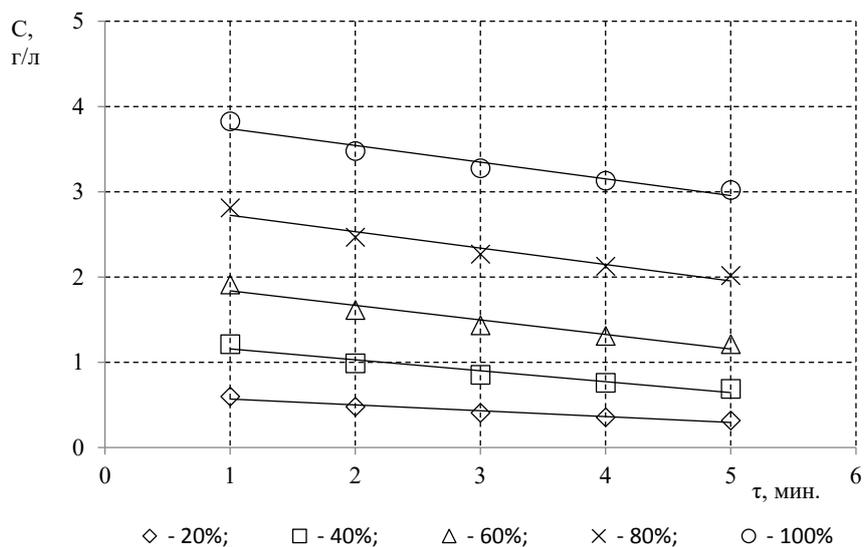


Рисунок 6 – Изменение концентрации модифицированного реагента в интервале времени 1-5 мин.

Для каждого интервала времени и расхода модифицированного реагента определена средняя скорость сульфидизации руды (таблица 2).

Таблица 2 – Средняя скорость сульфидизации окисленной медной руды модифицированным реагентом в интервалах времени взаимодействия и в зависимости от расхода реагента

Расход модифицированного реагента, % от стехиометрии реакции сульфидизации меди	Средняя скорость сульфидизации в интервале 0-1 мин., (г/л)/мин.	Средняя скорость сульфидизации в интервале 1-5 мин., (г/л)/мин.
20	0,795	0,069
40	1,495	0,128
60	1,983	0,171
80	2,214	0,193
100	2,222	0,196

Результаты экспериментов с модифицированным реагентом показывают, что скорость сульфидизации окисленной медной руды Жезказганского месторождения наибольшая в первую минуту процесса и растет с увеличением общего расхода реагента.

Результаты экспериментов по сульфидизации окисленной медной руды Жезказганского месторождения при комнатной температуре, являющиеся обоснованием эффективности использования модифицированного реагента как сульфидизатора, указывают на возможность осуществления данного процесса в аппаратах рудоподготовки (в мельнице).

А также были определены оптимальные условия сульфидирования окисленной медной руды модифицированным реагентом: 20-40 % от стехиометрии реакции с окисленной медью с продолжительностью процесса 1-5 мин. Была определена схема сульфидирования руды, исключая проведение процесса с принудительным нагревом пульпы и в отдельном аппарате.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Briggs D. Recovery of copper by solution mining methods. Arizona Geological Survey contributed report CR-115-A.2015. 10 p.
- 2 Bhamhani T., Nagaraj D. R., Yavuzkan O. Improving flotation recovery of oxide copper minerals // IMPC XXVIII, Quebec, September 11–15, 2016. Paper 469. 13 p.
- 3 Shean B. J., Cilliers J. J. A review of froth flotation control // International Journal of Mineral Processing. 2011. Vol. 100. P. 57–71.
- 4 Sinclair L., Thompson J. In-situ leaching of copper: challenges and future prospects // Hydrometallurgy. 2015. Vol. 157. P. 306–324.
- 5 Каткеева Г. Л., Буркитсетерқызы Г., Оскембеков И. М., Жунусов Е. М. О перспективах использования модифицированного сульфидизатора в обогащении окисленных медных руд // Обогащение руд. №3. 2020. С. 38-42.

#### Модификацияланған реагентпен ұсақтау діірменінде тотыққан мыс кенін сульфидтеу

Г. Буркитсетерқызы<sup>ORCID</sup>, Г.Л. Каткеева<sup>ORCID</sup>, Д.Р. Гизатуллина<sup>ORCID</sup>, А.М. Жунусов<sup>ORCID</sup>

**Андатпа.** Тотыққан мыс кендерін қайта өңдеу мәселесі Қазақстанның мыс өнеркәсібіндегі өткір мәселелердің бірі болып табылады. Тотыққан кендерді байыту мәселесінің бір шешімі ретінде тотыққан минералдардың қасиеттерін беттің гидрофобизациясына қарай өзгертуді атауға болады, көрінеді, бұл байытудағы флотация әдісінің тиімділігін арттырады. Осыған байланысты бұл жұмыс әсіресе Қазақстандағы мыс өнеркәсібі үшін өзекті болып табылады, себебі елдегі шикізат базасын толықтыру үшін мыс шикізатының қосымша көзін табу қажеттілігі жоғары. Бұл жұмыста тотыққан мыс кендерін сульфидтеуге арналған модификацияланған реагентті қолдану арқылы тотыққан мыс кендерін байыту тиімділігін арттыру мәселелерін шешуге бағытталған зерттеулердің нәтижелері көрсетілген, модификацияланған реагентті пайдалану кезінде пульпаны қыздыруды және жеке жабдықты пайдалануды қажет етпейді.

**Негізгі сөздер.** тотыққан мыс кендері, модификацияланған реагент, байыту, сульфидтеу, ұсақтау, флотация.

## **Sulfidization of oxidized copper ore in a mill with a modified reagent**

**G. Burkitseterkyzy**<sup>ID</sup>, **G.L.Katkeeva**<sup>ID</sup>, **D.R. Gizatullina**<sup>ID</sup>, **A.M. Zhunussov**<sup>ID</sup>

**Abstract.** The problem of processing oxidized copper ores is acute in the copper industry of Kazakhstan. The solution to the problem of dressing oxidized ores is seen in changing the properties of oxidized minerals towards hydrophobization of the surface, which would increase the efficiency of the flotation method of dressing. In this regard, this work is relevant, especially for the copper industry in Kazakhstan, which is experiencing an urgent need to find an additional source of copper raw materials to replenish its raw material base. This paper shows the results of studies aimed at solving the problem of increasing the efficiency of beneficiation of oxidized copper ores using a modified reagent for sulfidizing oxidized copper ores, which does not require forced heating of the pulp and the use of separate equipment.

**Keywords.** oxidized copper ores, modified reagent, enrichment, sulfidization, grinding, flotation.

## О ВОЗМОЖНОСТИ ОБЕСКРЕМНИВАНИЯ ТЕХНОГЕННОГО БАРИТОВОГО СЫРЬЯ

К.С. Туребекова<sup>ID</sup>, Г.Л. Каткеева<sup>ID</sup>, И.М. Оскембеков<sup>ID</sup>, М.А. Акубаева<sup>ID</sup>  
Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Казахстан, г. Караганда  
[kakosh-94@mail.ru](mailto:kakosh-94@mail.ru)

**Аннотация.** Отсутствие резервных месторождений с рентабельными запасами сырья одна из главных проблем развития цветной металлургии страны. Вовлечения в отработку рудных проявлений с бедным содержанием металлов и переработка лежалых хвостов с хорошим содержанием цветных металлов является актуальной задачей для развития экономики республики и решения экологических проблем в целом. Для получения обескремненного баритового концентрата из техногенного сырья - лежалых хвостов Карагайлинского месторождения был опробован способ выщелачивания раствором фторида аммония при температуре около 100 °С. Исследования процесса выщелачивания баритового сырья позволили получить частные зависимости извлечения кремния в раствор от температуры, времени выщелачивания и концентрации раствора. На основании значимых частных зависимостей получена математическая модель процесса, с помощью которой определены оптимальные условия выщелачивания.

**Ключевые слова.** обогащение, баритовые хвосты, фторид аммония, обескремнивание, выщелачивание.

Огромное влияние на формирование всего промышленного комплекса Республики Казахстан оказывает отрасль цветной металлургии, развитие которой базируется на колоссальных ресурсах полезных ископаемых.

Отсутствие резервных месторождений с рентабельными запасами сырья одна из главных проблем развития цветной металлургии страны. Разведанные запасы цветных металлов в недрах обеспечивают промышленность не более чем на 10-15 лет. Вовлечения в отработку рудных проявлений с бедным содержанием металлов и переработка лежалых хвостов с хорошим содержанием цветных металлов является актуальной задачей для развития экономики республики и решения экологических проблем в целом [1-2].

Исследования по выщелачиванию проведены на отходах флотационного обогащения барито-полиметаллических руд Карагайлинского месторождения – баритовом сырье состава, масс. %: SiO<sub>2</sub> – 40,0; BaSO<sub>4</sub> – 37,0; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5,3; Fe – 4,6; S – 6,8; Zn – 0,6; Pb – 0,5; Cu – 0,2. Хвосты обогащения представлены отвальными хвостами, образованными при обогащении свинцово-цинковых и баритовых руд месторождений Карагайлы, Жайрем и Бестюбе [3].

Химическое обогащение баритового сырья подразумевает его обескремнивание. Способ исследования заключается в обработке материала раствором фторида аммония при температуре около 100 °С. При этом кремний соединяется с рабочим реагентом в гексафторосиликат аммония и переходит в раствор [4-7].

С целью определения эффективности данного способа обескремнивания были проведены исследования по выщелачиванию баритового сырья растворами фторида аммония по схеме, представленной на рисунке 1.

Процесс выщелачивания баритового сырья можно представить в виде соответствующей математической модели. Для построения этой модели необходимо исследовать влияние различных факторов на процесс выщелачивания с привлечением метода планирования эксперимента [8].

Температура выщелачивания (Т), время выщелачивания (τ) и процентная концентрация исходного раствора по фториду аммония (С) были выбраны, как факторы для исследования процесса выщелачивания баритового сырья. Пределы изменения факторов представлены в таблице 1.

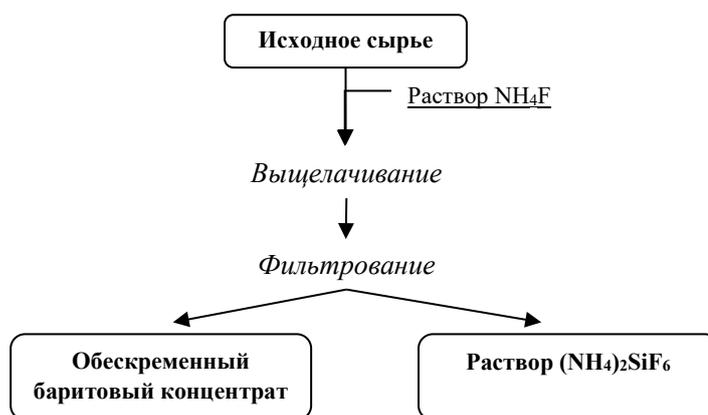


Рисунок 1 – Технологическая схема выщелачивания баритового сырья

Таблица 1 – Факторы и уровни их варьирования для исследования процесса выщелачивания баритового сырья

Фактор	Уровень				
	1	2	3	4	5
Т, температура, °С	80	85	90	95	100
τ, время, мин.	30	60	80	100	120
С, концентрация раствора, %	10	20	30	35	40

Для каждого опыта отбирали навеску баритового сырья определенной массы, загружали в термостатированный сосуд из нержавеющей стали с раствором фторида аммония и проводили выщелачивание при заданных условиях с перемешиванием.

По истечении времени выщелачивания вакуумным фильтрованием отделяли твердое от жидкого. Осадок на бумажном фильтре промывали дистиллированной водой. После просушки и взвешивания кек анализировали на содержание кремния химическим методом. На основе данных химического анализа были определены извлечения кремния ( $\alpha$ ) в раствор.

Считая за функцию исследования извлечение кремния из баритового сырья в раствор, провели выборку экспериментальных данных по уровням факторов. Выбранные экспериментальные значения частных функций приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Экспериментальные значения частных функций по извлечению кремния в раствор

Функция	Уровни					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
$\alpha_1$	39,61	59,75	81,77	87,79	95,72	72,33
$\alpha_2$	69,79	72,65	72,79	74,13	75,27	72,33
$\alpha_3$	71,54	72,41	73,33	73,57	73,80	72,33

По экспериментальным значениям функций построили точечные графики частных зависимостей извлечения кремния в раствор от исследуемых факторов. Они приведены на рисунке 2.

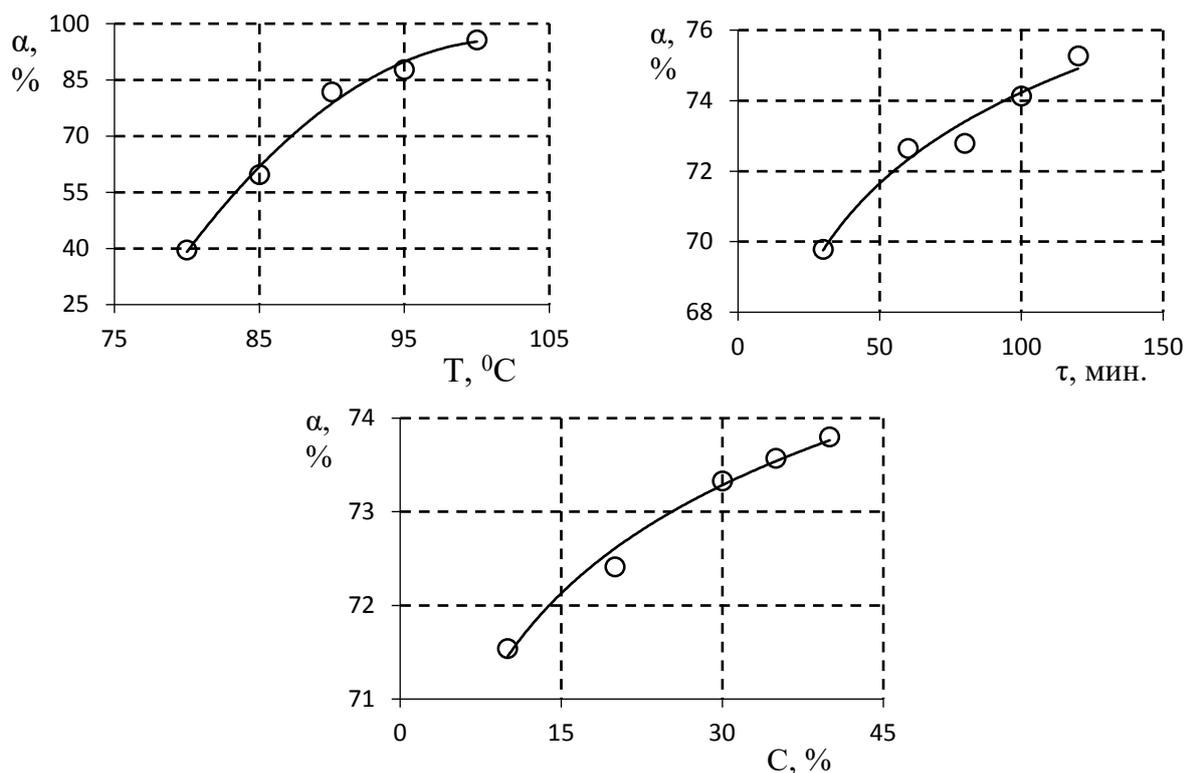


Рисунок 2 – Зависимости извлечения кремния в раствор

По точечным данным подобрали аппроксимирующие функции для описания зависимости извлечения кремния в раствор от исследуемых факторов выщелачивания:

$$\alpha_1 = -0,1155T^2 + 23,59T - 1109,0 \quad (1)$$

$$\alpha_2 = 3,716\ln(\tau) + 57,11 \quad (2)$$

$$\alpha_3 = 1,666\ln(C) + 67,61 \quad (3)$$

По данным уравнениям рассчитали значения частных функций и определили их средние значения. Результаты расчета приведены в таблице 3. Незначительное отклонение средних расчетных значений функций от общего экспериментального среднего свидетельствует о близком соответствии уравнений точечным графикам.

Таблица 3 – Расчетные значения частных функций по извлечению кремния в раствор

Функция	Уровни					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
$\alpha_1$	39,00	61,66	78,55	89,66	95,00	72,77
$\alpha_2$	69,75	72,32	73,39	74,22	74,90	72,92
$\alpha_3$	71,45	72,60	73,28	73,53	73,76	72,92

Затем определили коэффициент нелинейной множественной корреляции и через него значимость полученных частных зависимостей. Результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Коэффициент корреляции R и его значимость  $t_R$  для частных функций по извлечению кремния в раствор

Функция	R	$t_R$	Значимость функции
$\alpha_1$	0,99	145,9	значима
$\alpha_2$	0,98	38,5	значима
$\alpha_3$	0,99	137,7	значима

Анализ частных зависимостей показал, что в матричных экспериментах наибольшее влияние на степень извлечения кремния в раствор оказывает температура выщелачивания. Так, извлечение возрастает в среднем на 56 % при увеличении температуры от 80 до 100 °С. Увеличение извлечения происходит во всем исследуемом интервале, стремясь к насыщению.

Аналогична зависимость извлечения кремния от времени выщелачивания и от концентрации фторида аммония. Однако они оказывают заметно меньшее влияние – в исследуемых интервалах времени и концентрации рост извлечения кремния составляет в среднем 5 и 2 %, соответственно.

Обобщенное многофакторное уравнение для извлечения кремния в раствор, составленное на основе значимых частных зависимостей, имеет вид:

$$\alpha = (-0,1155T^2 + 23,59T - 1109,0)(3,716\ln(\tau) + 57,11)(1,666\ln(C) + 67,61)72,33-2 \quad (4)$$

Данное уравнение представляет собой математическую модель процесса извлечения кремния из баритового сырья выщелачиванием раствором фторида аммония. Согласно полученной модели при температуре 95 °С, концентрации раствора фторида аммония 25 % и продолжительности процесса выщелачивания баритового сырья 80 мин. можно ожидать полного извлечения кремния в раствор.

Таким образом, исследования процесса выщелачивания баритового сырья позволили получить частные зависимости извлечения кремния в раствор от температуры, времени выщелачивания и концентрации раствора. На основании значимых частных зависимостей получена математическая модель процесса, с помощью которой определены оптимальные условия выщелачивания. Получены жидкий продукт – раствор гексафторосиликата аммония, и твердый продукт – обогащенный химическим методом обескремненный баритовый концентрат.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Букаева А.Д. Производство цветных металлов в Республике Казахстан // Теория и практика общественного развития. – 2012. - № 12. – С. 561-563.
- 2 Отчеты Агентства Республики Казахстан по статистике за 2001–2011 гг.
- 3 Справочник Техногенное минеральное сырье рудных месторождений Казахстана, - Алматы, - 2013. – 122 с.
- 4 Копылова Н.В., Шкетова Л.Е., Селезнев А.Н. Разработка технологии цветных металлов из отходов обогатительных фабрик с использованием приемов био- и геотехнологии // Материалы международного совещания «Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и минерального сырья». Плаксинские чтения, 16-19 сентября 2014 года – Алматы. – С. 384-385.
- 5 Под редакцией В.А. Чантурия и И.В. Шадруновой. Экологически ориентированная переработка горнопромышленных отходов. // М.; Издательство «Спутник+», 2018. – 200 с.
- 6 Булатов К.В., Газалеева Г.И. Современные технологии переработки техногенного сырья. Екатеринбург, 2019. – 200 с.
- 7 Бектурганов Н.С. Технологические и экологические аспекты комплексной переработки труднообогатимого минерального и техногенного сырья Казахстана // Материалы международного совещания «Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и минерального сырья». Плаксинские чтения, 16-19 сентября 2014 года – Алматы. – С. 9-12.

**Техногенді барит шикізатын кремнийсіздендіру мүмкіндігі жайлы**  
**К.С. Түребекова<sup>id</sup>, Г.Л. Каткеева<sup>id</sup>, И.М. Оскембеков<sup>id</sup>, М.А. Ақубаева**

**Андатпа.** Шикізаттың рентабельді қоры бар резервтік кен орындарының жоқтығы еліміздің түсті металлургиясын дамытудағы негізгі проблемалардың бірі болып табылады. Құрамында металы аз кен ошақтарын игеруге және құрамында түсті металдары жоғары ескірген қалдықтарды өндеуге тарту республика экономикасын дамытудың және жалпы экологиялық мәселелерді шешу үшін өзекті мәселе болып табылады. Техногенді шикізаттан – Қарағайлы кен орнының ескірген қалдықтарынан барит концентратын алу үшін 100 °С шамасында фторид аммоний ерітіндісімен шаймалау әдісі сыналған. Барит шикізатын сілтілеу процесін зерттеу кремнийді ерітіндіге алудың температураға, шаймалау уақытына және ерітінді концентрациясына ішінара тәуелділіктерін алуға мүмкіндік берді. Елеулі ішінара тәуелділіктер негізінде процестің математикалық моделі алынды, оның көмегімен шаймалаудың оңтайлы шарттары анықталды.

**Негізгі сөздер.** байыту, барит қалдықтары, аммоний фториді, кремнийсіздендіру, сілтілеу.

**On the possibility of desiliconization of technogenic barite raw materials**

**K.S. Turebekova<sup>id</sup>, G.L. Katkeeva<sup>id</sup>, I.M. Oskembekov<sup>id</sup>, M.A. Akubaeva**

**Abstract.** The lack of reserve deposits with profitable reserves of raw materials is one of the main problems in the development of the country's non-ferrous metallurgy. Involvement in the development of ore occurrences with a poor metal content and processing of stale tailings with a high content of non-ferrous metals is an urgent task for the development of the economy of the republic and the solution of environmental problems in general. To obtain a barite concentrate from technogenic raw materials - stale tailings of the Karagaily deposit, a method of leaching with an ammonium fluoride solution at a temperature of about 100 °C was tested. Studies of the leaching process of barite raw materials made it possible to obtain partial dependences of the extraction of silicon into solution on temperature, leaching time and solution concentration. On the basis of significant partial dependencies, a mathematical model of the process was obtained, with the help of which the optimal leaching conditions were determined.

**Keywords.** beneficiation, barite tailings, ammonium fluoride, desiliconization, leaching.

## ПЕРЕРАБОТКА ТЕХНОГЕННЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ ФАБРИК С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПОЗИЦИОННОГО ФЛОТОРЕАГЕНТА

<sup>1,2</sup>Л.В. Семушкина , <sup>1,2</sup>Д.К. Турысбеков 

<sup>1,2</sup>С.М. Нарбекова , <sup>2</sup>Ж.А. Калдыбаева 

<sup>2</sup>А.М. Мухамедилова , <sup>2</sup>М.М. Мусина 

<sup>1</sup>Satbayev University,

<sup>2</sup>АО "Институт металлургии и обогащения", Казахстан, г. Алматы

[\\*syomushkina.lara@mail.ru](mailto:*syomushkina.lara@mail.ru)

**Аннотация.** Представлены результаты флотационной переработки золотосодержащих хвостов с применением композиционного реагента КФ. По результатам химического анализа в исследуемой пробе хвостов содержится 0,39 г/т золота. По результатам рационального анализа 39,50 % золота находится в трудноизвлекаемой форме с кварцем; 28,87 % в виде тонкодисперсного золота; 31,63 % в сростках с сульфидами и породой.

Отработан реагентный режим флотации золотосодержащих хвостов в базовом режиме и с применением композиционного флотореагента КФ. В качестве композиционного флотореагента КФ для улучшения доизвлечения золота из хвостов флотации применена композиция бутилового ксантогената натрия и реафлота.

Применение композиционного флотореагента КФ, предварительно обработанного на диспергаторе, повышает извлечение золота в золотосодержащий концентрат на 4,65 %, по сравнению с базовым собирателем бутиловым ксантогенатом натрия. Расход флотореагента КФ сокращается на 20 %.

**Ключевые слова.** флотация, композиционный реагент, золотосодержащие хвосты, концентрат, извлечение.

За многолетнюю работу предприятий горнопромышленного комплекса в отвалах и хвостохранилищах накоплено большое количество отходов добычи и обогащения руд. Поддержание этих объектов требует значительных капитальных и материальных затрат, а складированные измельченные отходы обогащения загрязняют почву и атмосферу за счет водной и ветряной эрозии. Решение вопроса повышения экологической безопасности возможно как за счет создания технологий переработки складированных отходов обогащения, так и за счет максимального извлечения всех полезных компонентов.

В связи с этим применение современных подходов, новых флотореагентов и модернизированного оборудования для обогащения минерального и техногенного сырья является первоочередным при создании инновационных технологий [1-2].

Проблема поиска эффективных реагентов для флотации цветных и благородных металлов из техногенных отходов является актуальной [3-4].

Так, при флотации сульфидных минералов проверено применение такого реагента как дитиопириметан. При флотации золотосодержащих руд подача дитиопириметана в пульпу показала, что в присутствии базового бутилового ксантогената натрия он повышает извлечение золотоносного арсенопирита на 6 % по сравнению с применением только одного бутилового ксантогената натрия. В связи с повышением переработки низкосортных техногенных отходов требуется разработка новых инновационных решений по извлечению цветных и благородных металлов с низкой себестоимостью производства [5-6].

Исследованы отходы золотоизвлекательной фабрики, работающей по гравитационной и флотационной схеме. Золото находится в самородном виде и в виде сростков с пиритом. Основная масса хвостов представлена в виде кварца, мусковита, хлорита, альбита, кальцита и доломита. Изучена возможность обогащения золотосодержащих хвостов без доизмельчения методами гравитации и флотации. Определено, что использование сочетаний реагентов обеспечивает более высокое извлечение золота по сравнению с применением одного бутилового ксантогената. Разработанная комбинированная гравитационно-флотационная схема обогащения позволяет получить гравитационный и флотационный концентраты с

содержанием в них около 60 г/т золота при суммарном извлечении металла примерно 63,6 % [7].

Повышение технологических показателей флотации может быть достигнуто применением комбинации различных собирателей. Так, при флотации медно-цинковой руды Гайского месторождения в качестве реагентов-собирателей использованы бутиловый ксантогенат калия; бутиловый дитиофосфат натрия; смесь тионокарбамата и дитиофосфата; а также смеси этих собирателей в разном соотношении. Наибольшая селективность получена при использовании в качестве реагента-собирателя композиции тионокарбамата и дитиофосфата.

Учеными проводятся исследования по созданию разных диалкилдитиофосфатов. На свойства диалкилдитиофосфатов и реагентов, их содержащих, большое влияние оказывают сильные поверхностно-активные свойства диалкилдитиофосфатов. Изучены поверхностно-активные свойства в ряду диалкилдитиофосфатов с длиной углеводородной цепи C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>. Установлено, что диалкилдитиофосфату C<sub>10</sub> соответствует максимальное извлечение сульфидов [8].

Объектами исследований являлись техногенные золотосодержащие хвосты казахстанского месторождения и композиционный флотореагент КФ. В качестве КФ при флотации золотосодержащих хвостов применена композиция бутилового ксантогената натрия и реафлота.

Изучен вещественный состав и отработан реагентный режим флотации золотосодержащих хвостов с применением базовых реагентов.

Проведены рентгенофазовый, рентгено-флуоресцентный и химический анализы. Рентгено-фазовый анализ проводился на дифрактометре D8 Advance (BRUKER), излучение Cu-K $\alpha$ . Обработка полученных данных дифрактограмм и расчет межплоскостных расстояний проводились с помощью программного обеспечения EVA.

Основная часть исходной пробы хвостов флотационного обогащения, по результатам рентгено-фазового анализа, представлена порообразующими минералами, такими как кварц (41,2 %), клинохлор (20,1 %), микроклин (14,3 %), тремолит (13,1 %), альбит (5,2 %), кальцит (3,5 %), мусковит (2,6 %). По результатам химического анализа в исследуемой пробе хвостов содержится 0,49 г/т золота, 3,8 % железа.

Рентгенофлуоресцентный анализ исходных хвостов проводился на рентгенофлуоресцентном спектрометре с волновой дисперсией Venus 200 PANalytical B.V. (PANalytical B.V., Голландия). По результатам рентгенофлуоресцентного анализа в исходной пробе хвостов флотационного обогащения руды месторождения Бестобе основную массу составляет кремний – 24,573 %, кислород – 43,701 %, алюминий – 6,734 %, железо – 3,256 %, кальций – 3,115 %.

По результатам рационального анализа 39,50 % золота находится в трудноизвлекаемой форме с кварцем; 28,87 % в виде тонкодисперсного золота; 31,63 % в сростках с сульфидами и породой.

Проведен гранулометрический анализ пробы исходных хвостов с распределением золота по классам крупности ситовым методом. Результаты приведены в таблице 1. Результаты гранулометрического анализа показали, что 71,76 % золота находится в классе менее 40 мкм.

Дисперсионный анализ исходных хвостов проведен на фотометрическом седиментометре ФСХ-6К, который предназначен для измерения гранулометрического состава порошков и суспензий с размерами частиц менее 300 мкм. Принцип действия прибора основан на седиментационном законе Стокса и законе затухания излучения в мутных средах Ламберта-Бэрра. Результаты дисперсионного анализа приводятся на рисунке 1. Из результатов дисперсионного анализа следует, что в исходной пробе хвостов наибольшую часть составляют классы крупности 15-20 мкм и 70-80 мкм.

Таблица 1 – Результаты гранулометрического анализа исходных золотосодержащих хвостов флотационного обогащения

Класс крупности, мм	Выход, %	Содержание Au, г/т	Распределение Au, %
+0,1	1,18	1,69	5,63
-0,1+0,071	20,08	0,30	17,02
-0,071+0,040	15,22	0,13	5,59
-0,040+0	63,52	0,40	71,76
Итого:	100,00	0,35	100,00

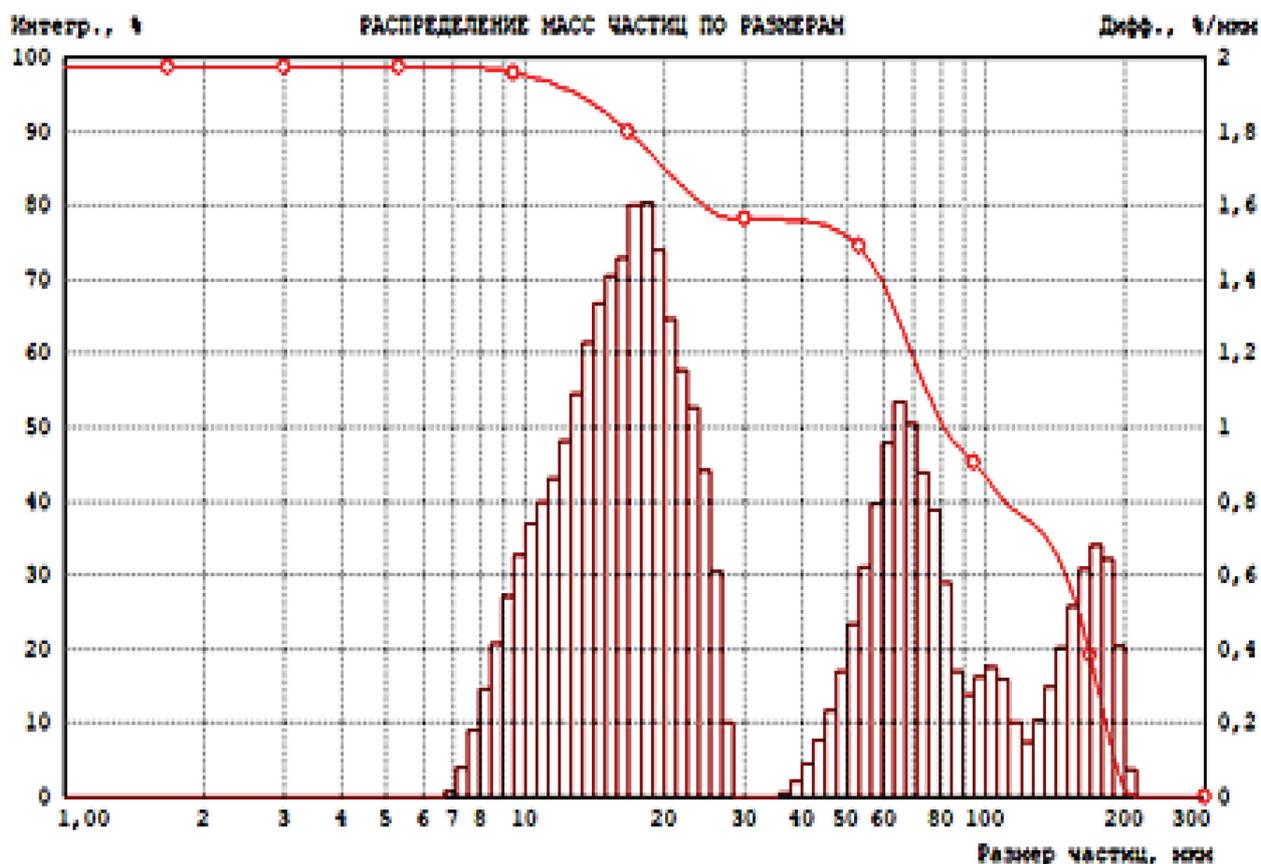


Рисунок 1 – Дисперсионный анализ исходных золотосодержащих хвостов флотационного обогащения на ФСХ-6К

Отработан реагентный режим флотации хвостов обогащения с применением базовых реагентов. Для проведения исследований исходные хвосты доизмельчались в лабораторной шаровой мельнице 40МЛ-000ПС до 95 % класса -0,074 мм. Схема флотации включала доизмельчение, основную флотацию, контрольную и две перечистные операции золотосодержащего концентрата. В процесс доизмельчения подавали: соду для создания рН среды равной 8,0-8,5. Использовали следующие реагенты в качестве: собирателя – бутиловый ксантогенат натрия и композиционный флотореагент КФ; вспенивателя – Т-92. Соотношение твердого к жидкому во флотации составляло 1:3. Выбран оптимальный реагентный режим флотационной переработки хвостов: степень доизмельчения 95 % класса -0,074 мм, расход бутилового ксантогената натрия 100 г/т, расход пенообразователя Т-92 30 г/т. При выбранном реагентном режиме получен золотосодержащий концентрат, содержащий 6,4 г/т золота при извлечении 49,68 %. Предварительное доизмельчение хвостов позволяет повысить извлечение золота в черновой концентрат на 27,96 %. Результаты исследований представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты флотации золотосодержащих хвостов с применением доизмельчения

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание Au, г/т	Извлечение Au, %	Примечание
Концентрат	2,23	5,409	21,72	Базовый режим без доизмельчения. Исх. крупность хвостов 88,0 % класса -74 мкм
Пром. прод. 2	5,02	1,096	9,91	
Пром. прод. 1	1,85	0,77	2,56	
Пен.контр.фл.	4,91	0,44	3,89	
Хвосты отв.	85,99	0,40	61,92	
Исход. хвосты	100,00	0,56	100,00	Измельчение 95,0 % кл. -74 мкм
Концентрат	4,93	6,4	49,68	
Пром. прод. 2	2,79	0,92	4,04	
Пром. прод. 1	3,91	0,62	3,82	
Пен.контр.фл.	4,18	0,41	2,70	
Хвосты отв.	84,19	0,3	39,77	
Исход. хвосты	100,00	0,64	100,00	

При использовании во флотации композиции собирателей, механизм их взаимодействия с поверхностью минералов определяется особенностями поверхности минералов и активностью каждого компонента собирателя. При диспергировании помимо микропузырьков образуется микроэмульсия, которая при столкновении со шламистыми частицами минералов растекается и гидрофобизирует их поверхность, улучшая процесс их флотации. Микропузырьки в свою очередь намного легче закрепляются на таких гидрофобизированных поверхностях шламистых частиц.

Отработан реагентный режим флотации золотосодержащих хвостов с применением композиционного флотореагента КФ, представляющего собой смесь бутилового ксантогената натрия и реафлота. Флотореагент КФ применялся в виде эмульсии, полученной в диспергаторе T18 digital ULTRA-TURRAX. Размеры частиц микроэмульсии флотореагента КФ замерялись на лазерном анализаторе частиц Winner2000E. Определено оптимальное соотношение бутилового ксантогената натрия и реафлота в композиционном реагенте, которое составило 85:15, и оптимальный расход реагента в основной флотации 80 г/т. В композиционном реагенте с соотношением бутилового ксантогената натрия и реафлота 85:15 процентное содержание частиц крупностью менее 20,8 мкм составляет 26 % (Рисунок 2).

Результаты флотации золотосодержащих хвостов с применением композиционного реагента представлены в таблице 3.

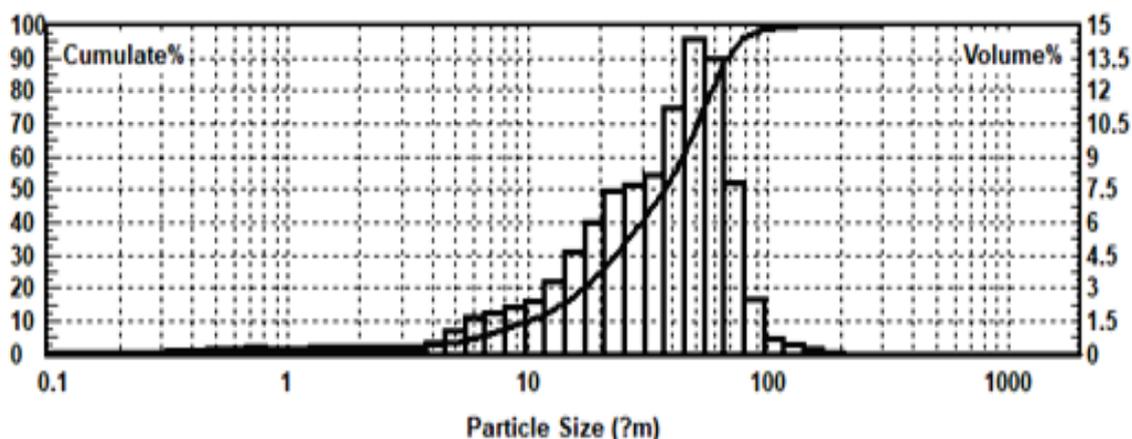


Рисунок 2 - Распределение частиц композиционного реагента с соотношением БКс: реафлот=85:15

Таблица 3 – Результаты флотации хвостов флотационного обогащения с применением композиционного реагента

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание Au, г/т	Извлечение Au, %	Примечание
Концентрат	4,01	9,1	54,33	Общий расход композиционного реагента 80 г/т
Пром. прод. 2	2,46	1,0	3,66	
Пром. прод. 1	3,65	1,1	5,98	
Пен.контр.фл.	3,98	0,9	5,33	
Хвосты отв.	85,9	0,24	30,7	
Исход. хвосты	100,0	0,672	100,0	

При оптимальном расходе композиционного реагента 80 г/т получен золотосодержащий концентрат, содержащий 9,1 г/т золота при извлечении 54,33 %. Применение композиционного реагента повышает извлечение золота в концентрат, по сравнению с базовым режимом, на 4,65 % при снижении его расхода на 20 %.

Таким образом, на основе анализа научно-технической литературы сделан вывод, что комбинация различных собирателей, диспергация и оптимизация состава таких реагентов (увеличение или уменьшение длины углеводородного радикала и его разветвленности, введение дополнительного компонента) приводит к улучшению пенообразующих, собирательных и других свойств. Композиционный флотореагент КФ представляет собой микроэмульсию из композиции бутилового ксантогената натрия и реафлота. В базовом режиме получен золотосодержащий концентрат с содержанием золота 6,4 г/т при извлечении 49,68 %. Применение композиционного флотореагента КФ повышает извлечение золота в золотосодержащий концентрат на 4,65 %, по сравнению с базовым собирателем бутиловым ксантогенатом натрия. Расход флотореагента КФ сокращается на 20 %.

Работа выполнена в Институте металлургии и обогащения в г. Алматы, Республика Казахстан при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан по гранту № AP09259372.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Magomedov D.R., Koizhanova A.K. (2018) Oxidative leaching of gold from sorption tailings using surfactants and oxidizing agents. Materials of International Practical Internet Conference “Challenges of Science”, pp.217-222.

2 Абдыкирова Г.Ж., Кенжалиев Б.К., Койжанова А.К., Магомедов Д.Р. (2020) Исследование обогатимости малосульфидной золотокварцевой руды. Обогащение руд. №3, С.14-18. DOI: 10.17580/or.2020.03.03.

3 Ерденева М.Б., Койжанова А.К., Камалов Э.М., Абдылдаев Н.Н., Абубакриев А.Т. (2018) Доизвлечение золота из отходов переработки золотосодержащих руд Казахстана. Комплексное использование минерального сырья. №2. С.12-20. <http://kims-imio.kz>.

4 Семушкина Л.В., Турысбеков Д.К., Муханова А.А., Нарбекова С.М., Мухамедилова А.М. (2018) Переработка хвостов флотации руд казахстанских месторождений с применением модифицированного флотореагента. Комплексное использование минерального сырья. №1. С.5-11. <http://kims-imio.kz>.

5 Fatahi M. R., Farzanegan A. (2017) DEM simulation of laboratory Knelson concentrator to study the effects of feed properties and operating parameters Advanced Powder Technology. Vol.28. Iss.6. pp.1443-1458. DOI: 10.1016/j.apr.2017.03.011.

6 Xiao J., Liu G., Zhong H., Huang Y., Cao Z. (2017) The flotation behavior and adsorption mechanism of O-isopropyl-S-[2-(hydroxyimino)propyl] dithiocarbonate ester to chalcopyrite. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. No.71. pp.38-46.

7 Алгебраистова Н.К., Гольсман Д.А., Колотушкин Д.М., Прокопьев И.В. (2018) Технологическая оценка лежалых хвостов переработки золотосодержащей малосульфидной руды. Цветные металлы. № 5. С.25-30. DOI: 10.17580/tsm.2018.05.03.

8 Рябой В.И., Шепета Е.Д., Кретов В.П., Левковец С.Е., Рябой И.В. (2015) Влияние поверхностно-активных свойств реагентов, содержащих диалкилдитиофосфаты натрия, на флотацию сульфидов. Обогащение руд. № 2. С.18-22.

## Композиционды флотациялық реагентті қолдана отырып, байыту фабрикаларының алтынқұрамды техногендік қалдықтарды өңдеу

<sup>1,2</sup>Л.В. Семушкина , <sup>1,2</sup>Д.К. Турысбеков , <sup>1,2</sup>С.М. Нарбекова , <sup>2</sup>Ж.А. Калдыбаева ,  
<sup>2</sup>А.М. Мухамедилова , <sup>2</sup>М.М. Мусина 

**Аңдатпа.** КФ комбинирлеген флотореагентті қолдана отырып, алтынқұрамды қалдықтардың флотациялық өңдеу нәтижелері берілген. Химиялық талдау бойынша зерттелетін қалдықтардың сынамасында 0,49 г/т алтын бар. Рационалды талдау бойынша алтынның 39,50 % қиынбайытылатын кварцпен; 28,87 % жұқадисперсті алтын түрінде; 31,63% сульфидтермен және тау жыныстарымен өсінділерде.

Базалық реагенттерді және КФ комбинирлеген флотореагентті қолдана отырып алтынқұрамды қалдықтардың флотациялау режимі анықталды. Флотациялық қалдықтардан алтын алуды жақсарту мақсатында, натрий бутил ксантогенаты мен жоғары аэрофлот (реафлот) қоспа түрінде алынған КФ комбинирлеген реагентті қолданылды.

Базалық жинағыш - натрий бутил ксантогенатымен салыстырғанда, диспергаторда алдын ала ыдырату өдісімен өңделген КФ комбинирлеген флотореагенттің қолдануы алтынқұрамды концентратына алтынның бөліп алу дәрежесін 4,65 %-ға арттырады. КФ флотациялық реагентінің шығыны 20 %-ға төмендейді.

**Негізгі сөздер.** флотация, комбинирлеген реагент, алтынқұрамды қалдықтар, концентрат, бөліп алу.

## Processing of technogenic gold- containing wastes from processing plants using a composite flotation reagent

<sup>1,2</sup>L.V. Semushkina , <sup>1,2</sup>D.K. Turysbekov , <sup>1,2</sup>S.M. Narbekova , <sup>2</sup>Zh.A. Kaldybayeva ,  
<sup>2</sup>A.M. Mukhamedilova , <sup>2</sup>M.M. Musina 

**Abstract.** The results of flotation processing of gold-bearing tailings with the use of the CF composite reagent are presented. Based on the results of chemical analysis, 0.39 g/t of gold is contained in the tested tailings sample. According to the results of rational analysis, 39.50 % of gold is in hard-to-recover form with quartz; 28.87 % in the form of finely dispersed gold; 31.63 % in intergrowths with sulfides and rock.

The reagent mode of gold-bearing tailings flotation using composite flotation agent CF has been worked out. A composition of sodium butyl xanthate and reafлот was used as a composite flotation reagent CF to improve additional gold recovery from flotation tailings.

The application of the composite flotation reagent CF, pretreated with a disperser, increases the recovery of gold into the gold-bearing concentrate by 4.65 %, compared with the basic collector sodium butyl xanthate. The consumption of CF flotation reagent is reduced by 20 %.

**Keywords.** flotation, composite reagent, gold-containing tailings, concentrate, extraction.

# ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ВОДОВОЗДУШНОЙ МИКРОДИСПЕРСИИ РАСТВОРА ФЛОТОРЕАГЕНТА

<sup>1,2</sup>Д.К. Турысбеков , <sup>1,2</sup>Н.К. Тусупбаев  <sup>1,2</sup>Л.В. Семушкина   
<sup>\*1,2</sup>С.М. Нарбекова , <sup>2</sup>Ж.А. Калдыбаева   
<sup>2</sup>А.М. Мухамедилова 

<sup>1</sup>Satbayev University,

<sup>2</sup>АО "Институт металлургии и обогащения", Казахстан, г. Алматы

[\\*s.narbekova@satbayev.university](mailto:s.narbekova@satbayev.university)

**Аннотация:** Плохая флотация минералов мельче 25 мкм объясняется тем, что эти частицы имеют очень небольшую вероятность столкновения с пузырьками воздуха во флотируемой пульпе. Одним из решений данной проблемы является применение комбинированной микрофлотации с получением водовоздушной микродисперсии. Целью исследования является изучение свойств водовоздушной микродисперсии раствора флотореагента. Водовоздушная эмульсия раствора флотореагента получена в генераторе водовоздушной микроэмульсии. В качестве реагентов исследованы бутиловый аэрофлот, пенообразователь С-7 и катионный собиратель бутилтриэтилентетрамин Б-ТЭТА. Определены факторы, влияющие на устойчивость эмульсии. Установлено, что повышение температуры ухудшает устойчивость микродисперсии, оптимальная частота вращения генератора 6000 о/мин и выше. Растворы флотореагентов дают устойчивые микродисперсии при различных концентрациях растворов. Оптимальная микродисперсия получается при частоте вращения генератора 6000 об/мин из 0,5 г/л раствора бутилового аэрофлота, из 50 г/л раствора С-7 и Б-ТЭТА. Размер частиц дисперсии колеблется в пределах 41-59мкм.

**Ключевые слова:** водовоздушная микроэмульсия, флотореагент, пенообразователь, размер частиц.

По мере уменьшения размера частиц минералов их поведение в гидродинамических потоках меняется, они теряют массу и наступает граничный предел, ниже которого микрочастица не может накопить в движении кинетическую энергию. Данная энергия позволяет преодолеть частице водно-структурный энергетический барьер при встрече с пузырьками. Это приводит при флотационном обогащении к потере извлечения цветных металлов с микродисперсиями от 5 до 30 %.

Проблема флотации частиц менее 25 мкм может быть решена путем применения в процессе флотации пузырьков воздуха, размер которых не превышает 50 мкм [1-4].

Одним из решений данной задачи является применение метода «турбулентной микрофлотации» [5-8]. Принципиальное отличие этого метода от обычной флотации состоит в том, что пузырьки воздуха, используемые в процессе, формируются вне обрабатываемой пульпы в виде концентрированной водовоздушной микродисперсии, которая затем смешивается с пульпой.

Известны разные способы получения микропузырьков в процессе флотации. Существует способ пневматической флотации с предварительной аэрацией пульпы, которая используется в центробежных флотационных машинах. Этот способ осуществляется во флотационных машинах фирмы "KHD Humboldt Wedag AG". В верхней части камеры флотомшины установлены "щелевые аэраторы", через которые тангенциально подается исходная пульпа, в центральной - патрубков для разгрузки концентрата [9].

Известен способ, при котором для флотации используются одновременно пузырьки двух размеров. Микропузырьки создаются в результате выделения газа из пульпы при ее прокачке через эжектор. Макропузырьки создаются в результате гидродинамического воздействия потоков пульпы на поверхность пузырьков в камере флотомшины [10].

В работе для получения микропузырьков в виде водовоздушной микродисперсии использован генератор [11], основным элементом которого является камера диспергации.

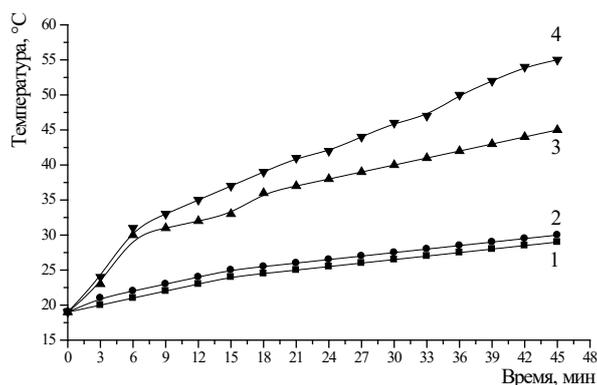
В камере диспергации с помощью высокоскоростного электропривода создается сильно неоднородное гидродинамическое поле, вследствие чего смесь воздуха и раствора вспенивателя преобразуется в микродисперсию воздуха в водной фазе.

При использовании микродисперсии во флотосистеме образуются также пузырьки разных размеров: микропузырьки 20-70 мкм, средние пузыри за счет сцепления нескольких микропузырьков (так называемый каскад пузырьков) и макропузырьки, генерируемые аэратором флотомашины. Микропузырьки и каскад пузырьков, являясь мобильными, более флотоактивными, притягивают к себе тонкодисперсные минералы размером менее 30 мкм, налипают на поверхность макропузырьков, которые всплывают на поверхность пульпы в виде флотоконцентрата.

Эффективность процесса флотационного извлечения микрочастиц можно повысить за счет использования стабильных размеров микродисперсии и правильного соотношения пузырьков разного размера. При создании генератора основной задачей являлась регулирование оптимального соотношения макро- и микропузырьков, стабилизация дисперсности микропузырьков.

В данной работе представлены результаты исследований свойств водо-воздушной микродисперсии, получаемые из раствора флотореагента в генераторе. Проведены исследования изменения температуры при работе флотомашины и генератора, изучено влияние вида флотореагента на дисперсность микропузырьков и их устойчивость во флотосистеме.

Изучены изменения температуры пульпы во флотационной камере в зависимости от времени работы флотомашины, от времени работы оборудования по получению водовоздушной микродисперсии и от частоты вращения генератора. В качестве флотореагента использовали бутиловый аэрофлот, обладающий и собирательными и пенообразующими свойствами. Концентрация раствора составил 0,5 г/л. Результаты приведены на рисунке 1.



- 1 - лабораторная флотомашина;
- 2 - с генератором, 4000 об/мин;
- 3 - с генератором, 5000 об/мин;
- 4 - с генератором, 6000 об/мин

Рисунок 1 - Зависимость температуры пульпы от времени работы флотомашины и от разных режимов работы генератора

Результаты показывают, что с течением времени пульпа нагревается, причем при использовании генератора нагрев происходит интенсивнее с увеличением количества оборотов (кривые 3,4 на рисунке 1). При проведении лабораторных тестовых опытов в течение недлительного периода времени нагревание головки и соответственно нагрев пульпы не оказывают отрицательного влияния на качество водовоздушной микроэмульсии. При проведении укрупненных испытаний, при длительных испытаниях необходимо наличие дополнительного охлаждающего корпуса для охлаждения головки диспергатора.

Вид применяемого флотореагента также влияет на свойства водовоздушной микродисперсии. При изучении влияния вида реагентов на свойства микродисперсии в качестве флотореагентов использовали бутиловый аэрофлот, вспениватель С-7 и катионный

собиратель бутилтриэтилентетрамин Б-ТЭТА. Эти реагенты широко используются на обогатительных фабриках Казахстана: Концентрацию раствора реагентов варьировали от 0,05 до 50 г/л. Одновременно изучали влияние температуры на свойства водовоздушной микродисперсии, которую варьировали в пределах 20-80 °С.

Введено такое понятие как устойчивость водовоздушной микродисперсии - это время, затраченное на разрушение эмульсии. Для этого раствор флотореагента объемом 500 дм<sup>3</sup> пропускают через генератор и получают водовоздушной микроэмульсию (рисунок 2а). Затем включают перемешивающее устройство, секундомер и засекают время, потраченное на разрушение микроэмульсии до определенного состояния (рисунок 2б). Время, затраченное на разрушение, показывает стабильность водовоздушной микродисперсии.

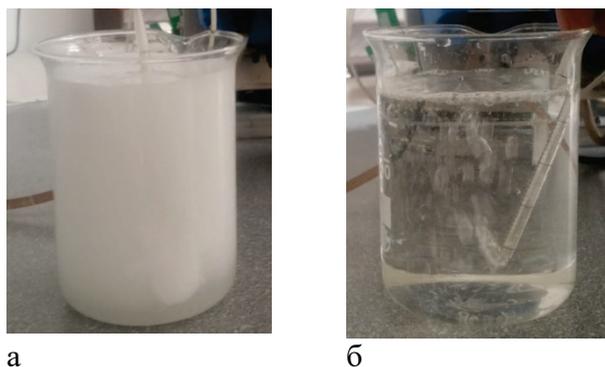


Рисунок 2- Вид водовоздушной микродисперсии до (а) и после (б) разрушения

Крупность водовоздушной микродисперсии определяли на анализаторе размеров частиц Photocor Compact.

Изучено влияние частоты вращения генератора на крупность и устойчивость водовоздушной микродисперсии, полученного из 0,5 г/л раствора бутилового аэрофлота, результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Зависимость крупности и устойчивости водовоздушной микродисперсии от частоты вращения генератора

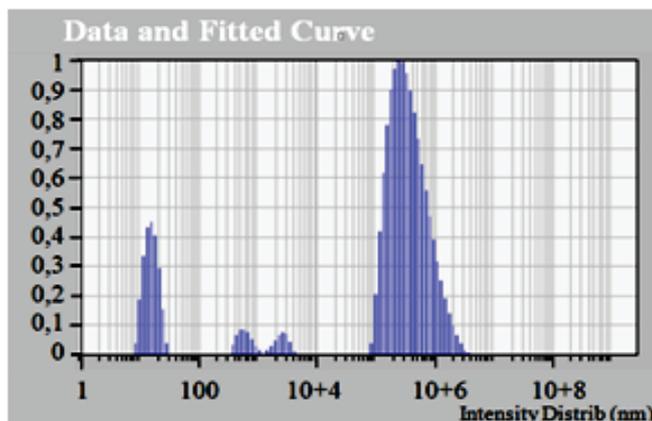
Частота вращения генератора, об/мин	Устойчивость, сек	Крупность, мкм
2000	10	460
3000	20	189
4000	35	124
5000	45	103
6000	80	40
7000	120	32
8000	140	19

Результаты показывают, что при низких частотах вращения устойчивость водовоздушной микродисперсии незначительна. При частоте вращения выше 6000 об/мин начинается действие квантационного процесса: пропорционально увеличивается устойчивость микродисперсии и снижается размер микроэмульсии.

На рисунке 3-5 приведены оптимальные размеры водовоздушной микродисперсии, полученной из 0,5 г/л раствора бутилового аэрофлота, при частотах вращения генератора 2000, 6000 и 8000 об/мин.

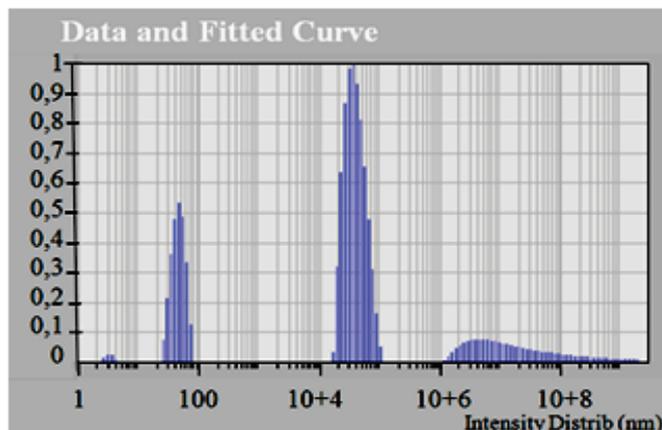
Результаты показывают, что:

- при частоте вращения 2000 об/мин средний размер частиц микропузырьков равняется 460 мкм, содержание (доля) этих частиц 80,4 % (рисунок 3);
- при частоте вращения 6000 об/мин средний размер частиц микропузырьков равняется 40 мкм, содержание (доля) этих частиц 62,9 % (рисунок 4);
- при частоте вращения 8000 об/мин средний размер частиц микропузырьков равняется 19 мкм, содержание (доля) этих частиц 81,0 % (рисунок 5).



Peak Num	Area	Mean	Position	STD
1	0,149	15,53	15,19	4,355
2	0,027	589,6	573,1	165,6
3	0,020	2554	2601	575,3
4	0,804	4,6e+5	2,4e+5	4,1e+5

Рисунок 3- Распределение частиц микропузырьков (2000 об/мин)



Peak Num	Area	Mean	Position	STD
1	0,005	3,036	2,979	0,449
2	0,226	44,96	45,34	12,38
3	0,629	4,0e+4	3,5e+4	1,7e+4
4	0,141	3,9e+7	3,8e+6	7,8e+7

Рисунок 4- Распределение частиц микропузырьков (6000 об/мин)

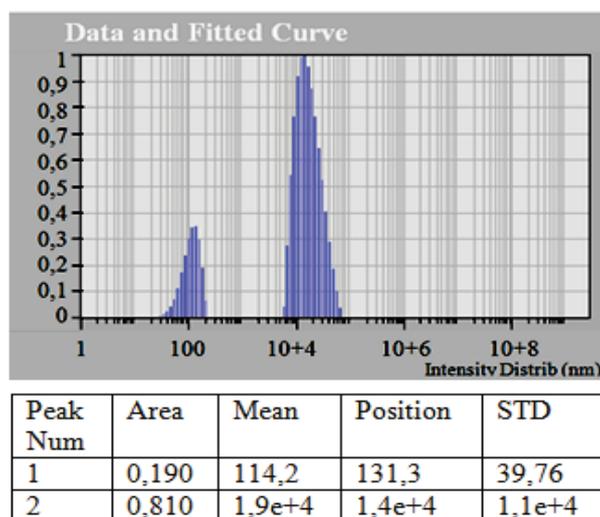


Рисунок 5- Распределение частиц микропузырьков (8000 об/мин)

В таблице 2 представлены результаты влияния концентрации раствора реагента и температуры раствора на устойчивость водовоздушной микродисперсии и размер микроэмульсии (крупность) при частоте вращения генератора 6000 об/мин.

Таблица 2 - Зависимость крупности микроэмульсии и устойчивости водовоздушной микродисперсии от концентрации и от температуры раствора флотореагента

Температура, °С	Концентрация раствора пенообразователя, г/л							
	0,05		0,5		5		50	
	Устойчивость, сек	Крупность, мкм	Устойчивость, сек	Крупность, мкм	Устойчивость, сек	Крупность, мкм	Устойчивость, сек	Крупность, мкм
Бутиловый Аэрофлот								
20	55	90	80	42	70	65	70	65
30	45	100	80	43	65	73	70	69
40	40	110	80	41	65	76	70	67
50	35	120	70	65	65	75	70	66
60	35	123	70	68	65	72	65	73
70	30	142	60	81	60	83	65	75
80	25	150	50	85	50	93	55	86
С-7								
20	30	143	40	112	70	55	75	55
30	30	142	40	116	70	57	75	54
40	25	153	40	114	65	75	70	58
50	25	156	40	113	65	74	70	59
60	25	151	30	145	60	82	65	72
70	25	154	30	147	55	88	65	71
80	25	152	30	143	55	87	65	71
Б- ТЭТА								
20	20	180	50	91	60	83	75	53
30	20	185	50	94	55	89	75	54
40	20	188	50	93	55	88	70	59
50	20	181	50	93	50	95	70	60
60	20	189	45	103	50	94	70	59
70	20	187	40	117	45	105	65	73
80	20	185	35	125	45	104	60	81

Результаты показывают, что увеличение температуры раствора флотореагента, независимо от его вида, негативно влияет на устойчивость водовоздушной микродисперсии. Увеличение температуры приводит к коалесценции микропузырьков, что приводит к уменьшению стабильности микродисперсии. Целесообразно температуру пульпы не поднимать выше 40 °С. Таким образом, вид флотореагента влияет на устойчивость водовоздушной микродисперсии. Более устойчивую микродисперсию дает бутиловый аэрофлот при концентрации 0,5 г/л, а реагенты С-7 и Б-ТЭТА - при концентрации 50 г/л. При данных концентрациях реагентов, при температуре пульпы 20-40 °С размер микродисперсии составляет 41-59 мкм. Работа выполнена в Институте металлургии и обогащения в г. Алматы, Республика Казахстан при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан по гранту № AP08856041.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Bocharov V.A., Vigdergauz V.E. Flotation of sulphide finely-dispersed mineral systems, Non-ferrous metals, (1997) 3, 8-11.
- 2 Ultrarkova D.D., HyreminYu.P., Zagainov V.G. Development of a flotation method with ejector aeration with the gases release from the liquid phase, Industry of Kazakhstan, (2007) 2, 58.
- 3 Yessengaziyev A.M., Barmenshinova M.B., Bilyalova S.M., Mukhanova A.A., Muhamedilova A.M. Study of the stability of the emulsion of ultramicroheterogeneous flotation reagents obtained by the method of ultrasonic dispersion, Kompleksnoye ispol'zovaniye mineral'nogo syr'ya, (2020) 3, 65-75.
- 4 Koizhanova A.K., Sedelnikova G.V., Erdenova M.B., Berkinbaeva A.N., Kamalov E.M. Study of biohydrometallurgical technology used to recover gold from ore at a gold-recovery plant, Kompleksnoye ispol'zovaniye mineral'nogo syr'ya, (2021) 1, 24-31.
- 5 Rulyov N.N. Turbulent microflotation: Theory and Experiment // Colloids & Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.- 2001.- Vol.192.-C.73-91.
- 6 Rulyov N.N. Turbulent microflotation of ultra-fine minerals // Mineral Processing and Extractive Metallurgy. Trans. Inst. Min. Metall.- 2008.-Vol.117.- № 1.-P.32-37.
- 7 Chanturiya, V.A., Kenzhaliyev, B.K., Lozhnikov, S.S., Amirova, M.D., Bortsov, V.D. Improvement of mineral processing technology for the ores from sulfur-polymetallic deposits, Tsvetnye Metally, (2005) 1, 16-19.
- 8 Kenzhaliyev B.K. et al. Extraction of gold from flotation tails of gold-processing plant, News of the national academy of sciences of the Republic of Kazakhstan-series chemistry and technology, (2017) 6, 62-69.
- 9 Патент RU №2183998 Способ флотации центробежная флотационная машина / Матвеева.И., Саломатова.С.И., Яковлев.В.Б., Монастырева.А.М., Еремеева.Н.Г., Слепцова.Е.С. Опубл. 27.06.2002.
- 10 Патент RU №2038856 Способ флотационного обогащения полезных ископаемых / Кондратьев С.А. Опубл. 09.07.1995.
- 11 D. Turysbekov, N. Tussupbayev, L. Semushkina, S. Narbekova, Zh. Kaldybaeva, A. Mambetaliyeva Effect of the water-air emulsion size of the foaming agent solution on the non-ferrous metal minerals flotation ability // METALURGIJA. 2021.- Vol.60.- №3-4, P.395-398.

#### Флотореагентерітіндісінің су-ауамикродисперсиясының қасиеттерін зерттеу

<sup>1,2</sup>Д.К. Турысбеков , <sup>1,2</sup>Н.К. Тусупбаев , <sup>1,2</sup>Л.В. Семушкина ,  
<sup>\*1,2</sup>С.М. Нарбекова , <sup>2</sup>Ж.А. Калдыбаева   
<sup>2</sup>А.М. Мухамедилова 

**Аңдатпа.** Мөлшері 25 мкм-ден кем минералдардың нашар флотациясы бұл бөлшектердің флотациялық жүйеде ауа көпіршіктерімен соқтығысу ықтималдығы өте төмен екендігімен түсіндіріледі. Бұл мәселенің шешімдерінің бірі - су-ауа микродисперсиясын беретін комбинирленген микрофлотацияның қолдануы. Зерттеудің мақсаты флотореагент ерітіндісінің су-ауа микродисперсиясының қасиеттерін зерттеу болып табылады. Флотореагент ерітіндісінің су-ауа микродисперсиясы микроэмульсия генераторында өңделінді. Флотациялық реагент ретінде бутил аэрофлоты, С-7 көбіктендіргіші және бутилтриэтилентетрамин Б-ТЭТА катионды жинағышы зерттелінді. Эмульсияның тұрақтылығына әсер ететін факторлар анықталды. Температураның жоғарылауы микродисперсияның тұрақтылығын төмендететіні анықталды, генератордың оңтайлы айналу жиілігі 6000 айн/мин (немесе одан жоғары) құрады. Флотореагенттердің ерітінділері ерітінділердің әртүрлі концентрацияларында тұрақты микродисперсияны береді. Оңтайлы микродисперсия генератордың айналу жиілігі 6000 айн/мин кезінде, әрі бутил аэрофлот ерітіндісінің

0,5 г/л концентрациясында, ал С-7 және Б-ТЭТА ерітіндісінің 50 г/л концентрациясында алынатыны анықталды. Дисперсия бөлшектерінің мөлшері 41-59 мкм аралығында болады.

**Негізгі сөздер.** су-ауа микроэмульсиясы, флотореагент, көбіктендіргіш, бөлшектердің мөлшері.

### **Study of the properties of water-air microdispersion of a flotation agent solution**

<sup>1,2</sup>D.K. Turysbekov<sup>id</sup>, <sup>1,2</sup>N.K. Tussupbayev<sup>id</sup>, <sup>1,2</sup>L.V. Semushkina<sup>id</sup>, <sup>1,2</sup>S.M. Narbekova<sup>id</sup>,  
<sup>2</sup>Zh.A. Kaldybayeva<sup>id</sup>, <sup>2</sup>A.M. Mukhamedilova<sup>id</sup>

**Abstract:** Poor flotation of minerals smaller than 25 microns is explained by the fact that these particles have a very small probability of collision with air bubbles in the floated pulp. One of the solutions to this problem is the use of combined microflotation with the production of water-air microdispersion. The aim of the study is to study the properties of the water-air microdispersion of the flotation agent solution. The water-air emulsion of the flotation agent solution was obtained in a water-air microemulsion generator. Butyl Aeroflot, foaming agent S-7 and cationic collector butyltriethylentetramine B-THEA were studied as reagents. The factors influencing the stability of the emulsion are determined. It was found that an increase in temperature worsens the stability of microdispersion, the optimal rotation speed of the generator is 6000 rpm and higher. Solutions of flotation reagents give stable microdispersions at different concentrations of solutions. The optimal microdispersion is obtained at a generator rotation speed of 6000 rpm from 0.5 g/l of Aeroflot butyl solution, from 50 g/l of C-7 and B-TETA solution. The particle size of the dispersion ranges from 41-59 mkm.

**Keywords:** water-air microemulsion, flotation agent, foaming agent, particle size.

## ТЕХНОГЕНДІК ШИКІЗАТТЫ ӨНДЕУМЕН ПАЙДАЛЫ ӨНІМДЕРДІ

### АЛУДЫ ЗЕРТЕУ

М.Р. Шаутенов<sup>ORCID</sup>, А.М. Мақсұтхан<sup>ORCID</sup>, Н.Т. Акказина<sup>ORCID</sup>

Satpayev University, Қазақстан, Алматы қ.

[n.akkazina@satbayev.university](mailto:n.akkazina@satbayev.university)

**Аңдатпа.** Қазіргі кезде минералдық қорлардың сарқылуы дүние жүзіндегі мәселеге айналды. Оның себебі минералдық шикізатты өңдеуге пайдаланатын технологиялық процестердің әлсіздігінде, сондай-ақ оларда қолданылатын өндірістік құрал-жабдықтардың сапасыздығында қатынасты екеніне байланысты болғаны.

Соңғы 15-20 жылдары пайдалы қазбаларды байытуда қолданылатын технологиямен және оның құрал-жабдықтарының дамуына талдау нәтижелері, бұл салада айтарлықтай жетістікке жеткенін дәлелдейді. Мақалада вольфрамқұрамды қалдықтардан алынған сынаманы зертханалық зерттеумен, техногендік шикізаттың физика-химиялық қасиеттері, гранулометриялық құрамы, ондағы металдардың ірілік кластары бойынша таралуы зерттелінді. Сондай-ақ вольфрамқұрамды қалдықтарды қайта өңдеу арқылы байыту өнімдерін алу мүмкіндігі қарастырылған. Аталған вольфрамқұрамды техногендік шикізаттың физика-химиялық қасиеттері, гранулометриялық құрамы, ондағы металдардың ірілік кластары бойынша таралуы зерттелінді. Минералогиялық талдау негізінде шикізаттағы минералдар түрлері анықталынды: вольфрамит, шеелит, молибденит, халькопирит және касситерит. Бос жыныс минералдары: кварц, дала шпаттары және слюда.

**Негізгі сөздер.** байыту қалдықтары, гранулометриялық құрам, байыту өнімдері, шығым, бөліп алу дережесі.

Пайдалы минералдық шикізатты жер қойнауынан алуда және оны байытуда қолданылатын технологиялар озықты болмаса соның негізінде пайдалы қазындылардың көп мөлшерде жоғалуына әкеледі.

Соңғы жылдарда қайта өңдеуге әртүрлі техногендік шикізаттар, соның ішінде байыту фабрикаларының бұрынғы кезден қалып, жатып қалған кен байыту қалдықтары бар [1-3]. Оларға жалпы барлық кен байыту фабрикаларының қалдықтары, соның ішіндегі бұрынғы Ақшатау кен байыту комбинатындағы байыту фабрикасының вольфрамқұрамды қалдықтары жатады.

Қазіргі уақытта вольфрам құрамды кендерді өңдеуде алынған қалдықтардың, қалдық қоймасындағы жалпы массасы 3,0 млн тоннадан астам техногендік құмдық бар. Оның құрамында 2 000 тоннадан астам вольфрам, 800 тонна қалайы, 200 тонна молибден, 300 тонна мыс және сирек кездесетін, сондай-ақ асыл металдар бар.

Аталған техногендік шикізаттың химиялық, минералогиялық және гранулометриялық құрамының күрделілігі, сондай-ақ олардағы пайдалы компоненттердің түрлерінің көптілігі, белгілі озықты байыту технологияларын пайдалануға мәжбүр етеді. Сондықтан осындай техногендік шикізаттарды өңдеуге жаңа байыту әдістерін, технологияға қажетті аппараттарды, байыту режимдерін қолдануды талап етеді.

Зерттеу нысаны ретінде вольфрамқұрамды техногендік шикізат қарастырылады. Бұрынғы вольфрам кенін өңдейтін байыту фабрикасының қалдық қоймасынан арнаулы алынған қалдық сынамасы жан-жақты араластырылып зерттеу операциясына беріліп зерттелінді.

Аталған техногендік шикізаттың физика-химиялық қасиеттері, гранулометриялық құрамы, ондағы металдардың ірілік кластары бойынша таралуы зерттелінді. Минералогиялық талдау негізінде шикізаттағы минералдар түрлері анықталынды: вольфрамит, шеелит, молибденит, халькопирит және касситерит. Бос жыныс минералдары: кварц, дала шпаттары және слюда.

Қалдықтардың тығыздығы 1200 ден 2300 кг/м<sup>3</sup> дейін, қалдық бөлшектерінің (түйіршіктері) максималды ірілігі 5-3 мм, -0,071 мм кластың үлесі 80-88% аралығында. Вольфрамның үш тотығының массалық үлесі 0,11-ден 0,35% -ға дейін, молибден – 0,050-ден 0,23% - ға дейін, мыс 0,10-нан 0,20% - ға дейін, қалайы 0,10-нан 0,25% - ға дейін жетеді.

Ірілік кластары бойынша металдардың массалық үлесі көрсетілген бар гранулометриялық талдаудың нәтижелері 1-кестеде берілген.

Кесте 1 – Ірілік кластары бойынша металдардың массалық үлесі бар гранулометриялық талдау нәтижелері

Ірілік кластар, мм	Шығым, %	Массалық үлесі, %			
		WO <sub>3</sub>	Mo	Cu	Sn
+ 2,5	3,7	0,09	0,03	0,10	0,06
– 2,5 + 1,25	20,9	0,11	0,05	0,12	0,08
– 1,25 + 0,63	32,0	0,12	0,06	0,13	0,10
– 0,63 + 0,315	10,7	0,14	0,08	0,15	0,14
– 0,315 + 0,16	14,1	0,22	0,11	0,22	0,18
– 0,16 + 0,071	9,8	0,27	0,17	0,24	0,20
– 0,071	8,8	0,31	0,25	0,26	0,21
Барлығы	100,0	0,16	0,09	0,16	0,13

Біріктірілген елеуішті талдаумен зерттелінген сынамадағы қалдықтың гранулометриялық сипаттамасы алынды. Ірілік кластары химиялық талдауға беріліп ондағы вольфрам, молибден, мыстың және қалайының үлестері анықталынды.

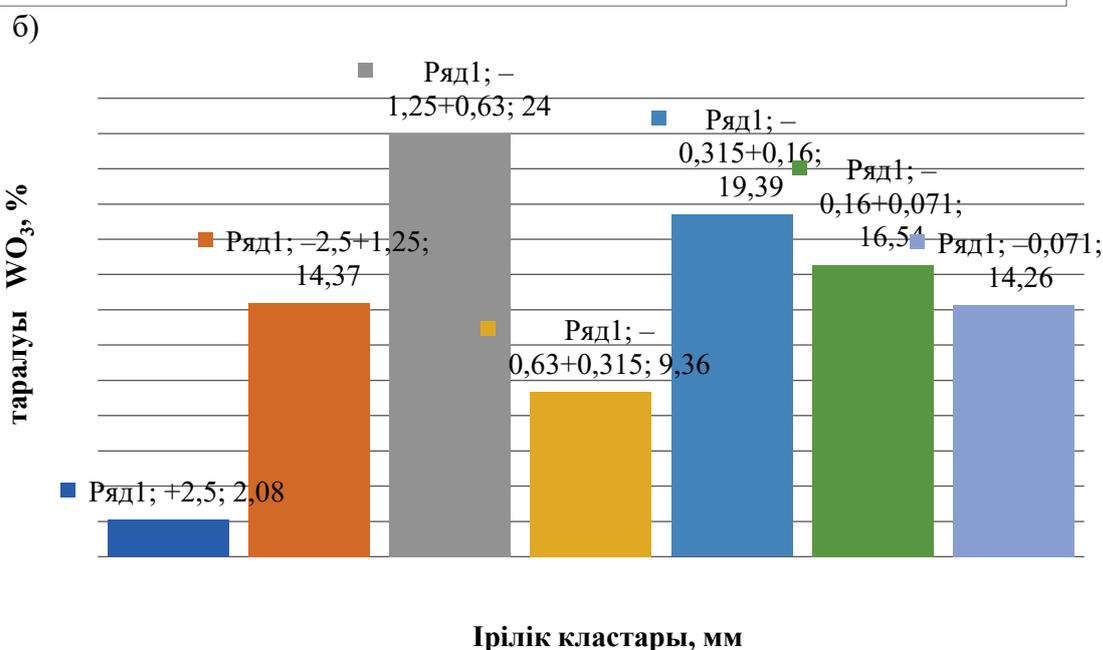
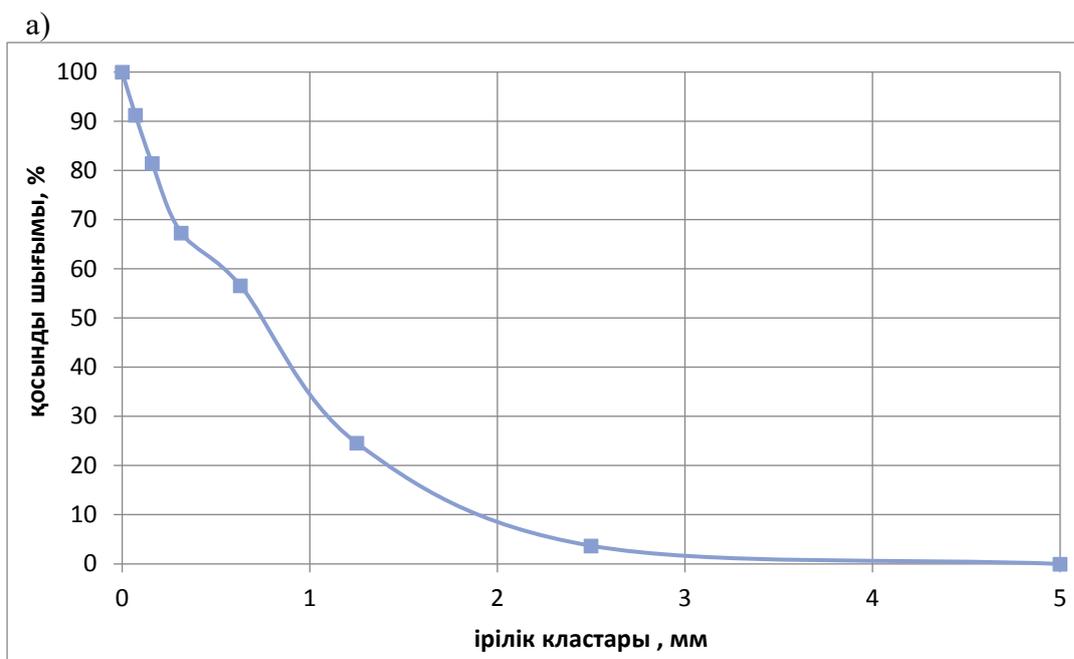
Бірінші кестедегі алынған нәтижелерді талдау негізінде, қалдықтардың ірілік кластарындағы металдардың массалық үлесі, түйіршіктердің ірілігі төмендеген сайын өсетіні белгілі болды. Ірілік кластардағы металдардың таралуы 2-кестеде келтірілген.

Кесте 2 – Ірілік кластардағы металдардың таралуы

Ірілік кластар, мм	Шығым, %	Таралуы, %			
		WO <sub>3</sub>	Mo	Cu	Sn
+ 2,5	3,7	2,08	1,23	2,31	1,71
– 2,5 + 1,25	20,9	14,37	11,61	15,68	12,86
– 1,25 + 0,63	32,0	24,00	21,33	26,00	24,62
– 0,63 + 0,315	10,7	9,36	9,51	10,03	11,52
– 0,315 + 0,16	14,1	19,39	17,23	19,39	19,52
– 0,16 + 0,071	9,8	16,54	18,51	14,70	15,08
– 0,071	8,8	14,26	20,58	11,89	14,69
Барлығы	100,0	100,00	100,00	100,00	100,00

Мұнда вольфрамның үш тотығының -1,25+0,63 мм ірілік класындағы таралу үлесі ең жоғары (24,0 %) екені көрсетілді, молибденнің таралуы -1,25+0,63 мм класс ірілігінде 21,33 % құрайтыны, ал мыстың және қалайының таралу үлестерінің ең жоғары көрсеткіштері кезегімен 26,0 % және 24,62 % болатыны бір ірілік класында -1,25+0,63 мм байқалатыны белгілі болды.

Суретте зерттелінген техногендік шикізаттың гранулометриялық сипаттамасы (а) және вольфрам үш тотығының ірілік кластардағы таралуы (б) көрсетілген.



Сурет – Техногендік шикізаттың гранулометриялық сипаттамасы (а) және вольфрам үш тотығының ірілік кластардағы таралуы (б)

Екінші кестеде және суретте көрсетілген нәтижелері бойынша металдардың ірілік кластарда таралуы бірінғай болатыны, сондай-ақ WO<sub>3</sub> -1,25 + 0,63 мм ірілік кластағы таралуы жоғары екенін байқауға болады.

#### ӘДЕБИЕТТЕР

1. Техногенное минеральное сырьё рудных месторождений Казахстана // Справочник: 2-е издание, - Алматы. Информационно- аналитический центр геологии и минеральных ресурсов. - 2016. – 136 с.
2. Чантурия В.А., Шадрюнова И.В., Горлова О.Е. Инновационные технологии глубокой и комплексной переработки техногенного сырья в условиях новых экономических вызовов // Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов/ материалы межд. научно-практ. конф. - Алматы, -2018. -С. 7-11.

3. Быховский А.З., Спорыхина А.В. Техногенные отходы. Как резерв пополнения минерально-сырьевой базы: состояние и проблемы освоения //Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. -2011. -№4. -С.15-20.

### **Переработка техногенного сырья с получением продуктов обогащения**

**М.Р. Шаутенов**<sup>id</sup>, **А.М. Мақсұтхан**<sup>id</sup>, **Н.Т. Акказина**<sup>id</sup>

**Аннотация.** Истощение минеральных ресурсов является одной из важнейших проблем во всем мире, а слабое использования ресурсосберегающих технологий, а также несовершенное оборудование сопровождается большими потерями полезных ископаемых при добыче и обогащении сырья.

Анализ развития техники и технологии обогащения полезных ископаемых за последние 15-20 лет указывают на значительные достижения в данной отрасли.

В статье приведены результаты изучения физико-химических свойств и распределение металлов по классам крупности вольфрамсодержащих хвостов в пробе техногенного сырья. А также в статье рассмотрена возможность переработки вольфрамсодержащих хвостов с получением продуктов обогащения. Изучены физико-химические свойства, гранулометрический состав указанного вольфрамсодержащего техногенного сырья, распределение в нем металлов по классам крупности. На основе минералогического анализа были определены типы минералов в сырье: вольфрамит, шеелит, молибденит, халькопирит и касситерит. Минералы пустых пород: кварц, полевой шпат и слюда.

**Ключевые слова:** хвосты обогащения, гранулометрический состав, продукты обогащения, выход, содержание, извлечение.

### **Processing of technogenic raw materials to obtain enrichment products**

**M.R. Shautenov**<sup>id</sup>, **A.Maksutkhan**<sup>id</sup>, **N.T.Akkazina**<sup>id</sup>

**Abstract.** The depletion of mineral resources is one of the most important problems worldwide, and the weak use of resource-saving technologies, as well as imperfect equipment, is accompanied by large losses of minerals during the extraction and enrichment of raw materials.

Analysis of the development of technology and technology of mineral processing over the past 15-20 years indicate significant achievements in this industry.

The article presents the results of studying the physico-chemical properties and distribution of metals by size classes of wolfram-containing tailings in a sample of technogenic raw materials. The article also considers the possibility of processing tungsten-containing enrichment tailings to obtain enrichment products. The physicochemical properties, the granulometric composition of the specified tungsten-containing technogenic raw materials, the distribution of metals in it by size classes have been studied. Based on mineralogical analysis, the types of minerals in the raw materials were determined: wolframite, scheelite, molybdenum, chalcopyrite and cassiterite. Minerals of empty rocks: quartz, feldspar and mica.

**Keywords:** enrichment tailings, particle size distribution, enrichment products, yield, content, recovery.

# АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ СМЕШАННЫХ СУЛЬФИДНО-ОКИСЛЕННЫХ МЕДНЫХ РУД ОБОГАТИТЕЛЕЙ ФАБРИКИ «ТЕРЕКТИ КЕН БАЙЫТУ»

Ф.Н.Тастенова<sup>ID</sup>, Н.К. Тусупбаев<sup>ID</sup>

Satbayev University, АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, Казахстан

[bibi\\_fati@mail.ru](mailto:bibi_fati@mail.ru)

**Аннотация.** Использование методов обработки изображений для определения размеров, количества и пространственных распределений пузырьков, а также цвета пены представляется весьма привлекательной возможностью для анализа качества процесса. Система имитирующая глаз человека, позволяет формализовать алгоритм принятия решения и значительно минимизировать «человеческий фактор» в управлении технологическим процессом. Алгоритмическое обеспечение Visio-Froth™ позволяет индивидуально обрабатывать изображение каждого пузырька. Поэтому система позволяет определять текстуру пены независимо от определения размера пузырьков, благодаря этому формируется дополнительная, но не избыточная информация о свойствах пенного слоя. VisioFroth™ рассчитывает массу других параметров, таких как коэффициент нагрузки, применяемый в том случае, когда поведение пены определяется ее стабильностью, нагруженностью пузырьков, скоростью разрушения пузырьков и др.

В данной работе в качестве источника микропузырьков и микроэмульсии для улучшения флотации тонкодисперсных частиц меди и золота полиметаллической руды ТОО «Теректі Кен Байыту» применялся опытно-промышленный аппарат ТОО «ИТК Новатор». Работа выполнялась в производственной площадке обогатительной фабрики.

Установлено, содержание меди в концентрате в четвертой камере с применением опытно-промышленной установки ТОО «ИТК «NOVATOR» по сравнению базовым режимом увеличивается на четвертой камере 1,5-3,4 раза, а в пятой – на 2,4 – 10 раз. Установлено, что увеличение общее содержание золота наблюдается через 3 дня после запуска опытно-промышленной установки ТОО «ИТК «NOVATOR». В течение указанного времени среднесуточное содержание золота в концентрате в четвертой камере колебалось от 6 до 9,8 г/т, а – в пятой камере от 3,1 до 10,6 г/т.

**Ключевые слова.** автоматизированная система, многокомпонентная микрофлотация, полиметаллическая руда, микропузырьки и микроэмульсии.

Флотационные фабрики функционируют в более сложных условиях, где необходимо учитывать целый ряд коррелирующих переменных и обеспечить эффективное управление фабрикой на всех уровнях. Меняющиеся характеристики питания, такие как качество питания, степень высвобождения минеральных зерен, гранулометрический состав и минералогия, усложняют управление технологией флотации и обеспечение стабильности технологического процесса, что в конечном итоге влияет на такие показатели, как извлечение металлов, качество концентрата и хвостов.

Поиск правильного пути оптимизации работы комплекса может показаться слишком сложной задачей, не имеющей конечного решения. Если показатели производительности варьируются в значительной степени в зависимости от смены, имеют место многочисленные и непредвиденные простои и переливы, в итоге нестабильность флотационного процесса приводит к тому, что фабрика не может функционировать в соответствии с требуемыми показателями.[1]

Исследования зависимости между качественными параметрами пены и фактическим протеканием процесса ведутся и по настоящее время в основном за рубежом.[2] Особое место в системах управления технологическим процессом занимает развиваемое последнее время направление техническое зрение.

Ввиду этого использование методов обработки изображений для определения размеров, количества и пространственных распределений пузырьков, а также цвета пены представляется весьма привлекательной возможностью для анализа качества процесса. В общих чертах алгоритмы анализа концентрации минерального состава пены по ее цвету и анализа размера и формы пузырьков, их распределения представляют собой использование математических методов анализа изображений (методов математической морфологии), получаемых с камер. [3]

Такая система имитирующая глаз человека, позволяет формализовать алгоритм принятия решения и значительно минимизировать «человеческий фактор» в управлении технологическим процессом.

Стоит сказать, что на данный момент уже существуют несколько промышленных решений, которые позволяют осуществлять контроль над процессом флотации на основе контроля визуальных параметров, это системы FrothMaster (Outotec), JK FrothCam (JKTech Pty. Ltd.), Visio-Froth™ (Metso Minerals Cisa), PlantVision (KnowledgeScape) и WipFroth (WipWare). [4]

Система технического зрения Visio-Froth™ предназначена для измерения и регистрации ключевых параметров пенного слоя при флотационной переработке руд.

Алгоритмическое обеспечение Visio-Froth™ позволяет индивидуально обрабатывать изображение каждого пузырька. Поэтому система позволяет определять текстуру пены независимо от определения размера пузырьков, благодаря этому формируется дополнительная, но не избыточная информация о свойствах пенного слоя. Например, VisioFroth™ позволяет построить систему автоматической идентификации пены, основываясь на ее текстуре. После простого автоматического обучения VisioFroth™ производит распознавание типов пены на флотомашине в реальном масштабе времени. [5]



Рисунок 1 – Система VisioFroth™ установленная на индивидуальной флотомашине

Система VisioFroth™ обрабатывает цвет каждого пикселя на изображении и выделяет несколько переменных, связанных с цветом, которые могут использоваться для управления процессом. VisioFroth™ рассчитывает массу других параметров, таких как коэффициент нагрузки, применяемый в том случае, когда поведение пены определяется ее стабильностью, нагруженностью пузырьков, скоростью разрушения пузырьков и др. Система VisioFroth™ обладает функцией автоматической архивации изображения с указанием времени, удаленной настройки положения и вращения области измерения.

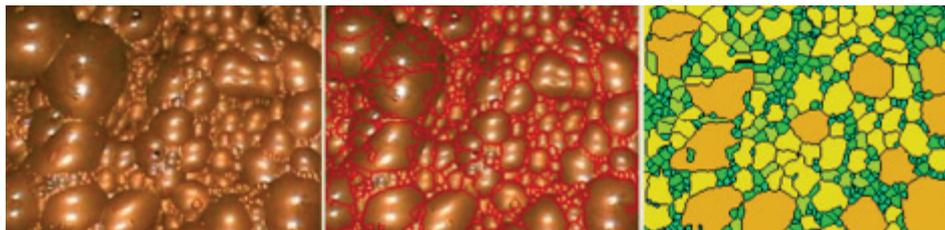


Рисунок 2 – Обработка пены в системе VisioFroth™

Системы технического зрения становятся обычной частью АСУ ТП современных флотационных фабрик, где позволяют значительно повысить эффективность процесса. На сегодняшний день в мире эксплуатируется свыше 500 систем VisioFroth™ на более чем 20 фабриках. VisioFroth™ является наиболее широко распространенной системой технического зрения.

Одни из самых крупных систем VisioFroth™ установлены на фабрике в Казахстане в месторождении Коктасжал на Теректинской обогатительной фабрике 36 камер и зарубежом Фрипорт в Индонезии, где смонтировано 172 камеры, CodelcoAndina (Чили) с 32 камерами, LosPelambres (Чили) с 36 камерами, RedDog (США) с 26 камерами, RioTintoKennecott (Юта, США) -20 камер.[6]

Теректинская обогатительная фабрика предназначена для переработки медных золотосодержащих руд месторождения «Коктасжал».

Месторождение «Коктасжал» находится в Каркаралинском районе Карагандинской области в 30 км к северо-западу от районного центра Егиндыбулак на расстоянии около 10 километров от села Теректіна расстоянии 1,5 км от промышленной площадки общерудничных объектов. Размещение фабрики недалеко от рудничной площадки определено необходимостью подачи руды на фабрику по конвейерному транспорту. Здесь расположен горно-обогатительный комплекс, состоящий из карьера для открытых горных работ с циклично-поточным транспортом руды и обогатительной фабрики.

Проект ОФ выполнен компанией Metso (Швеция) по гравитационно-флотационной технологии одинаково для окисленной и сульфидной типов руд с выпуском медного и гравитационного концентратов. Производительность фабрики 3 млн. т/г руды, на окисленной руде потенциально - 4 млн. т/г. [7]

До глубины 20-50 метров отчетливо проявлена зона окисления, в которой развиты малахит, азурит, хризоколла, самородная медь, гетит. Зона выщелачивания и вторичного сульфидного обогащения отсутствует. Редко до 90-95 м отмечаются единичные зерна ковеллина и халькозина.

Основным компонентом является медь (содержание до 2-3%, в среднем 0,59%), присутствует золото (в среднем 0,64 г/т), серебро (в среднем 2,74 г/т), свинец, цинк, молибден.

В данной работе в качестве источника микропузырьков и микроэмульсии для улучшения флотации тонкодисперсных частиц меди и золота полиметаллической руды применялся опытно-промышленный аппарат ТОО «ИТК Новатор». Работа выполнялась в производственной площадке обогатительной фабрики ТОО «Теректі Кен Байыту».

Суть предлагаемой технологии многокомпонентной микрофлотации заключается в использовании микропузырьков и микроэмульсии (размером < 50 мкм), генерирующие аппаратом ТОО «ИТК «NOVATOR», позволяющей улучшить флотацию шламовых частиц полезных компонентов и уменьшить время флотации.

Основным преимуществом предлагаемой технологии состоит в том, что эффективность гетерокоагуляции частиц и микропузырьков в 10-15 раз больше, чем эффективность захвата частиц крупными пузырьками и скорость флотации минерализованных микропузырьков крупными пузырьками в несколько раз больше скорости флотации отдельных частиц [8].

Опытно-промышленная установка ТОО «ИТК «NOVATOR» была установлена для генерирования активной флотационной смеси, которая подавалась в камеру основной флотации, производительностью 12.0 м<sup>3</sup>/час, с применением фабричных реагентов (Ксантогенат, Аэро -7249, X-133, ССМ).

Установлено, содержание меди в концентрате в четвертой камере с применением опытно-промышленной установки ТОО «ИТК «NOVATOR» по сравнению базовым режимом увеличивается на 1,5-3,4 раза, а в пятой камере – на 2,4 – 10 раз. Установлено, что увеличение общее содержание золота наблюдается через 3 дня после запуска опытно-промышленной установки ТОО «ИТК «NOVATOR». В течение указанного времени среднесуточное содержание золота в концентрате в четвертой камере колебалось от 6 до 9,8 г/т, а – в пятой камере от 3,1 до 10,6 г/т.

Результаты среднесуточной флотации в четвертой камере показывает, что содержание меди по сравнению базовым режимом (1,4%) существенно повышается от 1,93% до 3,93% при низком выходе концентрата по сравнению базовым режимом. Извлечение меди в медный концентрат в четвертой камере по сравнению базовым режимом (68,25%) больше и находится в диапазоне от 70,7 до 76%.

Показано, что содержание меди по сравнению базовым режимом (0,53%) в пятой камере значительно повышается от 1,21% до 3,5%. Извлечение меди в медный концентрат в камере 415 по сравнению базовым режимом (60,3%) больше и находится в диапазоне от 67,3 до 73,6%.

Результаты гранулометрического анализа по классам крупности в 4 и 5 камерах и данные среднесуточной флотации подтверждают, что технологические показатели имеют тенденцию к их улучшению за счет дополнительного извлечения полезных компонентов из тонких классов полиметаллической руды при применении технологии многокомпонентной микрофлотации.

Система контроля и управления процессом.

Включает следующие подсистемы:

- оперативно-диспетчерского управления технологическим процессом (ОДУТП);
- оптимизация управления технологическим процессом (ОУТП);
- расчета и учета технико-экономических показателей (ТЭП);
- автоматизированной системы аналитического контроля (АСАК).

Задачи существующих оперативно-диспетчерского управления технологическим процессом (ОДУ ТП) флотации заключаются в стабилизации параметров первичных технологических контуров, таких как уровень пульпы во флотомашине, расход флотационного воздуха и реагентов. Основные функции управления выполняет оператор-технолог, роль которого заключается в осуществлении воздействий непосредственно на технологические контуры, изменяя задания расхода воздуха, реагентов, уровни пульпы во флотомашинах. Несвоевременные и неадекватные действия оператора-технолога, невозможность учета дополнительных возмущающих воздействий не позволяют оптимизировать процесс флотации. Качественные технологические данные необходимы для обеспечения постоянной рентабельности предприятия, его эксплуатационной готовности и стабильности техпроцесса при колебаниях производственных и экономических факторов [8].

Оператор-технолог фабрики ведет наблюдение за ходом технологического процесса визуально и по показаниям контрольно-измерительных приборов. Так, на основных узлах по всей схеме цепи аппаратов установлены приборы видеонаблюдения и по монитору оператора-технолога есть возможность отслеживать весь ход текущего процесса.

По показаниям прибора окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) можно оптимизировать реагентный режим флотации и добиться повышения эффективности процесса сульфидизации окисленной меди [9].

Стандартные способы контроля пульпы в потоке основаны на источниках ионизирующего излучения и включают в себя большое количество оборудования и процессов. Сложность работы такой системы часто превосходит текущий процесс самой фабрики, также источник ионизирующего излучения предъявляет особые требования при обслуживании.

Проектом предусмотрено для контроля пульпы в режиме реального времени установить онлайн-анализаторы в 3 точках товарных продуктов, работающие на основе измерения спектров диффузного отражения света.

Есть возможность также управлять технологическим процессом флотации за счёт оперативного анализа содержания металлов в продуктах обогащения по показаниям онлайн-анализатора “BlueCube”, выдаваемым в режиме реального времени.

Разработанный компанией BlueCube встраиваемый в технологическую линию прибор MQi для определения количественного содержания минералов — это быстродействующий и надежный анализатор, работающий в режиме реального времени. Это новое средство быстрого определения минерального состава, которое можно эффективно применять для

стабилизации процессов извлечения минерала, для управления этими процессами и для их оптимизации.

Оптическое измерение осуществляется методом диффузно – рефлективной спектроскопии. На вертикальном участке технологического трубопровода заказчика, по которому поток пульпы движется снизу вверх, с помощью двух фланцев встраивается участок трубы с установленным на нем прибором. Поток пульпы, проходящей по этому участку, сканируется через сапфировое окошко, имеющееся на стороне трубки сканера. Имеется также встроенный пробоотборник, предназначенный для отбора физических проб с целью калибровки прибора.

Калибровка выполняется с помощью дискрипторов многопараметрических спектров. С помощью лицензионной хемометрической методики, разработанной компанией BlueCube, адаптированной для измерения пены и параметров пульпы флотации, прогнозируются концентрации важных для оператора-технолога компонентов.

Технология реализована, чтобы обеспечить быстроту и надежность линейного измерения, что позволяет контролировать процесс быстрой стабилизации и оптимизации настройки технологического оборудования.

BlueCubeMQiSlurryAnalyser делает непрерывный сигнал (обновляется каждые 15 секунд), доступным, который может быть использован для контроля сорта [3].

Потоковый анализ элементов пульпы с различными параметрами обеспечивает получение наиболее ценных данных об изменениях флотационного процесса. В частности, собранные характеристики питания флотации, конечного концентрата и концентрации в отвальных хвостах обеспечивают достаточный объем информации для оценки производительности всей фабрики.

Проектом ОФ предусмотрены также автоматизированные системы управления и регулирования работой отдельных операций технологического процесса, как гравитации руды, фильтрации концентратов и сгущения отвальных хвостов, работающих в автоматическом режиме на выполнение заданных режимных параметров [10].

Самые современные и сбалансированные технологические решения, основанные не только на высококлассном флотационном оборудовании, но и на специализированных средствах управления, позволяющих построить системы оптимального управления, как отдельно взятой флотомашинной, так и флотационным переделом в целом. Комплексные решения могут обеспечить максимальную эффективность работы флотационного процесса и, следовательно, существенно сократить сроки окупаемости капиталовложений.

В заключение следует подчеркнуть, что создание, освоение и эффективное использование АСУ ТП, соответствующих современному мировому уровню, является наиболее убедительным признаком инновационного развития предприятия.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения. – М.: Горная книга, 2008. – 711с.
2. René del Villar, Daniel Sbarbaro. Advanced Control and Supervision of Mineral Processing Plants, 2010.
3. Соколов С.М., Маслов В.А. «Способ повышения эффективности процесса пенной флотации с использованием оптической обратной связи» // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2016. –№ 6. –С. 321–332.
4. Woodburn E.T., Stockton J.B., Robbins D. J. Vison-based characterisation of 3 phase froths. International Colloquium: Developments in Froth Flotation, SAIMM, Gordon's Bay, South Africa, 1:1–30, 1989.
5. Технологический регламент ТОО «Теректі Кен Байыту». 2019 г.
6. Гребенщиков А. Л., Кокорин А.М., Лучков Н.В., Смирнов А.О. «Новое поколение флотационного оборудования компании Metsominerals- основа эффективных решений» // Журнал «Горная Промышленность». – №3, 2007.
7. Технологический регламент на проектирование обогатительной фабрики по переработке окисленной медной руды месторождения «Коктасжал», 2012 г.
8. Курчуков А.М., Смирнов А.О., О принципах управления флотационным переделом / А.М.Курчуков, Н.В.Лучков // Автоматизация и современные технологии. 2009. –№ 7. –С. 23-28

9. Проектная Документация Blue Cube MQiSlurry Analyser: Теректи Кен Байыту

10. Троп А.Е., Козин В.З. и др. Автоматическое управление технологическими процессами обогатительных фабрик. – М.: Недра, 1986. – 303 с.

### **"Теректі кен байыту" байыту фабрикасының аралас сульфидті-тотыққан мыс кені процесін басқарудың автоматтандырылған жүйесі**

**Ф.Н. Тастенова<sup>ID</sup>, Н.К. Тусупбаев<sup>ID</sup>**

**Андатпа.** Көпіршіктердің мөлшерін, санын және кеңістіктік таралуын, сондай-ақ көбіктің түсін анықтау үшін кескінді өңдеу әдістерін қолдану процесінің сапасын талдауға өте тартымды мүмкіндік болып көрінеді. Адамның көзіне еліктейтін жүйе шешім қабылдау алгоритмін формализациялауға және технологиялық процесі басқарудағы "адам факторын" едәуір азайтуға мүмкіндік береді. Visio-Froth™ алгоритмдік қосымшасы әр көпіршіктің кескінін жеке өңдеуге мүмкіндік береді. Сондықтан жүйе көпіршіктердің мөлшерін анықтауға қарамастан көбік құрылымын анықтауға мүмкіндік береді, соның арқасында көбік қабатының қасиеттері туралы қосымша, бірақ артық емес ақпарат пайда болады. Visio-Froth™ көптеген басқа параметрлерді есептей алады, атап айтқанда, жүктеме коэффициентін, егер көбіктің тұрақтылық, көпіршіктердің көбейіп кету, көпіршіктердің бұзылу жылдамдығы т. б. күй-жағдайда болса.

Бұл жұмыста "Теректі Кен Байыту" ЖШС Полиметалл кенінің мыс пен алтынның ұсақ дисперсті бөлшектерінің флотациясын жақсарту үшін микрокөпіршіктер мен микроэмульсиялардың көзі ретінде "ИТК Новатор" ЖШС тәжірибелік-өнеркәсіптік аппараты қолданылды. Жұмыс байыту фабрикасының өндірістік алаңында орындалды.

"ИТК "NOVATOR" ЖШС тәжірибелік-өнеркәсіптік қондырғысын қолдана отырып, мыстың концентраттағы мөлшері базалық режиммен салыстырғанда төртінші камерада 1,5-3,4 есе, ал бесінші камерада 2,4 – 10 есе артатыны анықталды.

Алтынның жалпы мөлшері "ИТК "NOVATOR" ЖШС тәжірибелік-өнеркәсіптік қондырғысы іске қосылғаннан кейін базалық режиммен салыстырғанда 3 күн өткенде байқалатыны анықталды. Көрсетілген уақыт ішінде төртінші камерадағы концентраттағы алтынның орташа тәуліктік мөлшері 6 – дан 9,8 г/т-ға дейін, ал бесінші камерада 3,1-ден 10,6 г/т-ға дейін артатыны көрсетілді.

**Негізгі сөздер.** автоматтандырылған жүйе, көпкомпонентті микрофлотация, полиметалл кені, микрокөпіршіктер және микроэмульсиялар.

### **Automated process control system for mixed sulfide-oxidized copper ores of the processing plant "Terekti ken bayitu"**

**F.N. Tastanova<sup>ID</sup>, N.K. Tussupbayev<sup>ID</sup>**

**Abstract.** The use of image processing methods to determine the size, number and spatial distributions of bubbles, as well as the color of foam, seems to be a very attractive opportunity for analyzing the quality of the process. The system simulating the human eye allows you to formalize the decision-making algorithm and significantly minimize the "human factor" in process control. Visio-Froth™ algorithmic software allows you to individually process the image of each bubble. Therefore, the system allows you to determine the texture of the foam regardless of determining the size of the bubbles, thanks to this, additional, but not redundant information about the properties of the foam layer is formed. Visio-Froth™ calculates a lot of other parameters, such as the load factor used when the behavior of the foam is determined by its stability, the loading of bubbles, the rate of destruction of bubbles, etc.

In this work, as a source of microbubbles and microemulsion to improve the flotation of fine particles of copper and gold of polymetallic ore of "Terekti Ken Bayitu" LLP, an experimental industrial apparatus of "ITK Novator" LLP was used. The work was carried out at the processing plant's production site.

It was found that the copper content in the concentrate in the fourth chamber with the use of a pilot plant of "ITK NOVATOR" LLP increases by 1.5-3.4 times compared to the basic mode, and by 2.4 - 10 times in the fifth chamber.

It was found that an increase in the total gold content is observed 3 days after the launch of the pilot plant of "ITK NOVATOR" LLP. During this time, the average daily gold content in the concentrate in the fourth chamber ranged from 6 to 9.8 g/t, and in the fifth chamber from 3.1 to 10.6 g/t.

**Keywords.** automated system, multicomponent microflotation, polymetallic ore, microbubbles and microemulsions.

# ИЗУЧЕНИЕ ВЕЩЕСТВЕННОГО И ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ХВОСТОВ РУДЫ МОКРОЙ МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ СОКОЛОВСКО-САРБАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Жакупова Ж.Ж. , Мотовилов И.Ю. 

Satbayev University, Казахстан, г. Алматы

[zakupovazansulu3@gmail.com](mailto:zakupovazansulu3@gmail.com)

**Аннотация.** На сегодняшний день большинство потребностей человечества в минеральном сырье достигается, за счет разработки полезных ископаемых. Однако следует понимать, что длительная разработка оказывает отрицательное влияние на окружающую среду, поскольку изымается десятки тысяч гектаров земель, загрязняется почва, атмосфера, поверхностные и подземные воды. По этой причине техногенные отходы привлекают особое внимание, с возможностью использования их в качестве сырьевых ресурсов. Это связано с тем, что некоторые техногенные месторождения содержат полезные компоненты в кондициях, не уступающим кондициям первичным рудам, и по существу могут быть пригодны для последующей переработки.

В работе представлены результаты изучения вещественного и гранулометрического состава текущих хвостов мокрой магнитной сепарации Соколовско-Сарбайского месторождения с целью выбора дальнейшего направления по разработке технологии их обогащения

**Ключевые слова.** руда, химический анализ, магнитная руда, магнетит, минералогический анализ, хвосты.

## Введение

Соколов-Сарыбайское месторождение является одним из наиболее крупнейших месторождений Казахстана по добыче и обогащения железных руд. Месторождение функционирует с 1954 года по сегодняшний день. Добыча осуществляется как открытым, так и закрытым способом. На месторождении по данным 2020 года добывают 7,8 млн т товарного концентрата и 5,4 млн т железорудных окатышей, содержание в них железо 66,0 % и 63,0 % соответственно [1].

На месторождениях хвосты сухой магнитной сепарации с помощью железнодорожного транспорта транспортируются на склад отвальных хвостов, где в дальнейшем используются для производства стройматериалов. В свою очередь хвосты мокрой магнитной сепарации напорным гидротранспортом направляются на хвостохранилища, где осветленная вода используется как оборотная вода.

На сегодняшний день рентабельно осуществлять переработку хвостов, поскольку имеется проблема истощения природных ресурсов. Хвосты мокрой магнитной сепарации содержат помимо железосодержащих минералов, также цветные металлы и нерудные минералы, которые могут быть использованы в промышленности.

Авторами работы выполнены исследования по изучению вещественного и гранулометрического состава окисленных свинцово-баритовых руд, с целью получения исходных данных для выбора направления дальнейших технологических исследований на обогатимость.

### *Изучение вещественного и химического состава*

На пробе текущих хвостов мокрой магнитной сепарации (ММС) были выполнены исследования по изучению вещественного и химического состава, а также проведено минералогическое описание рудных минералов [2,3].

Вещественный состав изучался рентгено-дифрактометрическим анализом на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с  $SiK\alpha$  – излучением,  $\beta$ -фильтр. Далее приведены межплоскостные расстояния и фазовый состав образцов (табл.1), результаты полуколичественного рентгенофазового анализа (табл.2), дифрактограмма пробы (рис.1).

Таблица 1 – Межплоскостные расстояния и фазовый состав пробы

d, Å	I %	минерал	d, Å	I %	минерал
14.20714	12.1	хлорит	3.03444	23.3	кальцит
10.13286	11.6	слюда	2.99336	22.8	Andradite ferroan
7.11252	20.8	-	2.89741	21.8	доломит
5.61724	12.8	анальцим	2.68426	16.7	Grossular, OH-rich
5.01704	11.1	-	2.52983	16.1	магнетит
4.72442	13.8	-	2.45273	13.5	-
4.03846	14.6	-	2.42094	30.2	Andradite ferroan
3.81036	15.4	-	2.21042	12.6	-
3.67074	13.9	-	2.16083	13.0	-
3.54547	16.7	-	2.13299	12.6	-
3.43835	14.0	-	1.90687	11.8	-
3.34762	19.7	кварц	1.63269	13.9	-
3.23708	23.2	КПШ	1.60256	14.8	-
3.19203	100.0	ПШ	1.52718	11.9	-
3.13053	13.3	сфалерит	-	-	-

Таблица 2 – Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа

Название фазы	Формула	Концентрация, %
Альбит	$(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_8$	21.9
Анальцим	$\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6](\text{H}_2\text{O})$	21.0
Andradite ferroan	$(\text{Ca}_{1.56}\text{Fe}_{1.44})\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$	9.0
Кальцит	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	7.5
Grossular, OH-rich	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_4$	7.2
Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	6.5
Сфалерит	$\text{ZnS}$	5.5
Кварц	$\text{SiO}_2$	5.2
Магнетит	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	4.8
КПШ	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	4.2
Хлорит	$(\text{Mg,Fe})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	4.6
Слюда	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	2.6

Химический состав текущих хвостов ММС приведен в таблице 3.

Таблица 3 – Химический состав текущих хвостов ММС

Содержание, %												
Fe <sub>общ</sub>	Cu	Co	Ni	S <sub>общ</sub>	Pb	Zn	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	As
12,62	0,05	0,013	0,0081	3,46	0,019	0,069	37,23	12,97	12,59	4,72	0,59	0,006

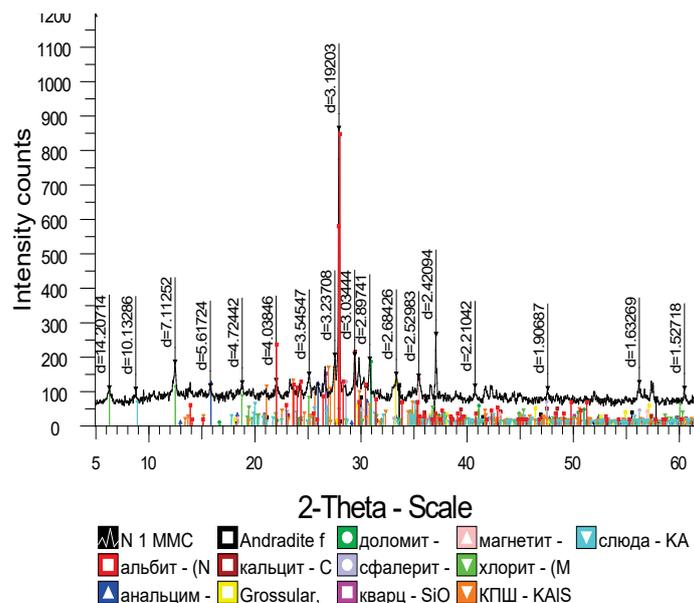


Рисунок 1 – Дифрактограмма текущих хвостов MMC

По результатам химического анализа, содержания в текущих хвостах MMC элементов составили: железа 12,62 %, меди 0,05 %, кобальта 0,013 %, никеля 0,0081 %, серы 3,46 %.

Основными минералами пустой породы в руде являются диоксид кремния, оксид кальция и глинозем, содержания, которых 37,23 % 12,59 % и 12,97 % соответственно.

В незначительных количествах в руде присутствуют оксид магния, свинец и цинк.

*Минералогическое описание рудных минералов*

В аншлифе из рудных минералов наблюдается несколько зерен магнетита, размером 0,3 мм, практически без сrostков. Незначительное количество зерен пирита остроугольной формы. Несколько зерен, размером до 0,3 мм, представляют собой сrostки сульфидов (галенит, сфалерит, халькопирит) и кварца, с реликтовой тонко полосчатой текстурой (рисунок 2 а, б).

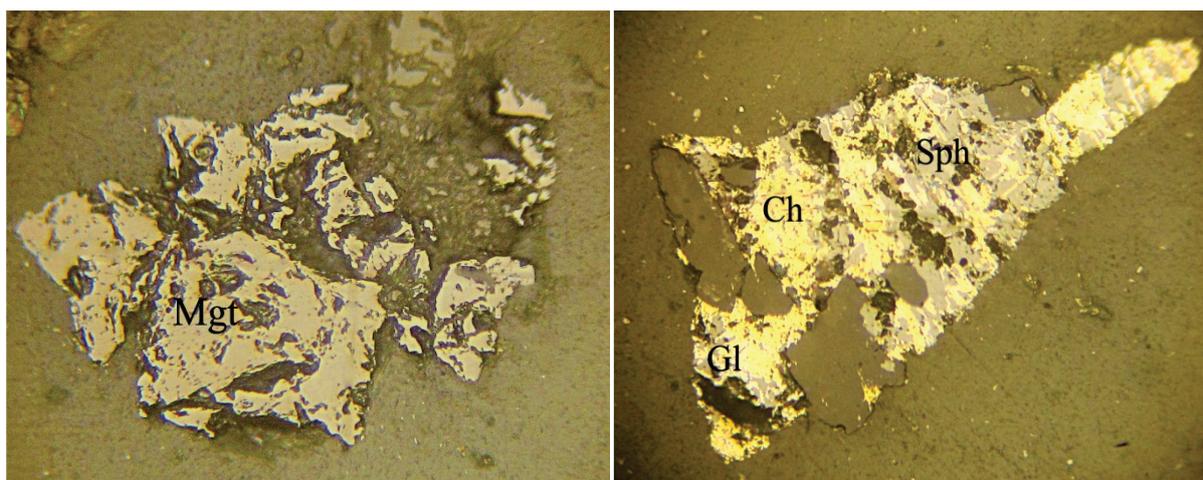


Рисунок 2 – а) магнетит с включениями нерудных минералов, б) вкрапленность сульфидов в кварце, аншлиф 4, класс 0,4-0,3мм; ув.160  
(Mgt – магнетит, Gl –галенит, Ch – халькопирит, Sph – сфалерит)

Химический состав минералов, определенный на микрозондовом анализаторе, соответствует теоретическому (таблица 4).

Таблица 4 – Химический состав минералов по данным микрозондового анализа

Аншлиф 3 класс 0,4-0,3 мм						
Участок анализа 1, все результаты в весовых %						
Спектр	S	Fe	Cu	Zn	Pb	Итог
Галенит	12,39			3,61	84,00	100,0
Сфалерит	33,81	1,93	0,50	63,77		100,0
Халькопирит	35,45	28,70	35,01	0,85		100,0
Участок анализа 2, все результаты в весовых %						
Спектр	O		Fe		Итог	
Магнетит	28,73		71,27		100,00	

Результаты изучения вещественного состава текущих хвостов ММС представлен следующими основными рудными минералами - магнетит, пирит, сфалерит, арсенопирит, пирротин, галенит, сфалерит, гематит. Нерудные минералы представлены плагиоклазами, слюдой, калиевым полевым шпатом, гранатом, хлоритом, кварцем и кальцитом.

*Исследования по изучению гранулометрического состава.*

Результаты ситового анализа пробы текущих хвостов с распределением металлов по классам крупности приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Ситовой анализ пробы текущих хвостов

Классы крупности, мм	Выход, %	Содержание, %				Извлечение, %			
		Cu	Co	Fe <sub>общ</sub>	S	Cu	Co	Fe <sub>общ</sub>	S
-5 + 2,5	0,17	0,017	0,003	8,03	0,65	0,06	0,04	0,10	0,03
- 2,5 + 1,25	0,56	0,017	0,003	8,05	0,76	0,19	0,13	0,34	0,10
- 1,25 + 0,63	2,29	0,017	0,004	7,54	1,17	0,78	0,70	1,31	0,64
- 0,63 + 0,4	2,95	0,018	0,006	7,85	1,98	1,08	1,35	1,76	1,40
- 0,4 + 0,3	3,96	0,023	0,007	8,35	2,45	1,84	2,12	2,51	2,33
- 0,3 + 0,2	10,08	0,028	0,011	10,04	3,93	5,68	8,47	7,68	9,52
- 0,2 + 0,14	24,63	0,045	0,017	12,72	5,99	22,27	31,97	23,78	35,47
- 0,14 + 0,074	12,19	0,052	0,017	13,54	5,4	12,74	15,83	12,52	15,83
- 0,074 + 0,04	16,41	0,076	0,018	18,23	5,94	25,05	22,56	22,70	23,44
- 0,04 + 0,03	7,13	0,061	0,01	12,35	2,49	8,74	5,44	6,68	4,27
- 0,03 + 0,02	5,76	0,06	0,008	10,68	2,09	6,95	3,52	4,67	2,90
- 0,02 + 0,01	6,06	0,057	0,008	9,17	1,57	6,94	3,70	4,22	2,30
- 0,01 + 0,0	7,81	0,049	0,007	19,8	0,94	7,68	4,17	11,73	1,77
Итого	100,00	0,0498	0,0131	13,18	4,16	100,0	100,0	100,0	100,0

По результатам ситового анализа номинальная крупность пробы текущих хвостов составила 0,63 мм. Наибольшие выходы соответствуют классам крупности (0,3 – 0,04 мм). Их суммарный выход составил 63,31 %.

Распределение содержаний меди, кобальта, железа и серы имеет неравномерный характер, основное их количество извлекается в классы крупнее 0,02 мм.

На основании результатов изучения вещественного и гранулометрического состава текущих хвостов ММС можно сделать следующие основные выводы:

– минеральный состав представлен следующими минералами: основными рудными минералами - магнетит, пирит, сфалерит, арсенопирит, пирротин, галенит, сфалерит, гематит. Нерудные минералы представлены плагиоклазами, слюдой, калиевым полевым шпатом, гранатом, хлоритом, кварцем и кальцитом.

– для извлечения рудных минералов возможно применить магнитные методы обогащения для извлечения магнетита [4,5] и флотационные методы [6] для извлечения сульфидов цветных металлов и пирита;

– изучения гранулометрического состава показали, что выхода классов крупностью крупнее 0,02 мм составили 86,13 %, в который извлекается меди 85,38 %, кобальта 92,13 %, железа 84,05 % и серы 95,93 %;

– дальнейшие исследования будут направлены на изучение магнитной и флотационной обогатимости.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Студенцов В.В. Клец А. Вопросы теории и практики обогащения руд. /Кн. Горно-металлургический комплекс Республики Казахстан // Анализ, запасы, технологии. – Алматы: Информационно-аналитический центр геологии, экологии и природных ресурсов Республики Казахстан, 1997.
2. Митрофанов С.И. Исследование полезных ископаемых на обогатимость. -М.: Госгортехиздат, 1962.
3. Леонов С.Б., Белькова О.Н. Исследование полезных ископаемых на обогатимость. - М.: Интермет инжииринг, 2001.
4. Егоров В.Л. Магнитные, электрические и специальные методы обогащения руд. – М.: Недра, 1977.
5. Карамзин В.В. Карамзин В.И. Магнитные и электрические методы обогащения. – М.: Недра, 1988.
6. Абрамов А.А., Леонов С.Б. Обогащение руд цветных металлов. – М.: Недра, 1991. – 407 с.

#### Соколов-Сарыбай кен орнының дымқыл магниттік сепарация рудасы қалдықтарының заттық және гранулометриялық құрамын зерттеу Жакупова Ж. Ж. , Мотовилов И. Ю.

**Аңдатпа.** Бүгінгі таңда адамзаттың минералды шикізатқа деген қажеттіліктерінің көпшілігі пайдалы қазбаларды игеру арқылы қол жеткізіледі. Алайда, ұзақ мерзімді даму қоршаған ортаға теріс әсер ететінін түсіну керек, өйткені ондаған мың гектар жер алынып тасталады, топырақ, атмосфера, жер үсті және жер асты сулары ластанады. Осы себепті техногендік қалдықтар оларды шикізат ретінде пайдалану мүмкіндігімен ерекше назар аударады. Бұл кейбір техногендік кен орындарында бастапқы кендерден кем түспейтін кондицияларда пайдалы компоненттер бар екендігіне байланысты және мәні бойынша кейіннен өңдеуге жарамды болуы мүмкін.

Жұмыста Соколов-Сарыбай кен орнының дымқыл магниттік сепарациясының ағымдағы қалдықтарының заттық және гранулометриялық құрамын оларды байыту технологиясын әзірлеу бойынша одан әрі бағытты таңдау мақсатында зерттеу нәтижелері ұсынылған

**Негізгі сөздер.** кен, химиялық талдау, магниттік кен, магнетит, минералогиялық талдау, қалдықтар.

#### Study of substance and granulometric composition of tailings of wet magnetic separation tailings of Sokolovsko-Sarbaisky deposit Zhakupova Zh. , Motovilov I.

**Abstract.** To date, most of mankind's needs for minerals are achieved by mining. However, it should be understood that long-term mining has a negative impact on the environment, as tens of thousands of hectares of land are withdrawn, the soil, atmosphere, surface and ground waters are polluted. For this reason, technogenic waste attracts special attention, with the possibility of using it as a raw material resource. It is connected with the fact that some technogenic deposits contain useful components in conditions which are not inferior to those of primary ores, and in fact can be suitable for subsequent processing.

The paper presents the results of study of material and particle size distribution composition of current tails of wet magnetic separation of the Sokolovsko-Sarbaiskoye deposit with the purpose of a choice of further direction on development of enrichment technology.

**Keywords.** ore, chemical analysis, magnetic ore, magnetite, mineralogical analysis, tailings.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕННОЙ СВИНЦОВО-БАРИТОВОЙ ПРОБЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ УЗЫНЖАЛ МЕТОДОМ ФРАКЦИОННОГО АНАЛИЗА

А.Ж. Танабаева<sup>✉</sup>, Ш.А. Телков<sup>✉</sup>

Satbayev University, Казахстан, г. Алматы

[i\\_love\\_mamy@bk.ru](mailto:i_love_mamy@bk.ru)

**Аннотация.** На месторождении «Узынжал» выделены следующие природные сорта руды: сульфидные руды с содержанием окисленных соединений свинца до 15 %; смешанные руды с содержанием окисленных соединений свинца от 15 % до 40 %; Окисленные руды с содержанием окисленных соединений свинца более 40 %.

В настоящее время ТОО «Казцинк» планирует начать промышленную добычу и переработку окисленных свинцово-баритовых руд месторождения «Узынжал» в условиях АО «Жайремский ГОК». В связи с этим возникла необходимость проведения исследований на пробах руды месторождения «Узынжал» различного минерального состава, с определением возможности получения свинцового концентрата с содержанием свинца не менее 39 % и извлечением свинца не менее 78-80 % по гравитационно-флотационной схеме обогащения. Для этого начали исследование с фракционного анализа машинных классов.

**Ключевые слова.** гравитация, фракционный анализ, рассев, отмывка, свинец, цинк.

Фракционные анализы выполнялись на машинных классах крупностью -100+40 мм, -40+14 мм, -14+5 мм и -5+1,5 мм, предварительно отмытых по классу -1,5+0,0 мм.

Результаты отсева (промывки) приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты отсева класса крупностью +1,5 мм

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
		Pb	Zn	Ag, г/т	Pb	Zn	Ag
-100+40	3,22	3,54	0,59	53,41	2,14	2,70	10,34
-40+14	7,89	8,74	0,49	44,73	12,94	5,49	21,23
-14+5	5,81	16,40	0,38	47,22	17,88	3,15	16,51
-5+1,5	5,49	10,07	0,42	39,46	10,38	3,22	13,03
-1,5+0,0	77,59	3,89	0,78	8,33	56,66	85,44	38,89
Итого	100,00	5,33	0,71	16,62	100,00	100,00	100,00

По результатам отсева выход мелкого класса крупностью -1,5+0,0 мм составил 77,59 % от руды, с содержанием свинца – 3,89 %:

Содержание металлов в пробе руды крупностью -100+0 мм подвергаемой фракционному анализу составило: Pb – 5,33 %, Zn – 0,71 % и Ag – 16,62 г/т.

Расслоение машинных классов проводилось по плотности: 2700, 2800 и 2950 кг/м<sup>3</sup>.

Результаты фракционного анализа приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Распределение свинца, цинка, серебра по фракциям плотности и классам крупности в исходной руде, дробленной до 100 мм

Фракции плотности, г/см <sup>3</sup>	Выход, % от		Содержание, %			Извлечение от класса, %			Извлечение от руды, %		
	класса	руды	Pb	Zn	Ag, г/т	Pb	Zn	Ag	Pb	Zn	Ag
<b>Класс -100+40 мм</b>											
-2,70	42,74	1,38	3,15	0,54	67,20	37,95	38,81	53,88	0,81	1,05	5,58
-2,80+2,70	27,53	0,89	3,05	0,52	65,40	23,67	24,07	33,78	0,51	0,65	3,50
-2,95+2,80	26,24	0,84	4,69	0,74	24,20	34,69	32,65	11,91	0,74	0,88	1,22
+2,95	3,49	0,11	3,75	0,76	6,60	3,69	4,47	0,43	0,08	0,12	0,04
<b>Итого</b>	<b>100,00</b>	<b>3,22</b>	<b>3,54</b>	<b>0,59</b>	<b>53,41</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>2,14</b>	<b>2,70</b>	<b>10,34</b>

Продолжение таблицы 9

<b>Класс -40+14 мм</b>											
-2,70	21,03	1,66	0,97	0,21	83,20	2,34	8,96	39,09	0,30	0,49	8,30
-2,80+2,70	21,48	1,69	2,17	0,60	63,60	5,34	26,15	30,52	0,69	1,43	6,47
-2,95+2,80	32,45	2,56	3,00	0,70	37,60	11,16	46,09	27,26	1,44	2,53	5,79
+2,95	25,04	1,98	28,28	0,37	5,60	81,16	18,80	3,13	10,51	1,04	0,67
<b>Итого</b>	<b>100,00</b>	<b>7,89</b>	<b>8,74</b>	<b>0,49</b>	<b>44,73</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>12,94</b>	<b>5,49</b>	<b>21,23</b>
<b>Класс -14+5 мм</b>											
-2,70	28,65	1,66	0,45	0,17	84,80	0,79	12,71	51,44	0,14	0,40	8,47
-2,80+2,70	4,80	0,28	1,79	0,50	82,00	0,52	6,26	8,33	0,09	0,20	1,38
-2,95+2,80	18,37	1,07	2,82	0,72	77,20	3,16	34,51	30,03	0,57	1,09	4,97
+2,95	48,18	2,80	32,50	0,37	10,00	95,53	46,52	10,20	17,08	1,46	1,69
<b>Итого</b>	<b>100,00</b>	<b>5,81</b>	<b>16,40</b>	<b>0,38</b>	<b>47,22</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>17,88</b>	<b>3,15</b>	<b>16,51</b>
<b>Класс -5+1,5 мм</b>											
-2,70	45,52	2,50	0,49	0,14	65,60	2,21	15,33	75,72	0,23	0,49	9,87
-2,80+2,70	4,86	0,27	1,90	0,61	40,80	0,92	7,13	5,03	0,10	0,23	0,66
-2,95+2,80	16,06	0,88	3,04	0,90	17,60	4,84	34,76	7,17	0,50	1,12	0,93
+2,95	33,56	1,84	27,66	0,53	14,20	92,03	42,78	12,08	9,55	1,38	1,57
<b>Итого</b>	<b>100,00</b>	<b>5,49</b>	<b>10,07</b>	<b>0,42</b>	<b>39,46</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>10,38</b>	<b>3,22</b>	<b>13,03</b>
<b>Класс -100+1,5 мм</b>											
-2,70	32,13	7,20	1,10	0,24	74,39	3,43	16,74	52,72	1,48	2,43	32,22
-2,80+2,70	13,97	3,13	2,36	0,57	63,79	3,20	17,28	19,65	1,39	2,51	12,01
-2,95+2,80	23,87	5,35	3,24	0,74	40,13	7,50	38,56	21,13	3,25	5,62	12,91
+2,95	30,03	6,73	29,47	0,42	9,80	85,87	27,42	6,49	37,22	4,00	3,97
<b>Итого</b>	<b>100,00</b>	<b>22,41</b>	<b>10,31</b>	<b>0,46</b>	<b>45,33</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>43,34</b>	<b>14,56</b>	<b>61,11</b>
<b>Отсев -1,5+0,0 мм</b>		<b>77,59</b>	<b>3,89</b>	<b>0,78</b>	<b>8,33</b>				<b>56,66</b>	<b>85,44</b>	<b>38,89</b>
<b>Руда</b>		<b>100,0</b>	<b>5,33</b>	<b>0,71</b>	<b>16,62</b>				<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>

Результаты фракционного анализа показали, что в классе крупностью -100+40 мм разделение свинца, цинка и серебра по фракциям плотности не происходит. Содержание свинца в легкой, так и в тяжелой фракции находится на уровне его исходного содержания в классе и варьирует в диапазоне от 3,05 до 4,69 %.

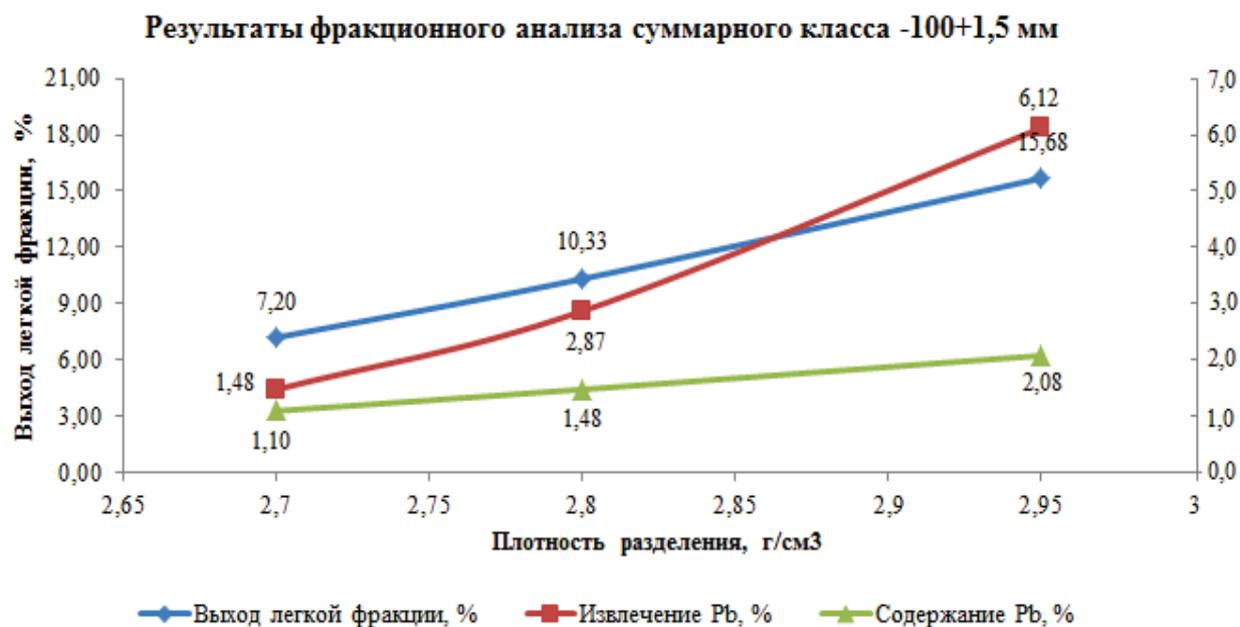
С понижением крупности, контрастность руды возрастает. Так в классе крупностью -40+14 мм содержание свинца во фракции плотностью более 2950 кг/м<sup>3</sup> составило 28,28 % при выходе от класса 25,04 % (1,98 % от руды) и извлечения от класса 81,16 % (10,51 % от руды). Наблюдается большой выход промежуточных фракций плотностью 2700 - 2950 кг/м<sup>3</sup> с содержанием свинца 3,0 и 2,17 %.

В классах -14+5 мм и -5+1,5 мм выход промежуточных фракций и содержание свинца снижается, увеличивается выход тяжелой фракции плотностью более 2950 кг/м<sup>3</sup>, при повышении извлечения свинца в данную фракцию на уровне 95-92 % от класса.

Основное количество серебра извлекается во фракции плотностью менее 2950 кг/м<sup>3</sup>.

Результаты фракционного анализа суммарного класса крупностью -100+1,5 мм показаны на рисунках 1 и 2.

а)



б)

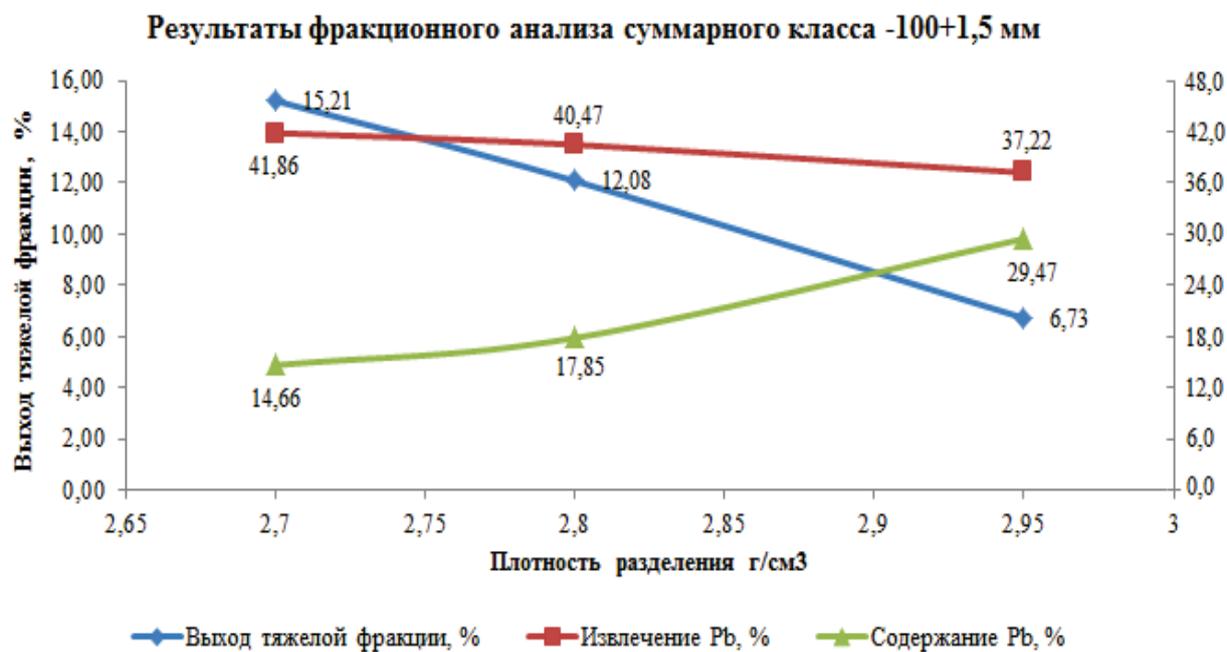
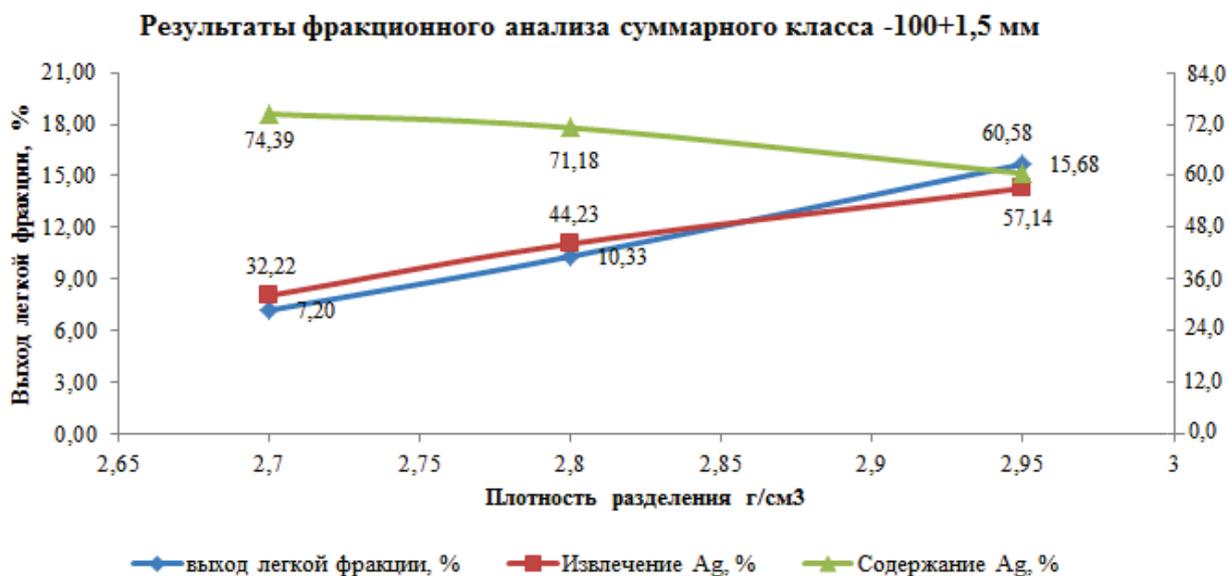


Рисунок 1 – Результаты фракционного анализа суммарного класса -100+1,5 мм по свинцу при выделении: а – легкой фракции; б – тяжелой фракции

а)



б)

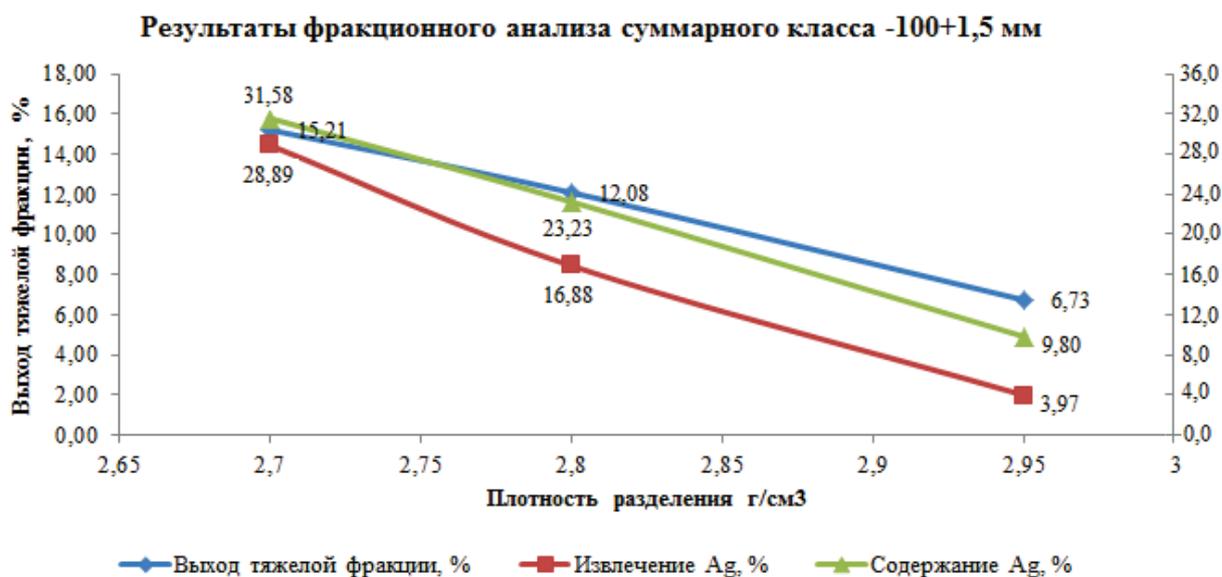


Рисунок 2 – Результаты фракционного анализа суммарного класса -100+1,5 мм по серебру при выделении: а – легкой фракции; б – тяжелой фракции

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Митрофанов С.И. Исследование полезных ископаемых на обогатимость. – М.: Недра, 1974. – 352 С.
2. ГОСТ 4790-80. Метод фракционного анализа. – М.: Недра, 1988. – 22 С.
3. Леонов С.Б., Белькова О.Н. Исследование полезных ископаемых на обогатимость. – М.: Интермет инжиниринг, 2001. – 631 С.

## Ұзынжал кен орнының тотыққан қорғасын-барит сынамасын фракциялық талдау әдісімен зерттеу

А.Ж. Танабаева<sup>ID</sup>, Ш.А. Телков<sup>ID</sup>

**Андатпа.** "Ұзынжал" кен орнында мынадай табиғи кен сорттары бөлінді: құрамында 15% - ға дейін тотыққан қорғасын қосылыстары бар сульфидті кендер; құрамында 15% - дан 40% - ға дейін тотыққан қорғасын қосылыстары бар аралас кендер; құрамында 40%-дан астам тотыққан қорғасын қосылыстары бар тотыққан кендер.

Қазіргі уақытта "Қазцинк "ЖШС" Жәйрем КБК "АҚ жағдайында "Ұзынжал" кен орнының тотыққан қорғасын-барит кендерін өнеркәсіптік өндіруді және қайта өңдеуді бастауды жоспарлап отыр. Осыған байланысты құрамында кемінде 39% қорғасын бар қорғасын концентратын алу және байытудың гравитациялық-флотациялық схемасы бойынша кемінде 78-80% қорғасын алу мүмкіндігін айқындай отырып, әртүрлі минералдық құрамдағы "Ұзынжал" кен орнының кен сынамаларында зерттеулер жүргізу қажеттілігі туындады. Ол үшін біз зерттеуді машина сыныптарын фракциялық талдаудан бастадық.

**Негізгі сөздер.** гравитация, фракциялық талдау, себу, жуу, қорғасын, мырыш.

## Investigation of the oxidized lead-barite sample of the Uzynzhal deposit by fractional analysis

A. Tanabayeva<sup>ID</sup>, Sh. Telkov<sup>ID</sup>

**Abstract.** the following natural ore grades have been identified at the Uzynzhal deposit: sulfide ores with an oxidized lead compound content of up to 15%; mixed ores with an oxidized lead compound content of 15% to 40%; Oxidized ores with an oxidized lead compound content of more than 40%.

Currently, Kazzinc LLP plans to start industrial production and processing of oxidized lead-barite ores of the Uzynzhal deposit in the conditions of JSC Zhayremsky GOK. In this regard, it became necessary to conduct research on ore samples of the Uzynzhal deposit of various mineral composition, with the determination of the possibility of obtaining lead concentrate with a lead content of at least 39% and lead extraction of at least 78-80% according to the gravity-flotation enrichment scheme. To do this, we started the study with a fractional analysis of machine classes.

**Keywords.** gravity, fractional analysis, sieving, washing, lead, zinc.

# РАЗВИТИЕ НАУЧНЫХ ОСНОВ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО УПРАВЛЕНИЯ СИСТЕМОЙ ОБРАЩЕНИЯ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ

И.В. Шадрунова , Т.В. Чекушина 

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт проблем комплексного освоения недр имени академика Н.В. Мельникова  
Российской академии наук, г. Москва, Российская Федерация  
[shadrunova@mail.ru](mailto:shadrunova@mail.ru)

1. **Аннотация.** В статье приведены методические подходы к проблеме развития научных основ экологического управления системой обращения твердых отходов при комплексном освоении недр. Показана методология технологической реализации принципа замкнутого цикла обращения твердого вещества различной дисперсии при освоении недр. Обосновано применение критического значения универсального экологического критерия для систем окружающей среды при комплексном освоении недр. Доказано, что понятие экологической безопасности производства должно быть структурировано по целевым функциям нарушаемых этим производством комплексов окружающей среды.

2. Для стабилизации концентраций парниковых газов в атмосфере предложено использовать шлаки от сжигания твердых бытовых отходов, поскольку они имеют высокое содержание кальция и магния в фазах, способных к гидратации, низкую степень вредного воздействия на окружающую среду и большую реакционную поверхность. Расчетом потенциала карбонизации лежалых и текущих шлаков различной крупности установлено, что одна тонна шлака может связывать от 50 до 250 кг углекислого газа. Дана оценка вариантности вещественного состава и обогатимости хвостов переработки шлаков от сжигания горючих отходов, образованных на различных предприятиях по переработке твердых бытовых отходов.

**Ключевые слова.** устойчивое развитие, тонкодисперсные и крупнодисперсные отходы, породный отвал, экологическая оценка, универсальный критерий, природные и антропогенные системы, секвестрация углекислого газа, карбонизация минерального сырья, шлаки от сжигания ТБО, мусоросжигательные заводы, депонирование оксида углерода, потенциал карбонизации, реакционноспособные фазы, реакции гидратации и карбонизации.

Накопление на земной поверхности твердых отходов различной дисперсности является неизбежным следствием разработки месторождений полезных ископаемых. Содержание понятия экологической безопасности технологической схемы освоения недр будет определяться типом и особенностями развития нарушаемых экосистем.

Качественная картина использования территорий земной поверхности, сложившаяся в результате взаимодействия техно- и биосферы, показана на рисунке 1. Каждый из этих комплексов (1-й - занятый естественной биотой Земли; 2-й - занятый искусственно-равновесными экосистемами хозяйственного назначения; 3-й - урбанистическая, инфраструктура искусственной среды обитания человека и промышленного производства) имеет свои внутренние законы развития, различные целевые функции этого развития и потому различное содержание понятия экологической безопасности при контакте с техносферой. Методологически это означает, что понятие экологической безопасности производства должно быть структурировано по целевым функциям нарушаемых этим производством комплексов окружающей среды.

В случае дислокации хранилищ твердых отходов в экосистемах естественной биоты Земли, основным объектом, воспринимающим антропогенное и техногенное воздействие, являются природно-равновесные экосистемы, под которыми понимается совокупность различных видов растений, животных и микробов, взаимодействующих друг с другом и окружающей их средой таким образом, что вся эта совокупность может сохраняться неопределенно долгое время. Конечной целью работы по защите природных экосистем при рассматриваемой форме воздействию на них является постэксплуатационное восстановление биологического разнообразия [2].

Второй тип из обозначенных выше экологических проблем охватывает все стороны взаимодействия объектов техносферы (и хранилищ твердых отходов в том числе) с

искусственно-равновесными антропогенными экосистемами сельскохозяйственного производства.

В отличие от экосистем естественной биоты Земли, здесь основное количество вновь произведенной биомассы изымается из биологического оборота производящей экосистемы. Именно поэтому в содержание понятия экологической безопасности здесь должно входить не требование сохранения каких-либо видов, среды их обитания или биологического разнообразия, а необходимость сохранения хозяйственной ценности искусственных экосистем, и, прежде всего, плодородия почвы, как основного средства производства пищевых ресурсов для существования человека.



Рисунок 1 - Структура природопользования при развитии технократической цивилизации

И, наконец, третий тип выделенных нами экологических проблем включает в себя влияние хранилищ отходов на экосистемы искусственной среды обитания человека.

В городах и других видах поселений вся занимаемая ими земля задолжена под бытовые или рекреационные объекты. Поэтому при оценке экологической безопасности взаимодействия хранилищ твердых отходов с искусственной средой обитания человека стоит не проблема устойчивости среды к тому или иному воздействию, а проблема недопущения или ограничения техногенных воздействий, способных видоизменить эту среду в нежелательном для человека направлении.

Систему экологического управления обращения твердых отходов горного производства можно представить в виде полиобъектного кластера, объединяющего в себе три управляющих монокластера, по количеству типов нарушаемых систем: каждый из управляющих монокластеров обеспечивает достижение локальной экологической цели.

В качестве универсального критерия при интегральной экологической оценке последствий создания хранилища пустых пород и хвостов обогащения можно выбрать величину площади земной поверхности, на которой в результате хранения отходов нарушены количественные соотношения показателей, характеризующих состояния биоты депонирующей экосистемы.

При разработке месторождений, разведанных в пределах природно-равновесных экосистем естественной биоты Земли конечной целью защиты природы фактически является

сохранение биологического разнообразия через обеспечение условий самовосстановления эдификаторной синузии фитоценоза биоты в постэксплуатационный период [1]. Поэтому величина выбранного критерия определяется на основе размера общей площади техногенного разрушения биоты, величина которой определяется условиями транзита и депонирования техногенных факторов и степенью техногенного поражения фитоценоза.

Каждый отвал или хвостохранилище, как экологические объекты представляют собой часть первичного биогеоценоза, на которой полностью отсутствуют обитавшие там ранее сообщества.

Методика экологического управления твердыми горнопромышленными отходами предусматривает:

- обоснование и определение критического значения универсального экологического критерия для систем окружающей среды;
- определение технологических путей и возможностей соблюдения предельной величины универсального критерия для обеспечения коэволюционного взаимодействия антропогенных систем хранения отходов и экосистем окружающей среды.

Твёрдое вещество, извлекаемое из литосферы в процессе добычных работ, делится на три параллельных потока: полезное ископаемое, поступающее на первичную переработку; сопутствующие пустые породы, складываемые на земной поверхности; тонкодисперсная пыль, выдаваемая вентиляционной струей в атмосферу.

Одним из перспективных направлений развития геотехнологий освоения недр является решение проблемы замкнутого цикла обращения твердого вещества посредством использования выработанного пространства для складирования отходов обогатительного производства [7].

Для осуществления замкнутого цикла обращения необходимо, во-первых – наличие в техногенно изменённых недрах необходимого для размещения отходов ничем не заполненного пространства. Во-вторых – наличие технологии этого размещения.

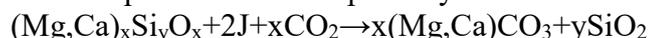
Соответственно, возникают следующие, основные варианты технологии:

- размещение текущих отходов обогащения в открытом выработанном пространстве очистных камер в режиме подземного хвостохранилища;
- заполнение текущими или частично обезвоженными хвостами обогащения пустот, формирующихся в процессе обрушения подработанной толщи вмещающих пород.
- использование хвостов обогащения при изготовлении и применении твердеющей закладки.

Изменение климата на планете, связанное с повышением концентрации диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ) в атмосфере, в том числе в результате человеческой деятельности, становится все более острой глобальной проблемой [4].

Стабилизация концентраций парниковых газов в атмосфере на таком уровне, который не допускал бы опасного антропогенного воздействия на климатическую систему, является приоритетной научно-технической задачей. Технологии улавливания и захоронения углерода (carbon capture and storage technology – CCS) признаны критически важными для сдерживания роста температуры на планете [3, 4].

Наиболее отзывчивыми компонентами для минеральной карбонизации являются оксиды двухвалентных металлов кальция и магния ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), которые встречаются в виде силикатов, алюмосиликатов и гидроксидов: серпентинит ( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), оливин ( $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ ), волластонит ( $\text{CaSiO}_3$ ) и др. В природе, стабильный минеральный карбонат и диоксид кремния, образуются в результате прохождения реакции между диоксидом углерода и природными силикатными минералами. Способ реализуется в соответствии с реакцией:



При выборе сырья для минеральной карбонизации важными параметрами являются массовая доля катионов, участвующих в реакциях карбонизации, эффективность и скорость протекания реакций. Процесс минеральной карбонизации потребует 1,6–3,7 тонн чистых природных силикатов для связывания 1 тонны  $\text{CO}_2$ .

Альтернатива использованию природных минералов, в качестве материала исходного сырья при изолировании  $\text{CO}_2$ , заключается в использовании отходов промышленного производства. При этом отходы производства должны обладать следующими свойствами: высокое содержание кальция и магния в фазах, способных к гидратации, низкая степень вредного воздействия на окружающую среду, тонкий размер зерен, достаточный объем заскладированных отходов, близость к источникам выбросов. В некоторых случаях, карбонизация может снижать экологическую нагрузку при хранении отходов производства за счет образования на поверхности частиц карбонатной оболочки и снижения растворимости тяжелых металлов [6, 8, 9].

Подходящим сырьем для минеральной карбонизации являются металлургические шлаки и шламы, золы ТЭЦ, а также шлаки от сжигания мусора. Технология, использования шлаков мусоросжигательных установок для секвестрации углекислого газа, находится на исследовательском этапе, поэтому необходимо оценить потенциал данного вида отходов для минеральной карбонизации. Он будет ограничен долей запасов, которые могут технически эксплуатироваться, а также экологическими, правовыми и социальными ограничениями по месту хранения.

При термической обработке твердых бытовых отходов образуется 25–30% твердых несгоревших остатков – шлаков. Химический состав шлаков от сжигания мусора существенно зависит от состава исходных отходов, технологий сжигания и управления процессом.

В мировой практике утилизации данного материала, шлаки дробят до крупности менее 40 (50) мм и отсеивают на фракции 0 – 2 (3) мм, 2 – 6 мм и 6 – 40 (50) мм. Крупные фракции, как правило, содержат большее количество металлов и их направляют на следующий передел для доизвлечения металлов. Мелкую фракцию 0–2(3) мм и хвосты переработки крупных фракций направляют на полигоны для захоронения [5].

Шлаки мусоросжигательных заводов могут быть использованы в строительстве или вывезены для захоронения. Однако, это осуществимо только при условии соблюдения установленных норм, регулирующих деятельность в сфере обращения с отходами.

Нами был определен элементный и фазовый состав образцов шлаков от сжигания мусора, образующихся на 4-х заводах, который показал превышение ПДК следующих элементов в испытанных пробах: Pb в 1,8 – 4,4 раза, Cu в 5,6 – 26,8 раза, Zn в 6 – 19,5 раза (ПДК(Pb,Cu) составляет 500 мг/кг, цинка ПДК(Zn) – 1000 мг/кг).

По фазовому составу шлаки до 20% состоят из аморфных фаз. В пробах установлены мелилит, ангидрита, силикатов кальция, окерманита и стеклофазы, обладающих слабогидравлическими свойствами, что позволяет рассматривать хвосты переработки шлаков как сырье для производства строительных материалов. В 3-х пробах установлено наличие этрингита, что, по-видимому, обусловлено технологией их охлаждения. В пробах присутствует металлический алюминий. Медь и цинк присутствуют в виде купрошпинели (0,7–2,2%) и франклинита (0,9–1,7%), а также могут входить в состав как аморфных фаз, так и присутствовать в виде легирующих элементов в составе других кристаллических фаз.

Произведено определение гранулометрического состава исследуемых проб шлака (свежего и лежалого) по ГОСТ 8735–88 «Песок для строительных работ. Методы испытаний».

Химический состав проб шлаков определен рентгено-флуоресцентным методом на рентгеновском энергодисперсионном спектрометре ARL QUANT'X компании Thermo Scientific. Особенностью метода РФА является возможность количественного анализа состава элементов в сложных многокомпонентных смесях с погрешностью  $10^{-2}$  %. Фазовый состав шлака определен с помощью дифрактометра «D2 PHASER» и лицензионной версии программы «Diffrac.Eva.V2.1», базы данных по минералогии «PDF-2». Качественный анализ проведен с использованием лицензионной версии программы «Torus 4.2».

На первой стадии обогащения шлака фракции 0–0,315 мм на концентрационном столе был получен концентрат с массовой долей меди 9,8–18,7 %. Выход данного продукта составил от 2,3% до 6,8% (в зависимости от вариации вещественного состава исходного шлака).

Для повышения массовой доли меди была проведена перемешивание концентратов первой

стадии обогащения. Полученные концентраты первой стадии обогащения были объединены и поступали на перечистку на вторую стадию обогащения на концентрационном столе. Массовая доля меди в концентрате второй стадии обогащения составила 27,9%, а его выход – 5,4%

При обогащении материала одной из проб наблюдалось плохое смачивание материала водой. При приготовлении пульпы в ее объеме на поверхности образовывались флоккулы различной дисперсности и пена, устойчивые в течение суток наблюдения. Для снижения данного эффекта при приготовлении пульпы был добавлен жидкий реагент пеногаситель ЕС83 в количестве 1,5% от массы сухого материала.

На данном этапе смонтирована и проходит пусконаладочные работы установка по обогащению шлаков от сжигания мусора на опытном полигоне.

Мы предполагаем возможность карбонизации исходных шлаков, а в последствии хвостов гравитационного обогащения. Шлаки мусоросжигательных установок имеют достаточное содержание кальция и магния в активных фазах, невысокую степень вредного воздействия на окружающую природную среду, складированы и располагаться в промышленных районах с развитой инфраструктурой. За счет карбонизации поверхности частиц шлаков может снижаться миграция меди, свинца и цинка, присутствующие в шлаках. Оценка потенциала, данного вида отходов, для минеральной карбонизации, позволит перейти к решению снятия эксплуатационных, экологических, правовых и социальных ограничений.

Результаты химического анализа проб шлаков были нанесены на диаграмму состояния системы  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  для определения равновесного фазового состава шлака (рисунок 2).

Основными фазами шлаков являются анортит ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), псевдоволластонит ( $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ ) и геленит ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ). С уменьшением крупности шлака отмечается наличие высокоосновных силикатов кальция, при гидратации которых образуется гидроксид кальция, участвующий в процессе карбонизации.

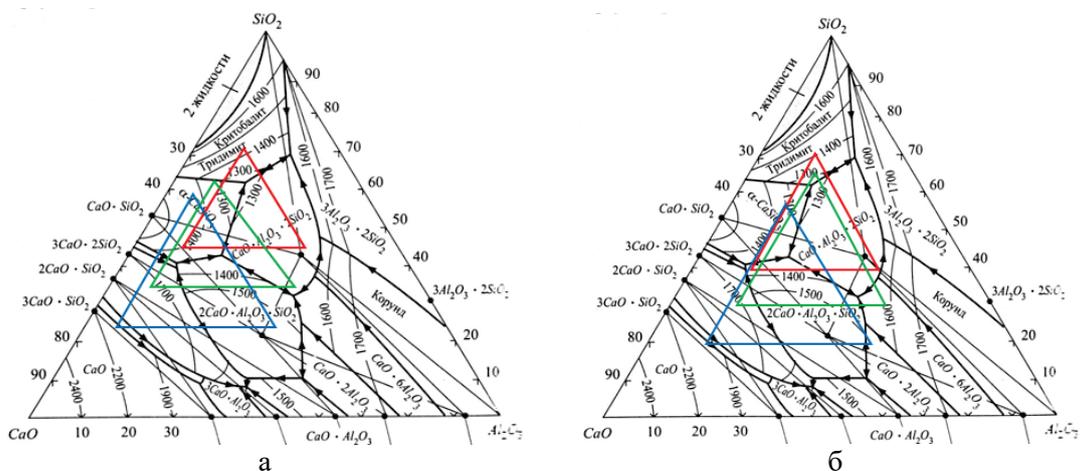


Рисунок 2. Диаграмма состояния текущего шлака (а) и лежалого шлака (б):  
– фр. 8–32 мм; – фр. 1–8 мм; – фр. 0–1 мм

Результаты рентгенофазового анализа показали наличие  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  в текущем шлаке, что говорит о склонности шлака к силикатному распаду и, следовательно, приводит к увеличению содержания мелких фракций в шлаке в процессе хранения. Во всех фракциях текущего шлака присутствует кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ) 4,16–7,61%, что свидетельствует о протекании процесса карбонизации. Во фракции 0–1 мм текущего шлака установлено наличие 2,28% гидроксида кальция ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) склонного к активному участию в реакции карбонизации.

При взаимодействии шлака с окружающей средой происходит процесс гидратации активных фаз: трехкальциевый силикат ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ), двухкальциевый силикат ( $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ), трехкальциевый алюминат ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ), однокальциевый алюминат ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ), майенит ( $\text{Ca}_{1.3}\text{Al}_{1.4}\text{O}_{3.2.3}$ ). Продукты гидратации этих фаз связывает углекислый газ.

Потенциал карбонизации — это необходимое количество вещества для связывания одной тонны углекислого газа. Например, для минерала оливина потенциал карбонизации составляет 1,8 тонн, а у серпентина 2,1–2,5 тонны на одну тонну углекислого газа.

Для определения наличия продуктов карбонизации в лежалом и текущем шлаках был проведен дифференциально-термический анализ проб шлака, рассеянного по классам крупности. Во всех фракциях текущего шлака присутствуют карбонаты, что свидетельствует о протекании процесса карбонизации.

Наличие экзотермического эффекта в интервале температур от 450 до 490°C указывает на выгорание незначительного количества органической составляющей шлака. В лежалом шлаке содержание карбонатов выше, чем в текущем, что подтверждается ростом потерь массы при температуре от 710 до 735 °С. Так во фракции 0–1 мм лежалого шлака потери массы при разложении карбонатов составляют 18,62%. Эндотермический эффект при температуре 120°C указывает на дегидратацию этрингита.

Рассчитав потенциал карбонизации активных фаз, входящих в состав шлаков от сжигания мусора, и зная содержание этих фаз в шлаке, можно дать оценку потенциалу использования данного сырья для хранения углерода.

Продукты гидратации активных фаз шлака учувствуют в реакциях карбонизации. Вероятность протекания реакций карбонизации определяется знаком и величиной изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G$ , кДж/моль (таблица 1). Потенциал карбонизации шлаков от сжигания мусора рассчитанный по классам крупности представлен в таблице 2.

Таблица 1 - Реакции карбонизации фаз шлаков мусоросжигательных заводов

Уравнение реакции	$\Delta G$ , кДж/моль
$\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2(\text{газ}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	-74,92
$1/3(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})_{(\text{тв})} + \text{CO}_2(\text{газ}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{тв}) + 2/3 \text{Al(OH)}_3(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	-79,11
$1/3(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O})_{(\text{тв})} + \text{CO}_2(\text{газ}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{тв}) + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{тв}) + 2/3 \text{Al(OH)}_3(\text{тв}) + 22/3 \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	-72,57
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{газ}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{тв}) + 2\text{Al(OH)}_3(\text{тв}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	-97,83

Таблица 2 - Потенциал карбонизации шлаков от сжигания мусора

Шлаки	Фракция	Количество связанного $\text{CO}_2$ , тонн	Потенциал карбонизации, тонн/на 1 тонну $\text{CO}_2$
Текущие	8 – 32мм	0,07	14,4
	1 – 8мм	0,11	9,4
	0 – 1мм	0,11	9,1
Лежалые	8 – 32мм	0,07	14,0
	1 – 8мм	0,05	18,7
	0 – 1мм	0,25	4,0

В результате расчета потенциала карбонизации лежалых и текущих шлаков различной крупности установлено, что одна тонна шлака может связывать от 50 до 250 кг  $\text{CO}_2$ .

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Разработана и обоснована структура экологического управления системой обращения твердых отходов горнорудного производства и твердых бытовых отходов. Показано, что при создании системы накопления твердых отходов понятие экологической безопасности должно быть структурировано по целевым функциям нарушаемых этим производством комплексов окружающей среды.

2. Выработаны методические подходы к определению экологически рациональных параметров хранилищ твердых отходов. Доказано, что в общем виде для восстановления коэволюционной формы взаимодействия технической и природной составляющей необходимо, чтобы конечный результат процесса антропогенной дигрессии биоты при

функционировании системы хранилищ твердых отходов обеспечил бы, после окончания добычных работ, возможность развития нарушаемой экосистемы в соответствии со своим функциональным предназначением. Определено, что в случае дислокации в экосистемах естественной биоты Земли, когда основным объектом, воспринимающим антропогенное и техногенное воздействие, являются природно-равновесные экосистемы, экологическая безопасность достигается при полном восстановлении самопроизвольного развития демулационных сукцессий на поверхности техногенных новообразований в процессе ревитализации техногенного ландшафта.

3. При депонировании твердых отходов в экосистемах окружающей среды содержание универсального критерия определяется дисперсностью этих отходов, а методика определения диапазона толерантности для его величины – типом депонирующей экосистемы.

4. Для разработки технических решений и проектированию установок по улавливанию и захоронению углерода изучены представительные пробы твердых бытовых отходов. Показано, что изученные шлаки содержат 18 – 33% оксида кальция и 1,8 – 3,3% оксида магния, что аналогично альтернативным источникам техногенного сырья для минеральной карбонизации (металлургическим шлакам). Отмечено повышение массовой доли CaO и уменьшение массовой доли SiO<sub>2</sub> в мелких классах крупности (0–1 мм), что свидетельствует о протекании процесса карбонизации. Шлаки содержат медь, цинк и свинец, массовые доли которых возрастают с уменьшением крупности. Химический состав текущих и лежалых шлаков отличается незначительно.

5. Показано наличие высокоосновных силикатов кальция в шлаках с уменьшением крупности при равновесном фазовом составе шлака в системы CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При гидратации этих фаз образуется гидроксид кальция, участвующий в процессе карбонизации.

6. Установлено наличие в шлаках 21–39% (в зависимости от крупности) фаз способных участвовать в связывании диоксида углерода. Результаты рентгенофазового анализа показали склонность шлака к силикатному распаду, что приводит к увеличению содержания мелких фракций в шлаке в процессе хранения. Присутствие в шлаках продуктов карбонизации (CaCO<sub>3</sub>) подтверждает возможность протекания процесса карбонизации в естественных условиях хранения шлака.

7. В результате расчета потенциала карбонизации лежалых и текущих шлаков различной крупности установлено, что одна тонна шлака может связывать от 50 до 250 кг CO<sub>2</sub>.

### 3. ЛИТЕРАТУРА

1. Биоиндикация радиоактивных загрязнений // под ред. Д.А. Криволицкой - М: Наука, 2013, 296 с.
2. Галченко Ю.П. Методологические аспекты экологической оценки техногенного изменения недр при добыче полезных ископаемых // Экологические системы и приборы. 2021. № 4. С. 32-43.
3. Галченко Ю.П., Калабин Г.В., Саркисян К.А. Адаптация элементов теории фазовых переходов к условиям создания и применения криогенных горных технологий с замкнутым циклом обращения вещества. Инженерная физика. №7/2021.-с. DOI: 10.25791/infizik.05.2021.1208.
4. МГЭИК, 2018 г., Специальный доклад «Глобальное потепления на 1,5 °C», резюме для политиков, <https://www.ipcc.ch/sr15/chapter/spm/>.
5. Сиразетдинов Э. Р., Сравнительный анализ работы мусоросжигательных заводов в РФ и мире // Актуальные проблемы строительства, ЖКХ и техносферной безопасности. Сборник статей трудов конференции, 2020 г. – С. 271-273.
6. Слоэн Н. Дж. А. Упаковка шаров // В мире науки. — 1984. — № 3. — С. 72-82.
7. Чантурия В.А., Шадрунова И.В., Горлова О.Е. Инновационные процессы глубокой и экологически безопасной переработки техногенного сырья в условиях новых экономических вызовов // Устойчивое развитие горных территорий. 2021. Т. 13. №2 (48). С. 224-237.
8. Bruce G. Miller, in Clean Coal Engineering Technology (Второе издание), 2017.
9. Long Ji, Hai Yu, in Carbon Dioxide Sequestration in Cementitious Construction Materials, 2018.

## Қатты қалдықтарды басқару жүйесінің экологиялық менеджментінің ғылыми негіздерін

әзірлеу

И.В. Шадрунова , Т.В. Чекушина 

**Андатпа.** Мақалада жер қойнауын кешенді игеру кезінде қатты қалдықтар айналымы жүйесін экологиялық басқарудың ғылыми негіздерін дамыту проблемасына әдістемелік тәсілдер келтірілген. Жер қойнауын игеру кезінде әртүрлі дисперсиялардың қатты айналысының жабық циклі принципін Технологиялық іске асыру әдістемесі көрсетілген. Жер қойнауын кешенді игеру кезінде қоршаған орта жүйелері үшін әмбебап экологиялық өлшемнің сыни мәнін қолдану негізделген. Өндірістің экологиялық қауіпсіздігі ұғымы осы өндіріс бұзатын қоршаған орта кешендерінің мақсатты функциялары бойынша құрылымдалуы керек екендігі дәлелденді.

Атмосферадағы парниктік газдардың концентрациясын тұрақтандыру үшін қатты тұрмыстық қалдықтарды жағудан болатын шлактарды қолдану ұсынылады, өйткені олардың құрамында ылғалдануға қабілетті фазаларда кальций мен магний көп, қоршаған ортаға зиянды әсердің төмен деңгейі және үлкен реакциялық беті бар. Әр түрлі мөлшердегі ескі және ағымдағы шлактардың карбонизация потенциалын есептеу арқылы бір тонна шлак 50-ден 250 кг-ға дейін көмірқышқыл газын байланыстыра алатындығы анықталды. Қатты тұрмыстық қалдықтарды қайта өңдеу бойынша түрлі кәсіпорындарда пайда болған жанғыш қалдықтарды жағудан шлактарды қайта өңдеу қалдықтарының заттық құрамының және байытылуының нұсқалылығына баға берілді.

**Негізгі сөздер.** тұрақты даму, ұсақ дисперсті және ірі дисперсті қалдықтар, бос жыныс үйіндісі, экологиялық бағалау, әмбебап критеріі, табиғи және антропогендік жүйелер, көмірқышқыл газын секвестрлеу, минералды шикізатты карбонизациялау, ҚТҚ жағудан болатын қождар, қоқыс жағатын зауыттар, көміртегі тотығын депонирлеу, карбонизация потенциалы, реакцияларға әлімді фазалар, гидратация және карбонизация реакциялары.

### Development of the scientific foundations of the environmental management of the solid waste management system

I.V. Shadrunkova , T.V. Chekushina 

**Abstract.** The article presents methodological approaches to the problem of developing the scientific foundations of environmental management of the solid waste management system in the complex development of the subsoil. The methodology of technological implementation of the principle of a closed cycle of circulation of a solid of various dispersion in the development of the subsoil is shown. The application of the critical value of the universal ecological criterion for environmental systems in the complex development of the subsoil is justified. It is proved that the concept of environmental safety of production should be structured according to the target functions of the environmental complexes violated by this production.

To stabilize the concentrations of greenhouse gases in the atmosphere, it is proposed to use slags from the combustion of solid household waste, since they have a high content of calcium and magnesium in phases capable of hydration, a low degree of harmful effects on the environment and a large reaction surface. By calculating the carbonation potential of stale and current slags of various sizes, it was found that one ton of slag can bind from 50 to 250 kg of carbon dioxide. An assessment of the variability of the material composition and the enrichment of the tailings of slag processing from the combustion of combustible waste generated at various enterprises for the processing of solid household waste is given.

**Keywords:** sustainable development, fine and coarse waste, rock dump, environmental assessment, universal criterion, natural and anthropogenic systems, carbon dioxide sequestration, carbonation of mineral raw materials, slags from solid waste incineration, incinerators, carbon monoxide deposition, carbonation potential, reactive phases, hydration and carbonation reactions.

## СЕКЦИЯ: "МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ТЕПЛОТЕХНИКА"

**In memory of Abisheva Zinesh Sadyrovna (1947-2021)**

**Fathi Habashi**

Laval University, Quebec City, Canada

[Fathi.Habashi@arul.ulaval.ca](mailto:Fathi.Habashi@arul.ulaval.ca)

**Abstract.** The article is dedicated to the memory of Academician Abisheva Zinesh Sadyrovna, the facts of international cooperation in the scientific field uniting continents, countries and people are given.

### **Almaty**

I first met Dr. Zenish Abisheva in Almay in October 2000 at the conference Scientific Problems of Complex Processing of Mineral Resources on Non-Ferrous and Ferrous Metals. At that time, we had a long conversation mainly about the metal rhenium and since then we became good friends.



A meeting in October 2000 at Kazakh Academy of Science. Abisheva at the second from the left. I am sitting on the second from the right.

### **Silica project**

In May 2006, I was again in Almaty joining Abisheva in her project for the recovery of silica from phosphorus slag. A plant producing phosphorus from phosphate rock by an electric furnace in Taraz left a huge pile of slag. A joint research project involving the Institute of Metallurgy & Ore Beneficiation, Institute of Nuclear Physics both of the Kazakh Academy of Sciences, Kazphosphate plant in Taraz, and Laval University was concerned with the production of pure silica from electric furnace phosphorus production of Kazphosphate using hydrometallurgical process. Zinesh Abisheva was Director of Project with her group Alina Zagorodnyaya, Ludmila Agapova, Yelena Botshefskaya, and Sergey jointly with the writer. The project was conducted through the International Science & Technology Center established in 1992 in Moscow by agreement with Canada to coordinate the efforts of numerous organizations to provide new opportunities for scientists from Russia and the Commonwealth of Independent States who were in the weapons sector.



With Abisheva in Mado, Almaty



With Abisheva and her niece in Almaty



With Abisheva at dinner at the Academy, May 2006

**Taraz**

Abisheva and I went together to Kazphosphate plant in Taraz and met the people who worked with us on this project.



Abisheva and I with the metallurgist who worked on this project



A typical railway wagon that transported phosphorus

### **Istanbul**

Results of the project were published: Z.S. Abisheva, E.G. Bochevskaya, A.N. Zagorodnyaya, L.Kh. Phrangulidi, F.Habashi, “Phosphorus slags as raw materials for production of precipitated silicon dioxide and mineral additives”, pp. 1287–1292 in Proceedings of XXIII International Mineral Processing Congress, volume 1, edited by G. Önal et al. Published by Promed Advertising Agency, Merkez Mahallesi, Hanımefendi Sokak 79, Şişli 34381 İstanbul, Turkey 2006.



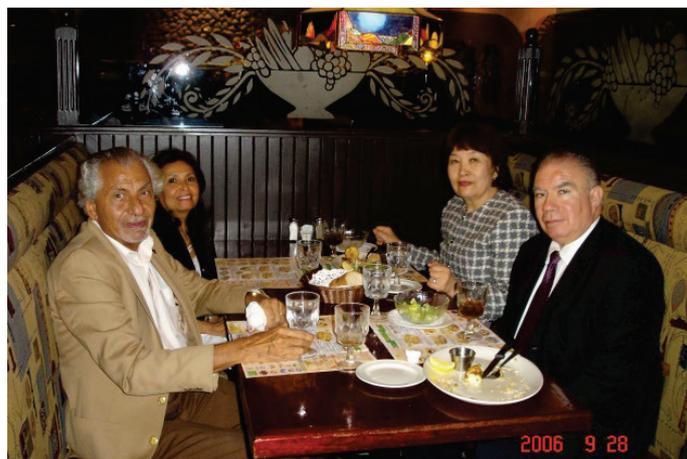
Abisheva and her co-workers in Almaty, on the slag project



Work presented at International Mineral Processing Congress in Istanbul in 2006. Abisheva is the third from left, I the first on the left

### Quebec City

In August 2006, she visited me in Quebec City before attending the CIM Conference of Metallurgists in Toronto.



Abisheva in restaurant in Quebec City with me and my wife as hosts. At that time, I had a visitor from UNAM University

### **Hamburg, Germany**

In the Conference Copper 2010, I met my friend Zenish Abisheva in Hamburg.



Hamburg 2010: We met again- - this time in company of Prof. Corby Anderson from Colorado School of Mines in USA (extreme left)

### **Памяти Абишевой Зинеш Садыровны (1947-2021)**

**Fathi Habashi**

**Аннотация.** Статья посвящена памяти Академика Абишевой Зинеш Садыровны, приведены факты международного сотрудничества в научной сфере объединяющие континенты, страны и людей.

### **Зинеш Садыркызы Әбішеваны еске алу (1947-2021)**

**Fathi Habashi**

**Аңдатпа.** Мақала академик Әбішева Зинеш Садыркызын еске алуға арналған, континенттерді, елдер мен халықтарды біріктіретін ғылыми саладағы халықаралық ынтымақтастық фактілері келтірілген.

# АЛГОРИТМ РАСЧЕТА МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА КАК СРЕДСТВО ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ В РУДНО-ТЕРМИЧЕСКИХ ПЕЧАХ

О.Н. Масько 

Санкт-Петербургский горный университет, Россия, Санкт-Петербург

[olgamasko.17@gmail.com](mailto:olgamasko.17@gmail.com)

**Аннотация.** Решение проблемы контроля материального баланса в производстве кремния в рудно-термических печах (РТП). Поскольку данный процесс имеет большое количество материальных потоков на входах и выходах плавки, необходим строгий мониторинг всей технологической цепочки во избежание потерь сырья и готового продукта. Отсутствие своевременных адекватных данных о концентрациях в шихтовых компонентах, запасах материалов, расходе углерода приводит к росту выбросов монооксида кремния (микрокремнекислота). Правильно составленный материальный баланс является одним из главных показателей, позволяющих оценить распределение примесей в процессе плавки, их влияние на качество конечного продукта, определить причины потери ценных компонентов.

В основе работы лежит математическое моделирование физико-химических превращений, происходящих в процессе рудно-термического восстановления кремния. Область моделирования включает физическое описание печи, математическое описание процесса восстановления кремнезема в виде уравнений материального и энергетического балансов, алгоритм решения системы уравнений математического описания.

В результате проведенной работы создана математическая модель получения металлургического кремния в виде программы для ЭВМ, реализованной с помощью ПО MATLAB.

**Ключевые слова.** рудно-термическая печь, материальный баланс, микрокремнекислота, математическое моделирование, кремний, АСУ ТП.

Материальный баланс – это ключевой показатель любого технологического процесса, который позволяет оценить эффективность технологии. Особое значение он имеет для производства кремния, где выбросы ценных компонентов – микрокремнекислота составляют до 500 кг на тонну готового продукта. Определение оптимального процентного и количественного составов шихтовых компонентов является серьезной проблемой при ведении плавки. Расчет материального баланса производят практически вручную, основываясь на производственных данных, что делает подбор параметров загрузки шихты весьма трудоемкой операцией [1].

Процесс выплавки кремния в РТП представляет определенные сложности для регулирования и управления. Непосредственное измерение некоторых необходимых для контроля и управления параметров не представляется возможным из-за высоких температур процесса (около 2000 °С) и запыленности рабочей атмосферы.

Выход расплавленного кремния из РТП зависит от следующих факторов:

- сорт исходного сырья и восстановителей;
- потеря металла со шлаком в виде оксидов;
- потери металла с пылью (микрокремнекислота)

Важнейшим из перечисленных факторов является пылеобразование, поскольку затрагивает химические, температурные и электрические характеристики процесса. Образование пыли зависит от состава шихтовых материалов, от электрического режима печи, что влияет на температуру в реакционной зоне ванны печи [2].

В результате колебаний режима дозирования шихты и электрического режима печи нарушается течение реакции восстановления кремнезема, что приводит к росту объемов выбросов микрокремнекислота и монооксида углерода.

Компенсировать описанные возмущающие воздействия можно путем изменения мощности печи (при повышении выхода микрокремнекислота), а также корректировкой содержания углеродистого восстановителя (при повышении выхода СО) для компенсации дисбаланса углерода.

Таким образом, в процессе управления выплавкой кремния в РТП важнейшую роль играют концентрация пылевых выбросов, а также концентрация CO, как косвенные параметры, отражающие изменение температурного режима плавки.

Чтобы решить эту проблему своевременного учета и корректировки данных параметров, была разработана математическая модель объекта управления. Математическое моделирование объекта управления проведено в ПО Matlab.

Таблица 1. Основные принципы работы алгоритма

Наименование шихтовых материалов	Исходные данные для расчета	Результаты работы алгоритма
Кварциты марок А, В, С	Химический состав компонентов шихты (кварцитов, углеродистых восстановителей (УВ) и электродной массы)	Расчет массы УВ для восстановления оксидов
Древесный уголь	Содержание золы в УВ и электродной массе	Расчет распределения восстановленных из оксидов элементов
Нефтекокс	Содержание влаги в УВ и электродной массе	Расчет распределения оксидов в шлаке
Каменный уголь	Содержание летучих в УВ	Расчет состава и массы газов
Щепа	Распределение оксидов (металл/шлак)	Расчет выбросов микросилики
Электроды	Распределение восстановленных элементов металл/шлак/улет	Материальный баланс плавки

Расчет навески шихтовых материалов в разработанном алгоритме ведется на одну навеску кварцита 100 кг. При помощи GUI (graphic user interface) таблицы оператор вводит процентное содержание кварцитов различных марок (А, В, С), углеродистых восстановителей и стандартный расход электродной массы на 1 тонну исходного SiO<sub>2</sub>. Исходные данные о составе кварцитов и минеральной части восстановителей, распределение оксидов элементов, распределение восстановленных элементов предполагается получать в режиме реального времени с помощью Historian сервера SCADA системы, используемой на производстве.

Основной задачей алгоритма является расчет количества и состава получаемого шлака, примесных элементов и потерь, что позволяет судить о степени извлечения основного металла и эффективности. Однако, разработанная модель может служить также для восполнения пробелов в данных о параметрах, недоступных для прямого и/или своевременного измерения (состояние электродов, состав металла и шлака, количество отходящих газов и пыли) [3].

	Приход	кг	Расход	кг
1	Кварцит	100	Сплав	33.8696
2	Древесный ...	57.9269	Шлак	9.5623
3	Нефтекокс	10.8807	Газы	344.3162
4	Каменный у...	11.3423	Микросилика	13.5308
5	Щепа	62.3828	Невязка	1.7382
6	Электродна...	2.5000		
7	Воздух на г...	157.9844		

	Восстановитель	Масса, кг		Газы	кг
1	Древесный уголь	57.9269	1	Угарный газ	151.0042
2	Нефтекокс	10.8807	2	Летучие	71.6641
3	Каменный уголь	11.3423	3	Азот	121.6480
4	Древесная щепа	62.3828			

Рис.1 Скриншоты основных рабочих окон программы в Matlab

Помимо расчета текущего баланса, созданная программа позволяет создавать архивные файлы excel основных показателей плавки, таких как состав сплава и шлака. После каждого запуска программы и последующего расчета, массивы соответствующих данных записываются в файл excel, название которого генерируется в соответствии с датой расчета. В случае проведения нескольких расчетов в один день, данные разделяются нулевой строкой. Результат работы данной части программы представлен на рисунке 2.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	Components	Year	Month	Day	Hour	Minute	melt_mass	melt_percentage	shlak_mass	shlak_percentage	Oxides
2	Si	2021	6	4	14	3	33,544	98,556	15,102	97,071	SiO2
3	Fe	2021	6	4	14	3	0,14974	0,43996	0,14054	0,90335	Fe2O3
4	Al	2021	6	4	14	3	0,089342	0,26249	0,0022518	0,014474	Al2O3
5	Ca	2021	6	4	14	3	0,21604	0,63474	0,099269	0,63808	CaO
6	Ti	2021	6	4	14	3	0,021083	0,061943	0,2135	1,3723	TiO2
7	P	2021	6	4	14	3	0,0153	0,044953	0	0	P2O5
8	K	2021	6	4	14	3	0	0	0	0	K2O
9	Na	2021	6	4	14	3	0	0	0	0	Na2O
10	Mg	2021	6	4	14	3	0	0	0	0	MgO
11	B	2021	6	4	14	3	2,962E-05	0,000087028	0	0	B2O3
12	S	2021	6	4	14	3	0	0	0,00019635	0,0012621	SO3
13	Sum	2021	6	4	14	3	34,036	100	0	0	Si
14	Nan	2021	6	4	14	3	0	0	15,557	100	Sum
15	Nan	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Nan
16	Si	2021	6	4	14	7	33,529	98,849	15,05	97,554	SiO2
17	Fe	2021	6	4	14	7	0,13132	0,38716	0,13971	0,90558	Fe2O3
18	Al	2021	6	4	14	7	0,078023	0,23003	0,0019747	0,0128	Al2O3
19	Ca	2021	6	4	14	7	0,15059	0,44396	0,086692	0,56194	CaO
20	Ti	2021	6	4	14	7	0,019942	0,058792	0,14881	0,96462	TiO2
21	P	2021	6	4	14	7	0,010354	0,030525	0	0	P2O5
22	K	2021	6	4	14	7	0	0	0	0	K2O
23	Na	2021	6	4	14	7	0	0	0	0	Na2O
24	Mg	2021	6	4	14	7	0	0	0	0	MgO
25	B	2021	6	4	14	7	1,89E-05	0,000055715	0	0	B2O3
26	S	2021	6	4	14	7	0	0	0,00012527	0,00081202	SO3
27	Sum	2021	6	4	14	7	33,919	100	0	0	Si
28	Nan	2021	6	4	14	7	0	0	15,427	100	Sum
29	Nan	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Nan

Рис.2 Скриншот архивного файла excel, сгенерированного в Matlab.

Созданный алгоритм позволяет увеличить прозрачность и управляемость рудно-термического восстановления кремния, поскольку непосредственный контроль физико-химических превращений в ванне печи невозможен [4]. Активное, количество углеродистого материала и расплава в печи, сопротивление загруженной шихты и расплава, степень развития дуги, процентный состав расплава остается для оператора неизвестным вплоть до момента его выпуска из-за агрессивной среды и высокой температуры в реакционной зоне [5]. Помимо превращений в ванне печи неизвестными остаются параметры пылевых выбросов. Как правило, в промышленном масштабе общий объем выбросов не контролируются, и сбор пыли осуществляется из системы газоходов, со сметков, общих отложений на оборудовании и строительных конструкциях.

Расчетные значения используется в качестве маркера нарушений технологического режима процесса. Так, отклонение в сторону увеличения выбросов микрокремнишки, и снижение выхода готового продукта свидетельствуют о нарушениях температурного режима печи; по рассчитанному объему выделившегося СО и его измеренному значению можно определить недостаток/избыток углеродистого восстановителя.

Таким образом, созданная программа позволяет контролировать материальный баланс оперативно и без лишних затрат, повышает степень контроля параметров, непосредственно измерение которых невозможно или затруднено из-за агрессивности среды (температура в ванне, концентрации отходящих газов и микрокремнишки).

Данное решение позволяет восполнить пробел в иерархии систем управления предприятием, частично заменяя функционал цеховых систем управления – manufacturing execution systems, несмотря на то, что работу с большими объемами данных (Big Data) крайне трудно реализовать с помощью ПО Matlab. В нынешних геополитических реалиях

разработанный алгоритм учета материальных потоков является выгодным решением описанной проблемы.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] Кувыкин В.И. Повышение эффективности производства при использовании системы согласования материального баланса / В.И. Кувыкин, Е.В. Кувыкина, А.Е. Матвеев, А.Г. Сычев // Современные наукоемкие технологии. – 2019. – № 4. – С. 36–40.

[2] Leonova M.S., Timofeeva S.S. Impact of dust emissions from the silicon production on working conditions // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2020. –408(1):012026.

[3] Соловеевко Н.П. Программа расчета материального баланса карботермического восстановления кремния // Молодежный вестник ИрГТУ. – 2012. – № 4. – С. 51.

[4] Мысик В.Ф. Металлургия ферросплавов: технологические расчеты: уч. пособие / В.Ф. Мысик, А.В. Жданов, В.А. Павлов. – Екатеринбург. – Издательство Уральского университета. – 2018. – 540 с.

[5] Суслов А.П. Новое поколение методов контроля и управления на основе электрофизических и электрохимических явлений в ванне рудно-термической печи // Записки Горного института. – 2013. – Т.202. – С. 203–208.

#### **Кен-термиялық пештерде кремнийді қалпына келтірудің технологиялық процесінің тиімділігін арттыру құралы ретінде материалдық балансты есептеу алгоритмі**

**О.Н. Масько** 

**Аңдатпа.** Кенді-термиялық пештердегі (РТП) кремний өндірісіндегі материалдық балансты бақылау мәселесін шешу. Шихта компоненттеріндегі концентрациялар, материалдар қоры, көміртекті тұтыну туралы уақтылы барабар деректердің болмауы кремний монооксиді (микросиликтер) шығарындыларының өсуіне әкеледі. Дұрыс құрастырылған материалдық тепе-теңдік балқыту процесінде қоспалардың таралуын, олардың түпкілікті өнімнің сапасына әсерін бағалауға және құнды компоненттердің жоғалу себептерін анықтауға мүмкіндік беретін негізгі көрсеткіштердің бірі болып табылады.

**Негізгі сөздер:** кен-термиялық пеш, материалдық теңгерім, микросилика, математикалық модельдеу, кремний, АБЖ ТП.

#### **Calculation algorithm of material balance as a means to improve the efficiency of silicon reduction process in ore-thermal furnaces**

**O. Masko** 

**Abstract** of this work is to solve the problem of controlling the material balance in silicon production in ore thermal furnaces (OTF). The lack of timely and adequate data on the concentrations of charge components, material inventories and carbon consumption leads to an increase in silicon monoxide (silica fume) emissions. A properly made material balance is one of the main indicators to assess the distribution of impurities in the melting process, their impact on the quality of the final product, to determine the causes of the loss of valuable components.

**Keywords.** ore-thermal furnace, material balance, silica fume, mathematical modeling, silicon, automated control system

# MATHEMATICAL MODELING OF THE SORPTION PROCESS FOR THE EXTRACTION OF NIOBIUM FROM CHLORIDE SOLUTIONS GENERATED FROM TITANIUM PRODUCTION

A.M. Toishybek , O.S. Baigenzhenov , A. Altmyshbayeva 

Satbayev University, Kazakhstan, Almaty

\* [a.toishybek@satbayev.university](mailto:a.toishybek@satbayev.university)

**Abstract.** The problem of complex recycling of the waste in the titanium industry has been overdue for a long time. These wastes can be one of the promising sources of production of rare metals. Titanium production waste contains rare metals such as niobium, tantalum and scandium. Currently, the total value of metals in these wastes is very high on the world market. In this work, niobium obtained from chloride solutions formed during the production of titanium is considered an initial raw material. The article also discusses a mathematical model of the process of sorption extraction of niobium from chloride solutions. As a result, a theoretical mathematical model was obtained and optimized.

**Keywords.** sorption, mathematical model, technological parameters, niobium, chloride waste

**Introduction.** Sorption is a type of mass transfer process and it is related to physicochemical process of absorption of components by solid or liquid sorbent. The purpose of sorption is to obtain high purity elements and is to separate that possess a similar in physical and chemical properties.[1]

It is known that, rare metals such as niobium, tantalum, scandium are generated in the production of titanium tetrachloride. During chlorination, impurities are chlorinated, forming chlorides in intermediates and waste products of titanium-magnesium production, depending on the physicochemical properties.[2] Therefore, in this paper, a mathematical modeling method was chosen to study the sorption separation of niobium from chloride solutions. Also, in order to optimize the sorption of the process, it is preferable to develop a process modeling system. This article presents the results of mathematical modeling of sorption extraction of Nb from chloride solutions.

**Methods.** One of the main goals of metallurgical experiments is to determine the degree of change of the substance depending on the yield of the product and its dependence on factors of temperature, pressure, duration, reagent consumption, concentration, S/L ratio and etc. [3] In this work, three independent variables were selected as the main factors:  $X_1$ -temperature;  $X_2$ -duration;  $X_3$ -concentration.

The planning matrix of the full factorial experiment of the sorption separation of niobium from chloride solutions and the results out of 8 experiments and two parallel experiments are presented in Table 1.

## Results and Discussion:

Table 1- Planning matrix of the full-factorial experiment

№ Experiment t	Encoded variables							Functions		
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1X_2$	$X_1X_3$	$X_2X_3$	$X_1X_2X_3$	$Y_1$	$Y_2$	$\bar{Y}_t$
1	+	+	+	+	+	+	+	87,2	86,6	86,9
2	-	-	-	+	+	-	-	48,7	48,5	48,6
3	+	-	-	+	-	+	-	66,8	66,5	66,65
4	+	+	-	+	-	-	+	84,1	85,2	84,65
5	+	+	+	-	+	-	-	70,3	70,8	70,55
6	-	-	+	-	+	+	-	80,4	80,8	80,6
7	-	-	+	-	-	-	+	56,2	55,4	55,8
8	-	+	-	-	-	+	+	77,8	78,6	78,2
Constant term of the regression equation: $Y_0 = 71,493$										

The boundary condition for sorption separation is shown in Table 2.

Table 2-Boundary conditions for niobium sorption separation

Parametr	Temperature, X <sub>1</sub> (°C)	Duration, X <sub>2</sub> (minute)	Concentration, X <sub>3</sub> (mg/l)
Interval	10	50	5
Basic level	35	150	20
Higher level	45	200	25
Lower level	25	100	15

The coefficient of the regression equation is determined by the following equation:

$$b_j = \frac{\sum X_{ij}Y_i}{N} \quad (1)$$

the value of b<sub>j</sub> for niobium is as follows:

Table 3 – Result of calculating the regression coefficient

Regression coefficient	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	b <sub>12</sub>	b <sub>13</sub>	b <sub>23</sub>	b <sub>123</sub>
Quantity	5,693	8,581	1,968	0,206	0,168	6,593	4,881

The regression equation for niobium sorption separation (mathematical modeling) is as follows:

$$Y = 71,493 + 5,693X_1 + 8,581X_2 + 1,968X_3 + 0,206X_1X_2 + 0,168X_1X_3 + 6,593X_2X_3 + 4,881X_1X_2X_3$$

The coefficient of dispersion (S<sub>bj</sub>) and the coefficient of reproducibility (S<sub>re</sub>) were determined by the equations:

$$S_{bj} = \frac{S_{\%c}}{\sqrt{N}} \quad (2)$$

where N – a number set of experiments ( N= 8).

$$S_{re} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N S_i^2}{N}} \quad (3)$$

where S<sub>j</sub><sup>2</sup> –the unit of measurement variance is determined by the formula:

$$S_j^2 = (Y_1 - \bar{Y})^2 + (Y_{11} - \bar{Y})^2 \quad (4)$$

The calculated value of the variance is shown in Table 4:

Table 4 – Calculation result of the unit variance result

Dispersion	S <sub>1</sub> <sup>2</sup>	S <sub>2</sub> <sup>2</sup>	S <sub>3</sub> <sup>2</sup>	S <sub>4</sub> <sup>2</sup>	S <sub>5</sub> <sup>2</sup>	S <sub>6</sub> <sup>2</sup>	S <sub>7</sub> <sup>2</sup>	S <sub>8</sub> <sup>2</sup>
Quantity	0,18	0,02	0,045	0,605	0,125	0,08	0,32	0,32

The importance of evaluating coefficients by the student criterion was determined as follows:

$$t_j = \frac{b_j}{S_{b_j}} \quad (5)$$

The significance of the regression coefficients was checked for each coefficient according to the Student's t-test. Then, it was checked the significance of the regression coefficient for all coefficients. (Table 5) As a result, significance level was equal to  $P=0,05$  and when the number of free degrees corresponded to  $f = N(m - 1) = 8(2 - 1) = 8$  it was equal to  $t_{table.} = 2,3060$ .

Table 5 - The results of calculating the variance of reproducibility and regression coefficients and the values of the Student's t-test for each coefficient.

Parametr	$S_{re}$	$S_{b_j}$	$t_1$	$t_2$	$t_3$	$t_{12}$	$t_{13}$	$t_{23}$	$t_{123}$
Quantity	0,1627	0,4602	12,370	18,646	4,276	0,447	0,365	14,326	10,606

The regression coefficient is considered as significant if the  $t_j$  indicator is greater than the  $t_{table}$  indicator. For example: regression coefficients ( $t_1, t_2, t_3, t_{23}, t_{123}$ ) considered as significant. When subtracting non-essential members of the corresponding regression equation, the following equation is obtained:

$$Y = 71,493 + 12,370X_1 + 18,646X_2 + 4,276X_3 + 14,326X_2X_3 + 10,606X_1X_2X_3 \quad (6)$$

After removing the insignificant coefficients, the residual variance was equal to:

$$S_{res.}^2 = \frac{0,8475}{(8 - 5)} = 0,2825 \quad (7)$$

The variance value of the Fisher criterion is as follows:

$$F = \frac{0,2825}{0,4602^2} = 1,334 \quad (8)$$

Values of the Fisher criterion in the table:  $p = 0,05$ ,  $f_1 = N - L$ ;  $f_1 = 8 - 5 = 3$ ,  $f_2 = 8(2 - 1) = 8$ :

$$F(f_1 ; f_2) = 4,07 \quad (9)$$

where  $p$  – significance level;

$f_1$  – the number of degrees of freedom of the adequacy variance;

$f_2$  – the number of degrees of freedom of the variance of reproducibility.

The value of the Fischer criterion for sorption separation of niobium was lower than the tabular value ( $1,334 < 4,07$ ), so the equation corresponds to the experiment.

Optimization of the obtained mathematical models was carried out using Microsoft Excel according to the generalized gradient method [4]. A screenshot of the final result of optimizing the resulting mathematical model is shown in Figure 1.

To encode variables, it takes into account boundary conditions and uses the following equations [5]:

– expression of the transformation interval:

$$I = \frac{x_{max} - x_{min}}{2} \quad (10)$$

– expression of basic zero-level:

$$x_0 = \frac{x_{\max} + x_{\min}}{2} \quad (11)$$

The encoded values of the variables ( $x_j$ ) were determined by the following equation:

$$x_j = \frac{\tilde{x}_j + x_{j0}}{I_j} \quad (12)$$

	A	B	C	D	E	F	G	H
1								
2		0	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	
3	Variables	1,000	1,008	0,825	0,062	0,022	0,006	
4	Coefficients of the objective function	71,493	12,37	18,646	4,276	14,326	10,606	100
5	Limitation 1	71,493	12,37	18,646	4,276	14,326	10,606	100
6	Limitation 2	0	-1	0	0	0	0	
7	Limitation 3	0	1	0	0	0	0	
8	Limitation 4	0	0	-1	0	0	0	
9	Limitation 5	0	0	1	0	0	0	
10	Limitation 6	0	0	0	-1	0	0	
11	Limitation 7	0	0	0	1	0	0	
12								
13	Y = 71,493 + 12,37X <sub>1</sub> + 18,646X <sub>2</sub> + 4,276X <sub>3</sub> + 14,326X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> + 10,606X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> ≤ 100							

Figure 1-Screenshot of the result of optimization of the mathematical model using the general gradient method

where  $x_{j0}$  – basic level;

$I_j$  – interval of change;

$\tilde{x}_j$  – natural value of the factor,

it follows that when encoding, the natural value is determined according to the equation below:

$$\tilde{x} = x_j \cdot I_j + x_{j0} \quad (13)$$

Intervals of change of variables in accordance with accepted boundary conditions (Table 2):

$$I_1 = \frac{(45 - 25)}{3} = 6,666 \quad , \quad (14)$$

$$I_2 = \frac{(200 - 100)}{3} = 33,333 \quad , \quad (15)$$

$$I_3 = \frac{(25 - 15)}{3} = 3,333 \quad (16)$$

For the main (zero) level, the values X<sub>1</sub> and X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> are as follows:

$$X_{10} = \frac{(45 + 25)}{3} = 23,333 \quad , \quad (17)$$

$$X_{20} = \frac{(200 + 100)}{3} = 100 \quad , \quad (18)$$

$$X_{30} = \frac{(25+15)}{3} = 13,333 \quad (19)$$

After optimization, the importance of encoded variables was equal:

– temperature:

$$\tilde{x}_1 = 1,008 \cdot 6,666 + 23,333 = 30,052 \quad (20)$$

-duration:

$$\tilde{x}_2 = 0,825 \cdot 33,333 + 100 = 127,50 \quad (21)$$

-concentration:

$$\tilde{x}_3 = 0,062 \cdot 3.333 + 13,333 = 13,540 \quad (22)$$

**Conclusion.** Thus, an adequate value of mathematical modeling was found, and the process of optimizing the sorption separation of niobium from chloride solutions was carried out.

As a result of solving the problem by the optimization method, the degrees of separation of niobium from chloride solutions showed indicators in the optimal factor under the following conditions: T=30,052°C, t=127,50 min, concentration-13,540 mg/l

#### REFERENCES

[1] Sparks, D. L. (2005). SORPTION | Metals. Encyclopedia of Soils in the Environment, 532–537. doi:10.1016/b0-12-348530-4/00554-3 .

[2] Khudaibergenov T.E.. Titanomagnievoye proizvodstvo. Tekhnologiya pererabotki promproduktov i otkhodov: Ucheb.-nauch. izd.dlya Vuzov.- Almaty: IPF S&K, 1996.-178 page.

[3] Malyshev V.P. Matematicheskoe planirovanie metallurgicheskogo i khimicheskogo ehksperimenta //Alma-Ata: Nauka, 1977. — 37 page.

[4] Barushev A.V. Poisk optimal'nykh al'ternativnykh reshenij s pomoshh'yu Excel v zadachakh tselochislennogo programmirovaniya // Internet zhurnal «NAUKOVEDENIE» Tom 7, №4 (2015)<http://naukovedenie.ru/PDF/60EVN415.pdf>. (dostup svobodnyy). Zagl. s ekrana. Yaz. rus., angl. DOI: 10.15862/60EVN415

[5] V.N. SHklyar Planirovanie ehksperimenta i obrabotka rezul'tatov / Konspekt lektсий dlya magistrrov po napravleniyu 220200 «Avtomatizatsiya i upravlenie v tekhnicheskikh (mekhatronnykh) sistemakh» - Tomsk: Izd. Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, 2010. – 90 s

#### Хлорлы ерітінділерден ниобийді сорбциялық бөліп алу процесін математикалық модельдеу Тойшыбек А. М. , Байгенженов О. С , Алтмышбаева А.Ж

**Аңдатпа.** Қалдықтарды кешенді өңдеу мәселесі титан өнеркәсібіндегі өзекті мәселердің бірі. Сирек металдарды алу үшін шикізат көзі ретінде қалдықтарды пайдалану мүмкіндіктері үлкен қызығушылық тудырады. Бұл қалдықтар сирек кездесетін металдарды өндеудің перспективалық шикізат көздерінің бірі болуы мүмкін. Титан өндірісінің қалдықтарында ниобий, тантал және скандий сияқты сирек металдар бар. Қазіргі уақытта әлемдік нарықта осы қалдықтардағы металдардың жалпы құны өте жоғары. Бұл мақалада бастапқы деректер ретінде хлоридті ерітінділерден ниобийдің сорбциялық бөліп алудың тәжірибелерінің нәтижелері алынды. Мақалада сонымен қатар хлоридті ерітінділерден ниобийді сорбциялық алу процесінің математикалық моделі қарастырылды. Нәтижесінде теориялық математикалық модель алынды және оңтайландырылды. Алынған математикалық модель хлорид ерітіндісінің концентрациясы, сорбция процесінің ұзақтығы мен температурасы сияқты әртүрлі факторлардың мәндерін анықтауға және хлоридті ерітінділерден ниобийдің сорбциялық алу процесін оңтайландыруға мүмкіндік береді.

**Негізгі сөздер.** сорбция, математикалық модель, технологиялық параметрлер, ниобий, хлорид қалдықтары

## Математическое моделирование процесса сорбционных извлечение ниобия из хлоридных растворов

Тойшыбек А. М. , Байгенженов О. С , Алтмышбаева А.Ж 

**Аннотация.** Проблема комплексной переработки отходов – титановой промышленности назрела давно и представляет большой интерес как одна из возможностей использования отходов в качестве источника сырья для получения редких металлов. Эти отходы могут быть одним из перспективных источников производства редких металлов. Отходы титанового производства содержат редких металлов таких как ниобий, тантал и скандий. В настоящее время на мировом рынке совокупная стоимость металлов, содержащихся в этих отходах, очень высока. В данной статье в качестве исходных данных взяты экспериментальные результаты сорбционного извлечения Nb из хлоридных растворов. Также рассматривается математическая модель процесса сорбционного извлечения ниобия из хлоридных растворов. В итоге, получена и оптимизирована теоретическая математическая модель. Полученная математическая модель дает возможность определять значения различных факторов, таких как концентрация хлоридного раствора, продолжительность и температура процесса сорбции и оптимизировать процесс сорбционного извлечение ниобия из хлоридных растворов.

**Ключевые слова.** сорбция, математическая модель, технологические параметры, ниобий, хлоридные отходы

## ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИКЕЛЯ РЕАГЕНТОМ НА ОСНОВЕ АЛКИЛФЕНОЛЬНОЙ СМОЛЫ «ОКТОФОР-10S»

Д.М. Зейлгабиденова<sup>id</sup>, Г.А. Усольцева<sup>id</sup>, А.Б. Сұлтанбаева<sup>id</sup>, А.Ж. Алтмышбаева<sup>id</sup>

Satbayev University, Казахстан, г. Алматы

\* [g.ussoltseva@satbayev.university](mailto:g.ussoltseva@satbayev.university)

**Аннотация.** В статье рассматривается и доказывается возможность использования экстрагента на основе алкилфенольной смолы «Октофор-10S». Для этого было изучено влияние на процесс экстракции двух факторов: рН исходной водной фазы и продолжительности экстракции. Установлено, что извлечение никеля сильно зависит от рН водной фазы. Показано, что максимальное извлечение никеля достигается в области рН около 9. Рост рН в более щелочную область вызывает значительное увеличение времени разделения фаз, что отрицательно сказывается на извлечении никеля. В ходе исследований также установлено, что проведения процесса в течение 20 минут достаточно, чтобы в органическую фазу переходило в условиях оптимальной рН водной фазы около 90 % никеля. В качестве реэкстрагента предложено использовать раствор соляной кислоты с концентрацией 20 г/л, при использовании которого достигалось более 98 % никеля в получаемую фазу реэкстракта. Сделано предположение о хелатном механизме экстракции никеля экстрагента на основе алкилфенольной смолы «Октофор-10S».

**Ключевые слова.** Экстракция никеля, никельсодержащий водный раствор, алкилфенольная смола «Октофор-10S», комплексное соединение, степень извлечения, коэффициент распределения.

**Введение.** Республика Казахстан обладает небольшими запасы бедного никелевого рудного сырья. В основном в состав таких руд входят окисленные минералы никеля, поэтому наиболее эффективно их переработка с предварительным обогащением и последующей переработкой, причем возможно применение пирометаллургических методов с получением, например, ферроникеля [1-3]. В случае гидрометаллургической переработки извлечение и концентрирование никеля возможно при использовании методов ионного обмена и экстракции [1, 4-6]. Имеются многочисленные сведения о применении различных классов экстрагентов для извлечения никеля из водных растворов, среди них катионообменные (карбоновые кислоты), анионообменные (амины), хелатообразующие фенолсодержащие экстрагенты [7-9].

**Методика исследований.** Для приготовления никельсодержащего раствора использовали шестиводный хлорид никеля ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), концентрацию никеля в растворе определяли методом объемного титрования трилоном Б в присутствии индикатора «Мурексид» с добавлением аммиачного буферного раствора для создания необходимого рН при титровании. Для проведения исследований использовали растворы с концентрацией никеля 1,5-2,5 г/л. рН водных растворов регулировали с помощью соляной кислоты и аммиака концентрацией около 10 %.

В качестве реагента для приготовления экстрагента использовали алкилфенольную смолу «Октофор-10S», производимую в Российской Федерации, со структурной формулу, приведенной на рисунке 1.

Смолу предварительно измельчали и растворяли в очищенном керосине с добавлением 20 об. % бутанола, который добавляли для стабилизации получаемого экстрагента. Экстрагент имел концентрацию по смоле 0,25 моль/л, которая была выбрана на основании исследований, проведенных в Российской Федерации [8].

Экстракцию проводили в стеклянных стаканах, перемешивание осуществляли с помощью магнитной мешалки. Разделение фаз осуществляли методом отстаивания в делительных воронках. Продолжительность экстракции в разных опытах составляла 2-20 минут. Длительность разделения фаз фиксировалась с помощью секундомера и часов на мобильном телефоне.

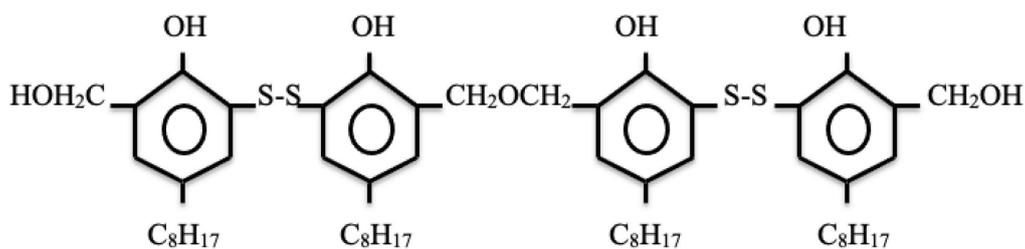


Рисунок 1 – Структурная формула алкилфенольной смолы «Октофор-10S»

**Результаты и их обсуждение.** Как известно, одним из основных технологических факторов при реализации процесса экстракции является pH водной фазы. Поэтому в первую очередь была изучена именно эта зависимость. Продолжительность экстракции при изучении данной зависимости составляла 20 минут. Полученные результаты показаны на рисунке 2.

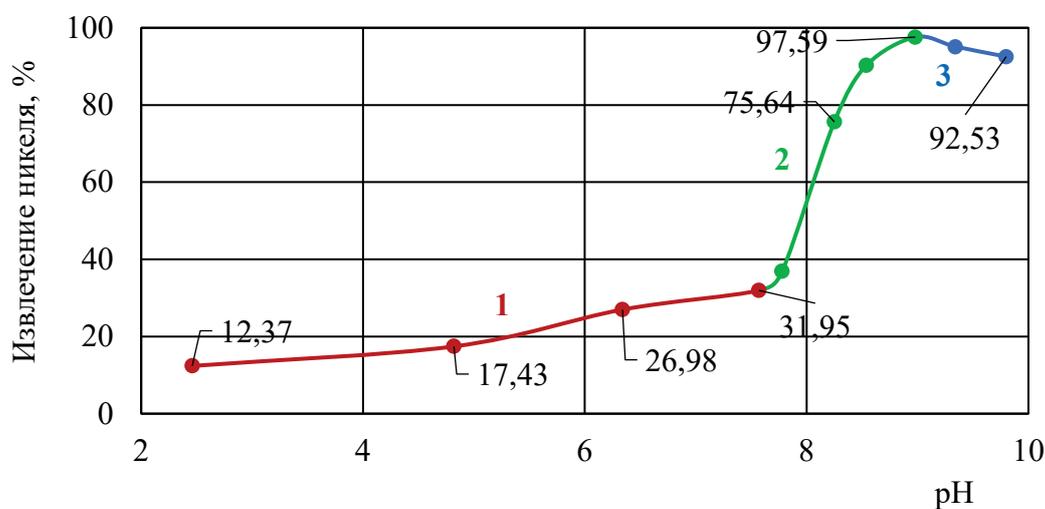


Рисунок 2 – Зависимость степень извлечения никеля при его экстракции экстрагентом на основе алкилфенольной смолы Октофор-10S от pH водной фазы

На рисунке видны три участка, характер кривой на которых определяется интервалом pH водной фазы. В кислой и нейтральной областях (участок 1) извлечение никеля весьма невелико и не достигает 40 %. В слабощелочной среде извлечение никеля быстро растет вплоть до достижения pH около 9 (участок 2). При дальнейшем повышении pH водной фазы извлечение никеля в органическую фазу начинает уменьшаться (участок 3). Такой характер кривой можно объяснить тем, что экстрагент на основе алкилфенольной смолы Октофор-10S ведет себя как типичный катионообменный реагент, когда при экстракции в водную фазу переходят катионы водорода и тем самым создают условия для сдерживания экстрагируемости никеля. По мере образования аммиачных комплексов никеля и нейтрализации избыточного количества катионов водорода, экстрагируемость никеля резко возрастает. В определенный момент, когда весь никель в водном растворе представлен в виде крупных аммиачных комплексов и появляется значительное количество свободных ионов аммония, происходит конкурирующая экстракция и часть комплексных ионов никеля вытесняется из состава экстракта ионами аммония.

Для процесса экстракции не менее важным является фактор продолжительности, поскольку он позволяет уточнить момент процесса, близкий к равновесию. Изучение экстрагируемости никеля в зависимости от продолжительности процесса осуществляли в интервале 2-30 минут. Результаты исследований представлены на рисунке 3 и в таблице 1, из которых следует, что при достижении 15-20 минут наблюдается максимум извлечения никеля.

Это может быть связано с тем, что с ростом продолжительности процесса ухудшается разделение органической и водной фаз.

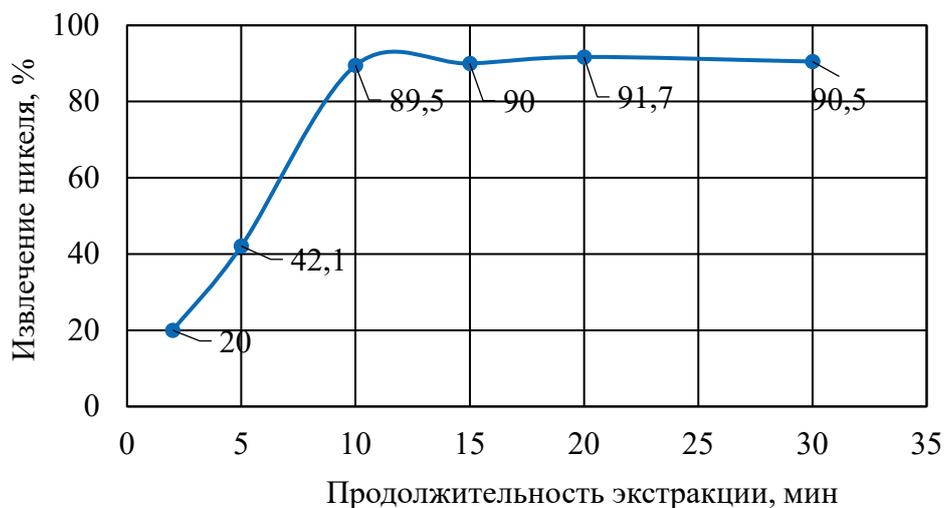


Рисунок 3 – Зависимость извлечения никеля при его экстракции экстрагентом на основе алкилфенольной смолы Октофор-10S от продолжительности

Таблица 1 – Изучение влияния продолжительности экстракционного извлечения никеля экстрагентов на основе алкилфенольной смолы Октофор-10S

Продолжительность экстракции, мин	$C_{Ni\text{ исх}}$ , г/л	$C_{Ni\text{ раф}}$ , г/л	$C_{Ni\text{ экстр}}$ , г/л	E, %	D	Продолжительность разделения органической и водной фаз, мин
2	2,4	2,0	0,4	20,0	0,20	44
5	1,9	1,1	0,8	42,1	0,73	55
10	1,9	0,2	1,7	89,5	8,50	60
15	2,0	0,2	1,8	90,0	9,00	62
20	2,4	0,2	2,2	91,7	11,00	63
30	2,1	0,2	1,9	90,5	9,50	72

Для реэкстракции никеля в качестве реэкстрагента выбрали раствор соляной кислоты, так как предварительные опыты показали, что при ее использовании происходит хорошее разделение фаз. Концентрацию соляной кислоты варьировали в пределах от 5,0 до 50,0 г/л. Реэкстракцию проводили в течение 20 минут в одну стадию при соотношении органической и водной фаз равном 1:1. Полученные данные показаны на рисунке 4. В этих условиях длительность разделения фаз после реэкстракции составляла 12-18 минут. Как следует из полученных данных степень извлечения при концентрации соляной кислоты равной 20 г/л достигала 98,31 % и при увеличении концентрации соляной кислоты не изменялась. Поэтому пришли к выводу. Что для реэкстракции никеля достаточно использовать раствор соляной кислоты с концентрацией 20 г/л.

На основании литературных данных [8], можно предположить, что образуется в органическую фазу переходит хелатный комплекс, структуру которого можно представить в виде  $[Ni(NH_3)_m(H_2O)*m(HR)_2]$  (здесь m - среднее число молекул аммиака, координируемых

никелем в экстрагируемых комплексах  $0 < m < 2$ ;  $H_2R$  – экстрагент на основе алкилфенольной смолы «Октофор-10S»). То есть положительно заряженный гидратированный аммиачный комплекс никеля обменивается на два протона гидроксильных групп экстрагента с дополнительной координацией в получаемом экстракте донорными атомами серы.

Таким образом, предполагаемый механизм экстракции – хелатный, причем при экстракции никеля из аммиачных растворов может соэкстрагироваться аммиак и вода.

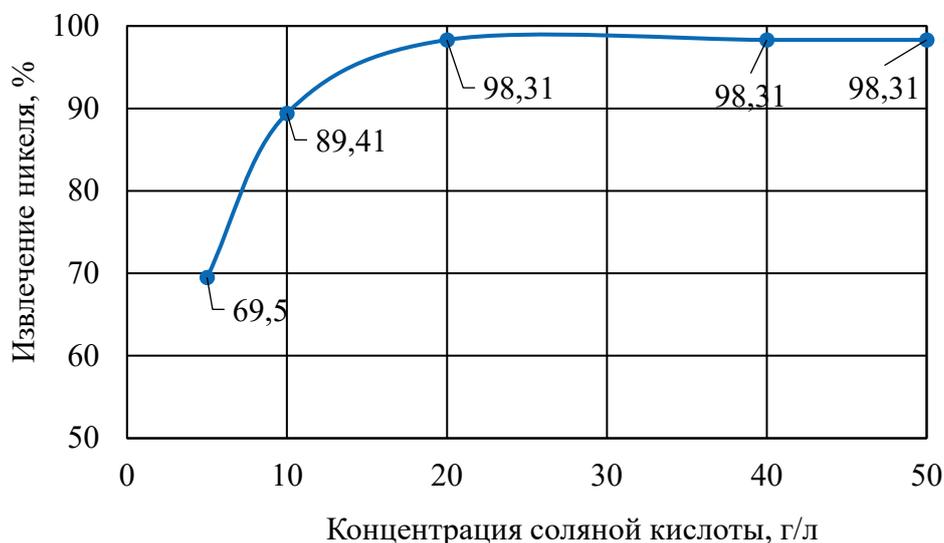


Рисунок 4 – Результаты определения необходимой концентрации соляной кислоты для реэкстракции никеля из экстракта

**Выводы.** Исследования экстракции никеля из водных растворов при использовании в качестве экстрагента раствор алкилфенольной смолы Октофор 10S показали, что:

- 1) данный экстрагент может быть использован для извлечения никеля из водных растворов;
- 2) степень извлечения никеля в органическую фазу очень зависит от pH исходного водного раствора никеля, причем максимум извлечения находится в области pH 8-9;
- 3) продолжительность экстракции никеля должна составлять 15-20 минут;
- 4) предполагаемый механизм экстракции – хелатный, экстракция протекает с образованием хелатных комплексов типа  $[Ni(NH_3)_m(H_2O)*m(HR)_2]$ .

В качестве реэкстрагента может быть использован раствор соляной кислоты концентрацией 20 г/л, при использовании которого достигается извлечение в водную фазу за одну ступень реэкстракции около 90 %.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М. Никель. - М.: Наука и технологии. - 2000. - В 3-х томах. – Т. 1. – 617 с.
- [2] Цветная металлургия Республики Казахстан. – Электронный ресурс: [https://rusmet.ru/cvetnaya\\_metallurgiya\\_respubliki\\_kazahstan/](https://rusmet.ru/cvetnaya_metallurgiya_respubliki_kazahstan/)
- [3] Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. - М.: Металлургия, 1988. - 784 с.
- [4] Набойченко С.С., Ни Л.П., Шнеерсон Я.М. и др. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. - Екатеринбург: ГОУ УГТУ-УПИ, 2002. - 940 с.
- [5] Григорьева Н.А., Флейтлих И.Ю. – Экстракционные технологии переработки растворов выщелачивания окисленных никелевых руд / Материалы Международной конференции «Актуальные вопросы металлургии цветных металлов». - М., 2011. – С. 112-117.

[6] Пашков Г. Л., Флейтлих И. Ю., Григорьева Н. А., Плешков М. А. Экстракция никеля и кобальта из растворов выщелачивания окисленных никелевых руд в системах с Суанех 301 // Цветные металлы. – 2018. - № 8. – С. 28-34.

[7] Indje Mihaylov. Solvent extractants for nickel and cobalt: New opportunities in aqueous processing // JOM. – 2003. - Volume 55. – P.P. 38-42. – Электронная версия на сайте: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11837-003-0123-x>

[8] Букин В.И. Экстракция редких и цветных металлов олигомерами алкилфенолов и ее использование для извлечения, концентрирования и разделения элементов из нейтральных и щелочных сред: Автореф. дис... д-ра хим. наук – М.: МИТХТ им. М.В.Ломоносова, 1990. – 37 с.

[9] Preston J.S. Solvent extraction of metals by carboxylic acids // Chemistry and Industry. – 1985. – P. 322–325.

### **"Октофор-10s" алкилфенолды шайыр негізіндегі реагентпен никельді экстракциялық алу** Д.М. Зейлгабиденова<sup>id</sup>, Г.А. Усольцева<sup>id</sup>, А.Б. Сұлтанбаева<sup>id</sup>, А.Ж. Алтмышбаева<sup>id</sup>

**Аңдатпа.** Мақалада "Октофор-10s" алкилфенол шайырына негізделген экстрагентті пайдалану мүмкіндігі қарастырылады және дәлелденеді. Ол үшін экстракция процесіне екі фактордың әсері зерттелді: бастапқы су фазасының рН және экстракция ұзақтығы. Никельдің шығарылуы су фазасының рН-на байланысты екендігі анықталды. Никельдің максималды шығарылуына рН шамамен 9 аймағында қол жеткізілетіні көрсетілген. РН-ның сілтілі аймаққа өсуі фазалық бөліну уақытының едәуір артуына әкеледі, бұл никельдің шығарылуына теріс әсер етеді. Зерттеу барысында 20 минут ішінде процесті жүргізу су фазасының оңтайлы рН жағдайында никельдің шамамен 90% органикалық фазаға өту үшін жеткілікті екендігі анықталды. Реэкстрагент ретінде 20 г/л концентрациясы бар тұз қышқылының ерітіндісін пайдалану ұсынылды, оны пайдалану кезінде алынған реэкстракт фазасында никельдің 98% - дан астамы жетті. "Октофор-10s" алкилфенолды шайыры негізінде экстрагент никелін экстракциялаудың хелатты механизмі туралы болжам жасалды.

**Негізгі сөздер.** Никель экстракциясы, құрамында никель бар су ерітіндісі, Октофор-10s алкилфенол шайыры, күрделі қосылыс, экстракция дәрежесі, таралу коэффициенті.

### **Extraction of nickel by the reagent based on alkylphenol resin "Oktofor-10S"** D.M. Zeilgabidenova<sup>id</sup>, G.A. Ussoltseva<sup>id</sup>, A.B. Sultanbayeva<sup>id</sup>, A. Altmyshbayeva<sup>id</sup>

**Abstract.** The article considers and proves possibility of using the extractant on the basis of alkylphenol resin "Oktofor-10S". For this purpose, the influence of two factors on the extraction process was studied: the pH of the initial aqueous phase and the duration of extraction. It was found that nickel extraction strongly depends on the pH of the aqueous phase. It was shown that the maximum nickel extraction is achieved in the pH region around 9. An increase in pH to a more alkaline region causes a significant increase in the phase separation time, which has a negative effect on nickel extraction. In the course of studies it was also found that a 20-minute process is sufficient to transfer about 90 % of nickel to the organic phase under optimal pH conditions of the aqueous phase. A hydrochloric acid solution with a concentration of 20 g/l was suggested to be used as a reextractant, which achieved more than 98 % of nickel in the resulting reextract phase. The assumption of the chelate mechanism of nickel extraction of the extractant based on the alkylphenolic resin "Oktofor-10S" was made.

**Keywords.** Nickel extraction, nickel-containing aqueous solution, alkylphenolic resin "Oktofor-10S", complex compound, extraction degree, distribution coefficient.

## ПЕРСПЕКТИВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

К.Т. Ескалина<sup>id</sup>, С.С. Коныратбекова<sup>id</sup>, А.Т. Хабиев<sup>id</sup>\*, С.Б. Юлусов<sup>id</sup>

Satbayev University, Казахстан, Алматы

\* [a.khabiyev@satbayev.university](mailto:a.khabiyev@satbayev.university)

**Аннотация.** В данной статье рассмотрены возможные способы переработки золотосодержащих техногенных отходов. Более подробно изучен состав техногенных отходов обогатительной фабрики месторождения «Жолымбет». Кроме того, представлена возможность переработки данного упорного и труднообогатимого сырья с использованием тиосульфатного выщелачивания благородных металлов. Так, возможным способом переработки золотосодержащих техногенных отходов может стать способ тиосульфатного выщелачивания. При этом в статье представлены результаты анализа техногенных отходов обогатительной фабрики месторождения «Жолымбет», включающие в себя результаты ренегнофлуорисцентного анализа, показывающие состав важнейших элементов, Результаты пробирного анализа хвостов обогатительных фабрик и химический состав проб. Так, содержание золота в исходном сырье составляет от 1,24 до 2,56 г/т, а его фазовый состав достаточно многообразен. Исходя из данных физико-химического анализа месторождения «Жолымбет» для извлечения благородных металлов было предложено использовать в дальнейшем комплексный подход.

**Ключевые слова.** гидromеталлургия, техногенные отходы, цианирование, выщелачивание, благородные металлы.

**Введение.** Мировой экономический кризис обусловил резкий спрос и рост цен на золото. Добыча благородного металла интенсивно расширяется за счёт вовлечения в переработку бедных руд новых коренных и забалансовых участков эксплуатируемых месторождений, старых рудных отвалов, а также техногенных отходов, основную часть которых составляют лежалые хвосты обогатительных фабрик.

В горно-металлургическом комплексе республики накопилось свыше 10 млрд. тонн твердых отходов обогащения руд, в которых содержится большое количество ценных металлов. Так, только в хвостохранилищах 11 золото-редкометалльных обогатительных фабрик аккумулировано порядка 150-170 тонн золота. По отдельным хвостохранилищам и их картам содержание золота достигает 2-2,5 г/т. Среднегодовой выход хвостов с одной фабрики по предприятиям золотодобычи находится на уровне 150-200 тыс. тонн.

Данное техногенное сырье, занимая огромные площади угодий, наносит значительный вред окружающей среде, ухудшая экологию региона.

Чаще всего в техногенных отходах сосредоточено трудноискрываемое золото, которое не удалось извлечь при переработке рудного сырья [1].

Во всех развитых странах мира вопросу переработки вторичного сырья и различных видов производственных отходов, содержащих цветные и драгоценные металлы или их соединения, уделяется большое внимание, так как это позволяет решить ряд важнейших технологических, экономических и экологических задач: вернуть в сферу производственной деятельности ценные и дефицитные металлы; снизить энергетические затраты на производство цветных металлов; предотвратить или существенно сократить попадание токсичных продуктов в природную среду.

Возможны два подхода к гидromеталлургической переработке подобного сырья – цианирование с введением дополнительных операций для устранения депрессии золота и использование альтернативных растворителей.

В настоящее время значительное количество золотосодержащего сырья в мировой практике перерабатывают с помощью цианида натрия [2-4]. В зависимости от структурных особенностей сырья дополнительно используют целый ряд технологических приемов, которые сводятся, в основном, к предварительному окислению сырья путем обжига руды или получения концентрата; бактериального окисления; обработки азотной кислотой; воздействия кислорода под большим давлением в автоклаве (редокс-процесс) и т.д.[5,6]. В большинстве случаев применяют хлорсодержащие водные системы (гипохлорит натрия, барботаж хлора

через пульпу и т.д.) [7]. Однако эти способы не всегда эффективны и, к тому же, использование цианидов и хлорсодержащих реагентов экологически небезопасно.

Практика показала, что технология цианирования экономична при содержании в руде значительного количества ценного компонента, но малоэффективна при переработке бедного и забалансового сырья. Недостатками цианирования являются неселективность, токсичность и длительность процесса.

Значительный интерес в мировой практике извлечения благородных металлов из природных и техногенных материалов вызывает процесс выщелачивания с применением тиосульфата натрия или аммония, или их смеси. [8-12]. В некоторых случаях в качестве добавки используют сульфит натрия.

Возможность применения серосодержащих реагентов. Следует сказать, что существует много вариантов использования серосодержащих реагентов, но все они имеют те или иные недостатки: образование элементарной серы и снижение показателей извлечения благородных металлов, плохая фильтруемость пульпы, высокая стоимость отдельных реагентов и т.д. Тем не менее, применение серосодержащих реагентов для извлечения благородных металлов является привлекательным вариантом ввиду нетоксичности, возможности глубокого вскрытия и восстановления, минуя стадию концентрирования.

Есть сведения об успешном применении варианта тиосульфатного выщелачивания золотосодержащих руд канадскими компаниями, но технологические особенности процесса производители сохраняют в строжайшей тайне. Лидерами в вопросах разработки технологий извлечения золота, в том числе и серосодержащими материалами является Китай, большое внимание этому вопросу уделено в работах «Иргиредмета» (Россия).

**Метод тиосульфатного выщелачивания.** Наиболее перспективный способ тиосульфатного выщелачивания был предложен и опробован авторами [13-14], которые предложили дорогостоящий тиосульфат частично заменить другими серосодержащими соединениями.

Предварительные исследования показали, что при взаимодействии элементарной серы с отдельными серосодержащими соединениями образуются полисульфиды, которые в сочетании с гидросульфидом являются активными растворителями благородных металлов. Однако для промышленной переработки сырья разного сложного состава имеющихся данных недостаточно, необходимы дополнительные исследования, касающиеся формирования композиционного реагента в зависимости от состава исходного сырья, использование взаимозаменяемых серосодержащих компонентов с целью удешевления выщелачивающего реагента, и исследование кинетики выщелачивания благородных и сопутствующих металлов. Значительное внимание в работе планируется уделить концентрированию благородных металлов электрохимическими методами. Следует отметить, что отличительной чертой композиционного реагента является нетоксичность и возможность его приготовления непосредственно на месте дислокации производства на имеющемся оборудовании.

**Результаты анализа техногенных отходов обогатительной фабрики месторождения «Жолымбет».** Для исследования были выбраны техногенные отходы обогатительной фабрики месторождения «Жолымбет», которая представляет собой упорное и труднообогатимое сырье с содержанием золота 1-3г/т.

Для адаптации данных техногенных отходов к условиям производства, либо для разработки рациональной технологии переработки, необходимо, прежде всего, их всестороннее изучение.

Содержание благородных металлов в пробах контролировали пробирным и атомно-абсорбционным методом. Фазовый и элементный состав определяли помощью рентгенофазового и рентгеноспектрального методов анализа.

Результаты рентгено-флуоресцентного метода анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1- Результаты ренегнофлуарисцентного анализа.

Наименование	Содержание, %										
	Fe	S	Si	Ba	Al	Pb	Na	Cu	Mg	As	Zn
Проба	12,7	4,8	14,2	12,9	2,1	0,3	0,7	0,1	0,2	0,02	0,3

Из таблицы следует, что в пробе в большом количестве содержатся железо, барий и кремний.

Данные пробирного и химического анализов приведены в таблицах 2, 3

Таблица 2- Результаты пробирного анализа хвостов обогатительных фабрик

Наименование пробы	Массовая доля определяемых элементов, г/т	
	Au	Ag
Проба	1,83	30,24

По данным пробирного анализа содержание золота в исследуемой пробе содержится 1,83г/т, а серебра 30,24 г/т. Далее представлен химический состав проб.

Таблица 3 - Химический состав проб

Наименование пробы	Содержание элементов, г/т	
	Au	Ag
Проба	1,24	25,45

Согласно химическому анализу, содержание золота и серебра несколько ниже по сравнению с пробирным.

Рентгенофазовый анализ выявил наличие в пробе кварц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> - 51,8 %, барит BaSO<sub>4</sub> - 22,7 % и натроярозит NaFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> - 21,1 %, в меньшем количестве - гипс Ca(SO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> - 4,5 %.

**Вывод.** Проведенные исследования показали, что содержание золота в исходном сырье составляет от 1,24 до 2,56 г/т, а его фазовый состав достаточно многообразен. Таким образом, из данных физико-химических исследований техногенных минеральных образований месторождения «Жолымбет», можно сделать вывод, что для извлечения благородных металлов необходим комплексный подход.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Котляр Ю.А., Меретуков М.А., Стрижко А.С. Металлургия благородных металлов. М.: МИСИС, 2005, т.1. 431с.
- [2] Евдокимов А.В., Войчаников Г.И., Хмельницкая О.Д., Муллов В.М. Кинетика растворения золота в области высокой концентрации цианида натрия // (ОАО «Иргиридмет»). Современные методы технологической минералогии в процессах комплексной и глубокой переработки минерального сырья: Материалы международного совещания «Плаксинские чтения-2012», Петрозаводск.С.253.
- [3] Елшин В.В., Колодин А.А., Овсюков А.Е., Мальчихин А.С. Особенности цианистого выщелачивания золота в цикле измельчения // *Металлург.* 2013, №7. С. 86-90.
- [4] Евдокимов А.В. Исследование процесса интенсивного цианирования золотосодержащих гравитационных концентратов: Автореф. дис канд. техн. наук. // ИрГТУ, Иркутск, 2012, 19 с.
- [5] Богородский А.В., Баликов С.В., Емельянов Ю.Е., Копылова Н. В. Автоклавное окисление сульфидных золотосодержащих концентратов // *Цветная металлургия.* 2011, №4.С. 68-72.
- [6] Синев Л.А., Сажин Ю.Г. Термообработка сульфидных золотомышьяковых концентратов в бескислородной атмосфере // Материалы 16- Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд из техногенного сырья», Екатеринбург, 2011. С. 240-244.
- [7] Hasab Mehdi Ghobeiti, Raygan Shahram, Rashchi Fereshten. Chloride-hypochlorite leaching of gold from a mechanically activated refractory sulfide concentrate. // *Hydrometallurgy,* 2013,138.P.59-64.
- [8] Гудков А.С., Жучков И.А., Минеев Г.Г. Механизм и кинетика сульфит-тиосульфатного растворения золота. *Известия вузов. Цветная металлургия,* 2010, №5.С. 17-21.

[9] Senanayake G., Zhang X.M. Gold leaching by copper (II) in ammoniacalthiosulphate solutions in the presence of additives. Pt II. Effect of residual Cu (II), pH and redox potentials on reactivity of colloidal gold // Hydrometallurgy, 2012, 115-116 P.21-29.

[10] Senanayake G. Gold leaching by copper (II) in ammoniacalthiosulphate solutions in the presence of additives. Pt I.A review of hard-soft and Lewis acid-base properties and interactions of ions. // Hydrometallurgy, 2012,115-116 P. 1-20.

[11] Feng D., van Deventer J.S.J. Thiosulphate leaching of gold in the presence of orthophosphate and polyphosphate. // Hydrometallurgy, 2011,106, №1-2. P.38-45.

[12] Zelinsky A.G., Novgorodtseva O.N. EQCM study of the dissolution of gold in thiosulfate solutions // Hydrometallurgy, 2013, 138.P. 79-83.

[13] Бегалинов А., Медеуов Ч.К., Абдуллаев О.Т. Тиосульфатное выщелачивание золота // Горный журнал, Москва, 2008, №5. С.48-52.

[14] Патент РК №30742. Способ извлечения драгоценных металлов //Бегалинов А., Медеуов Ч.К., Ахметжанов и др. Опубл.2000г.

### **Құрамында алтыны бар техногендік қалдықтарды қайта өңдеу перспективалары**

**К.Т. Ескалина<sup>ID</sup>, С.С. Коныратбекова<sup>ID</sup>, А.Т. Хабиев<sup>ID</sup>, С.Б. Юлусов<sup>ID</sup>**

**Андатпа.** Бұл мақалада құрамында алтын бар техногендік қалдықтарды өңдеудің мүмкін әдістері қарастырылған. "Жолымбет" кен орнындағы байыту фабрикасының техногенді қалдықтарының құрамы толығырақ зерттелді. Бұдан басқа, асыл металдарды тиосульфатты шаймалауды пайдалана отырып, осы берік және қиын байытылатын шикізатты қайта өңдеу мүмкіндігі ұсынылған. Сонымен, құрамында алтын бар техногендік қалдықтарды өңдеудің мүмкін әдісі тиосульфатты шаймалау әдісі болуы мүмкін. Бұл ретте мақалада маңызды элементтердің құрамын, байыту фабрикаларының қалдықтарын сынамалық талдау нәтижелерін және сынамалардың химиялық құрамын көрсететін ренегнофлуорисценттік талдау нәтижелерін қамтитын "Жолымбет" кен орнының байыту фабрикасының техногендік қалдықтарын талдау нәтижелері ұсынылған. Сонымен, шикізат құрамындағы алтынның мөлшері 1,24-тен 2,56 г / т - ға дейін, ал оның фазалық құрамы өте алуан түрлі. "Жолымбет" кен орнын физика-химиялық талдау деректерін негізге ала отырып, асыл металдарды алу үшін одан әрі кешенді тәсілді қолдану ұсынылды.

**Негізгі сөздер.** гидрометаллургия, техногендік қалдықтар, циандау, шаймалау, бағалы металдар.

### **Prospects for processing gold-containing technogenic waste**

**K.T. Yeskalina<sup>ID</sup>, S.S. Konyratbekova<sup>ID</sup>, A.T. Khabiyev<sup>ID</sup>, S.B. Yulusov<sup>ID</sup>**

**Abstract.** This article discusses possible ways of processing gold-containing technogenic waste. The composition of technogenic waste from the processing plant of the Zholymbet deposit has been studied in more detail. In addition, the possibility of processing this stubborn and difficult-to-enrich raw materials using thiosulfate leaching of precious metals is presented. Thus, a possible way of processing gold-containing technogenic waste may be the method of thiosulfate leaching. At the same time, the article presents the results of the analysis of man-made waste from the processing plant of the Zholymbet deposit, including the results of a renegnofluorescence analysis showing the composition of the most important elements, the results of assay analysis of the tailings of processing plants and the chemical composition of samples. Thus, the gold content in the feedstock ranges from 1.24 to 2.56 g / t, and its phase composition is quite diverse. Based on the data of the physico-chemical analysis of the Zholymbet deposit for the extraction of precious metals, it was proposed to use an integrated approach in the future.

**Keywords.** hydrometallurgy, technogenic waste, cyanidation, leaching, precious metals.

## ПОИСКОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ЭКСТРАКЦИИ МЕДИ РЕАГЕНТАМИ ФЕНОЛЬНОГО ТИПА

А.А. Ерсайынова<sup>id</sup>, А.А. Сейдалиева<sup>id</sup>, А.К. Танысбекова<sup>id</sup>, Г.А. Усольцева<sup>id</sup>

Satbayev University, Казахстан, г. Алматы

[g.ussoltseva@satbayev.university](mailto:g.ussoltseva@satbayev.university)

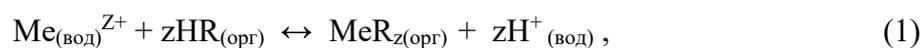
**Аннотация.** В данной статье установлено, что для экстракционного извлечения меди можно использовать реагенты фенольного типа, производимые в Российской Федерации, которые значительно дешевле экстрагентов дальнего зарубежья. Установлено, что на степень извлечения меди из водных растворов экстрагентами фенольного типа оказывают влияние следующие технологические факторы: pH водной фазы и концентрация меди в исходном водном растворе. Показано, что максимальное извлечение меди достигается в нейтральной и щелочной среде, однако рост pH водной фазы более 9 вызывает увеличение продолжительности разделения фаз. Добавление в состав экстрагента высших спиртов фракций C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub> до 15 объемных % позволяет улучшить скорость разделения фаз без уменьшения степени извлечения меди в органическую фазу. Реэкстракция меди возможна растворами серной кислоты, что соответствует классическим представлениям поведения катионообменных экстрагентов.

**Ключевые слова.** Экстракция, медьсодержащий водный раствор, фенольный реагент, коэффициент распределения, степень извлечения.

**Введение.** Значительная доля источников медьсодержащего сырья представлена смешанными и окисленными рудами, которые чаще всего нерентабельно перерабатывать пирометаллургическими методами, поэтому в настоящее время медь из подобных руд извлекают методами гидрометаллургии, в частности методами подземного и кучного выщелачивания [1-3]. Получаемые продуктивные растворы на фоне большого количества примесей содержат малое количество меди, поэтому для их переработки следует использовать методы, позволяющие селективно извлекать медь из растворов и сконцентрировать, что позволяют сделать ионообменные и экстракционные методы [2, 4-6].

Экстракционная технология характеризуется высокой избирательностью по отношению к извлекаемому металлу, что позволяет вести процесс при малой продолжительности технологического цикла, сравнительно небольших затратах и расходах химических реагентов. Экстракционные методы позволяют не только селективно извлекать медь из растворов, но и одновременно обогащать их по меди, с получением растворов, из которых возможно химическое и электрохимическое осаждение меди и ее соединений. Кроме того, к числу преимуществ экстракции относятся: возможность организации автоматизированного и в ряде случаев цифровизированного непрерывного высокопроизводительного процесса; уменьшение капитальных и эксплуатационных затрат; проведение процесса при атмосферном давлении и температуре; улучшение условий труда.

Медь в водных растворах представлена преимущественно в виде катионов, поэтому в качестве реагентов для экстракции используют в основном катионообменные экстрагенты. Условием протекания катионообменной экстракции является более высокая энергия гидратации ионов, переходящих из органической фазы в водную, по сравнению с извлекаемыми из водного раствора ионами [2, 4-6]. В общем виде катионообменная экстракция может быть описана уравнением:



где R - кислотный остаток органической кислоты.

Экстракцию меди из бедных растворов органическими растворителями успешно используют на некоторых заводах в США и Африке. Этот способ предусматривает в стадии реэкстракции органической фазы получение водного раствора, содержащего до 90 г/л меди, который затем может быть переработан методом электролиза или автоклавным способом с получением компактной меди или медного порошка. Примерами такого промышленного

процесса является экстракция меди из кислых растворов (с содержанием меди 1-3 г/дм<sup>3</sup>) кучного выщелачивания окисленных медных руд с применением в качестве экстрагентов Lix-64N и Lix-684.

При реэкстракции меди, происходит разрушение металлоорганических комплексов. При этом получают концентрированные медные растворы и регенерируется экстрагирующая фаза. В упрощенном виде процесс реэкстракции меди раствором кислоты описывается следующим уравнением:



Для извлечения меди из продуктивных растворов методом экстракции в настоящее время используют следующие реагенты [7-11]:

- азотсодержащие (в основном амины), эффективно действующие в растворах хлоридов, а в сернокислых растворах экстрагирующие только железо, можно использовать для извлечения меди из аммиачных растворов;
- нейтральные органофосфорные соединения (трибутилфосфат), с высокими показателями экстрагирующие медь из хлоридных растворов, не содержащих Fe<sup>3+</sup>;
- алкилфосфорные кислоты, пригодные для разделения меди и цинка из хлоридных и нитратных растворов при отсутствии в них Fe<sup>3+</sup>;
- кислоты с карбоксильными группами (нафтеновые) высокомолекулярные, пригодные для разделения меди, никеля, железа, цинка, кадмия, кобальта в сернокислых растворах;
- жирные кислоты (олеиновая, линолиновая, элестеариновая) и их мыла, экстрагирующие медь из нейтральных и щелочных растворов;
- поверхностно-активные экстрагенты: полипропиленгликоль, высокомолекулярные сульфоновые кислоты, алкиларилсульфоновая кислота.

Таким образом, перечень промышленных экстрагентов для извлечения меди довольно ограничен ввиду ограничений по примесям, присутствующим в водных растворах, поэтому актуальной проблемой в настоящее время является поиск новых реагентов для селективного экстракционного извлечения меди из получаемых продуктивных растворов.

**Методика исследований.** При выполнении исследований использовали модельный водные растворы с содержанием меди около 3 и 5 г/л, приготавливаемые путем растворения сульфата меди в воде. В растворы для стабилизации добавляли до pH около 4 небольшое количество 0,1 моль/л раствора серной кислоты. Для достижения и регулирования в водной фазе требуемой величины pH в процессе экстракции использовали растворы серной кислоты (0,1 моль/л) и едкого натра (0,5 моль/л).

Определение меди в водном растворе производили объемным титрованием иодометрическим методом. Содержание меди в органической фазе определяли расчетным путем по изменению содержания меди в водном растворе в ходе экстракции.

В качестве реагентов для экстракции были использованы фенольные смолы – Яррезин Б и Октофор 10S. Для получения экстрагента необходимое количество смол (до достижения концентрации смол в органической фазе 0,25 моль/л) растворяли в очищенном керосине с добавкой высших спиртов фракций C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub> в количестве от 0 до 25 объемных %.

Для реэкстракции меди из органической фазы использовали раствор серной кислоты концентрацией 0,5 моль/л. Выбор концентрации кислоты продиктован ограниченным наличием данного реагента.

Экстракцию и реэкстракцию меди проводили с использованием делительных воронок. Перемешивание органической и водной фаз осуществляли с помощью механической пропеллерной мешалки при скорости перемешивания от 100 до 500 об/мин. Продолжительность процессов экстракции, реэкстракции и разделения фаз измеряли с помощью лабораторного секундомера.

**Результаты и их обсуждение.** При изучении влияния pH водной фазы на степень извлечения (E,%) и коэффициент распределения меди (D) между органической и водной

фазами обнаружено, что при достижении в водной фазе  $pH \sim 4$  начинал выпадать в осадок гидроксид меди и водная фаза представляла собой пульпу гидроксида меди в воде. Экстракцию проводили при соотношении органической и водной фаз, равном 1:1 в течение 10 минут. Отмечено, что водная фаза после экстракции становилась прозрачной только при  $pH_{исх} \leq 4$ . В остальных случаях взвесь гидроксида меди не исчезала. Отбор проб водной фазы для определения содержания в них меди производили поэтому сразу после активного перемешивания рафината, анализ каждого рафината производили не менее 3 раз. Результаты экстракции представлены в таблице 1 и на рисунке 1.

Таблица 1 – Экспериментальные данные по изучению влияния  $pH$  исходной водной фазы на извлечение меди экстрагентами на основе фенольных смол Яррезин Б и Октофор 10S

$pH_{исх}$	$pH_{раф}$	$C_{Cu\ раф}, Г/л$	$C_{Cu\ орг}, Г/л$	D	E, %
Экстракция меди раствором Яррезина Б в керосине					
2,98	3,84	2,86	1,71	0,60	37,42
5,04	4,88	2,73	1,84	0,67	40,27
7,09	5,79	2,35	2,22	0,94	48,58
9,01	6,33	1,91	2,66	1,39	58,21
Экстракция меди раствором Октофор 10S в керосине					
2,98	3,62	2,67	1,90	0,71	41,57
5,04	4,55	2,41	2,16	0,90	47,26
7,09	5,31	1,98	2,59	1,31	56,67
9,01	6,07	1,22	3,35	2,75	73,30
Примечание: $C_{исх} = 4,57$ г/л, $V_0:V_B = 1:1$ , $\tau = 10$ мин.					

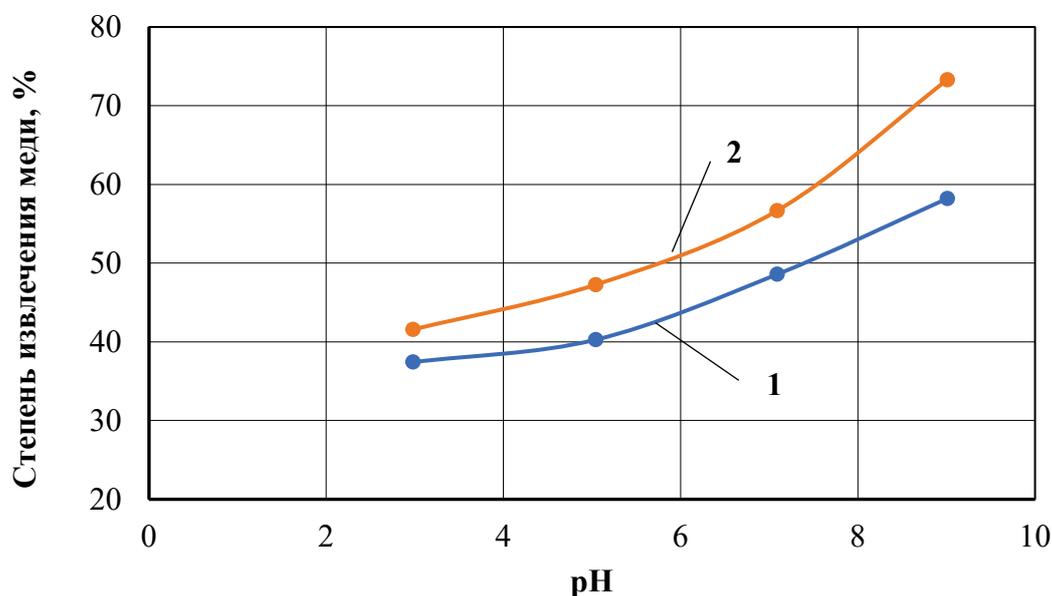


Рисунок 1 - Влияние  $pH$  водной фазы на степень извлечения меди в органическую фазу экстрагентами на основе фенольных смол Яррезин Б (1) и Октофор 10S (2)

Исходя из представленных данных, следует, что с повышением  $pH$  водной фазы извлечение и коэффициент распределения меди в органическую фазу при использовании экстрагентов на основе фенольных смол Яррезин Б и Октофор 10S растут и достигают в изученном интервале  $pH$  максимума при  $pH \sim 9$ . В то же время показатели экстракции экстрагентом на основе Октофора 10S несколько выше. Это может быть связано с тем, что в состав смолы входит сера, а медь, как известно, является халькофильным элементом.

Дальнейшее увеличение рН водной фазы является нежелательным, так как резко увеличивалось время разделения фаз (до 60 мин) и появлялась третья фаза, что говорит о возможном разрушении экстрагента в сильно щелочной среде.

Поскольку разделение фаз происходило медленно, последующие опыты проводили при рН ~ 3, при котором время разделения фаз составляло 5-7 минут. В таблице 2 представлены результаты, полученные в этих условиях при концентрациях меди в водных растворах 2,22 и 4,57 г/л. Как видим, степень извлечения меди экстрагентами на основе фенольных смол Яррезин Б и Октофор 10S из менее концентрированного раствора значительно выше. Характер экстракции меди экстрагентами в этом случае тоже сохраняется – экстрагируемость меди экстрагентом на основе Октофора 10S выше и достигает 72,2 %.

Таблица 2 – Экстракция меди экстрагентами на основе фенольных смол Яррезин Б и Октофор 10S при концентрации меди в исходном растворе 3 и 4,5 г/л

$C_{Cu\text{ исх.}}$ , г/л	$pH_{\text{раф}}$	$C_{Cu\text{ раф.}}$ , г/л	$C_{Cu\text{ орг.}}$ , г/л	D	E, %
Экстракция меди раствором Яррезина Б в керосине					
2,22	4,01	0,81	1,41	1,74	63,60
4,57	3,84	2,86	1,71	0,60	37,42
Экстракция меди раствором Октофор 10S в керосине					
2,22	4,12	0,62	1,60	2,58	72,22
4,57	3,62	2,67	1,90	0,71	41,57
Примечание: $V_0:V_B = 1:1$ , $pH_{\text{исх}} = 2,98-3,03$ , $\tau = 10$ мин.					

В ходе экстракции было замечено, что добавка в состав экстрагента высших спиртов фракций С<sub>4</sub>-С<sub>9</sub> до 15 объемных % позволяет улучшить скорость разделения фаз без уменьшения степени извлечения меди в органическую фазу. Дальнейший рост содержания спиртов в составе органической фазы не приводит к изменению скорости разделения фаз.

Для установления возможности реэкстракции меди раствором серной кислоты как наиболее технологичного реагента использовали экстракты, полученные при экстракции меди в области рН около 9 (см. таблицу 1). Результаты реэкстракции меди в одну ступень из полученных экстрактов раствором серной кислоты концентрацией 0,5 моль/л при соотношении фаз 1:1 и продолжительности 10 минут представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Реэкстракция меди из полученных экстрактов раствором серной кислоты концентрацией 0,5 моль/л

Экстракт на основе смолы	$C_{Cu\text{ экстракт.}}$ , г/л	$C_{Cu\text{ реэкт.}}$ , г/л	$C_{Cu\text{ орг. кон.}}$ , г/л	E, %
Яррезин Б	2,66	2,48	0,18	93,24
Октофор 10S	3,35	3,02	0,33	90,15
Примечание: $V_0:V_B = 1:1$ , $pH_{\text{исх}} = 2,98-3,03$ , $\tau = 10$ мин.				

Из представленных данных следует, что серную кислоту вполне можно использовать в качестве реагента для реэкстракции меди из экстрактов, полученных при экстракции с использованием экстрагентов на основе фенольных смол Яррезин Б и Октофор 10S.

**Выводы.** Поискные исследования по использованию экстрагентов на основе фенольных смол Яррезин Б и Октофор 10S для экстракции меди из водных растворов показали, что:

– степень извлечения меди выше в нейтральной и щелочной средах, однако с повышением рН более 4 увеличивается продолжительность разделения фаз и в рафинате медь присутствует в виде гидроксида;

– увеличение концентрации меди в водном растворе снижает показатели экстракции;

- замечено, что добавка высших спиртов влияет на скорость разделения фаз и не отражается на извлечении меди во время экстракции;
- в качестве реагента с успехом может быть использована серная кислота концентрацией 0,5 моль/л.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Меретуков М.Д. Подземное выщелачивание медных руд // Цветные металлы. – 2018. – С. 21-26.
- [2] Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 263 с.
- [3] Padilla, R. Kinetics of copper dissolution from sulfidized chalcopyrite at high pressures in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – O<sub>2</sub> / R. Padilla, P. Pavez, M. C. Ruiz // Hydrometallurgy. – 2008. – Vol. 91. – No 1-4. – P. 113-120.
- [4] Основы жидкостной экстракции / Г. А. Ягодин, С. З. Каган, В. В. Тарасов [и др.]. – М.: Химия, 1981. – 400 с.
- [5] Медиханов, Д. Г. Экстракция как способ извлечения меди из растворов выщелачивания руд и продуктов их обогащения / Д. Г. Медиханов, С. И. Дружинина, Л. Д. Шевелёва. – Алматы : «Ракурс», 1995. – 20 с.
- [6] Townsend, B. The solvent extraction of copper – a perspective / B. Townsend, K. J. Severs // Mining magazine. – 1990. – Vol. 162. – No 1. – P. 26-27.
- [7] Касиков А.Г. Использование жидкостной экстракции в новых гидрометаллургических процессах переработки медно-никелевого сырья Кольской горно-металлургической компании. // Цветные металлы.– 2012. – № 7. – С. 29-33.
- [8] Мартиросян В.А., Лисовская Ю.О., Сасунцян М.Э. Извлечение меди из растворов сернокислотного выщелачивания золотомедных сульфидных концентратов Дрмбона методом экстракции // Вестник Государственного инженерного университета Армении. Серия «Химические и природоохранные технологии». – 2014. – №1. – С. 1-7.
- [9] Медведев А.С., Хамхаш А. Исследования по гидрометаллургической технологии переработки сульфидных медных концентратов // Технология металлов. – 2007.– №3.– С. 2-7.
- [10] Пат. 2339713 РФ. МПК С22В15/00; С 22В3/30. Способ экстракции меди из сернокислых растворов. / Воронин Д.Ю, Панин В.В. Крылова Л.Н.; Оpubл. 16.04.2007. // Электронная версия на сайте <http://www.findpatent.ru>
- [11] Davenport W.G., King M., Schlesinger M., Biswas A.K. Extractive metallurgy of copper. – Pergamon, 2002. - 434 p.

#### Фенол типті реагенттермен мысты экстракциялау саласындағы іздестіру зерттеулері

А.А. Сейдалиева<sup>ORCID</sup>, А.К. Танысбекова<sup>ORCID</sup>, А.А. Ерсайынова<sup>ORCID</sup>, Г.А. Усольцева<sup>ORCID</sup>

Satbayev University, Қазақстан, Алматы

\* [g.ussoltseva@satbayev.university](mailto:g.ussoltseva@satbayev.university)

**Аңдатпа.** Іздестіру зерттеулері барысында мысты экстракциялық алу үшін Ресей Федерациясында шығарылатын, алыс шетел экстрагенттерінен едәуір арзан фенол типті реагенттерді пайдалануға болатындығы анықталды. Фенол түріндегі экстрагенттермен су ерітінділерінен мыс алу дәрежесіне Келесі технологиялық факторлар әсер ететіні анықталды: су фазасының рН және бастапқы су ерітіндісіндегі мыс концентрациясы. Мыстың максималды шығарылуына бейтарап және сілтілі ортада қол жеткізілетіні көрсетілген, алайда су фазасының рН 9-дан асуы фазалардың бөліну ұзақтығының артуына әкеледі. Экстрагент құрамына С4-С9 фракцияларының жоғары спирттерін 15 көлемдік % - ға қосу Мыстың органикалық фазаға шығарылу дәрежесін төмендетпей фазалардың бөліну жылдамдығын жақсартуға мүмкіндік береді. Мысты күкірт қышқылының ерітінділерімен қайта өңдеуге болады, бұл катион алмасу экстрагенттерінің мінез-құлқының классикалық идеяларына сәйкес келеді.

**Негізгі сөздер.** Экстракция, құрамында мыс бар су ерітіндісі, фенол типті реагент, бөлу коэффициенті, алу дәрежесі.

**Exploratory research in the field of copper extraction with phenolic reagents**  
A.A. Seidaliyeva , A.K. Tanysbekova , A.A. Yersainova , G.A. Ussoltseva   
[g.ussoltseva@satbayev.university](mailto:g.ussoltseva@satbayev.university)

**Abstract.** During the exploratory studies it was found that for the extraction of copper can be used reagents of phenolic type produced in the Russian Federation, which are much cheaper than the extractants of foreign countries. It has been established that the degree of copper extraction from aqueous solutions by phenolic-type extractants is influenced by the following technological factors: pH of the aqueous phase and the concentration of copper in the initial aqueous solution. It is shown that the maximum extraction of copper is achieved in a neutral and alkaline environment, but an increase in the pH of the aqueous phase over 9 causes an increase in the duration of phase separation. Addition of higher alcohols of C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub> fractions up to 15 vol. % in the extractant composition allows improving the speed of phase separation without reducing the degree of copper extraction into the organic phase. Re-extraction of copper is possible with sulfuric acid solutions, which corresponds to the classical concepts of the behavior of cation-exchange extractants.

**Keywords.** Extraction, copper-containing aqueous solution, phenolic reagent, partition coefficient, recovery rate.

## АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ В МОДЕЛЬНЫХ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

А.Э. Гайнуллиев<sup>ib</sup>, Г.А. Усольцева<sup>ib</sup>, А.О. Байконурова<sup>ib</sup>

Satbayev University, Казахстан, Алматы

[g.ussoltseva@satbayev.university](mailto:g.ussoltseva@satbayev.university)

**Аннотация.** В данной статье анодного растворения меди в сульфатных электролитах установлено, на процесс анодного растворения влияет концентрация меди в составе электролита. Выявлено, что при концентрации меди в электролите 10 г/л образуется медный порошок, а при концентрации меди в электролите 25 г/л происходит образование медного покрытия. Добавка в состав электролита органического спирта этиленгликоля вызывает некоторое снижение активности растворения меди и в то же время приводит к образованию более мелкодисперсного осадка. При увеличении концентрации этиленгликоля характер поляризационных кривых не меняется, но происходит их смещение при равных потенциалах в сторону меньшей силы тока, в результате чего происходит менее активное растворение меди на аноде и больший выход металла на катоде, что подтвердилось полученными результатами.

**Ключевые слова.** Анодное растворение, медь, сульфатный электролит, этиленгликоль, потенциодинамические исследования, поляризационные кривые.

**Введение.** Высокая стоимость многокомпонентных сплавов цветных металлов требует решить задачу их рациональной и комплексной переработки. Проблема рециклинга металлов является актуальной, так как вторичные многокомпонентные сплавы цветных металлов накапливаются не локально, а в мировом масштабе. Кроме того, ухудшение качества природного сырья способствует вовлечению всевозможных металлосодержащих отходов и отработанных металлов и сплавов. Поэтому актуальной и практически значимой задачей является разработка технологий переработки вторичных сплавов цветных металлов с получением концентратов и/или порошков цветных и редких металлов. Одним из методов переработки сплавов цветных металлов, в том числе и медных, может явиться их переработка методом электролиза. В процессе электролиза важными этапами являются анодное растворение и электроосаждение металлов на катоде.

Большинство источников, касающихся переработки медно-никелевых сплавов, предполагают комбинированные технологии, которые включают в себя первоначальный переплав на аноды с последующим их анодным растворением в сульфатных электролитах и гидрометаллургической переработкой электролита, включающей в себя выделение никеля в виде сульфата и регенерацию медного сульфатного электролита [1-3]. Недостатком методов является многоступенчатая очистка медного сульфатного электролита от никеля и выделение никеля не в металлическом виде, а в форме сульфата. Преимущество – возможность извлечения благородных металлов в отдельный продукт.

Другим направлением переработки медно-никелевых сплавов является комбинирование электрохимических и ионообменных методов. Так, например, авторы [4-6] предлагают проводить электролитическое рафинирование меди из анодов, содержащих никель, цинк и другие примеси. Согласно этому способу сначала проводят анодное растворение и электроэкстракцию меди. Переработку электролита после электроосаждения меди и дополнительной очистки от меди проводят с получением никелевого раствора, его выпаривании до концентрации серной кислоты 400-600 г/л, экстракции из упаренного раствора кислоты и возврата реэкстракта, содержащего серную кислоту, в схему электролитического рафинирования меди. Далее никелевый раствор очищают от цинка ионообменными способами и перерабатывают его с получением электролитического никеля.

**Основная часть.** Целью исследований, представленных в настоящей работе, являлось установление закономерностей анодного растворения меди в сернокислых растворах медного купороса в присутствии органического спирта – этиленгликоля ( $C_2H_4(OH)_2$ ).

Выбор сернокислого медьсодержащего электролита основан на том, что он прост по составу, является достаточно стабильным, высокотехнологичным и дешевым. Кроме того, при его использовании, благодаря способности серной кислоты предупреждать накопление одновалентных ионов меди и предупреждать гидролиз соединений меди, могут применяться высокие плотности тока, что позволяет в конечном итоге получать мелкокристаллические медные порошки с высоким выходом по току.

Медьсодержащий электролит готовили растворением навесок медного купороса в дистиллированной воде с добавлением расчетных количеств серной кислоты и этиленгликоля, выступающего в качестве поверхностно-активного вещества. Поверхностно-активные свойства этиленгликоля могут быть основаны на некоторых его химических свойствах. Так, для спиртов в присутствии серной кислоты при нагревании характерна реакция внутримолекулярной дегидратации:



Кроме того, может происходить отщепление атома водорода от спирта в его же молекуле по межмолекулярной реакции дегидратации с образованием простого эфира и воды, например следующим образом:



Обе реакции могут отражаться, прежде всего, на электролитической проводимости электролитов и подвижности ионов меди. Кроме того, предполагаем, что в ходе реакций могут происходить изменения поверхностных свойств образующегося медного осадка и, как следствие, изменение структуры образующегося электролитического медного порошка [7].

Определение содержания меди в электролитах проводили путем объемного титрования тиосульфатом натрия в присутствии иодистого калия и крахмала, используемого в качестве индикатора. При изучении влияния этиленгликоля были выбраны следующие его концентрации в составе электролита, г/л: 2; 20; 50.

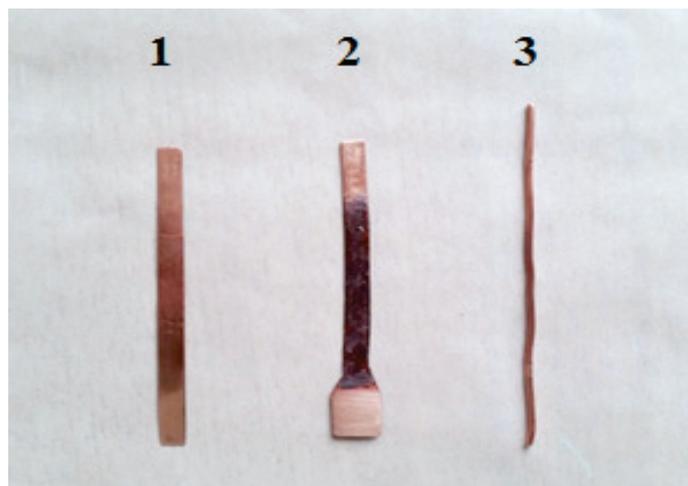
Изучение анодного растворения меди проводили потенциостатическим методом. В качестве электрода сравнения во время анодного растворения использовали медную проволоку диаметром 0,6 мм, запрессованную в пробку и погруженную непосредственно в рабочий раствор. Вспомогательный и рабочий электроды были выполнены в виде пластинок из катодной меди с содержанием меди 99,8 %. К числу основных примесей относились цинк, никель, железо, олово и сера, но их содержание составляло не более 50 г/т.

Для выполнения исследований электроды сначала зачищали наждачной бумагой, затем проводили кратковременное травление (1-2 мин) концентрированной азотной кислотой, после чего их промывали дистиллированной водой, высушивали и покрывали лаком нерабочие поверхности.

Фотография подготовленных к работе электродов приведена на рисунке 1.

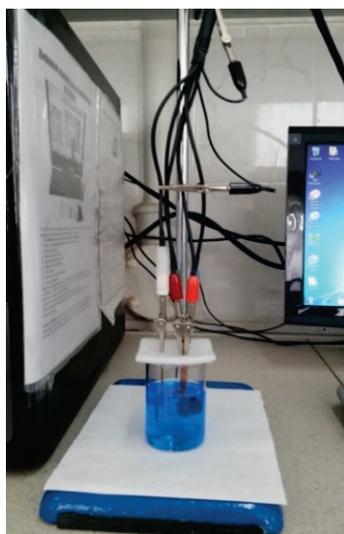
В состав установки для проведения потенциодинамических исследований процесса анодного растворения меди (рисунок 2) входили электролитическая ячейка в собранном виде, персональный компьютер со встроенным потенциостатом в комплекте с монитором клавиатурой и мышью.

По окончании процесса электролиза проверяли состояние электродов, производили взвешивание анода (вспомогательного электрода) и записывали наблюдения и результаты в рабочий журнал.



Электроды: 1 – вспомогательный; 2 – рабочий; 3 – сравнения

Рисунок 1 – Медные электроды, используемые для изучения анодного растворения меди



*a)*



*б)*

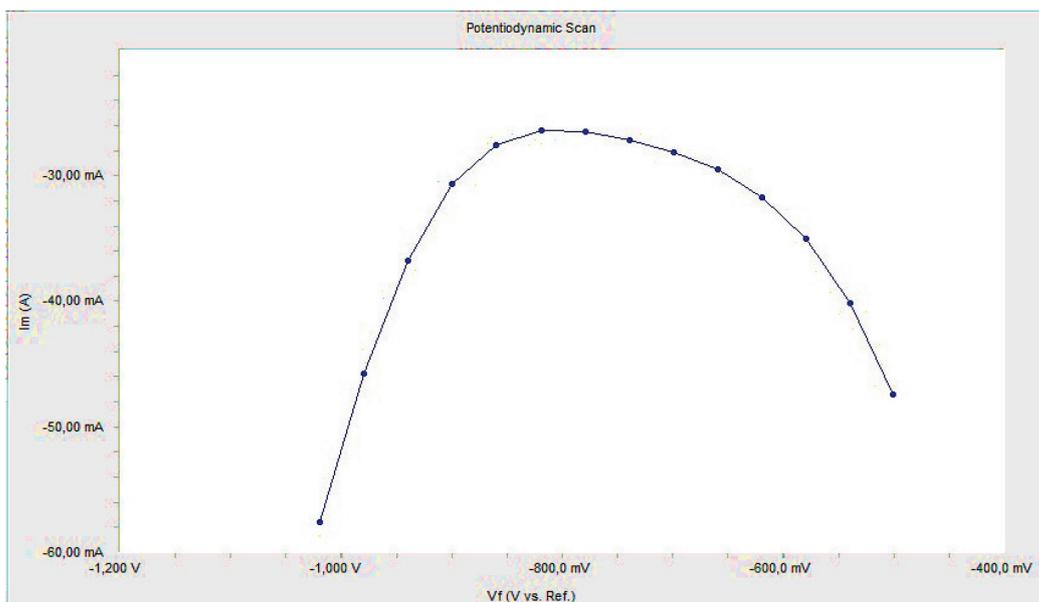
*a* – собранная электролитическая ячейка; *б* – установка для проведения потенциодинамических исследований анодного растворения меди

Рисунок 2 – Монтаж установки для выполнения потенциодинамических исследований анодного растворения меди

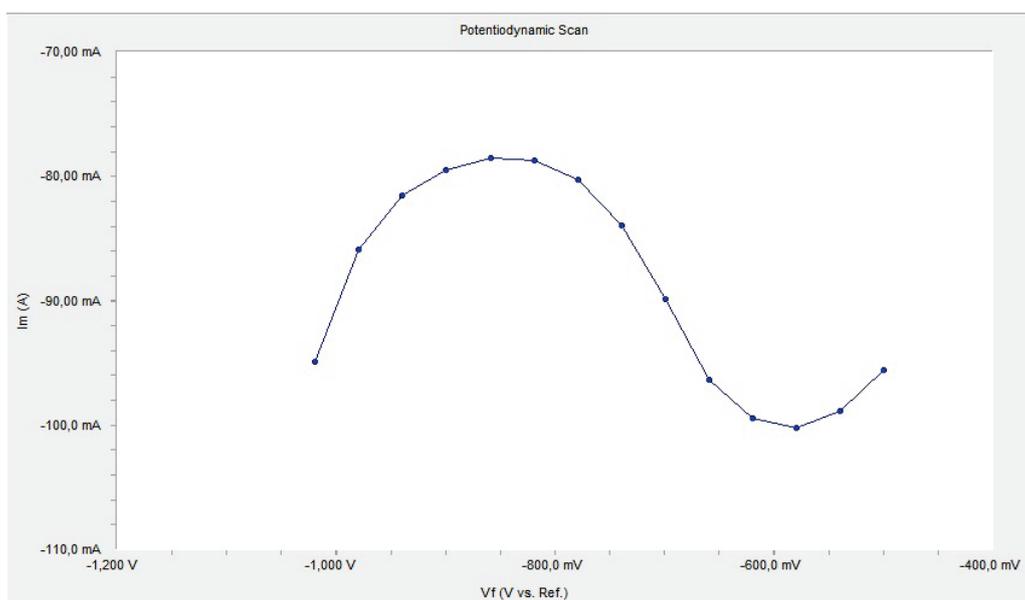
Для того, чтобы оценить влияние этиленгликоля на процесс анодного растворения меди, сначала провели эксперименты без добавления спирта при использовании электролитов следующего состава:

- 1) 10 г/л Cu, 25 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и
- 2) 25 г/л Cu, 25 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Полученные поляризационные кривые представлены на рисунке 3.



a)



б)

Состав электролита: а - 10 г/л Cu, 25 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; б - 25 г/л Cu, 25 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Рисунок 3 – Потенциодинамические исследования анодного растворения меди в сернокислом медьсодержащем электролите

Выбор концентрации серной кислоты основан на литературных сведениях, из которых известно, что кислотность электролита более 20 г/л способствует не только более активному растворению анода, но и сдвигает область образования порошковой меди в сторону меньших ее концентраций в составе электролита.

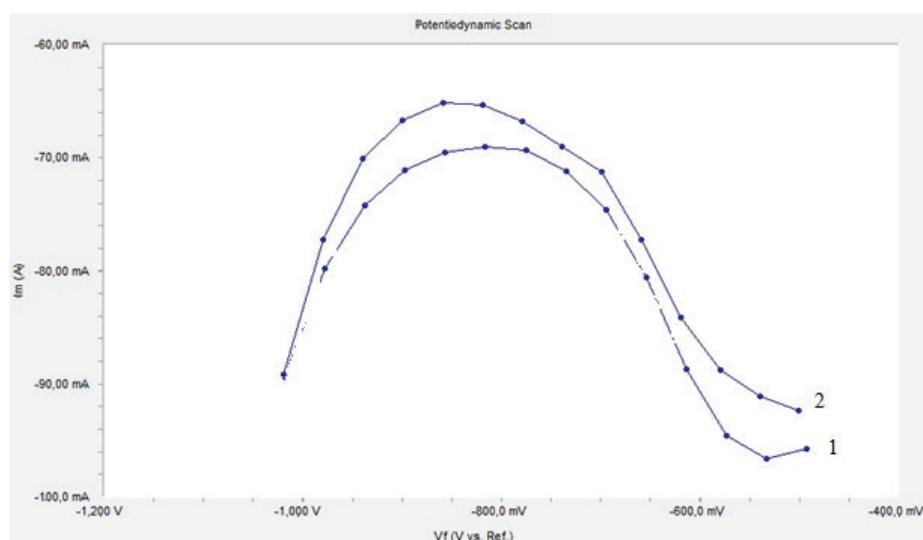
Замечено, что на степень растворения анода в единицу времени влияет концентрация меди. Отмечено, что при концентрации меди в электролите 10 г/л образуется медный порошок, а при концентрации меди в электролите 25 г/л происходит образование медного покрытия.

Обобщенные данные потенциодинамических исследований анодного растворения меди из вышеуказанных электролитов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты потенциодинамических исследований анодного растворения меди из сульфатного электролита

Состав электролита (Cu + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), г/л	I <sub>a</sub> , мА		V <sub>a</sub> , мВ		m <sub>a</sub> , г		Δm <sub>a</sub> , г
	макс.	мин.	при I <sub>макс.</sub>	при I <sub>мин.</sub>	нач.	кон.	
10 + 25	57,58	26,41	1019,00	819,3	0,9864	0,9859	0,0005
25 + 25	100,20	78,76	579,30	859,2	0,9773	0,9763	0,0010

Потенциодинамические исследования анодного растворения меди в присутствии этиленгликоля выполняли для электролита с содержанием меди и серной кислоты 25 г/л. Результаты исследований по влиянию добавки в состав электролита этиленгликоля представлены на рисунке 4 и в таблице 2.



Состав электролитов:

- 1 – 25 г/л Cu + 25 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2 г/л этиленгликоль;
- 2 – 25 г/л Cu + 25 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 50 г/л этиленгликоль

Рисунок 4 – Потенциодинамические исследования анодного растворения меди в сульфатном электролите с добавкой этиленгликоля

Как видно из рисунка 4, при увеличении концентрации этиленгликоля характер кривых не меняется, но происходит их смещение при равных потенциалах в сторону меньшей силы токов, что может вызывать менее активное растворение меди на аноде и больший выход металла на катоде, что подтвердилось полученными результатами (таблица 2).

Таблица 2 – Результаты потенциодинамических исследований анодного растворения меди в сульфатном электролите состава 25 г/л Cu и 25 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с добавкой этиленгликоля

Концентрация этиленгликоля, г/л	I <sub>a</sub> , мА		V <sub>a</sub> , мВ		m <sub>a</sub> , г		Δm <sub>a</sub> , г
	макс.	мин.	при I <sub>макс.</sub>	при I <sub>мин.</sub>	нач.	кон.	
0	100,2	78,54	579,3	859,2	0,9773	0,9763	0,0010
2	96,0	68,0	539,4	819,4	0,9254	0,9250	0,0004
20	97,0	70,0	499,4	859,3	0,9250	0,9230	0,0020
50	92,0	65,0	500,4	859,2	0,9230	0,9225	0,0005

**Выводы.** Как следует из приведенных исследований и анализа литературных данных, на степень анодного растворения влияет ряд факторов: концентрация серной кислоты и меди в составе электролита, плотность тока, наличие перемешивания, температура электролиза и наличие в составе электролита поверхностно-активных веществ, к которым относится большинство органических соединений. В ходе исследований установлено, что на процесс анодного растворения меди оказывает значительное влияние добавка этиленгликоля. В частности, потенциодинамические исследования показали, что при увеличении концентрации этиленгликоля происходит смещение поляризационных кривых при равных потенциалах в сторону меньшей силы тока. Количественно это выражено в повышении выхода меди по току и измельчению получаемого осадка. Влияние концентрации меди выражено более явно: при содержании меди в составе электролита 25 г/л образовывалось медное покрытие, а не медный порошок.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] Пат. RU2434065 (РФ). Способ переработки сульфидных медно-никелевых сплавов. / Е.Н. Селиванов, О.В. Нечвоглед, Л.Ю. Удоева, В.М. Чумарев, С.В. Мамяченков, В.Г. Лобанов. Заявка: 2010136601/02, 31.08.2010. Оpubл. 20.11.2010, Бюл. №32.

[2] Пат. RU2237750 (РФ). Способ электролитического рафинирования меди и никеля из медно-никелевых сплавов. / Н.М. Теляков, Д.В. Горленков, Л.М. Шалыгин, Э.Ю. Степанова, А.Н. Теляков, О.В. Романова. Заявлено 29.04.2003. Оpubл. 10.10.2004. – Электронный ресурс на сайте: <http://www.freepatent.ru/patents/2237750>

[3] Пат. RU2232913 (РФ). Способ электролитического рафинирования меди. / А.А. Рюмин, О.И. Скирда, Н.А. Ладин, Г.Н. Дылько, А.Н. Логойко. Заявлено 14.01.2003. Оpubл. 10.08.2004. – Электронный ресурс на сайте: <http://www.freepatent.ru/patents/2232913>

[4] Пат. RU2152459 (РФ). Способ электролитического рафинирования меди. / Г.П. Мироевский, К.А. Демидов, И.Г. Ермаков, А.Н. Голов, О.А. Хомченко, И.О. Попов, М.А. Шкодин. Заявлено 16.12.1999. Оpubл. 10.07.2000. – Электронный ресурс на сайте: <http://www.freepatent.ru/patents/2152459>

[5] Горленков Д.В. Разработка технологии растворения медно-никелевых анодов, содержащих драгоценные металлы, при высоких плотностях тока. / Дисс. канд. техн. наук. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный горный институт, 2009.

[6] Горленков Д.В., Теляков А.Н., Степанова Э.Ю. и др. Утилизация отходов электротехнических предприятий. // Тезисы докладов международной конференции «Металлургические технологии и экология». – СПб.: Изд. Дом «Руда и металлы», 2003. – С. 81-84.

[7] Спирты. Свойства спиртов. Получение спиртов. // Электронная версия на сайте <http://www.kristallikov.net/page44.html>

#### Мыс үлгісін сульфатты ерітінділерде этиленгликольдің қатысуымен анодты еруі

А.Ә. Гайнуллин<sup>ORCID</sup>, Г.А. Усольцева<sup>ORCID</sup>, А.О. Байконурова<sup>ORCID</sup>

Satbayev University, Казахстан, Алматы

**Аңдатпа.** Сульфатты электролиттердегі Мыстың анодты еруін зерттеу барысында электролит құрамындағы мыстың концентрациясы анодты еру процесіне әсер ететіні анықталды. Электролиттегі мыс концентрациясы 10 г/л болған кезде мыс ұнтағы пайда болады, ал электролиттегі мыс концентрациясы 25 г/л болған кезде мыс жабыны пайда болады. Электролит құрамына этиленгликоль органикалық спирттің қосылуы Мыстың еру белсенділігінің біршама төмендеуін тудырады және сонымен бірге ұсақ дисперсті тұнба түзуге әкеледі. Этиленгликоль концентрациясының жоғарылауымен поляризациялық қисықтардың табиғаты өзгермейді, бірақ олардың ығысуы тең потенциалдарда аз ток күшіне қарай жүреді, нәтижесінде анодта Мыстың аз белсенді еруі және катодта металдың көбірек шығуы орын алады, бұл алынған нәтижелермен расталды.

**Негізгі сөздер.** Анодты еру, мыс, сульфатты электролит, этиленгликоль, потенциодинамикалық зерттеулер, поляризация қисықтары.

## **Anodic dissolution of copper in model sulfate solutions in the presence of ethylene glycol**

**A.A. Gaynulliev**<sup>ID</sup>, **G.A. Ussoltseva**<sup>ID</sup>, **A.O. Baikonurova**<sup>ID</sup>

Satbayev University, Kazakhstan, Almaty

**Abstract.** In the course of studies of anodic dissolution of copper in sulfate electrolytes it was found that the concentration of copper in the electrolyte affects the process of anodic dissolution. It was found that at copper concentration in the electrolyte of 10 g/l copper powder is formed, while at copper concentration in the electrolyte of 25 g/l copper coating is formed. Addition of ethylene glycol organic alcohol to the electrolyte causes a slight decrease in the dissolution activity of copper and at the same time leads to the formation of a more finely dispersed precipitate. By increasing the concentration of ethylene glycol the character of polarization curves does not change but they are shifted at equal potentials towards a lower current strength resulting in less active dissolution of copper at the anode and a higher yield of metal at the cathode which was confirmed by the obtained results.

**Keywords.** Anodic dissolution, copper, sulfate electrolyte, ethylene glycol, potentiodynamic studies, polarization curves.

# АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ В МОДЕЛЬНЫХ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

А.Ә. Гайнуллиев<sup>id</sup>, Г.А. Усольцева<sup>id</sup>, А.О. Байконурова<sup>id</sup>

Satbayev University, Казахстан, Алматы

[g.ussoltseva@satbayev.university](mailto:g.ussoltseva@satbayev.university)

**Аннотация.** В данной статье анодного растворения меди в сульфатных электролитах установлено, на процесс анодного растворения влияет концентрация меди в составе электролита. Выявлено, что при концентрации меди в электролите 10 г/л образуется медный порошок, а при концентрации меди в электролите 25 г/л происходит образование медного покрытия. Добавка в состав электролита органического спирта этиленгликоля вызывает некоторое снижение активности растворения меди и в то же время приводит к образованию более мелкодисперсного осадка. При увеличении концентрации этиленгликоля характер поляризационных кривых не меняется, но происходит их смещение при равных потенциалах в сторону меньшей силы тока, в результате чего происходит менее активное растворение меди на аноде и больший выход металла на катоде, что подтвердилось полученными результатами.

**Ключевые слова.** Анодное растворение, медь, сульфатный электролит, этиленгликоль, потенциодинамические исследования, поляризационные кривые.

**Введение.** Высокая стоимость многокомпонентных сплавов цветных металлов требует решить задачу их рациональной и комплексной переработки. Проблема рециклинга металлов является актуальной, так как вторичные многокомпонентные сплавы цветных металлов накапливаются не локально, а в мировом масштабе. Кроме того, ухудшение качества природного сырья способствует вовлечению всевозможных металлосодержащих отходов и отработанных металлов и сплавов. Поэтому актуальной и практически значимой задачей является разработка технологий переработки вторичных сплавов цветных металлов с получением концентратов и/или порошков цветных и редких металлов. Одним из методов переработки сплавов цветных металлов, в том числе и медных, может явиться их переработка методом электролиза. В процессе электролиза важными этапами являются анодное растворение и электроосаждение металлов на катоде.

Большинство источников, касающихся переработки медно-никелевых сплавов, предполагают комбинированные технологии, которые включают в себя первоначальный переплав на аноды с последующим их анодным растворением в сульфатных электролитах и гидрометаллургической переработкой электролита, включающей в себя выделение никеля в виде сульфата и регенерацию медного сульфатного электролита [1-3]. Недостатком методов является многоступенчатая очистка медного сульфатного электролита от никеля и выделение никеля не в металлическом виде, а в форме сульфата. Преимущество – возможность извлечения благородных металлов в отдельный продукт.

Другим направлением переработки медно-никелевых сплавов является комбинирование электрохимических и ионообменных методов. Так, например, авторы [4-6] предлагают проводить электролитическое рафинирование меди из анодов, содержащих никель, цинк и другие примеси. Согласно этому способу сначала проводят анодное растворение и электроэкстракцию меди. Переработку электролита после электроосаждения меди и дополнительной очистки от меди проводят с получением никелевого раствора, его выпаривании до концентрации серной кислоты 400-600 г/л, экстракции из упаренного раствора кислоты и возврата реэкстракта, содержащего серную кислоту, в схему электролитического рафинирования меди. Далее никелевый раствор очищают от цинка ионообменными способами и перерабатывают его с получением электролитического никеля.

**Основная часть.** Целью исследований, представленных в настоящей работе, являлось установление закономерностей анодного растворения меди в сернокислых растворах медного купороса в присутствии органического спирта – этиленгликоля ( $C_2H_4(OH)_2$ ).

Выбор сернокислого медьсодержащего электролита основан на том, что он прост по составу, является достаточно стабильным, высокотехнологичным и дешевым. Кроме того,

при его использовании, благодаря способности серной кислоты предупреждать накопление одновалентных ионов меди и предупреждать гидролиз соединений меди, могут применяться высокие плотности тока, что позволяет в конечном итоге получать мелкокристаллические медные порошки с высоким выходом по току.

Медьсодержащий электролит готовили растворением навесок медного купороса в дистиллированной воде с добавлением расчетных количеств серной кислоты и этиленгликоля, выступающего в качестве поверхностно-активного вещества. Поверхностно-активные свойства этиленгликоля могут быть основаны на некоторых его химических свойствах. Так, для спиртов в присутствии серной кислоты при нагревании характерна реакция внутримолекулярной дегидратации:



Кроме того, может происходить отщепление атома водорода от спирта в его же молекуле по межмолекулярной реакции дегидратации с образованием простого эфира и воды, например следующим образом:



Обе реакции могут отражаться, прежде всего, на электролитической проводимости электролитов и подвижности ионов меди. Кроме того, предполагаем, что в ходе реакций могут происходить изменения поверхностных свойств образующегося медного осадка и, как следствие, изменение структуры образующегося электролитического медного порошка [7].

Определение содержания меди в электролитах проводили путем объемного титрования тиосульфатом натрия в присутствии иодистого калия и крахмала, используемого в качестве индикатора. При изучении влияния этиленгликоля были выбраны следующие его концентрации в составе электролита, г/л: 2; 20; 50.

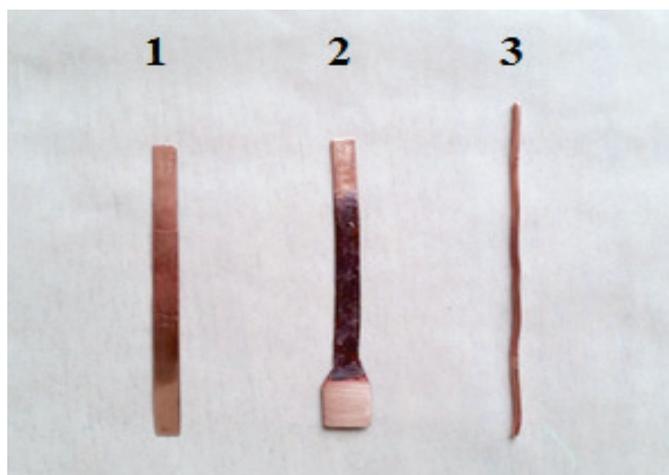
Изучение анодного растворения меди проводили потенциостатическим методом. В качестве электрода сравнения во время анодного растворения использовали медную проволоку диаметром 0,6 мм, запрессованную в пробку и погруженную непосредственно в рабочий раствор. Вспомогательный и рабочий электроды были выполнены в виде пластинок из катодной меди с содержанием меди 99,8 %. К числу основных примесей относились цинк, никель, железо, олово и сера, но их содержание составляло не более 50 г/т.

Для выполнения исследований электроды сначала зачищали наждачной бумагой, затем проводили кратковременное травление (1-2 мин) концентрированной азотной кислотой, после чего их промывали дистиллированной водой, высушивали и покрывали лаком нерабочие поверхности.

Фотография подготовленных к работе электродов приведена на рисунке 1.

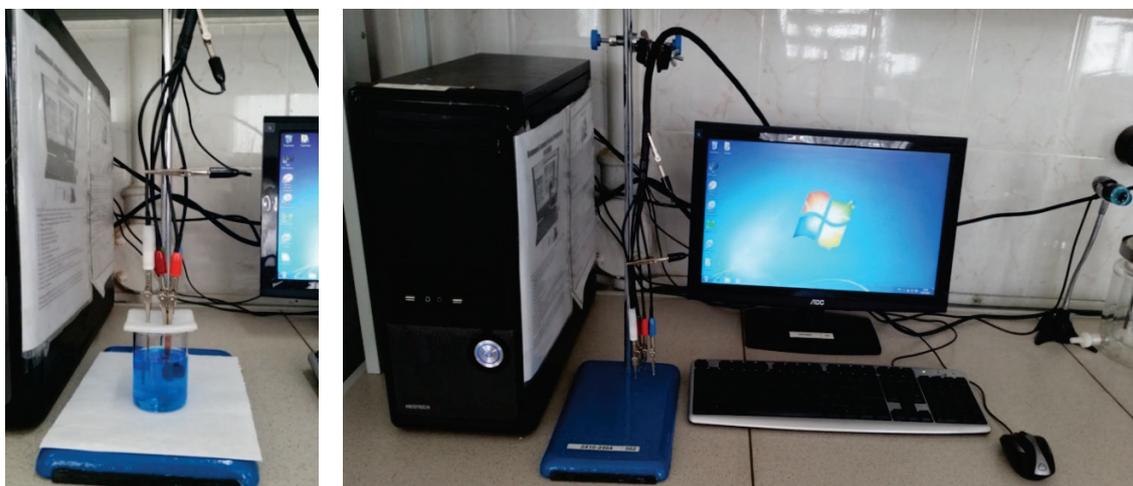
В состав установки для проведения потенциодинамических исследований процесса анодного растворения меди (рисунок 2) входили электролитическая ячейка в собранном виде, персональный компьютер со встроенным потенциостатом в комплекте с монитором клавиатурой и мышью.

По окончании процесса электролиза проверяли состояние электродов, производили взвешивание анода (вспомогательного электрода) и записывали наблюдения и результаты в рабочий журнал.



Электроды: 1 – вспомогательный; 2 – рабочий; 3 – сравнения

Рисунок 1 – Медные электроды, используемые для изучения анодного растворения меди



*a)*

*б)*

*a* – собранная электролитическая ячейка; *б* – установка для проведения потенциодинамических исследований анодного растворения меди

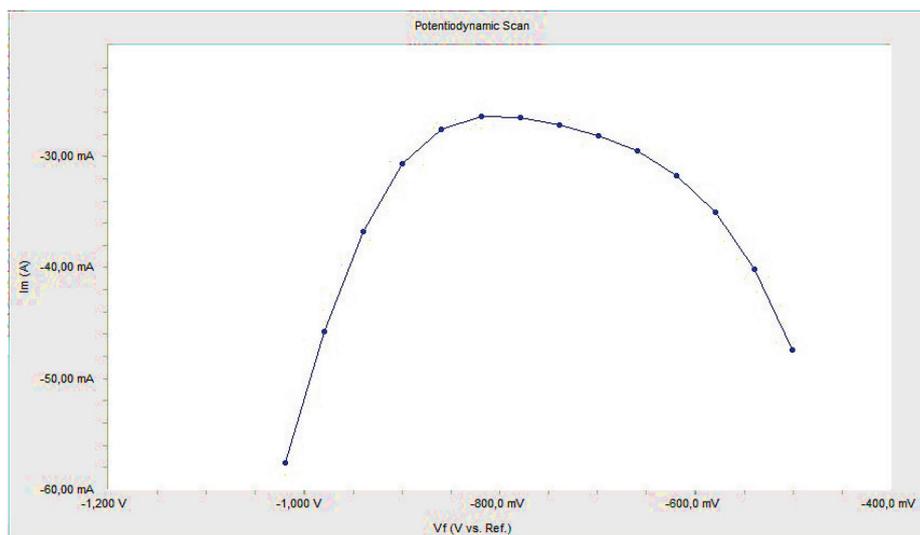
Рисунок 2 – Монтаж установки для выполнения потенциодинамических исследований анодного растворения меди

Для того, чтобы оценить влияние этиленгликоля на процесс анодного растворения меди, сначала провели эксперименты без добавления спирта при использовании электролитов следующего состава:

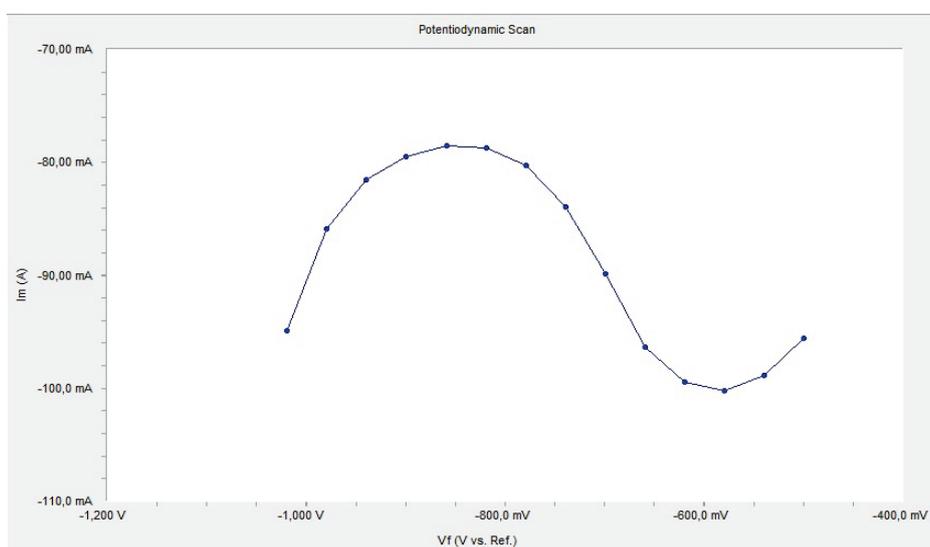
3) 10 г/л Cu, 25 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и

4) 25 г/л Cu, 25 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Полученные поляризационные кривые представлены на рисунке 3.



a)



б)

Состав электролита: а - 10 г/л Cu, 25 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; б - 25 г/л Cu, 25 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Рисунок 3 – Потенциодинамические исследования анодного растворения меди в сернокислом медьсодержащем электролите

Выбор концентрации серной кислоты основан на литературных сведениях, из которых известно, что кислотность электролита более 20 г/л способствует не только более активному растворению анода, но и сдвигает область образования порошковой меди в сторону меньших ее концентраций в составе электролита.

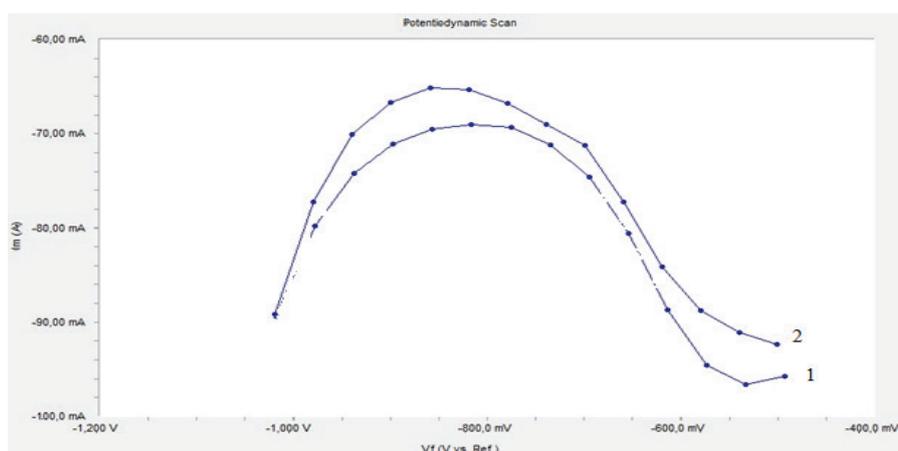
Замечено, что на степень растворения анода в единицу времени влияет концентрация меди. Отмечено, что при концентрации меди в электролите 10 г/л образуется медный порошок, а при концентрации меди в электролите 25 г/л происходит образование медного покрытия.

Обобщенные данные потенциодинамических исследований анодного растворения меди из вышеуказанных электролитов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты потенциодинамических исследований анодного растворения меди из сульфатного электролита

Состав электролита (Cu + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), г/л	I <sub>a</sub> , мА		V <sub>a</sub> , мВ		m <sub>a</sub> , г		Δm <sub>a</sub> , г
	макс.	мин.	при I <sub>макс.</sub>	при I <sub>мин.</sub>	нач.	кон.	
10 + 25	57,58	26,41	1019,00	819,3	0,9864	0,9859	0,0005
25 + 25	100,20	78,76	579,30	859,2	0,9773	0,9763	0,0010

Потенциодинамические исследования анодного растворения меди в присутствии этиленгликоля выполняли для электролита с содержанием меди и серной кислоты 25 г/л. Результаты исследований по влиянию добавки в состав электролита этиленгликоля представлены на рисунке 4 и в таблице 2.



Состав электролитов:

- 1 – 25 г/л Cu + 25 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2 г/л этиленгликоль;  
 2 – 25 г/л Cu + 25 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 50 г/л этиленгликоль

Рисунок 4 – Потенциодинамические исследования анодного растворения меди в сульфатном электролите с добавкой этиленгликоля

Как видно из рисунка 4, при увеличении концентрации этиленгликоля характер кривых не меняется, но происходит их смещение при равных потенциалах в сторону меньшей силы токов, что может вызывать менее активное растворение меди на аноде и больший выход металла на катоде, что подтвердилось полученными результатами (таблица 2).

Таблица 2 – Результаты потенциодинамических исследований анодного растворения меди в сульфатном электролите состава 25 г/л Cu и 25 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с добавкой этиленгликоля

Концентрация этиленгликоля, г/л	I <sub>a</sub> , мА		V <sub>a</sub> , мВ		m <sub>a</sub> , г		Δm <sub>a</sub> , г
	макс.	мин.	при I <sub>макс.</sub>	при I <sub>мин.</sub>	нач.	кон.	
0	100,2	78,54	579,3	859,2	0,9773	0,9763	0,0010
2	96,0	68,0	539,4	819,4	0,9254	0,9250	0,0004
20	97,0	70,0	499,4	859,3	0,9250	0,9230	0,0020
50	92,0	65,0	500,4	859,2	0,9230	0,9225	0,0005

**Выводы.** Как следует из приведенных исследований и анализа литературных данных, на степень анодного растворения влияет ряд факторов: концентрация серной кислоты и меди в составе электролита, плотность тока, наличие перемешивания, температура электролиза и

наличие в составе электролита поверхностно-активных веществ, к которым относится большинство органических соединений. В ходе исследований установлено, что на процесс анодного растворения меди оказывает значительное влияние добавка этиленгликоля. В частности, потенциодинамические исследования показали, что при увеличении концентрации этиленгликоля происходит смещение поляризационных кривых при равных потенциалах в сторону меньшей силы тока. Количественно это выражено в повышении выхода меди по току и измельчению получаемого осадка. Влияние концентрации меди выражено более явно: при содержании меди в составе электролита 25 г/л образовывалось медное покрытие, а не медный порошок.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] Пат. RU2434065 (РФ). Способ переработки сульфидных медно-никелевых сплавов. / Е.Н. Селиванов, О.В. Нечвоглод, Л.Ю. Удоева, В.М. Чумарев, С.В. Мамяченков, В.Г. Лобанов. Заявка: 2010136601/02, 31.08.2010. Оpubл. 20.11.2010, Бюл. №32.

[2] Пат. RU2237750 (РФ). Способ электролитического рафинирования меди и никеля из медно-никелевых сплавов. / Н.М. Теляков, Д.В. Горленков, Л.М. Шалыгин, Э.Ю. Степанова, А.Н. Теляков, О.В. Романова. Заявлено 29.04.2003. Оpubл. 10.10.2004. – Электронный ресурс на сайте: <http://www.freepatent.ru/patents/2237750>

[3] Пат. RU2232913 (РФ). Способ электролитического рафинирования меди. / А.А. Рюмин, О.И. Скирда, Н.А. Ладин, Г.Н. Дылько, А.Н. Логойко. Заявлено 14.01.2003. Оpubл. 10.08.2004. – Электронный ресурс на сайте: <http://www.freepatent.ru/patents/2233913>

[4] Пат. RU2152459 (РФ). Способ электролитического рафинирования меди. / Г.П. Мироевский, К.А. Демидов, И.Г. Ермаков, А.Н. Голов, О.А. Хомченко, И.О. Попов, М.А. Шкодин. Заявлено 16.12.1999. Оpubл. 10.07.2000. – Электронный ресурс на сайте: <http://www.freepatent.ru/patents/2152459>

[5] Горленков Д.В. Разработка технологии растворения медно-никелевых анодов, содержащих драгоценные металлы, при высоких плотностях тока. / Дисс. канд. техн. наук. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный горный институт, 2009.

[6] Горленков Д.В., Теляков А.Н., Степанова Э.Ю. и др. Утилизация отходов электротехнических предприятий. // Тезисы докладов международной конференции «Металлургические технологии и экология». – СПб.: Изд. Дом «Руда и металлы», 2003. – С. 81-84.

[7] Спирты. Свойства спиртов. Получение спиртов. // Электронная версия на сайте <http://www.kristallikov.net/page44.html>

#### Мыс үлгісін сульфатты ерітінділерде этиленгликольдің қатысуымен анодты еруі

А.Ә. Гайнуллин , Г.А. Усольцева , А.О. Байконурова 

Satbayev University, Казахстан, Алматы

[g.ussoltseva@satbayev.university](mailto:g.ussoltseva@satbayev.university)

**Аңдатпа.** Сульфатты электролиттердегі Мыстың анодты еруін зерттеу барысында электролит құрамындағы мыстың концентрациясы анодты еру процесіне әсер ететіні анықталды. Электролиттегі мыс концентрациясы 10 г/л болған кезде мыс ұнтағы пайда болады, ал электролиттегі мыс концентрациясы 25 г/л болған кезде мыс жабыны пайда болады. Электролит құрамына этиленгликоль органикалық спиртінің қосылуы Мыстың еру белсенділігінің біршама төмендеуін тудырады және сонымен бірге ұсақ дисперсті тұнба түзуге әкеледі. Этиленгликоль концентрациясының жоғарылауымен поляризациялық қисықтардың табиғаты өзгермейді, бірақ олардың ығысуы тең потенциалдарда аз ток күшіне қарай жүреді, нәтижесінде анодта Мыстың аз белсенді еруі және катодта металдың көбірек шығуы орын алады, бұл алынған нәтижелермен расталды.

**Негізгі сөздер.** Анодты еру, мыс, сульфатты электролит, этиленгликоль, потенциодинамикалық зерттеулер, поляризация қисықтары.

## Anodic dissolution of copper in model sulfate solutions in the presence of ethylene glycol

A.A. Gaynulliev , G.A. Ussoltseva , A.O. Baikonurova 

Satbayev University, Kazakhstan, Almaty

[g.ussoltseva@satbayev.university](mailto:g.ussoltseva@satbayev.university)

**Abstract.** In the course of studies of anodic dissolution of copper in sulfate electrolytes it was found that the concentration of copper in the electrolyte affects the process of anodic dissolution. It was found that at copper concentration in the electrolyte of 10 g/l copper powder is formed, while at copper concentration in the electrolyte of 25 g/l copper coating is formed. Addition of ethylene glycol organic alcohol to the electrolyte causes a slight decrease in the dissolution activity of copper and at the same time leads to the formation of a more finely dispersed precipitate. By increasing the concentration of ethylene glycol the character of polarization curves does not change but they are shifted at equal potentials towards a lower current strength resulting in less active dissolution of copper at the anode and a higher yield of metal at the cathode which was confirmed by the obtained results.

**Keywords.** Anodic dissolution, copper, sulfate electrolyte, ethylene glycol, potentiodynamic studies, polarization curves.

## ТЕХНОГЕННОЕ СЫРЬЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТЕЙ - СЫРЬЕВОЙ ИСТОЧНИК РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Е.Г. Бочевская<sup>id</sup>, А.С. Шарипова<sup>id</sup>, С.К. Килибаева<sup>id</sup>

Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Казахстан, Алматы  
[elena\\_bochevskaya@mail.ru](mailto:elena_bochevskaya@mail.ru)

**Аннотация.** Успешное применение редких металлов во многих областях народного хозяйства - в атомной и ядерной технике, в производстве жаропрочных и других специальных сталей, сплавов, в вакуумных приборах, в качестве полупроводников, катализаторов и так далее, все это привело к необходимости вовлечения в сферу производства редких металлов техногенного сырья металлургической и химической промышленности. В докладе представлены новые приоритетные направления по извлечению галлия и радиогенного изотопа осмий-187 из нетрадиционных источников сырья – продуктов газоочистки медеплавильного, фосфорного, алюминиевого производств и энергетической промышленности, извлечению рения из медного сырья, литиевого продукта из природных рассолов Казахстана, получению химических реагентов из техногенных продуктов металлургической промышленности.

**Ключевые слова.** рений, изотоп Os-187, галлий, осажденный диоксид кремния, литий, технология.

Различные месторождения полезных ископаемых Казахстана, такие как полиметаллические, медные, хромовые и железные руды, уголь, фосфориты, бокситы и другие содержат в разных количествах редкие и редкоземельные элементы.

В свинцово-цинковых рудах присутствуют индий, таллий, селен, теллур; в медных рудах – селен, теллур, рений, осмий. В бокситах спутниками алюминия являются галлий, ванадий, скандий, молибден и др. В некоторых месторождениях фосфоритов отмечено содержание галлия и рубидия. В урановых рудах присутствуют рений, скандий, а также группа редкоземельных элементов, в железных рудах – германий, в углях – галлий, титан и ряд цветных металлов.

Одним из направлений технического прогресса в области переработки цветных металлов является комплексность использования минерального сырья. Этот вопрос занимает центральное место в науке о металлургии и цветной металлургии, в частности, в связи с непрерывным сокращением запасов цветных металлов и ухудшением качества сырья.

В то же время на многих обогатительных и металлургических предприятиях Казахстана накоплены огромные отвалы отходов производств: хвосты обогащения руд, шлаки, пыли, шламы металлургических заводов, содержащие значительные количества цветных компонентов, в том числе и редкие металлы.

Например, в хвостах Жезказганской обогатительной фабрики содержится ~530 тыс. т меди, ~300 тыс. т цинка, более 700 т серебра, около 200 т рения, а также в них присутствует золото, платина, сера, редкие рассеянные и редкоземельные элементы. Утверждается, что еще более высокими содержаниями некоторых редких, цветных и благородных металлов характеризуются отходы свинцово-цинковых и золото-редкометалльных руд. Общее количество накопления отходов только цветной металлургии в Республике составляет около 5 млрд. т.

В химической промышленности Республики Казахстан значительное количество отходов характерно для производства желтого фосфора (шлак, пыли и др.). Вывоз этих продуктов на шламовые поля занимает большие земельные площади, что ухудшает экологию и приводит к безвозвратным потерям находящихся в них ценных компонентов.

В последнее время значительное внимание привлекают к себе зольные уносы от сжигания энергетических углей, содержащие редкие металлы (галлий, титан), целый ряд тяжелых цветных металлов (медь, свинец, цинк), а также в заметных количествах оксиды алюминия и кремния. Утилизация зольных уносов с извлечением ценных компонентов может решить проблему окружающей среды и комплексного использования сырья - углей.

Таким образом, отходы обогатительных фабрик, металлургических, химических производств, именуемые техногенным сырьем, необходимо считать значительным источником получения цветных, редких и благородных металлов. Вовлечение этих отходов в производство позволит увеличить комплексность использования сырья, повысить общее извлечение ценных компонентов и значительно улучшить экологию окружающей среды.

**Медное производство. В РГП «Жезказганредмет» (1992 г.) внедрена технология электродиализной переработки перрената аммония с высоким содержанием калия с получением рениевой кислоты и высокочистого перрената аммония (д.т.н. Абишева З.С., д.т.н. Загородняя А.Н. и д.т.н. Агапова Л.Я.).**

Конструкция, разработанного в Институте металлургии и обогащения (ИМиО), электродиализного аппарата (к.т.н. Бикинцев А.М.) позволяет использовать дешевые анодные материалы (графит, сплавы на основе свинца и пр.), исключив загрязнение кислоты материалом анода, что является важным условием для получения высокочистых растворов рениевой кислоты. Способ электродиализного получения рениевой кислоты и электродиализатор защищены авторскими свидетельствами СССР и патентами Республики Казахстан.

Жезказганское месторождение является уникальным с точки зрения содержания в нем рения и изотопа осмий-187, являющегося продуктом полураспада рения-187. **Впервые в мировой практике** организовано промышленное производство радиогенного Os-187 в Казахстане на РГП «Жезказганредмет» (д.т.н. Абишева З.С., 1995 г.). **Технология включает операции экстракции, реэкстракции, осаждения, обогащения промпродуктов гидро- и пирометаллургическими методами с получением кондиционных осмиевых концентратов, аффинаж осмия с получением металла химической чистоты 99,95 - 99,98 %, изотопной 99,4±0,2.** Извлечение рения из промывной серной кислоты на операции экстракции составляет 99,5; реэкстракции – 99,35; в товарный перренат аммония – 96,5 %. **Она не имеет аналогов и** позволяет решить экологические проблемы, связанные с выбросами вредных веществ в атмосферу.

**Впервые в мировой практике** снят баланс распределения осмия и рения по основным переделам металлургического, сернокислотного и редкометального производств с определением содержания металлов в газовой фазе. Выявлены основные продукты концентрирования осмия и каналы потерь рения. Выданы рекомендации по повышению степени извлечения рения в товарную продукцию.

Разработана и внедрена технология селективного выделения рения из маточных растворов в виде комплексных солей, с полным отделением рения от осмия и получением из комплексных солей перрената аммония (д.т.н. Загородняя А.Н., д.т.н. Абишева З.С.). Технология позволила повысить степень извлечения рения в перренат аммония в редкометальном цехе на 10 %.

Разработаны и проверены в промышленном масштабе технологические схемы извлечения **Re и Os-187 из** нетрадиционных источников сырья - отработанная промывная серная кислота, маточные растворы (1996 г.), межфазные взвеси (2011 г.), свинцовые шламы сернокислотного производства (2010 г.) (д.т.н. Абишева З.С., д.т.н. Загородняя А.Н., к.т.н. Бочевская Е.Г., к.т.н. Шарипова А.С.).

В экстракционной технологии получения рения образуется два техногенных продукта, снижающих прямое извлечение Re в готовую продукцию, «чернота» и перренат аммония, обогащенный калием (производственная терминология: «калийная соль»). «Чернота» выделяется в самостоятельный продукт на операции получения технического перрената аммония из пульпы, «калийная соль» - на операции перекристаллизации ТПА. Пульпа – смесь соли перрената аммония, маточного раствора и экстрагента, выделившаяся на операции твердофазной реэкстракции.

Выполнен большой комплекс исследований по изучению химического и вещественного составов «черноты» с привлечением современных приборов физических методов анализа. Установлено, что в ней содержатся триалкиламин (ТАА), который экстрагирует Re при

растворении пульпы, и тонкодисперсный осадок черного цвета. Проведены технологические исследования по разработке технологии переработки «черноты» с выделением из неё в самостоятельные продукты Re в виде перрената аммония, ТАА и осадка, содержащего малорастворимые соединения Re и Os (д.т.н. Загородняя А.Н., д.т.н. Абишева, к.т.н. Шарипова А.С.). Использование различных органических растворителей позволило извлечь из «черноты» ТАА, а из него аммиаком – рений; получить рассыпчатый осадок с высоким содержанием рения и изотопа осмий-187. Определены оптимальные режимные параметры процесса репульпации «черноты», которые были проверены в промышленном масштабе на производственных продуктах. Разработанная технология внедрена на практике.

Суммарный экономический эффект от усовершенствования экстракционной технологии извлечения рения на ЖМЗ составил 29,454 млн. долларов США, технология защищена 25 авторскими свидетельствами СССР и патентами РК, 7 из которых внедрены в производство.

**Алюминиевое производство и энергетическая промышленность.** Перспективным источником получения галлия являются пылевые уносы ряда производств. Разработана унифицированная технология извлечения галлия из летучих пылей фосфорного производства, электролиза алюминия и зольных уносов от сжигания энергетических углей. Предложены и отработаны варианты утилизации всех побочных продуктов, получающихся при переработке пылей и зольных уносов по разработанной технологической схеме. Потенциал извлечения галлия из пыли колеблется в среднем от 12 до 24 т в год в зависимости от его исходной концентрации 0,01-0,02 мас. % в продукте. Ожидаемый экономический эффект составляет более 3 млн. долларов США, получено 5 патентов РК.

**Фосфорное производство.** Разработана безотходная технология комплексной переработки шлаков фосфорного производства с получением минеральных наполнителей. Безотходная технология включает операции измельчения силикатно-кальциевого шлака, выщелачивания шлака кальцинированной содой, гидролитическую очистку от примесей с применением различных реагентов, осаждение диоксида кремния из силикатного раствора. Осажденный диоксид кремния соответствует марке БС-120 (Российская федерация), «Вулкасилу S» фирмы «Байер» или «Зеосил-175» фирмы «Рон-Пуленк».

Вторым ценным продуктом переработки шлаков является карбонатно-силикатный кек, представляющий собой светлый мелкодисперсный порошок, состоящий в основном из карбоната и силиката кальция. Он может быть использован в качестве добавок к портландцементу, в сухих смесях, в лакокрасочной промышленности в масляных красках вместо молотого барита, водоземлюльсионных красках, где он может заменить 50-60 % традиционных природных наполнителей. Растворы от промывки и нейтрализации направляются на производство детергентов в фосфорной промышленности.

Ожидаемый экономический эффект от внедрения составит 15 млн. долларов США. Способ получения «белой сажи» защищен патентами Республики Казахстан и может быть использован на предприятиях ближнего и дальнего зарубежья, перерабатывающих фосфорное сырье по пирометаллургической технологии.

**Природные рассолы.** Литий относится к числу важнейших энергетических материалов и стратегических ресурсов XXI века, являющегося веком технологий, охватывающих многие сферы деятельности человека. Многие соединения лития и сам металл приобрели исключительно важное экономическое и стратегическое значение, поэтому производство лития и литиевой продукции устойчиво и неуклонно растет. Мировой добычи металла может не хватить для производства электромобилей и аккумуляторов. Литий уже окрестили белой нефтью, поскольку Tesla и другие автокомпании используют его для производства литий-ионных аккумуляторов. Помимо аккумуляторов, в настоящее время он имеет крупные области применения в производстве стекла и керамики (30 %), смазочных материалов (11 %), металлургии (4 %), а также в производстве химикатов, фармацевтических препаратов, каучуков и так далее. Рост мирового спроса на литий оказывает влияние на развитие его производства с привлечением нового гидроминерального сырья. Казахстан имеет запасы литиеносного гидроминерального сырья, содержание лития в которых достигает

промышленного значения. Поэтому исследования по переработке пластовых рассолов, содержащих литий, являются важной актуальной задачей.

Разработана технология извлечения лития из пластовых рассолов месторождений нефти и газа с использованием неорганических сорбентов на основе оксидных соединений марганца, которая позволяет селективно извлекать литий из растворов с большим количеством сопутствующих компонентов без их предварительной очистки и корректировки pH среды. Извлечение лития из природных рассолов составило, %: на стадии сорбции – 50,9, элюирования – 51,5, очистки от примесей кальция и магния – 92,8 и осаждения ~ 90. Получен литиевый продукт с содержанием металла ~20 %. Технология рекомендуется для проведения в опытно-промышленных условиях.

В настоящее время основными направлениями исследований сектора редких рассеянных элементов АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского» являются прикладные и фундаментальные исследования в области химии и металлургии редких рассеянных и редкоземельных элементов и цветных металлов, разработка технологических схем их извлечения и получения химических реагентов из минерального и техногенного сырья металлургической и химической промышленности с использованием процессов экстракции, ионного обмена, выщелачивания, электродиализа и повышение комплексности использования минерального сырья.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] Абдулин А.А., Трубников Л.Н. Минерально-сырьевые ресурсы Казахстана и стратегия их развития. // Минеральные ресурсы Казахстана: междунар. науч.-практ. конф. - 1993, Алматы. С. 21.

[2] Абишев Д.Н. Перспективы развития горно-металлургического комплекса Республики Казахстан. // Комплексное использование минеральных ресурсов Казахстана: тезисы докл. междунар. науч.-практ. конф. - 1998, Караганда. С. 3 - 5.

[3] Сборник научных статей Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов Российской Академии наук. «Новое в развитии минерально-сырьевой базы редких металлов» - Москва, 1991.

[4] Абишева З.С. Физико-химические основы и разработка технологических схем извлечения галлия из нетрадиционных источников сырья: автореферат док. диссертации. Алматы, 1995.

[5] Махамбетов К.А. Разработка экстракционной технологии извлечения рения из хлоридно-сульфатных растворов сменного солевого состава: автореферат канд. диссертации, Алма-Ата, 1990.

[6] Каршигина З.Б., Абишева З.С., Бочевская Е.Г., Тойланбай Г.А. Извлечение лития из попутных пластовых рассолов месторождений нефти и газа // Цветные металлы. – 2020. – № 7 – С. 26-32.

[7] Abisheva Z.S., Bochevskaya Ye.G., Karshigina Z.B., [Sharipova, A.S.](#) Synthesis of inorganic sorbents based on manganese oxides for lithium extraction from natural brines // International Journal of Mechanical and Production Engineering Research and Development (IJMPERD). – 2020. - Vol. 10, Issue 4, Jun 2020. - P. 11497 - 11506.

#### Металлургия және химия өнеркәсібінің техногендік шикізаты – сирек металдардың шикізат көзі

Е.Г. Бочевская , А.С. Шарипова , С.К. Килибаева 

**Андатпа.** Сирек кездесетін металдарды халық шаруашылығының көптеген салаларында – ядролық және ядролық технологияда, ыстыққа төзімді және басқа да арнайы болаттар, қорытпалар өндіруде, вакуумдық құрылғыларда, жартылай өткізгіштер, катализаторлар және т.б. ретінде табысты пайдалануы осының барлығына әкелді. металлургия және химия өнеркәсібінің техногендік шикізатын өндіруге сирек металдарды тарту қажеттілігіне. Баяндамада дәстүрлі емес шикізат көздерінен – мыс балқыту, фосфор, алюминий өндірісінің және энергетика өнеркәсібінің газ тазарту өнімдерінен, мыс шикізатынан ренийді алуда, галлий мен осмий-187 радиогендік изотопын алудың жаңа басым бағыттары берілген. материалдар, Қазақстанның табиғи тұзды ерітінділерінен литий өнімі, металлургия өнеркәсібінің техногендік өнімдерінен химиялық реагенттер өндірісі.

**Негізгі сөздер:** рений, Os-187 изотопы, галлий, тұндырылған кремний диоксиді, литий, технология.

## Technogenic raw materials of the metallurgical and chemical industries - a source of rare metals

Ye.G. Bochevskaya , A.S. Sharipova , S.K. Kilibaeva 

**Abstract.** The successful use of rare metals in many areas of the national economy - in atomic and nuclear technology, in the production of heat-resistant and other special steels, alloys, in vacuum devices, as semiconductors, catalysts, and so on, all this led to the need to involve rare metals in the production of technogenic raw materials of the metallurgical and chemical industries. The report presents new priority areas for the extraction of gallium and the radiogenic isotope osmium-187 from non-traditional sources of raw materials - gas cleaning products of copper smelting, phosphorus, aluminum production and the energy industry, the extraction of rhenium from copper raw materials, lithium product from natural brines of Kazakhstan, the production of chemical reagents from technogenic products of the metallurgical industry.

**Keywords:** rhenium, Os-187 isotope, gallium, precipitated silicon dioxide, lithium, technology.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

А.Н. Бакраева<sup>1</sup><sup>\*</sup>, А.К. Койжанова<sup>2</sup>, Г. Токтар<sup>2</sup>, Д.Р. Магомедов<sup>2</sup>,  
Н.Н. Абдылдаев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Satbayev University, Казахстан, Алматы

<sup>2</sup>АО «Институт металлургии и обогащения», Казахстан, Алматы

<sup>\*</sup> [bakraeva.akbota@mail.ru](mailto:bakraeva.akbota@mail.ru)

**Аннотация.** В данной работе проведены исследования напорного генератора с определением оптимальных параметров микроаэрации пульпы. В качестве базовых реагентов применялись собиратель – ксантогенат бутиловый, активность по сертификату 84,5 %; вспениватель – Т-92, активность 100 %, время флотации 15 мин. Флотация проводилась на водопроводной воде при рН – 7,0. Давление воздуха в системах диспергации составляло – 10 атм. Исследованы параметры электрофлотационного обогащения золотосодержащих руд и техногенных отходов. Массовый выход пенного концентрата при электрофлотации, по сравнению со стандартным флотационным обогащением, повышается в среднем на 6 – 12 %, в зависимости от физико-химических свойств пульпы. Составлена технологическая схема укрупненно-лабораторных испытаний напорного генератора микроаэрации пульпы. Проведены укрупненно-лабораторные испытания напорного генератора микроаэрации пульпы; изучение влияния характеристик водовоздушного потока. Экспериментальным путем, была подтверждена эффективность применения колонной флотации с включением системы диспергаторов на забалансовом, мало-сульфидном золотосодержащем сырье.

**Ключевые слова.** пенная флотация, золотосодержащее сырье, колонная флотомашина, гидрофобность.

Исследования, направленные на повышение эффективности извлечения золота из техногенного минерального сырья имеют не только научно-практическое, но и социальное и экологическое значение. В настоящий момент ухудшение минерально-сырьевой базы Казахстана определяет необходимость проведения научно-исследовательских работ в данном направлении. Так как вовлечение в процесс добычи ценных металлов, бедного по составу техногенного сырья дает возможность рационально использовать минеральные ресурсы, составляющие значительную часть сырьевой базы страны [1-4]. Таким образом, повышение извлечения благородных металлов из упорного техногенного сырья и вовлечение в гидromеталлургическое производство забалансовых руд и отвалов, являются актуальными задачами.

Решение проблемы переработки упорного золотосодержащего сырья, требует инновационных подходов как на стадии процессов обогащения, так и на последующих технологических переделах. При переработке упорного, забалансового сырья сульфидного типа, в котором золото по большей части ассоциировано с сульфидными минералами – широкое применение находят флотационные методы обогащения. Зачастую, мелкозернистые вкрапления золота с сульфидными минералами в ассоциациях с кварцем и другими минеральными фрагментами, усложняют стандартные процессы флотационного обогащения, по причине того, что крупные пузырьки не в полной мере способны производить накопление благородного металла на своей поверхности. В настоящее время для получения мелких пузырьков используют флотационные машины колонного типа, в которых пузырьки генерируются путем пропускания воздуха под высоким давлением через тонкий кольцевой зазор. Образующаяся при этом тонкая пленка воздуха в воде рвется на отдельные пузырьки [5-7].

Одним из решений этой проблемы может быть применение в процессе колонной флотации пузырьков воздуха из диспергатора, повышение активности аэрации будет играть роль флотоносителя, связывающего микрочастицы ценного минерала с большими пузырьками, генерируемыми самой флотомашинной, что позволит более полно извлекать тонкодисперсные золотосодержащие ценные минералы [8-9].

Объектом исследований являлась золотосодержащая руда Северного Казахстана. Перед началом испытаний были проведены подготовка и отбор технологических проб к исследованиям. При подготовке к исследованиям вся проба измельчалась стадийно до крупности  $-0,071+0$  мм, проводилась разделка, усреднение, сокращение в соответствии со стандартной методикой с отбора проб (навесок) для технологических исследований и изучения вещественного состава.

Предварительно были проведены исследования вещественного состава исходной руды. Сделаны рентгенофазовый, рентгенофлуоресцентный и химический анализы.

Химический состав исходной технологической пробы состоит из Zn – 5,61%, Pb – 0,29%, Cu – 0,3%, Fe – 1,7%, Ag – 4,71 г/т, Au – 0,86 г/т.

Рентгенофлуоресцентный анализ исходной технологической пробы показал: O-50,706; S-0,63; F-0,138; Cu-0,2; Na-0,039; K-1,237; Mg-1,573; Ca-0,978; Al-4,860; Ti-0,215; Si-30,8; Rb-0,006; P-0,03; Sr-0,004; Mn-0,07; Zn-5,7; Fe-1,939; Ba-0,257; Zr-0,008; Pb-0,077.

Фазовым анализом определен основной состав минералогических компонентов исследуемого сырья. Анализ проводился на дифрактометре D8 Advance (BRUKER), излучение Cu – K $\alpha$ , результаты которого представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Фазовый состав исходной пробы

Наименование	Формула	Содержание, %
Quartz, syn	SiO <sub>2</sub>	79,5
Muscovite-1M, syn	KAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	6,1
Dolomite	CaMg <sub>0,77</sub> Fe <sub>0,23</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4,6
Clinochlore-1MIIb, ferroan	MgFe <sub>6</sub> SiAl <sub>4</sub> O <sub>10</sub> OH <sub>8</sub>	3,9
Potassium Aluminum Silicate	K(AlSiO) <sub>4</sub>	3
Calcite, syn	CaCO <sub>3</sub>	2,9

Ниже, на рисунке 1, отмечены выявленные золотые частицы в свободном состоянии, покрытые плёнками окисления, возможно гётит-лимонитового состава.

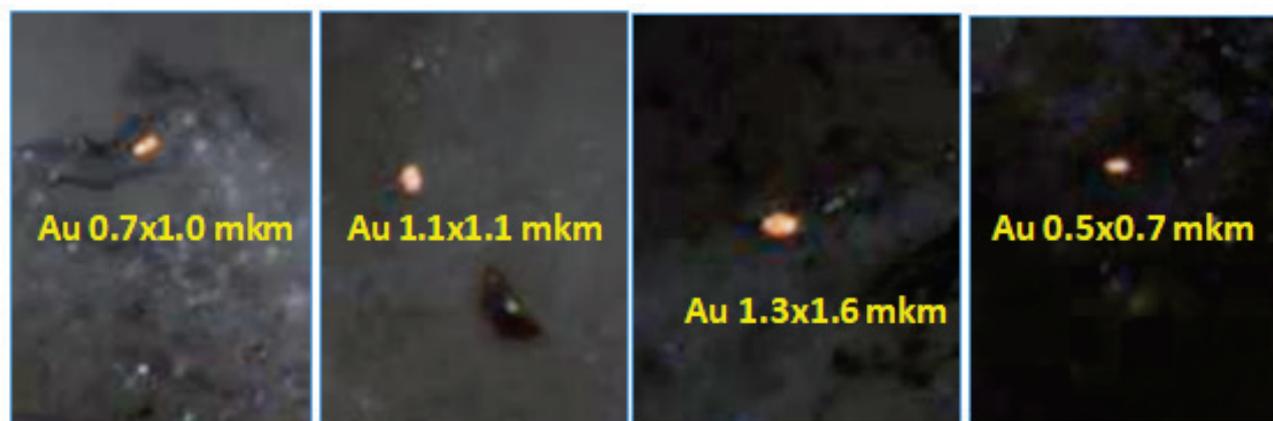


Рисунок 1. Свободные золотые частицы, покрытые плёнками окисления

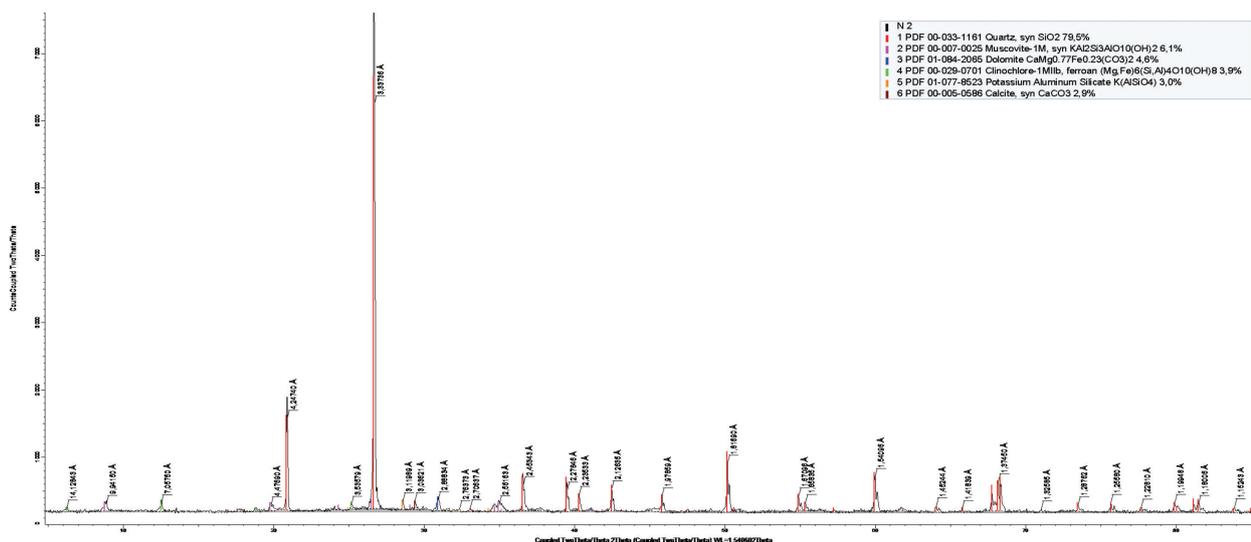


Рисунок 2–Дифракционные данные исходной пробы

Согласно данным таблицы 1, основная породообразующая масса сырья представлена кварцем (79,5 %), а также алюмосиликатами по типу мусковита (6,1 %) и доломита (4,6 %).

После изучения состава исследуемого, сырье направлялось на укрупненно-лабораторные испытания технологии предусматривающей применение напорного генератора микро - аэрации пульпы в колонной флотомашине с применением базовых реагентов. Измельчение пульпы до класса крупности минус 0,074 мм составляло 80 %. В качестве базовых реагентов применялись собиратель – ксантогенат бутиловый, активность по сертификату 84,5 %; вспениватель – Т-92, активность 100 %, время флотации 15 мин. Флотация проводилась на водопроводной воде при рН – 7,0. Давление воздуха в системах диспергации составляло – 10 атм. Дозированная подача реагентов осуществлялась через реагентный бак системы вихревого потока.

Таблица 2 – Результаты опытов колонной флотации руды с применением диспергаторов

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание Au, г/т,	Извлечение Au, %	Условия опыта
Концентрат	6,0	10,0	75,0	Измельчение 80 % класса -0,074 мм. Основная флотация: БКс- Бутиловый ксант-т – 100 г/т, вспениватель Т-92 – 60 г/т с диспергатором
Хвосты	94,0	0,21	25,0	
Итого:	100,0	0,80	100,0	
Концентрат	8,0	4,83	48,3	Измельчение 80 % класса -0,074 мм. Основная флотация: БКс- Бутиловый ксант-т – г/т, вспениватель Т-92– 60 г/т без диспергатора
Хвосты	92,0	0,45	52,0	
Итого:	100,0	0,8	100,0	

Как видно из результатов экспериментов, представленных в таблице 2 при выходе золотосодержащего концентрата 6 % и содержании золота 10 г/т, извлечение составило 75 %. В то время как, при стандартном флотационном обогащении массовый выход концентрата оказался на 2 % больше, но из-за его более низкого качества с содержанием золота 4,83 г/т, итоговое извлечение оказалось на уровне 48,3 %. Таким образом, экспериментальным путем, была подтверждена эффективность применения колонной флотации с включением системы диспергаторов на забалансовом, мало-сульфидном золотосодержащем сырье.

Финансирование. Комитет науки Министерства образования и науки Республики Казахстан оказало финансовую поддержку данной работе в рамках грантового финансирования AP08051925.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] Стрижко Л.С., Бобохонов Б.А., Рабиев Б.Р., Бобоев И.Р. Технологии переработки золотосодержащих руд // Горный журнал. 2012. № 7. - С. 45-50.

[2] Ковлеков И.И. Новый способ извлечения золота из техногенных песков // Горный журнал. - 2002. - №2. - С. 47-50.

[3] Гурин К.К., Башлыкова Т.В., Ананьев П.П., Бобоев И.Р., Горбунов Е.П. Извлечение золота из хвостов золотоизвлекательной фабрики от переработки упорных руд смешанного типа // Цветные металлы. – 2013. - №5. - С. 39-43.

[4] Kenzhaliyev, V.K., 2019. Innovative technologies providing enhancement of nonferrous, precious, rare and rare earth metals extraction. Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu 3, 64–75. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.30>.

[5] Александрова Т.Н., Ромашев А.О., Кузнецов В.В. Развитие методического подхода к определению флотационной способности тонковкрапленных сульфидов // Обогащение руд. 2020. № 2. – С. 9-14. Doi 10.17580/or.2020.02.02.

[6] Koizhanova A.K., Toktar G., Craig E. Banks., Magomedov D.R., Kubaizhanov A.A. Research of hydrometallurgical method of leaching gold from flotation tails with using bio-oxidation // Kompleksnoye ispol'zovaniye mineral'nogo syr'ya. = Complex Use of Mineral Resources. = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu - 2020. № 3 (314), pp. 28-39. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.24>

[7] Yerdenova M.B., Koyzhanova A.K., Kamalov E.M., Abdyldayev N.N., Abubakriyev A.T. (2018). Doizvlecheniye zolota iz otkhodov pererabotki zolotosoderzhashchikh rud. Kompleksnoye ispol'zovaniye mineral'nogo syr'ya. = Complex Use of Mineral Resources. № 2. P. 12-20. <https://doi.org/10.31643/2018/6445.2>

[8] Kenzhaliyev, B., Berkinbaeva, A. Development of cost-efficient environmentally sound technology for enhanced gold recovery from rebellious gold-containing raw materials// XXV International Mineral Processing Congress 2010, IMPC 2010. 1, с. 455-462.

[9] Kenzhaliyev V.K., Koizhanova A.K., Magomedov D.R., Kamalov E.M., Erdenova M.B., Abdyldaev N.N. A study of the biohydrometallurgical method for extracting gold from flotation tailings // Metalurgija. 2020. - Vol. 59. - №4. - pp. 477-480.

#### Минералды шикізаттардан алтынды бөліп алу процесін зерттеу

А.Н. Бакраева<sup>1</sup> А.К. Койжанова<sup>2</sup>, Г. Токтар<sup>2</sup>, Д.Р. Магомедов<sup>2</sup>, Н.Н. Абдылдаев<sup>2</sup>

**Андатпа.** Бұл жұмыста пульпаның микроаэрациясының оңтайлы параметрлерін анықтай отырып, қысым генераторына кеңейтілген зертханалық сынақтар жүргізілді. Базалық реагенттер ретінде бутил жинағыш-ксантогенаты қолданылды, сертификат бойынша белсенділік 84,5%; көбіктендіргіш – т-92, белсенділік 100 %, флотация уақыты 15 мин. Флотация рН – 7,0 кезінде ағынды суда жүргізілді. Дисперсия жүйелеріндегі ауа қысымы – 10 атм. Құрамында алтын бар кендер мен техногендік қалдықтарды электр-флотациялық байыту параметрлері зерттелді. Электрофлотация кезінде көбік концентратының массалық шығуы стандартты флотациялық байытумен салыстырғанда қойыртпақтың физика – химиялық қасиеттеріне байланысты орта есеппен 6-12 %-ға артады. Қойыртпақтың микроаэрациясының қысымды генераторын ірілендірілген-зертханалық сынаудың технологиялық схемасы жасалды. Қойыртпақтың микроаэрациясының қысымды генераторына ірілендірілген-зертханалық сынақтар жүргізілді; су-ауа ағыны сипаттамаларының әсерін зерделеу жүргізілді. Эксперименттік жолмен, құрамында аз сульфидті алтын бар шикізатқа диспергаторлар жүйесін қосумен колонналық флотацияны қолдану тиімділігі расталды.

**Негізгі сөздер.** көбікті флотация, құрамында алтыны бар шикізат, колонналық флотомашина, гидрофобтылық.

## Investigation of the process of extracting gold from mineral raw materials

A.N. Bakrayeva<sup>1</sup>\*, A.K. Koizhanova<sup>2</sup>, G. Tokhtar<sup>2</sup>, D.R. Magomedov<sup>2</sup>, N.N. Abdylidayev<sup>2</sup>

**Annotation.** In this work, large-scale laboratory tests of the pressure generator were carried out to determine the optimal parameters of pulp microaeration. The basic reagents used were collector - butyl xanthogenate, activity according to the certificate 84.5%; foamer - T-92, activity 100%, flotation time 15 min. Flotation was carried out on tap water at pH - 7.0. The air pressure in the dispersion systems was - 10 atm. The parameters of electro-flotation enrichment of gold-bearing ores and man-made waste are investigated. The mass yield of foam concentrate during electroflotation, compared with standard flotation enrichment, increases by an average of 6-12%, depending on the physico-chemical properties of the pulp. The technological scheme of the enlarged laboratory tests of the pressure generator of microaeration of pulp is made. The enlarged laboratory tests of the pressure generator of microaeration of pulp were carried out; the influence of the characteristics of the water-air flow was studied. Experimentally, the effectiveness of using a flotation column with the inclusion of a system of dispersants on off-balance, low-sulfide gold-containing raw materials was confirmed.

**Keywords:** foam flotation, gold-containing raw materials, column flotation machine, hydrophobicity

# ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО СПОСОБА ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИКЕЛЯ ПЕРЕРАБОТКОЙ ОТРАБОТАННЫХ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Ә.Д. Абылханов , Г.Д. Гусейнова   
Satbayev University, Казахстан, Алматы  
[ali.abyl@mail.ru](mailto:ali.abyl@mail.ru)

**Аннотация.** Развитие нефтяной промышленности в Казахстане сопряжено с образованием отработанных катализаторов. В отвалы направляются десятки тысяч тонн отработанных катализаторов, содержащих до 10-15 % ценных компонентов. Накопление подобного вторичного сырья обуславливает необходимость создания комплексной переработки техногенных источников никеля, кобальта, молибдена.

В статье приведены результаты проведенных экспериментов по извлечению никеля переработкой отработанных никельсодержащих катализаторов выщелачиванием растворами соляной, серной и азотной кислот.

Выбор в качестве объекта исследования никельсодержащих катализаторов объясняется тем, что с точки зрения извлечения никеля этот вид твердых отходов представляет наибольший интерес в связи со свойствами носителя. Технические решения, которые могут быть разработаны для извлечения никеля из отработанных катализаторов, пригодны для его утилизации из других видов твердых техногенных отходов, содержащих никель.

**Ключевые слова.** никель, никельсодержащий катализатор, степень извлечения.

Несмотря на возрастающую мировую тенденцию в потреблении цветных металлов, в Казахстане до настоящего времени не организовано извлечение их из отработанных катализаторов. В связи с этим возникает необходимость проведения исследований, на основании которых возможно создание технологии переработки отработанных катализаторов нефтеперерабатывающего производства, содержащих никель.

Развитие нефтяной промышленности в Казахстане сопряжено с образованием отработанных катализаторов. В промышленности не организовано извлечение из катализаторов цветных металлов. В отвалы направляются десятки тысяч тонн отработанных катализаторов, содержащих до 10-15 % ценных компонентов. Накопление подобного вторичного сырья обуславливает необходимость создания комплексной переработки техногенных источников никеля, кобальта, молибдена.

Катализаторы широко используются в промышленности. Различные катализаторы, выпускаемые промышленностью, классифицируются: по типу катализируемых реакций (кислотно-основные, окислительно-восстановительные); по группам каталитических процессов или особенностям их аппаратурно-технологического оформления (например, катализаторы синтеза аммиака, крекинга нефтепродуктов, катализаторы для использования в псевдоожиженном слое); по природе активного вещества (металлические, окисные, сульфидные, металлоорганические, комплексные и т.д.); по методам приготовления [1].

Никелевые катализаторы - являются активными катализаторами низкотемпературного восстановления и гидрирования водородом в жидкой фазе. Препятствием к широкому промышленному применению этих катализаторов в непрерывных процессах восстановления является их быстрая дезактивация вследствие обезводороживания. В производственных условиях свойства катализатора и режим процесса должны быть таковы, чтобы нормы расхода катализатора были наименьшими [2].

Никель из исходных материалов извлекают обычно методами гидрометаллургии или пирометаллургии без перевода соединений никеля в раствор. Основными методами гидрометаллургического извлечения соединений никеля являются кислотное извлечение и растворение соединений никеля в аммонийно-аммиачных растворах [3]. При этом основное внимание обращено на гидрометаллургические методы извлечения никеля из промышленных отходов. Хотя аналогичные технологические приемы используют в технологии переработки никельсодержащих руд, непосредственно на извлечение никеля из ряда техногенных отходов

они не могут быть перенесены. Поэтому используют никельсодержащие катализаторы, такие как ГИАП-8 и ГИАП-3 (рисунок 1).



а) ГИАП-8



б) ГИАП-3

Рисунок-1 Катализаторы ГИАП-8 (а), ГИАП-3 (б)

ГИАП-8 катализатор предназначен для конверсии газообразных углеводородов с целью получения контролируемых атмосфер с низким содержанием окислителей, применяемых для цементационной и нитроцементационной термообработки металлических изделий, деталей машин. Катализатор представляет собой оксид никеля, нанесенный на крупнопористый носитель.

Никелевый катализатор ГИАП-3 используется для паровоздушной конверсии метана во вторичных шахтных конверторах получения синтез-газа, используется в производстве аммиака, метанола.

В отработанных катализаторах основная масса никеля находится в виде оксида никеля, образовавшегося при окислении воздухом металлического никеля в выгруженном катализаторе. Небольшая часть никеля может находиться в виде металлического никеля в глубине структуры носителя.

Из рисунка 2 видно, что при извлечении никеля кислотами из катализатора ГИАП-8 не наблюдалось монотонного увеличения степени извлечения, с увеличением времени извлечения. Именно многоэкстремальным характером объясняется выполнение анализов через неравные промежутки времени с целью точнее определить положение очередного экстремума.

Время достижения первого максимума составило: для соляной, серной и азотной кислоты соответственно 135, 60 и 240 минут, точки минимума для вышеперечисленных кислот были приняты соответственно 195, 120, 315 минут. При времени достижения первого максимума и первого минимума было определено содержание никеля в твердой фазе.

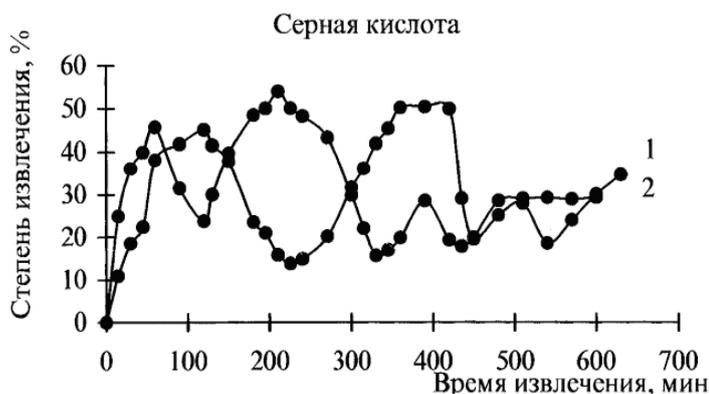
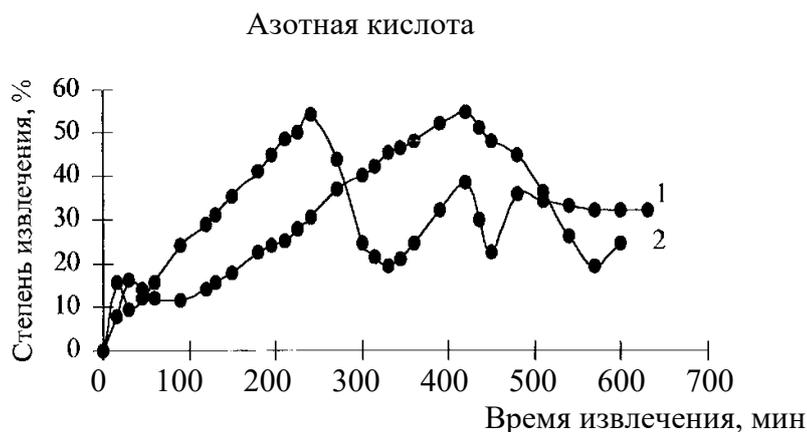


Рисунок 2 - Зависимость степени извлечения (%) от времени извлечения (мин.)  
 Кривая 1- концентрация 1 моль/л соляной, серной и азотной кислот;  
 Кривая 2- концентрация 3 моль/л соляной, серной и азотной кислот.



Зависимость концентрации никеля в твердой и жидкой фазе, представленная на рисунке 3, показывают, что содержание никеля в твердой фазе в точке максимума меньше, чем в точке минимума, этот факт дополнительно подтверждает предположение о параллельно протекающих процессах адсорбции и десорбции никеля. [4]

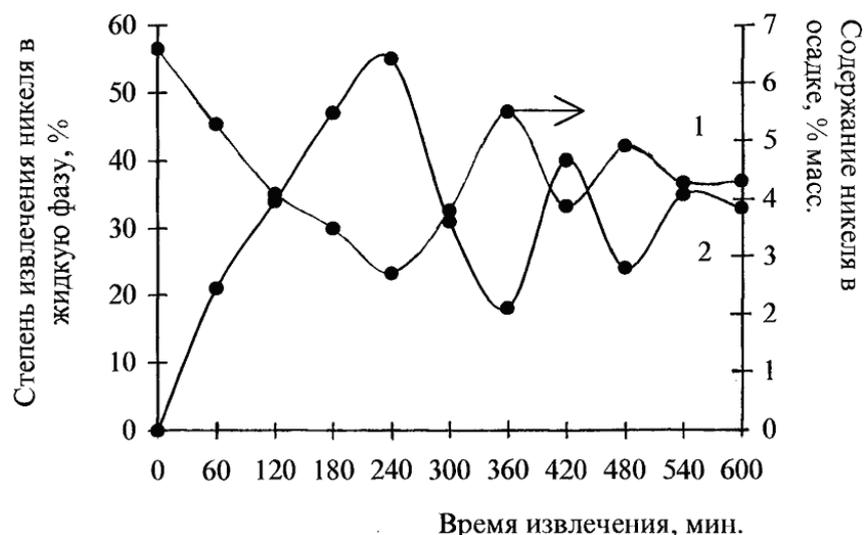


Рисунок 3 - содержание никеля в осадке и степень извлечения никеля в раствор при различном времени извлечения  
1- содержание никеля в твердой фазе; 2- степень извлечения никеля в раствор

При извлечении никеля из отходов или руд кислотами никель переходит в раствор в виде солей, независимо от его исходного состояния (металл, оксид, гидроксид, соль). Для кислотного извлечения никеля применяют растворы серной, азотной [5], соляной кислот. Выбор неорганических кислот объясняется в первую очередь их относительной дешевизной и доступностью, связанной с наличием их многотоннажных производств. Таким образом, при исследовании процесса извлечения никеля в раствор из отработанных никельсодержащих катализаторов ГИАП-3 и ГИАП-8, установлена возможность извлечения соединений никеля растворами неорганических кислот.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Электронный справочный ресурс «Химик» <https://xumuk.ru/bse/1232.html>
- [2] Кейер Н.П. Научные основы подбора и производства катализаторов//Устойчивость и регенерация никелевых катализаторов. 2011.–с. 419-420.
- [3] Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Белявская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов, - М., Metallurgia, 2013.- 424 с.
- [4] Зайцева И.Д., Асеев Г.Г., Физико-химические свойства бинарных и много компонентных растворов неорганических веществ. Справочник-М., Химия, 2011, - 416 с.
- [5] Производство и потребление цветных металлов в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах / Минцветмет РФ ЦНИИ информации и технико-экономических исследований цветной металлургии - М., 2014. - 237 с.

#### Пайдаланылған никель катализаторларын өңдеу арқылы никельді алу процесін әзірлеу және зерттеу

Ә.Д. Абылханов  Г.Д. Гусейнова 

**Андатпа.** Қазақстанда мұнай өнеркәсібінің дамуы өңделген катализаторлардың пайда болуымен байланысты. Үйінділерге құрамында 10-15 % - ға дейін құнды компоненттері бар ондаған мың тонна пайдаланылған катализаторлар жіберіледі. Мұндай қайталама шикізаттың жинақталуы никель, кобальт, молибденнің техногендік көздерін кешенді өңдеуді қажет етеді.

Мақалада тұз, күкірт және азот қышқылдарының ерітінділерімен сілтілеу арқылы никель бар катализаторларды өңдеу арқылы никельді алу бойынша жүргізілген эксперименттердің нәтижелері келтірілген.

Никель бар катализаторларды зерттеу объектісі ретінде таңдау никельді алу тұрғысынан қатты қалдықтардың бұл түрі тасымалдаушының қасиеттеріне байланысты үлкен қызығушылық тудыратындығымен түсіндіріледі. Пайдаланылған катализаторлардан никель алу үшін жасалуы мүмкін техникалық шешімдер оны құрамында никель бар қатты техногендік қалдықтардың басқа түрлерінен кәдеге жаратуға жарамды.

**Негізгі сөздер.** никель, пайдаланылған никелі бар катализатор, шығару дәрежесі.

## **Development and research of the nickel extraction process by processing spent nickel-containing catalysts**

**A. Abylkhanov<sup>id</sup>, G. Gusseinova<sup>id</sup>**

**Abstract.** The development of the oil industry in Kazakhstan is associated with the formation of spent catalysts. Tens of thousands of tons of spent catalysts containing up to 10-15% of valuable components are sent to the dumps. The accumulation of such secondary raw materials necessitates the creation of a complex processing of technogenic sources of nickel, cobalt, molybdenum.

The article presents the results of experiments on nickel extraction by processing spent nickel-containing catalysts by leaching with solutions of hydrochloric, sulfuric and nitric acids.

The choice of nickel-containing catalysts as an object of research is explained by the fact that from the point of view of nickel extraction, this type of solid waste is of the greatest interest in connection with the properties of the carrier. Technical solutions that can be developed to extract nickel from spent catalysts are suitable for its disposal from other types of solid man-made waste containing nickel.

**Keywords.** nickel, spent nickel-containing catalyst, degree of extraction.

# EFFECT OF ALUMINUM CONTENT ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE $Al_xCoCrFeNi$ HIGH ENTROPY ALLOY

M. Tokarewicz<sup>ID</sup>, M. Gradzka-Dahlke<sup>ID</sup>

Bialystok University of Technology, Bialystok, Poland

[m.dahlke@pb.edu.pl](mailto:m.dahlke@pb.edu.pl)

**Abstract.** High-entropy alloys are gaining scientific interest due to their remarkable mechanical and functional properties. This paper investigates the effect of aluminum content on the properties of  $Al_xCoCrFeNi$  alloy obtained by induction melting. In the tested samples, significant changes in the microstructure and occurring phases were observed. It was noticed that with the increase of aluminum the microhardness of the alloy improves. According to the literature,  $AlCoCrFeNi$  alloy has very good mechanical and functional properties. In  $Al_{1.5}CoCrFeNi$  alloy a significant segregation of elements occurs, which results in the formation of two phases: light phase, which is rich in Co, Cr and Fe and the dark phase, which contains more Al and Ni.

**Keywords.** high-entropy alloys,  $Al_xCoCrFeNi$ , induction melting, microstructure, microhardness

**Introduction.** The definition of high-entropy alloys was created by Professor Yeh and was published in 2004 in one of the first articles about these materials [1]. According to this definition, high-entropy alloys should contain from 5 to 13 basic components. A smaller number of components is not sufficient to achieve a mixing entropy higher than  $1.5 R$ , where  $R$  is the universal gas constant. Entropy at this level is necessary to dominate the enthalpy of intermetallic phase formation and form stable solid solutions. A number of elements greater than 13 will not result in further improvement of properties. The amount of individual ingredients should be between 5 and 35 at.%. It is also possible to use alloying additives in amounts less than 5 at.% to enhance the alloys properties [2].

Professor Yeh formulated “four core effects” occurring in high-entropy alloys that significantly affect their properties [3]. The first is high entropy, which contributes to the stabilization of simple solid solutions [4]. At first, it was thought that alloys with so many major components would form complicated intermetallic phases. However, it turned out that mainly simple structures such as bcc, fcc, hcp are present in high-entropy alloys. It should be remembered that the occurrence of phases in the alloy is also determined by other factors such as enthalpy of mixing, atomic radius difference, concentration of valence atoms and not every composition will form simple solid solutions. The second effect is lattice distortion, which is caused by different sizes of atoms. This effect is also occurring due to differences in the crystal structure and bond strength of the individual elements composing the alloy. The lattice distortion causes stresses at the atomic level, which influence on some alloy properties such as hardness, strength and heat resistance of the material. In addition, it affects the reduction of X-ray diffraction, thermal and electrical conductivity through electron and phonon scattering [3]. The third defined effect is the slow atomic diffusion. According to the literature, it contributes to high structural stability at high temperatures [5], refractory strength [6] and formation of nanostructures [7]. In high-entropy alloys, the atoms surrounding the lattice sites in solid solutions are much more diverse, which is due to the large number of elements. Consequently, each site is surrounded by different atoms and has a different bond configuration, so the potential energy of the lattice is also different [8]. Large variations in the potential energy of the lattice result in slower diffusion [9]. The last one is cocktail effect, which allows high-entropy alloys achieve excellent properties. The properties of the alloys can be adjusted in a wide range by modifying the composition. It should also be noted that the obtained properties also depend on the interaction between all elements [10].

High-entropy alloys are attracting growing interest from scientists because of their great potential as functional and structural materials. They will probably be the subject of scientists' investigations in the coming years. High-entropy alloys have very good mechanical properties [11] and show the ability to maintain their strength at high temperatures [12], which is extremely important in some industries. These alloys are still not fully explored, so there is a chance to discover materials with unique properties, which may result in innovative products and processes.

One of the first composed high-entropy alloys is  $AlCoCrFeNi$ . It has good mechanical properties, which results in a significant scientific interest in this material [13,14]. Research on this alloy

concerns its properties as well as the effect of modifying the amount of individual elements [14–16]. In this paper, the effect of aluminum concentration on the property changes of the alloy obtained by induction melting was investigated. The transformations of microstructure, microhardness and phase presence were analyzed.

**Materials and method.** The  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  ( $x=0, 0.8, 1.5$  in molar ratio) high-entropy alloys were prepared by induction melting the high purity raw materials. The obtained ingots were remelted three times in a ceramic crucible to achieve homogeneity and then cooled inside the furnace in cooper form. The samples for microstructure study were mounted in epoxy resin, polished to a mirror finish and etched in 3% solution of  $\text{HNO}_3$  in ethanol.

A high-resolution SEM/FIB SCIOS 2 electron microscope was used to analyse the microstructure of the obtained specimens. The crystalline structures were analysed by Bruker D8Advance diffractometer with  $\text{Cu K}\alpha$  source. Chemical composition of obtained materials were investigated using a scanning electron microscope HITACHI S-3000N with EDS analyser. The microhardness was measured by the OP-MicVision VH-1.

**Results and discussion.** Analysis of the diffractograms shown in Figure 1 proves that the aluminum content in the  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  alloy has a decisive influence on the occurring phases. The presence of the fcc phase can be observed in the  $\text{CoCrFeNi}$  alloy.  $\text{Al}_{0.8}\text{CoCrFeNi}$  is exhibiting a mixture of fcc and bcc phases with a slight predominance of the first one. While in the  $\text{Al}_{1.5}\text{CoCrFeNi}$  alloy only the bcc phase is observed.

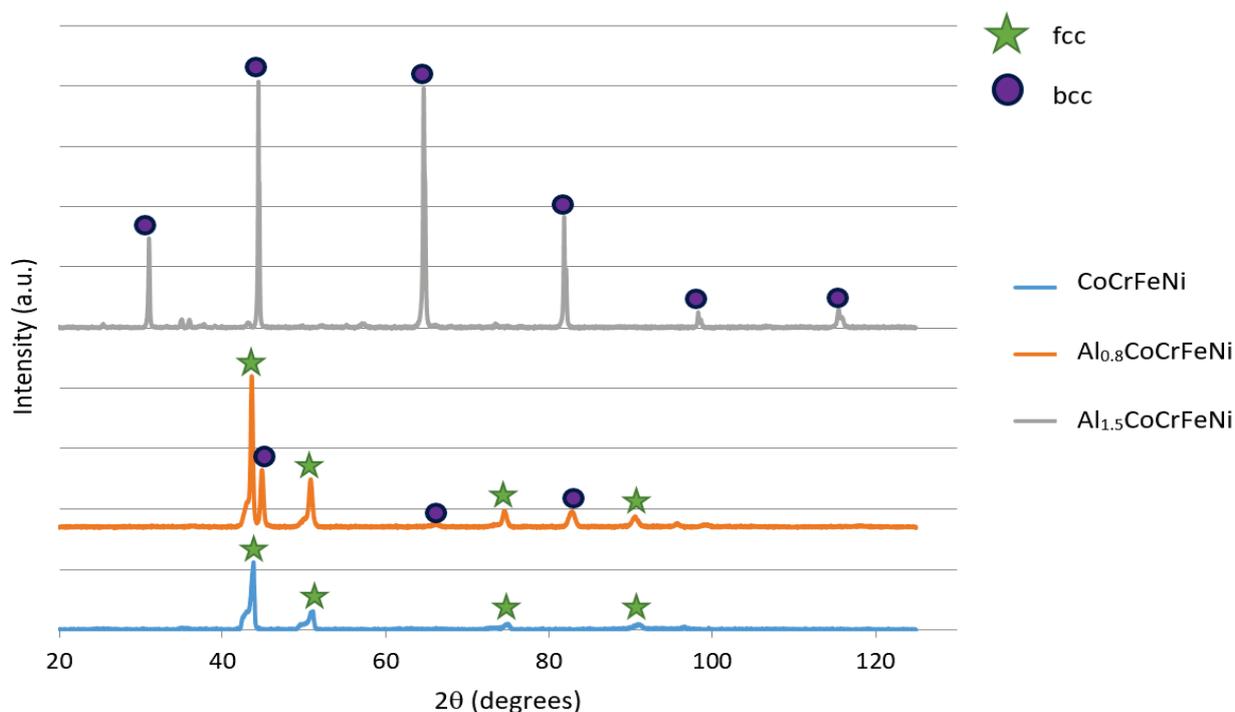


Figure 1. XRD patterns of high-entropy alloy samples

With changes in the crystal structure of alloys, changes in microstructure can also be noticed. From Figure 2, it can be observed that the  $\text{CoCrFeNi}$  alloy is exhibiting a homogeneous microstructure without any elemental precipitation and segregation. With the addition of aluminum, the structure changes dramatically. In the  $\text{Al}_{0.8}\text{CoCrFeNi}$  alloy, two phases can be seen, but EDS analysis did not show significant elemental segregation. In the  $\text{Al}_{1.5}\text{CoCrFeNi}$  alloy, dendrites are clearly visible. The results of EDS analysis (Table 1) showed that elemental segregation occurred in this case. The light phase is poorer in nickel and aluminum and richer in iron and chromium than the dark phase.

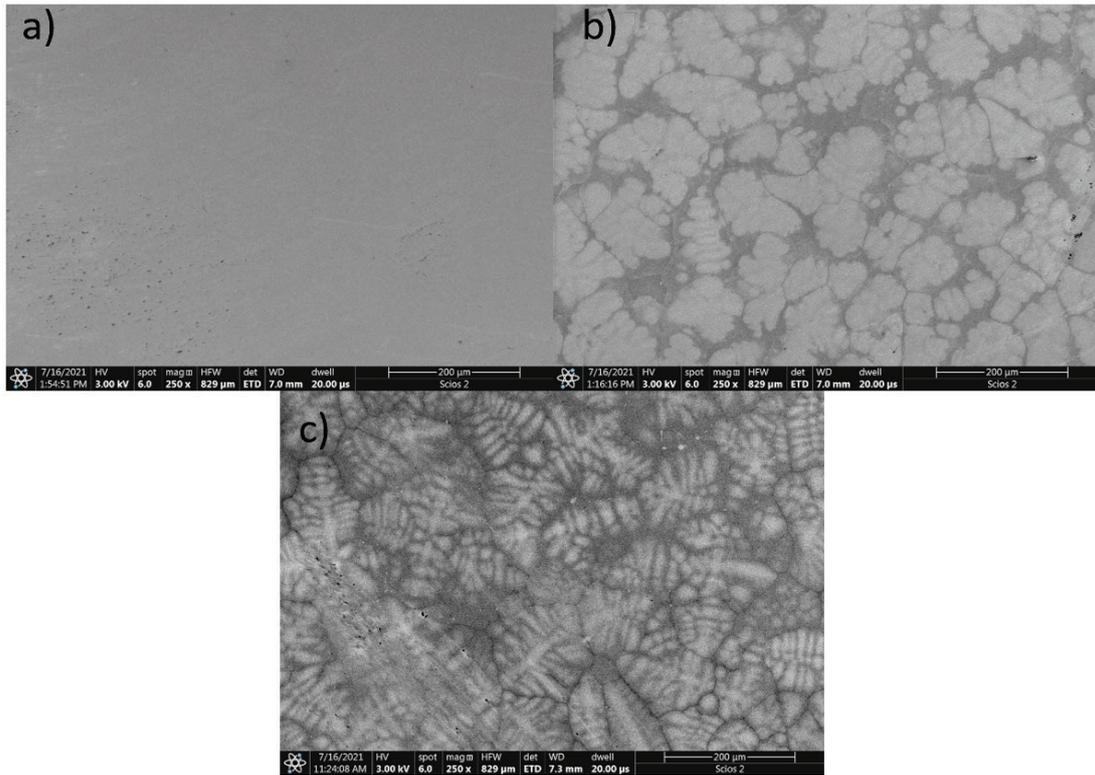


Figure 2. SEM micrographs of: a) CoCrFeNi. b) Al<sub>0.8</sub>CoCrFeNi. c) Al<sub>1.5</sub>CoCrFeNi alloys.

The EDS results show that the elemental chemical composition is close to the assumed one. A small deficiency of chromium and aluminum can be observed. The chemical composition analysis indicates that the induction method allowed to obtain a homogeneous material.

Table 1. Chemical composition of obtained alloys.

Materials	Area	Element (at. %)				
		Al	Cr	Fe	Co	Ni
CoCrFeNi	Global	-	22.80	25.81	26.01	25.38
Al <sub>0.8</sub> CoCrFeNi	Global	14.82	22.27	22.42	21.04	20.47
Al <sub>1.5</sub> CoCrFeNi	Global	29.87	15.67	17.89	18.68	17.90
	Dark phase	36.06	10.04	12.96	18.59	22.35
	Light phase	24.48	22.95	21.49	16.59	14.43

The microhardness test results are shown in Figure 3. It can be observed that the addition of aluminum causes an increase in hardness. The test result for Al<sub>0.8</sub>CoCrFeNi alloy (572 HV) is almost four times higher than that for CoCrFeNi (151 HV). For Al<sub>0.8</sub>CoCrFeNi and Al<sub>1.5</sub>CoCrFeNi alloy, the difference is much smaller. In the case of Al<sub>1.5</sub>CoCrFeNi alloy, a clear segregation of elements allowed to determine the hardness for the light and dark phase. The results show that the dark phase is 68 HV harder than the light phase.

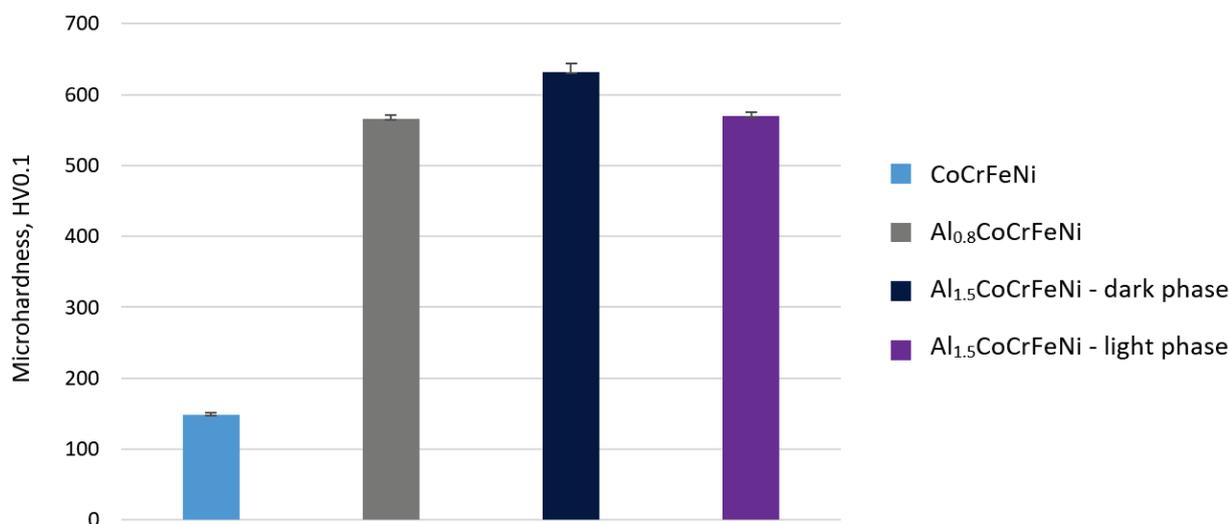


Figure 3. The average microhardness of the tested alloys.

**Conclusions.** High-entropy alloys are gaining increasing scientific popularity. Their excellent structural and functional properties make them candidates for the most demanding applications. According to the literature, AlCoCrFeNi alloy has very good mechanical and functional properties. The research carried out in this work allowed us to formulate the following conclusions:

- The aluminum concentration in this alloy has an influence on the structural changes. At low aluminum amount there is only fcc structure, while high content results in the predominance of bcc phase in the structure.

- In Al<sub>1.5</sub>CoCrFeNi alloy a significant segregation of elements occurs, which results in the formation of two phases: light phase, which is rich in Co, Cr and Fe and the dark phase, which contains more Al and Ni.

- The hardness of the alloy increases with higher aluminium content. This is related to the very large atomic radius of this element, which causes solution strengthening. The dark phase is slightly harder than the light phase.

#### REFERENCES

[1] Yeh, J.-W.; Chen, S.-K.; Lin, S.-J.; Gan, J.-Y.; Chin, T.-S.; Shun, T.-T.; Tsau, C.-H.; Chang, S.-Y. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Advanced Engineering Materials* **2004**, *6*, 299–303.

[2] Zhou, Y.J.; Zhang, Y.; Wang, Y.L.; Chen, G.L. Microstructure and Compressive Properties of Multicomponent Al<sub>x</sub>(TiVCrMnFeCoNiCu)<sub>100-x</sub> High-Entropy Alloys. *Materials Science and Engineering A* **2007**, *454–455*, 260–265.

[3] Yeh, J. Recent Progress in High-Entropy Alloys. *Annales De Chimie-science Des Materiaux* **2006**, *31*, 633–648.

[4] Zhang, Y.; Zuo, T.T.; Tang, Z.; Gao, M.C.; Dahmen, K.A.; Liaw, P.K.; Lu, Z.P. Microstructures and Properties of High-Entropy Alloys. *Progress in Materials Science* **2014**, *61*, 1–93.

[5] Tsai, M.-H.; Wang, C.-W.; Tsai, C.-W.; Shen, W.-J.; Yeh, J.-W.; Gan, J.-Y.; Wu, W.-W. Thermal Stability and Performance of NbSiTaTiZr High-Entropy Alloy Barrier for Copper Metallization. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, H1161.

[6] Senkov, O.N.; Wilks, G.B.; Scott, J.M.; Miracle, D.B. Mechanical Properties of Nb<sub>25</sub>Mo<sub>25</sub>Ta<sub>25</sub>W<sub>25</sub> and V<sub>20</sub>Nb<sub>20</sub>Mo<sub>20</sub>Ta<sub>20</sub>W<sub>20</sub> Refractory High Entropy Alloys. *Intermetallics* **2011**, *19*, 698–706.

[7] Shun, T.-T.; Hung, C.-H.; Lee, C.-F. Formation of Ordered/Disordered Nanoparticles in FCC High Entropy Alloys. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, *493*, 105–109.

[8] Tsai, K.-Y.; Tsai, M.-H.; Yeh, J.-W. Sluggish Diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni High-Entropy Alloys. *Acta Materialia* **2013**, *61*, 4887–4897, doi:10.1016/j.actamat.2013.04.058.

- [9] Yeh, J.-W. Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys. *JOM* **2013**, *65*, 1759–1771.
- [10] Ranganathan, S. Alloyed Pleasures: Multimetallic Cocktails. *Current Science* **2003**, *85*, 1404–1406.
- [11] Zhou, Y.J.; Zhang, Y.; Wang, Y.L.; Chen, G.L. Solid Solution Alloys of AlCoCrFeNi Tix with Excellent Room-Temperature Mechanical Properties. *Applied Physics Letters* **2007**, *90*, 181904.
- [12] Hsu, C.Y.; Juan, C.C.; Wang, W.R.; Sheu, T.S.; Yeh, J.W.; Chen, S.K. On the Superior Hot Hardness and Softening Resistance of AlCoCrFeMo0.5Ni High-Entropy Alloys. *Materials Science and Engineering A* **2011**, *528*, 3581–3588.
- [13] Ma, L.; Gao, Z.; Hu, S.; Zeng, Z.; Xu, J.; Wang, J. Effect of Cooling Rate on Microstructure and Mechanical Properties of Al<sub>0.3</sub>CoCrFeNi High-Entropy Alloy. *Mater. Res. Express* **2019**, *6*, 056540.
- [14] Chou, H.-P.; Chang, Y.-S.; Chen, S.-K.; Yeh, J.-W. Microstructure, Thermophysical and Electrical Properties in Al<sub>x</sub>CoCrFeNi (0 ≤ x ≤ 2) High-Entropy Alloys. *Materials Science and Engineering: B* **2009**, *163*, 184–189.
- [15] Borkar, T.; Gwalani, B.; Choudhuri, D.; Mikler, C.V.; Yannetta, C.J.; Chen, X.; Ramanujan, R.V.; Styles, M.J.; Gibson, M.A.; Banerjee, R. A Combinatorial Assessment of Al<sub>x</sub>CrCuFeNi<sub>2</sub> (0 < x < 1.5) Complex Concentrated Alloys: Microstructure, Microhardness, and Magnetic Properties. *Acta Materialia* **2016**, *116*, 63–76.
- [16] Guo, L.; Xiao, D.; Wu, W.; Ni, S.; Song, M. Effect of Fe on Microstructure, Phase Evolution and Mechanical Properties of (AlCoCrFeNi)<sub>100</sub>-XFex High Entropy Alloys Processed by Spark Plasma Sintering. *Intermetallics* **2018**, *103*, 1–11.

#### Алюминий құрамының жоғары энтропиямен Al<sub>x</sub>CrCoFeNi қорытпасының құрылымы мен қасиеттеріне әсері

М. Токаревич<sup>ID</sup>, М. Грондзка-Далке<sup>ID</sup>

**Аннотация.** Жоғары энтропиялық қорытпалар керемет механикалық және функционалды қасиеттеріне байланысты ғылыми қызығушылықты арттырады. Бұл жұмыста алюминий құрамының индукциялық балқыту әдісімен алынған Al<sub>x</sub>CoCrFeNi қорытпасының қасиеттеріне әсері зерттеледі. Сыналған үлгілерде микроқұрылымда және пайда болатын фазаларда айтарлықтай өзгерістер байқалды. Было замечено, бұл ұлғаюына ұстау алюминий микротвердость қорытпаның жақсарып келеді. Әдеби мәліметтерге сәйкес, Al Co Cr Fe Ni қорытпасы өте жақсы механикалық және функционалды қасиеттерге ие. Al<sub>1.5</sub>CoCrFeNi қорытпасында элементтердің едәуір бөлінуі жүреді, нәтижесінде екі фаза пайда болады: Co, Cr және Fe бай Жарық фазасы және Al және Ni көп болатын қараңғы фаза.

**Негізгі сөздер.** жоғары энтропия қорытпалары, Al<sub>x</sub>CrCoFeNi, микроқұрылым, микро қаттылық.

#### Влияние содержания алюминия на структуру и свойства сплава Al<sub>x</sub>CrCoFeNi с высокой энтропией

М. Токаревич<sup>ID</sup>, М. Грондзка-Далке<sup>ID</sup>

**Аннотация.** Высокоэнтропийные сплавы вызывают все больший научный интерес благодаря своим замечательным механическим и функциональным свойствам. В данной работе исследуется влияние содержания алюминия на свойства сплава Al<sub>x</sub>CoCrFeNi, полученного методом индукционной плавки. В испытанных образцах наблюдались значительные изменения в микроструктуре и возникающих фазах. Было замечено, что с увеличением содержания алюминия микротвердость сплава улучшается. Согласно литературным данным, сплав AlCoCrFeNi обладает очень хорошими механическими и функциональными свойствами. В сплаве Al<sub>1.5</sub>CoCrFeNi происходит значительная сегрегация элементов, что приводит к образованию двух фаз: светлой фазы, которая богата Co, Cr и Fe, и темной фазы, которая содержит больше Al и Ni.

**Ключевые слова.** сплавы с высокой энтропией, Al<sub>x</sub>CrCoFeNi, микроструктура, микротвердость

## СУЛЬФАТТЫ ЕРІТІНДІЛЕРДЕН НИКЕЛЬДІ СЕЛЕКТИВТІ БӨЛІП

### АЛУДЫ ЗЕРТТЕУ

А.Н. Куандыкова<sup>id</sup> К.К. Мамырбаева<sup>id</sup>, Ә.Қ.Меңдіғали<sup>id</sup>

Satbayev University, Қазақстан, Алматы

[k\\_almiraa@mail.ru](mailto:k_almiraa@mail.ru)

**Аңдатпа.** Мақалада пиритті концентратты шаймалау нәтижесінде алынатын никельқұрамды өнімді ерітіндіден фосфинді реагентпен кобальт және никельді селективті бөліп алу бойынша жүргізілген зерттеулердің нәтижелері келтірілген.

Қазіргі кезде әлемдік нарықта металдар бағасының күрт өсуіне байланысты никель өндірісіне деген қызығушылық артуда. Никельдің тотыққан кедей кендерін, концентраттарды гидрометаллургиялық технологиямен өңдеу ең күрделі және маңызды мәселелердің бірі болып табылады.

Темір, кобальт және никель иондары болатын күкіртқышқылды ерітінділерден никельді бөліп алу үшін алдымен темір иондары ортаның қышқылдық ортасы өзгертіле отырып тұндырылады, содан кейін кобальт экстракцияланады. Кобальт пен никельді бөлу үшін ерітіндінің оңтайлы қышқылдық ортасы рН=5,5, металдардың бөліну коэффициенті  $\beta_{\text{Co/Ni}} = 614$  құрады. Белсенді компоненті ди(2,4,4-триметилпентил)фосфин қышқылы  $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{POOH}$  болып табылатын CYANEX 272 маркалы Экстрагент кобальт (II) және никель (II) иондарын экстракциялау үшін тиімді.

**Негізгі сөздер.** су ерітіндісі, экстракция, экстрагент, мыс, кобальт, никель.

**Кіріспе.** Әлемдік никель қорының шамамен 70% бөлігі қазіргі уақытта тотыққан никель кендері түрінде кездеседі. Никель шикізатының негізгі көзі латеритті және сульфидті кендер болып табылады. Сульфидті кен орындарының біртіндеп сарқылуынан латеритті никель кендерін өңдеудің жана тиімді әдістерін әзірлеудің өзектілігі туындайды. Латеритті кендерді өңдеудің қолданыстағы әдістерінде бірқатар елеулі кемшіліктер бар – техногендік қалдықтардың көп мөлшері, энергияның көп мөлшерде тұтынылуы (аммиак-карбонатты шаймалау), жоғары құрылымдық шығындар және кен құрамының тар диапазонында жұмыс істеу қажеттілігі (автоклавы шаймалау) [7].

Өнеркәсіпте тотыққан никель кендері пирометаллургиялық және гидрометаллургиялық әдістермен өңделеді [1]. Тотыққан никель кендерінен никельдің ірі өндірушілері болып - Қытай, Индонезия, Филиппин, Канада, Австралия, Жаңа Каледония, Бразилия саналады. Дәстүрлі тәсіл бойынша құрамында темірдің мөлшері жоғары кендерді қайта өңдеу үшін күкірт қышқылды автоклавы сілтісіздендіруді қолдану тиімді болып табылады [2, 3].

Никельді бөліп арудың негізгі әдістері ретінде кем дегенде төмендегідей екі әдісті бөліп көрсетуге болады:

– никель мен кобальттың тотыққан қосылыстарын сульфидтерге, галогенидтерге, металдарға және т. б. байытылған өнімдерге айналдыру, содан кейін алынған жартылай өнімдерді қолданыстағы пирометаллургиялық немесе гидрометаллургиялық сұлба бойынша өңдеу [1];

- әртүрлі еріткіштерді қолдана отырып, никельқұрамды кендерді шаймалау және шаймалау ерітіндісінен металды белгілі әдістермен бөліп алу [3, 4].

Гидрометаллургиялық өңдеудің технологиялық көрсеткіштері негізінен кеннің минералогиялық құрамымен және темір, магний, кальций, кремний, алюминий оксидтерінің қатынасымен анықталады. Кейбір ғалымдар жүргізген зерттеулер негізінде латеритті никель кендерін күкірт қышқылы ерітіндісімен автоклавы шаймалау процесін 225°C температурада, бөлшектердің мөлшері 100% -850 мкм және қышқыл шығыны 300 кг/т кен кезінде жүргізуді ұсынды. Осы жағдайларда бір сағат ішінде ерітіндіге кемінде 87,3% никель және 88,8% кобальт бөлініп өтеді [4]. Соңғы жылдары тотыққан никель кендерін үймелеу және жерасты шаймалау процестерін зерттеудің сандары артып келеді. Тотыққан никель кендерін өңдеу үшін гидрометаллургиялық технологияларды қолданудың әлемдік тәжірибесі шығындарының негізі күкірт қышқылының шығыны болып табылатынын көрсетті [7]. Сонымен қатар,

айналмалы ерітінділердің үлкен көлемі оларды тазартуға, бейтараптандыруға және шаймалау қалдықтарын орналастыруға қосымша шығындарды талап ететіндігі көрсетілген [7].

Қазіргі уақытта Қазақстан Республикасында никель кендерінің салыстырмалы түрде қоры аз, гидрометаллургиялық әдістермен, атап айтқанда, қышқылмен және аммиакты ерітіндімен шаймаланып, өңделу мүмкіндіктері бар. Никельдің өнімді ерітінділерін өңдеу әдістерінің бірі оны әртүрлі типтегі экстрагенттермен экстракциялау болуы мүмкін. Никель технологиясында экстракцияны қолдану таза түпкілікті өнімді алуға ықпал етеді, сондықтан экстракция әдістерін әзірлеу және тиімді экстрагенттерді іздеу өзекті және іс жүзінде маңызды мәселе болып табылады.

Қазіргі кезде никельді қышқылды (сульфат, хлорид) ерітінділерден бөліп алу үшін сұйықтық экстракцияға негізделген әдістерді, яғни әртүрлі катион алмасу реагенттерін, негізінен құрамында фосфор бар экстрагенттерді (CYANEX тобының экстрагенттері), қолдана отырып, бөліп алу кеңінен таралған [5].

**Бастапқы материалдар және зерттеу әдістемесі.** Пирит концентраттарын шаймалау нәтижесінде құрамында ( $\text{г/дм}^3$ ): темір 190; никель 0,5 және 0,5 кобальт бар ерітінді алынды.

Темірді никель мен кобальттан бөліп алу үшін ( $\text{pH } 2,5-3,0$ ) аммоний гидроксиді ерітіндісін қосып, темір иондары тұндырылады. Фильтрлеудан кейін құрамында  $500 \text{ мг/дм}^3$  никель мен кобальт бар ерітінді алынды.

Зерттеудің негізгі міндеттері CYANEX 272 маркалы экстрагентімен кобальт пен никельді жекелей және бірлесіп бөліп алудың оңтайлы жағдайларын және металдарды қайта экстракциялау шарттарын белгілеу болып табылады.

Синтетикалық ерітінділерді дайындау үшін -  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  және  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  тұздары қолданылды. Экстрагент ретінде CYANEX 272, еріткіш ретінде авиациялық керосин қолданылды. Никель мен кобальт иондарын сульфатты мен хлоридті сулы ерітінділерден бөліп алу үшін CYANEX 272 маркалы экстрагентпен экстракциялау тиімді, оның белсенді компоненті ди(2,4,4-триметилпентил)фосфин қышқылы  $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{POOH}$  болып табылады [6]. Экстракция процесі катиондардың алмасу механизмі бойынша жүзеге асады. CYANEX 272 экстрагенті ароматты, алифатты еріткіштермен толығымен араласады және ол қыздыру мен гидролизге өте төзімді болып табылады.

Экстракция ерітінділердің  $\text{pH}$  ортасын реттеу арқылы ЭЛ-1 маркалы зертханалық экстракторда жүзеге асырылды. Ортаның  $\text{pH}$  мәнін реттеу мақсатында  $\text{NH}_4\text{OH}$  және  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ерітінділері қолданылды. Тәжірибелер  $50^\circ\text{C}$  температурада жүргізілді, араластыру ұзақтығы 5 минутты, тұндыру уақыты 10 минутты құрады.

Бастапқы ерітінді мен органикалық фазасы бар ыдыс белгіленген температураға дейін қыздыру үшін термостатқа салынып, белгіленген уақыт ішінде араластырғышпен араластырылды. Содан кейін қоспа бөлгіш ваннаға берілді, бұл жерде қоспа тұндырылып, экстракт мен рафинатқа бөлінді.

Экстракция нәтижелері рафинаттағы металл иондарының қалдық концентрациясымен  $\text{C}$  ( $\text{г/дм}^3$ ), металдардың органикалық фазаға таралу коэффициентімен  $D = \text{C}_{\text{орг}}/\text{C}_{\text{су}}$ , металдардың бөлу коэффициентімен  $\beta = D_{\text{Me1}}/D_{\text{Me2}}$  бағаланды.

**Нәтижелер және оларды талдау.** Металдар бойынша бастапқы ерітінділердің концентрациясы,  $\text{мг/дм}^3$ : 500 Co, 500 Ni құрады. Зерттеу жүргізу барысында  $\text{pH}$  мәні өзгермейді.

Синтетикалық ерітінділермен жүргізілген тәжірибелердің нәтижесінде  $\text{pH}$  әртүрлі мәндерінде тұздардың жеке ерітінділерінен,  $\text{CoSO}_4$  және  $\text{NiSO}_4$  қоспасы ерітінділерінен металдарды экстракциямен бөліп алу дәрежесінің  $\text{pH}$  мәніне тәуелділігі табылды (1-кесте).

1-кесте. Сульфатты ерітінділерден металдарды экстракциялау нәтижелері

рН	Co				Ni			
	C <sub>o</sub>	C <sub>в</sub>	E, %	D	C <sub>o</sub>	C <sub>в</sub>	E, %	D
1	25	475	5	0,05	-	-	-	-
1,5	50	450	10	0,11	-	-	-	-
2	60	440	12	0,14	-	-	-	-
2,5	80	420	16	0,19	-	-	-	-
3	145	355	29	0,41	-	-	-	-
3,5	270	230	54	1,17	-	-	-	-
4	325	175	65	1,86	-	-	-	-
4,5	420	80	84	5,25	-	-	-	-
5	485	15	97	32,33	50	450	10	0,11
5,5	490	10	98	49,00	65	435	13	0,15
6	490	10	98	49,00	330	170	66	1,94
6,5	-	-	-	-	460	40	92	11,50
7	-	-	-	-	475	25	95	19,00

Кестедегі мәліметтер бойынша рН 1,0-5,5 аралығында кобальт иондарын CYANEX 272 экстрагентімен тиімді бөліп алуға мүмкін екендігі байқалады. рН 1 ден 5,5 дейін артқан сайын қышқылды ортадан кобальтты экстракциялау дәрежесі 5-тен 98% артты және таралу коэффициенті 0,05-49 аралығында өзгерді. рН мәні ары қарай 6 жеткенде бұл кобальттың экстракция дәрежесі өзгермеді, яғни 98% болды. Осындай рН кезінде никель иондарының максималды экстракциясы 66%, таралу коэффициенті 1,94 құрады. рН 6 кезінде кобальт пен никельдің бөліну дәрежесі  $\beta = 25$  құрады. Ерітіндінің тепе-теңдік рН мәнін сілтілік ортаға жоғарылауы никель иондарын бөліп алу үшін қолайлы болып табылды, рН 8 тең болғанда никельді бөліп алу дәрежесі максималды болды (97%), таралу коэффициенті 32 құрады.

Органикалық фазадан металдарды реэкстракциялау 100-200 г\дм<sup>3</sup> концентрациясындағы күкірт қышқылының ерітіндісімен жүргізілді. Алынған нәтижелер 2-кестеде келтірілген.

2-Кесте. - Кобальт пен никельді реэкстракциялау нәтижелері

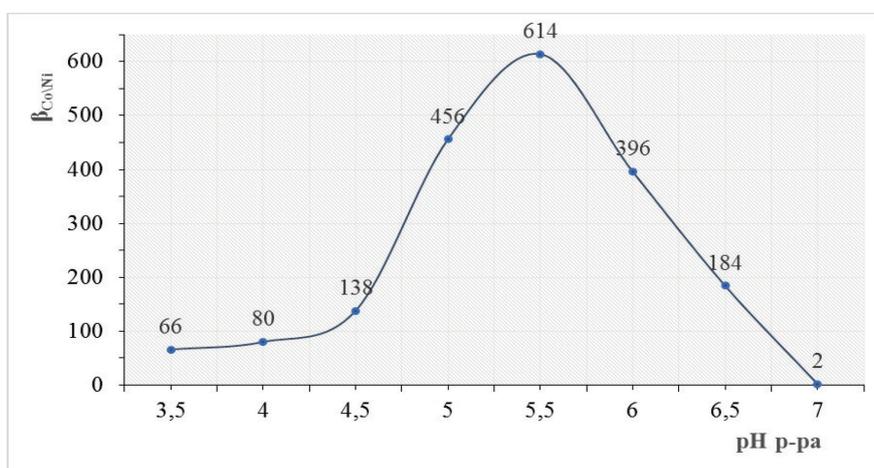
С <sub>Н2SO4</sub> , г\дм <sup>3</sup>	Co				Ni			
	C <sub>o</sub>	C <sub>в</sub>	E, %	D	C <sub>o</sub>	C <sub>в</sub>	E, %	D
100	240,1	249,9	51	1,0	169,75	315,25	65	1,9
120	151,9	338,1	69	2,2	58,20	426,8	88	7,3
140	53,9	436,1	89	8,1	14,55	470,45	97	32,3
160	4,9	485,1	99	99,0	14,55	470,45	97	32,3
180	4,9	485,1	99	99,0	14,55	470,45	97	32,3
200	4,9	485,1	99	99,0	14,55	470,45	97	32,3

Тәжірибелер нәтижесінде CYANEX 272 экстрагентінен металдарды реэкстракциялау үшін күкірт қышқылы тиімді болатындығына көз жетті. Күкірт қышқылының концентрациясы 100 ден 160 г\дм<sup>3</sup> артқан кезде кобальттың реэкстракция дәрежесі 51-ден 99 %-ға артты, ары қарай өзгеріс байқалмады. Никельдің максималды реэкстракциясы (98 %) үшін концентрациясы 140 г\дм<sup>3</sup> күкірт қышқылының ерітіндісі тиімді болды.

Нақты пирит концентратын шаймалау ерітінділерінен металдарды экстракциямен бөліп алу тәжірибелері жоғарыда көрсетілген тиімді жағдайларда жүргізілді. Экстракция нәтижелері 3-кестеде келтірілген.

### 3-кесте. Шаймалау ерітінділерінен экстракциялау нәтижелері

рН	Co				Ni				$\beta_{Co/Ni}$
	C <sub>o</sub>	C <sub>b</sub>	E, %	D	C <sub>o</sub>	C <sub>b</sub>	E, %	D	
1	5	495	1	0,01	-	-	-	-	-
1,5	10	490	2	0,02	-	-	-	-	-
2	15	485	3	0,03	-	-	-	-	-
2,5	35	465	7	0,08	-	-	-	-	-
3	55	445	11	0,12	-	-	-	-	-
3,5	200	300	40	0,67	5	495	1	0,01	66
4	310	190	62	1,63	10	490	2	0,02	80
4,5	405	95	81	4,26	15	485	3	0,03	138
5	475	25	95	19,00	20	480	4	0,04	456
5,5	485	15	97	32,33	25	475	5	0,05	614
6	490	10	98	49,00	55	445	11	0,12	396
6,5	495	5	99	99,00	175	325	35	0,54	184
7	450	50	90	9,00	425	75	85	5,67	2



1-сурет. Металдардың бөліну коэффициентінің ( $\beta_{Co/Ni}$ ) ерітіндінің рН мәніне тәуелділігі

Металдардың бөліну коэффициенттерінің есептелген мәндері кобальт пен никельді бөлудің оңтайлы ортасы рН 5,5 екенін көрсетеді (сурет-1), бұл ретте металдарды бөлу коэффициенті ең жоғары мәнге - 614 тең болды.

Ерітіндінің рН жоғарылауы никельдің экстракция көрсеткішінің жоғарылауына әкеледі.

Металдарды реэкстракциялау бойынша эксперименттер 160 г\дм<sup>3</sup> концентрациясындағы күкірт қышқылының ерітіндісімен жүргізілді. Реэкстракция дәрежесі кобальт үшін 97 %, никель үшін 95 % құрады. Тәжірибелер нәтижесінде алынған ерітінді құрамы, мг\дм<sup>3</sup>: 470 Co, 23,75 Ni. Рафинаттың құрамы, мг\дм<sup>3</sup>: 15 Co, 475 Ni болды.

#### Қорытынды

CYANEX 272 маркалы экстрагент кобальт (II) және никель (II) иондарын бөліп алу үшін тиімді реагент.

2. Кобальтты (II) никельден (II) бөліп алудың тиімді ортасы болып рН 5,5 табылады.

3. Зерттелген металл иондарын экстракциялаудан алынған нәтижелер тек технологиялық ерітінділерді өңдеу үшін ғана емес, сонымен қатар өнеркәсіптік кәсіпорындардың ағынды суларын, шахта және кеніш суларынан, үйме және жер асты

шаймалау ерітінділерінен және т. б. Ауыр түсті металл иондарынан тазарту үшін де пайдаланылуы мүмкін.

#### Әдебиеттер

- [1] Вольдман Г.М. Теория гидрометаллургических процессов / Г.М.Вольдман, А.Н.Зеликман. М.: Интермет-Инжиниринг, 2003. 464 с.
- [2] Филиппов А. П., Нестеров Ю. В. Редокс-процессы и интенсификация выщелачивания металлов. — М. : Издательский дом.«Руда и Металлы», 2009. — 543 с.
- [3] Шнеерсон Я. М., Набойченко С. С. Тенденции развития автоклавной гидрометаллургии цветных металлов // Цветные металлы.
- [4] Баженова О.В., Медведев А.С., Медков М.А., Чириков А.Ю. Варианты гидрометаллургической переработки техногенных отходов окисленных никелевых руд// Сб.тр. «IV Международный конгресс «Цветные металлы-2012». Красноярск, 2012. с. 139- 143.
- [5] Воропанова Л.А. Экстракция ионов меди, кобальта и никеля из водных растворов экстрагентом марки Cyanex 272 / Л.А.Воропанова, В.П.Пухова // Записки Горного института. 2018. Т. 233. С. 498-505. DOI: 10.31897/PMI.2018.5.498.
- [6] Pratima Meshram, Abhilash & Banshi Dhar Pandey (2019) Advanced Review on Extraction of Nickel from Primary and Secondary Sources, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 40:3, 157-193, DOI: 10.1080/08827508.2018.1514300.
- [7] P.A. Yudaev, N.A. Kolpinskaya, E.M. Chistyakov (2021) Organophosphorous extractants for metals, // Hydrometallurgy 2021. DOI: 10.1016/j.hydromet.2021.105558.

#### Исследование селективного разделения никеля из сульфатных растворов

А.Н. Куандыкова<sup>ID</sup>\*, К.К. Мамырбаева<sup>ID</sup> Ә.Қ.Мендіғали<sup>ID</sup>

**Аннотация.** В статье представлены результаты проведенных исследований по селективному разделению железа, кобальта и никеля из никельсодержащего продуктивного раствора, получаемого в результате выщелачивания пиритного концентрата, фосфиновым реагентом.

В настоящее время интерес к производству никеля растет в связи с резким ростом цен на металлы на мировом рынке. Одной из самых сложных и важных проблем является обработка гидрометаллургической технологией окисленных бедных руд никеля, концентратов.

Для отделения никеля от серноокислых растворов, содержащих ионы железа, кобальта и никеля, сначала осаждают ионы железа с изменением кислотной среды, а затем экстрагируют медь и кобальт. Оптимальная кислотная среда раствора для разделения кобальта и никеля составила pH=5,5, коэффициент разделения металлов-  $\beta_{Co/Ni} = 614$ . Экстрагент марки CYANEX 272, активным компонентом которого является Ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>роон, эффективен для экстракции ионов кобальта (II) и никеля (II).

**Ключевые слова.** водный раствор, экстракция, экстрагент, медь, кобальт, никель.

#### Investigation of selective separation of nickel from sulfate solutions

A.N. Kuandykova<sup>ID</sup>, K.K. Mamyrbayeva<sup>ID</sup> A.K. Mendigali<sup>ID</sup>

**Abstract.** The article presents the results of studies conducted on the selective separation of iron, cobalt and nickel from a nickel-containing productive solution obtained by leaching pyrite concentrate with a phosphine reagent.

Currently, interest in nickel production is growing due to a sharp increase in metal prices on the world market. One of the most difficult and important problems is the processing of oxidized nickel copper ores and concentrates by hydrometallurgical technology.

To separate nickel from sulfuric acid solutions containing iron, cobalt and nickel ions, iron ions are first precipitated with a change in the acidic environment of the medium, and then copper and cobalt are extracted. The optimal acidic medium of the solution for the separation of cobalt and nickel was pH = 5.5, the metal separation coefficient was  $\beta_{Co/Ni} = 614$ . Cyanex 272 grade Extractant, the active component of which is Di(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>ROON, is effective for extracting cobalt (II) and nickel (II) ions.

**Keywords.** aqueous solution; extraction; extractant; copper; cobalt; nickel.

# ТЕРМИЧЕСКОЕ СУЛЬФИДИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ОКИСЛЕННЫХ ЦИНКОВЫХ И СВИНЦОВЫХ МИНЕРАЛОВ ПИРИТОМ В ПРИСУТСТВИИ ВОССТАНОВИТЕЛЯ В ТРУБЧАТОЙ ПЕЧИ

Е.С. Меркибаев<sup>ID</sup>, Т. А. Чепуштанова<sup>ID</sup>, И.Ю. Мотовилов<sup>ID</sup>, В.А. Луганов<sup>ID</sup>,  
С.Г. Темірхан<sup>ID</sup>

Satbayev University, Казахстан, Алматы

[Y.merkibayev@satbayev.university](mailto:Y.merkibayev@satbayev.university)

**Аннотация.** В работе представлены результаты термического сульфидирования поверхности окисленных цинковых и свинцовых минералов пиритом в присутствии восстановителя.

Выполненная на огарках сульфидирования сканирующая электронная микроскопия совмещенная с микрозондовым анализом и рентгенофазовый анализ позволили установить состав просульфидированной фазы – свинец представлен PbO, PbSO<sub>4</sub> и PbS, а цинк – ZnO, ZnSO<sub>4</sub> и ZnS.

Рентгенофазовым анализом установлено, что в продуктах сульфидирования свинец представлен следующими фазами PbO, PbSO<sub>4</sub> и PbS, а цинк – ZnO, ZnSO<sub>4</sub> и ZnS. Полученные результаты соответствуют результатам термодинамического анализа.

Результатами исследований показана принципиальная возможность использования пиритных концентратов для сульфидирования окисленных свинцовых и цинковых руд при температурах выше 1000 К с соотношением пирита к сульфидируемой фазе 1:1 в присутствии восстановителя углерода.

**Ключевые слова.** комплексная переработка, свинец, цинк, пирит, сера, сульфидирование.

Для переработки сульфидных полиметаллических руд в основном используют флотационное обогащение с целью извлечения сульфидных минералов цветных металлов в концентраты. Применение этого способа для переработки смешанных и окисленных полиметаллических руд не эффективно, а иногда и невозможно, что связано с гидрофильностью окисленных соединений металлов и сложным минеральным составом сырья.

Практика работы промышленных предприятий и предложений научно-исследовательских организаций дает возможность сделать заключение, что комплексная переработка окисленных и смешанных труднообогатимых руд должна осуществляться комбинированными методами.

Для повышения эффективности флотационного обогащения труднообогатимого полиметаллического сырья используют предварительное сульфидирование окисленной поверхности извлекаемых минералов сероводородом, сульфидом натрия, элементарной серой, пиритом и др. В частности в работе [1] описана возможность применения серы для сульфидизации техногенных отходов медного производства. Авторами работы на основании результатов термогравиметрического анализа показана применимость серы для сульфидизации оксидов и сульфатов свинца.

В работе [2] выполнено термодинамическое моделирование процесса сульфидирующего обжига окисленных соединений свинца и цинка в атмосфере перегретого пара. Авторами работы установлено, что в атмосфере перегретого пара сульфидирование пиритом при температуре 973 К протекает наиболее полно, что обусловлено образованием помимо элементарной серы сероводорода.

В работе [3] показано, что сульфидирование оксидов свинца и цинка возможно при давлении серы в газовой фазе 10<sup>-15</sup> атм. Термодинамическим анализом диссоциации пирита установлено, что при температуре 573 К равновесное давление серы над пиритом составляет 10<sup>-11</sup> атм, а в присутствии восстановителя углерода при температуре 523 К.

Авторами статьи поставлена цель – рассмотреть возможность сульфидирования пиритом карбонатов свинца и цинка в присутствии восстановителя углерода.

Эксперименты выполнены в трубчатой печи. К исходным навескам карбонатов свинца и цинка подшихтовывался пирит при соотношении 1:1, а также добавлялся углерод 5 % по массе. Температуру в печи при выполнении экспериментов поддерживали 1073 К, продолжительность 30 минут. Полученные огарки были подвергнуты сканирующей

электронной микроскопии (СЭМ) совмещенной с зондовой установкой для оценки элементного состава и рентгенофазовому анализу.

Результаты СЭМ просульфидированных огарков карбоната свинца и цинка приведены на рисунке 1 и в таблице 1.

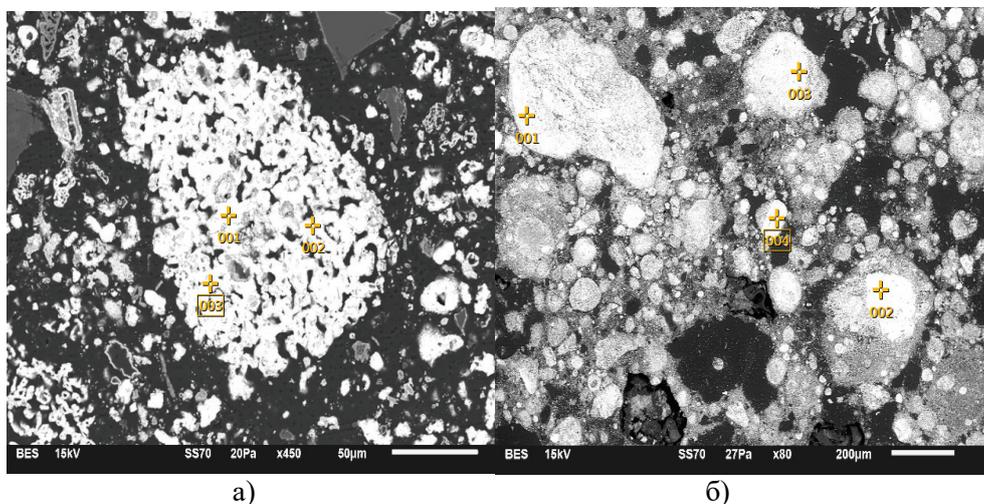


Рисунок 1 - Результаты СЭМ огарков сульфидирования карбонатов – а) свинца, б) цинка

Таблица 1 – Результаты микрозондового анализа просульфидированных огарков карбонатов свинца и цинка

Область на рис. 1	Содержание элементов, %					
	Сульфидирование $PbCO_3$			Сульфидирование $ZnCO_3$		
	O	S	Pb	O	S	Zn
001	1,21	11.21	87.58	-	25.27	74.73
002	1,23	11.04	87.73	-	27.86	72.14
003	1,21	10.91	87.87	-	29.13	70.87
004	-	-	-	-	24.42	75.58

Полученные данные СЭМ показывают, что при сульфидировании карбонатов свинца пиритом в присутствии восстановителя в полученном огарке микрозондовым анализом в изученных точках установлен элементный состав свинцовой фазы, которая представлена свинцом с содержанием порядка 87 %, серой порядка 11 % и кислородом 1,21 %. При сульфидировании карбоната цинка содержание его в исследуемых точках составило от 70 до 75 % и серы от 24 до 29 %.

Рентгенофазовым анализом установлено, что в продуктах сульфидирования свинец представлен следующими фазами  $PbO$ ,  $PbSO_4$  и  $PbS$ , а цинк –  $ZnO$ ,  $ZnSO_4$  и  $ZnS$ . Полученные результаты соответствуют результатам термодинамического анализа приведенного в работе [3].

#### Вывод:

Полученные результаты по сульфидированию карбонатов свинца и цинка в восстановительной атмосфере доказывают принципиальную возможность сульфидирования окисленных поверхностей свинца и цинка пиритом. Для установления всех параметров проведения процесса сульфидирования, рекомендуются дальнейшее изучение процесса в печах кипящего слоя.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] А.К. Серикбаева, К.Ж. Жумашев, Ф.А. Бердикулова, А.А. Суйеубергенова О возможности применения серы для сульфидизации техногенных отходов медного производства // Известия вузов. Цветная металлургия – 2014 - №5 – С. 16-20

4. [2] И.Г. Антропова, А.Н. Гуляшинов. Термодинамическое моделирование процесса сульфидизирующего обжига окисленных соединений свинца и цинка в атмосфере перегретого водяного

пара // Горно информационно-аналитический бюллетень – 2010 – С.246-252.

[3] Е.С.Меркибаев, И.Ю. Мотовилов, В. А. Луганов, Ж. И. Ескен. Термодинамическое обоснование технологии переработки окисленных полиметаллических руд // Международные Сатпаевские чтения «Научное наследие Шахмардана Есенова», Алматы – 2017. – С. 407-410.

### **Thermal sulfiding of the surface of oxidized zinc and lead minerals with pyrite in the presence of a reducing agent in a tube furnace**

**Y.S. Merkibayev**<sup>ID</sup>, **T.A. Chepushtanova**<sup>ID</sup>, **I. Yu. Motovilov**<sup>ID</sup>, **V.A. Luganov**<sup>ID</sup>, **S.G. Temirhan**<sup>ID</sup>

**Abstract.** The paper presents the results of thermal sulfiding of the surface of oxidized zinc and lead minerals with pyrite in the presence of a reducing agent.

Scanning electron microscopy combined with microprobe analysis and X-ray phase analysis performed on sulfiding cinders made it possible to establish the composition of the prosulfided phase - lead is represented by PbO, PbSO<sub>4</sub> and PbS, and zinc is represented by ZnO, ZnSO<sub>4</sub> and ZnS.

X-ray diffraction analysis established that lead in the sulfidation products is represented by the following phases PbO, PbSO<sub>4</sub>, and PbS, while zinc is represented by ZnO, ZnSO<sub>4</sub>, and ZnS. The results obtained correspond to the results of thermodynamic analysis.

The research results show the fundamental possibility of using pyrite concentrates for sulfiding oxidized lead and zinc ores at temperatures above 1000 K with a pyrite to sulfided phase ratio of 1:1 in the presence of a carbon reducing agent.

**Keywords.** complex processing, lead, zinc, pyrite, sulfur, sulfiding.

### **Тотықтырылған мырыш пен қорғасын минералдарының бетін құбырлы пеште тотықсыздандырғыштың қатысуымен пиритпен термиялық сульфидтеу**

**Е.С. Меркибаев**<sup>ID</sup>, **Т. А. Чепуштанова**<sup>ID</sup>, **И.Ю. Мотовилов**<sup>ID</sup>, **В.А. Луганов**<sup>ID</sup>, **С.Г. Темірхан**<sup>ID</sup>

**Аңдатпа.** Жұмыста тотықсыздандырғыштың қатысуымен тотыққан мырыш пен қорғасын минералдарының бетін пиритпен термиялық сульфидтену нәтижелері берілген.

Сканерленген электронды микроскопия микронзондтық талдаумен және сульфидтеу шлактарында жүргізілген рентгендік фазалық талдаумен біріктірілген сульфиденген фазаның құрамын анықтауға мүмкіндік берді - қорғасын PbO, PbSO<sub>4</sub> және PbS, ал мырыш ZnO, ZnSO<sub>4</sub> және ZnS арқылы берілген.

Рентгендік дифракциялық талдау сульфидтену өнімдеріндегі қорғасын келесі фазалар PbO, PbSO<sub>4</sub> және PbS, ал мырыш ZnO, ZnSO<sub>4</sub> және ZnS арқылы берілгенін анықтады. Алынған нәтижелер термодинамикалық талдау нәтижелеріне сәйкес келеді.

Зерттеу нәтижелері көміртегі тотықсыздандырғыштың қатысуымен пирит пен сульфидтелген фаза қатынасы 1:1 болатын 1000 К жоғары температурада тотыққан қорғасын мен мырыш кендерін сульфидтеу үшін пирит концентраттарын пайдаланудың іргелі мүмкіндігін көрсетеді.

**Негізгі сөздер.** кешенді өңдеу, қорғасын, мырыш, пирит, күкірт, сульфидтеу.

# ВЛИЯНИЕ КРАДООБРАЗОВАНИЯ НА ПРОЦЕСС ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ МЕДИ КАЗАХСТАНСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

М.И. Есиркегенов<sup>1</sup>, А.Ө. Мұқанғалиева<sup>1</sup>, Алтмышбаева А.Ж.

Чепуштанова Т.А.<sup>1</sup>, Nikoloski A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Satbayev University, Казахстан, Алматы

<sup>2</sup>Murdoch University, Australia

[1603sh\\_mukangalieva@mail.ru](mailto:1603sh_mukangalieva@mail.ru)

**Аннотация.** Накопление твердых частиц в контурах экстракции растворителем (SX) может вызвать проблемы с физическими и экономическими показателями операции. Эти твердые вещества ответственны за образование твердой стабилизированной эмульсии, содержащей органические, водные, воздушные и мелкие твердые частицы. Накопление крада в отстойниках SX может ограничить производительность операции SX, потребовать простоя установки, привести к более высоким органическим потерям или привести к более высокому уносу воды в органические вещества (все это может иметь значительные негативные экономические последствия). Существующие методы управления крадом обычно носят реактивный характер. Крад физически удаляется после того, как подается чрезмерное количество в контуре, и обрабатывается механически с использованием центрифуг или фильтрации. Было разработано новое упреждающее решение для предотвращения образования и накопления межфазных взвесей. В статье представлены результаты технических решений, которые были осуществлены на заводах SX-EW в Казахстане.

**Ключевые слова.** экстракция, крад, экстрагент, выщелачивания.

Образование и накопление крада в контурах экстракции растворителем (SX) давно обсуждается и считается критически важным для всего гидрометаллургического процесса [1]. Образование крада присутствует во всех системах SX, будь то медь, уран, цинк и т. д. В работах Ритчи, 1980 были определены крады - как стабилизированные эмульсии, содержащие органические, водные и мелкие твердые частицы. Тип руды и состав сырья являются основным определяющим фактором образования руды и обычно содержат Si, Al, Fe, P и сульфаты [2]. Обычно крад образуется на границе раздела между органической и водной средами, но его также можно наблюдать в виде плавающей взвеси на поверхности отстойника или донной фракции, которая часто встречается в контурах, обрабатывающих взбалтываемое выщелачиваемое сырье. Поскольку образование крада практически неизбежно, многие современные методы управления крадом являются реактивными, что позволяет краду образовываться и встраиваться в контуры SX. Как только это происходит, его удаляют и обрабатывают с помощью различных механических методов, обычно с помощью фильтрации или трехфазной центрифуги, для удаления твердых частиц и извлечения органической фазы, захваченной в эмульсии [3]. Также разрабатываются автоматизированные насосные системы, которые часто используются на предприятиях во всем мире, в том числе и на предприятиях Казахстана: Казминералс Актогай, на месторождении Алмалы. Время и финансовые затраты, необходимые для управления образованием крада, могут быть решающим аспектом работы SX-EW завода.

Во многих заводах по производству катодной меди в Казахстане, применяющие технологии кучного выщелачивания, жидкостной экстракции и электролиза являются более высокая концентрация диоксида кремния, присутствующего либо в растворенном, либо в коллоидном виде. Растворимость диоксида кремния будет зависеть от температуры и pH среди других факторов, при этом более низкие температуры и более высокая кислотность приводят к усиленному осаждению и образованию коллоидного кремния [4].

Было замечено, что коллоидный диоксид кремния в PLS влияет на разделение фаз в жидкостной Экстракции, и работа в непрерывном органическом режиме является известной практикой, помогающей преодолеть проблемы разделения фаз, связанные с диоксидом кремния [5]. В непрерывной водной среде коллоидный диоксид кремния может привести к увеличению времени разделения фаз, что приведет к увеличению уноса воды и тем самым увеличит физический трансфер примесей в электролит. В экстремальных условиях

могут образовываться стабильные эмульсии, что значительно влияет на производительность предприятия [6]. Коллоидные частицы не оседают и их трудно удалить из выщелачивающего раствора [7]. Когда эти частицы объединяются, может образоваться силикагель, который оседает на успокоителях экстракторов, что создает дополнительные проблемы для поддержания заданных скоростей потока и производительности.

**Объект исследования.** Объектом исследования был раствор кучного выщелачивания (PLS) месторождения Алмалы, в котором функционирует металлургический комплекс по производству катодной меди мощностью 10 тыс. тонн катодной меди в год. На данном месторождении наблюдаются специфические условия PLS (диоксид кремния, высокая концентрация растворенных веществ, высокая вязкость), которые благоприятны образованию крада в отстойниках, что приводит к движению крада и нестабильности завода, отчасти и повышенному уносу органической фазы с водной. Несмотря на такие специфические условия, комплекс по производству катодной меди функционирует согласно проектным значениям и имеет потенциал для наращивания производства.

Цель данной работы состояла в том, чтобы определить совместимость и эффективность новой химической добавки для уменьшения образования крада и ее влияния на физические и металлургические характеристики процесса, а также уноса органической с водной фазой как основной приоритет

Концентрация основных элементов в растворе составила: Cu – 2,35г/дм<sup>3</sup>, Fe – 21,55г/дм<sup>3</sup>, SiO<sub>2</sub> – 0,34г/дм<sup>3</sup>.

Для определения элементного состава продуктивного раствора, была произведена выпарка с получением твердого осадка. Выпарка продуктивного раствора (PLS) показала, что общая концентрация солей достигает 35 %.

Подготовка образца крада к анализам включала в себя предварительную сушку пробы до полного обоживания и последующее истирание до крупности не более 0,1 мм. С целью определения основных минеральных форм присутствующих в краде выполнялся рентгенофазовый анализ, результаты которого представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты рентгенофазового анализа крада(образование межфазного отхода)

Наименование	Формула	%
Кварц	SiO <sub>2</sub>	63,98
Англезит	Pb(SO <sub>4</sub> )	14,94
Магнетит	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	13,73
Гематит	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,35

*Основные моменты испытаний на пилотной установке с применением реагента.*

Пилотная установка была расположена в самом здании завода жидкостной Экстракции. Цепи Тест (с дозировкой реагента ACORGA CR60LT в PLS) и Контроль (без дозировки – контрольная) были настроены с конфигурацией 1E+1S (1 стадия экстракции и 1 стадия реэкстракции), рафинаты и богатые электролиты сливались в дренажную систему завода.

Дозировка реагента (ACORGA CR60LT) была выбрана равной 10 ч/млн или мл/м<sup>3</sup> раствора, и увеличена до 15 мл/м<sup>3</sup> по ходу проведения тестов.

Первые 72 часа испытания проводились в параллельных двух цепях как одна экстракция и одна реэкстракция (1+1) при дозировке CR60LT 10 мл/м<sup>3</sup>, далее цепь была перестроена как одна в три параллельной экстракции и одной реэкстракции на период 148 часов при дозировке CR60LT 15 мл/м<sup>3</sup>.

Различие в формировании крада было очевидным между двумя цепями (начиная с дозирования реагента); в цепи Контроль (без дозировки) зафиксирован больший объем межфазного крада, тогда как цепь Тест (с дозировкой) показала образование крада намного меньше. В этом отчете цифры, связанные с образованием и сравнением крада, приведены в см<sup>3</sup>.

*Результаты металлургических параметров по тестам на пилотной установке*

Пробы PLS, рафинатов, бедного электролита и двух богатых электролитов отбирались каждые 4 часа, в основном для анализа на содержание меди. Содержание меди в PLS, рафинатах и в электролитах показаны в Таблице 2.

Таблица 2. Результаты металлургических параметров.

Условия	Медь в PLS	Медь в рафинате	Медь в богатом Электролите	Медь в бедном Электролите
Тест, г/л	1,8 – 2,36	0,11 – 0,24	36 - 41	34 - 36
Контроль, г/л	-	0,13 – 0,22	36,4 – 41,2	-

*Результаты физических параметров по испытания на пилотной установке*

В течении испытательного периода в обеих цепях не было зарегистрировано крада на дне сетлеров. Разница в объемах межфазной массы между цепями Тест и Контроль была значительной на стадиях экстракции, крад в цепи Контроль образовывался интенсивно. Время разделения фаз для цепи Тест и Контроль было немного различным в стадиях экстракции. Наблюдается увеличение ВРФ в цепи Тест в среднем на 10 секунд, как показано в таблице 3. Это ожидалось и наблюдалось во время испытаний на других заводах. Увеличение вызвано меньшим взаимодействием твердых веществ с органической фазой, чему способствует дозировка реагента для уменьшения образования крада. Увеличение ВРФ, не повлияло на физические характеристики процесса в отношении увеличения уноса органики с водной фазой.

Таблица 3. Результаты определения времени расслоения фаз.

Стадии	Контроль			Тест		
	ВРФ(сек.)	Глубина орг. (см)	Межфазный крад (см)	ВРФ(сек.) орг. (см)	Глубина	Межфазный крад (см)
E1	130,00	9,40	7,10	138,00	9,10	4,70
S1	83,00	8,60	0,50	81,00	8,45	0,50

**Заключение.** Геотехнологические способы наиболее перспективны для переработки забалансовых, отвальных и потерянных руд. Они позволяют расширить сырьевую базу месторождений, извлекая металлы непосредственно из руды.

Ключевыми факторами влияющие на качество продуктивных растворов выщелачивания являются наличие силикатных минералов, карбонатных минералов, глина, полевои шпат, оксиды железа, высокопористые медные минералы и/или шламы образующие минералы.

Образование межфазовой взвеси/крада рекомендуется управлять не только постоянным удалением из системы этой фазы, но и уделять внимание на факторы которые приводят к образованию межфазовой взвеси, такие как режим выщелачивания, время отстаивания продуктивных растворов, скорости мешалок, уровень органики в желобах отстойника и кислотность растворов чтобы избежать образование кремниевого геля.

Эксперименты показывают, что использование реагента для уменьшения образования крада ACORGA CR60 с дозировкой 10 мл/м<sup>3</sup> в линию PLS перед его подачей в Жидкостную экстракцию, приводит к значительному уменьшению образования межфазного крада в цепи.

Время разделения фаз увеличилось на стадии экстракции в цепи Тест в среднем на 8 секунд, что объясняется снижением количества твердых веществ в органической фазе. Увеличение ВРФ связано меньшим взаимодействием твердых веществ с органической фазой, вызванным добавкой реагента. Извлечение меди было одинаковым в обеих цепях, подтверждая, что реагент не влияет на металлургические характеристики процесса, и не несет никакие риски для всего процесса. Во время проведения данного сравнительного испытания, основное преимущество зафиксировано в уменьшении образования крада в цепи Тест, позитивный эффект был отмечен и в разнице уноса органики, но зависимости, что это действительно влияние реагента CR60, заключить сложно, так как при отключении дозировки унос оставался на прежнем уровне без повышения. Как следствие, рассчитать экономический эффект именно по уносу органической фазы на данный момент не предоставляется возможным.

Реагент ACORGA CR60LT используется в промышленных масштабах на многих заводах Северной и Латинской Америке, а также на производствах в ДР Конго. Как показано в данной статье основное преимущество — это снижение образования крада в отстойниках, тем самым увеличение обема для потоков PLS и органики, что напрямую ведет к увеличению производительности заводов. В дополнении, как известно процесс жидкостной экстракции в присутствии диоксида кремния в растворах PLS затрудняется, но с добавкой реагента ACORGA CR60LT наблюдается стабильная работа процесса.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] Ritcey G.M. Principles and applications to process metallurgy (second edition). – 2006. – Vol. 1. – 563 p.

[2] Ritcey G.M. Crud in solvent extraction processing – a review of causes and treatment //Hydrometallurgy. – 1980. - № 5. – P. 97-107.

[3] Ritcey G.M. Crud in Uranium Solvent Extraction //Proceedings of International Mineral Processing Congress. – Toronto, 1982. – Vol. 1. – P. 84 – 89.

[4] Ritcey G.M. and Wong E.W. Influence of Cations on Crud Formation in Uranium Circuits //Hydrometallurgy. – 1985. - № 5. – P. 55 – 61.

[5] Queneau, P., C. Berthold, “Silica in Hydrometallurgy: An Overview,” Canadian Metallurgy Quarterly, Vol. 25, No. 3, pp. 201 - 209, 1986.

[6] Ratnaweera, T., B. Wellbrook, T. McCallum, "Cu SX Best Practices for Processing of Concentrate Leach Liquors,” SME, 2017.

[7] Readett, D., G. Miller, “The Impact of Silica on Solvent Extraction: Girilambone Copper Company, Case Study” Hydrometallurgy 173 (2017), pp. 149 - 155.

#### Мысты сұйық экстракциялау процесіне сабақ түзілудің әсері

Есиркегенов М.И.<sup>1</sup>  Мұқанғалиева А.Ө.<sup>1</sup> , Алтмышбаева А.Ж.<sup>1</sup> , Чепуштанова Т.А.<sup>1</sup> ,  
Nikoloski A.<sup>2</sup> 

**Андатпа.** Еріткішті алу тізбектерінде қатты бөлшектердің жиналуы (SX) операцияның физикалық және экономикалық көрсеткіштеріне қиындық тудыруы мүмкін. Бұл қатты заттар органикалық, су, ауа және ұсақ қатты заттардан тұратын қатты тұрақтандырылған эмульсияның түзілуіне жауап береді. SX тұндырғыштарындағы ұрлықтың жиналуы SX жұмысының жұмысын шектеуі, қондырғының тоқтап қалуын талап етуі, жоғары органикалық шығындарға әкелуі немесе органикалық заттарға судың көбірек түсуіне әкелуі мүмкін (мұның бәрі айтарлықтай теріс экономикалық салдарға әкелуі мүмкін). Қрадты басқарудың қолданыстағы әдістері әдетте реактивті. Қрад тізбекте шамадан тыс мөлшерде берілгеннен кейін физикалық түрде алынып тасталады және центрифугалар немесе сүзгілеу арқылы механикалық өңделеді. Фазалық суспензиялардың пайда болуы мен жиналуына жол бермеу үшін жаңа алдын-ала шешім жасалды. Мақалада Қазақстандағы SX-EW зауыттарында жүзеге асырылған техникалық шешімдердің нәтижелері ұсынылған.

**Негізгі сөздер.** экстракция, қрад, экстрагент, шаймалау.

## **Influence of stalk formation on the process of liquid extraction of copper**

**Yesirkegenov M.I.<sup>1</sup>  Mukangalieva A. O.<sup>1</sup> Almyshbaeva A. Zh.<sup>1</sup>  Chepushtanova T.A.<sup>1</sup>  Nikoloski A.<sup>2</sup>**

**Abstract.** The accumulation of solids in solvent extraction (SX) circuits can cause problems with the physical and economic performance of the operation. These solids are responsible for the formation of crud, a solid stabilized emulsion containing organic, aqueous, air, and fine solid particles. The build-up of crud in SX settlers can limit SX operation throughput, require plant downtime, lead to higher organic losses, or result in higher aqueous in organic entrainment (all of which can have a significant, negative economic impact). Current practices for crud management are typically reactive. Crud is physically removed after it has been allowed to build to excessive levels in the circuit and processed mechanically using centrifuges or filtration. A new proactive solution has been developed to prevent crud formation and build-up. This paper will review results from operations in Kazakhstan covering heap leach, concentrate leach, and agitated leach feeds.

**Keywords.** extraction, theft, extractant, leaching.

## ИЗУЧЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И ПОРИСТОСТИ ПИРИТА И АРСЕНОПИРИТА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ В ПЕЧИ КИПАЩЕГО СЛОЯ

Т.А. Чепуштанова<sup>id</sup>, В.А. Луганов<sup>id</sup>, Е.С. Меркибаев<sup>id</sup>, А. Б. Султанбаева<sup>id</sup>,  
А.К. Калышев<sup>id</sup>, А.С. Тулегенов<sup>id</sup>  
Satbayev University, Казахстан, Алматы  
[v\\_luganov@ntu.kz](mailto:v_luganov@ntu.kz), [tanya2305@list.ru](mailto:tanya2305@list.ru)

**Аннотация.** В статье приведены результаты исследований по изменению удельной поверхности и пористости пирита и арсенопирита при их термическом разложении. Изучение удельной поверхности проводилось методом В.Е.Т. – адсорбции азота при его температуре кипения. В нашей работе использовались электронно-микроскопический, рентгеноструктурный анализ и химический анализ. Установлено, что разложение пирита и арсенопирита сопровождается увеличением объема пор с  $0,303 \cdot 10^{-3}$  до  $1,23 \cdot 10^{-3}$  при увеличении степени разложения пирита около 41 %, а затем уменьшением примерно на  $0,131 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг при степени разложения около 100 %. Площадь поверхности пор увеличивается с 0,31 до 1,085 м<sup>2</sup>/г с последующим снижением из-за расширения и слияния мелких пор. Увеличение пористости сопровождается увеличением скорости ветра частиц, которые возникают в результате повышенной запыленности печи, частично разлагающей частицы пирита и арсенопирита потоком воздуха из реакционной зоны печи. Это объясняет повышенное содержание сульфидной серы в обжиговой пыли сульфидного концентрата.

**Ключевые слова.** Удельная поверхность, пористость, кипящий слой, термическое разложение, пирит, арсенопирит.

В связи с истощением рудной базы цветной и черной металлургии в металлургическую переработку вовлекаются все более сложные и менее качественные руды. В магнетитовых рудах содержится значительное количество пирита, усложняющее технологию извлечения железа. В то же время выделяемые при обогащении пиритные концентраты содержат различные цветные металлы в промышленных количествах [1].

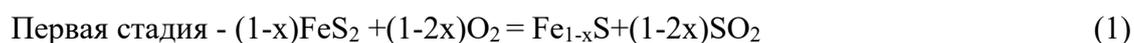
Добываемые в настоящее время руды цветных металлов содержат значительное количество мышьяка. Извлечение основных металлов из сложного сырья требует новых технологий. Содержащийся в рудах мышьяк необходимо утилизировать (захоранивать) в наиболее экологически совместимой форме. На действующих металлургических и химических предприятиях мышьяк из технологического цикла выводится в виде арсенат-арсенитных кеков (реже в форме ярозита), захоронение которых может привести со временем к серьезным экологическим проблемам [2].

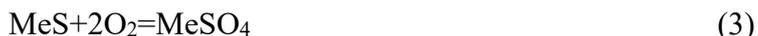
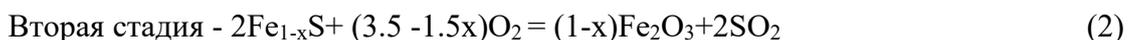
Нами проводился цикл исследований по переработке пиритного и арсенопиритного сырья, а также арсенат-арсенитных кеков с целью вывода мышьяка в форме сульфида – в экологически наиболее безопасной форме и подготовкой исходного рудного сырья к последующим пиро- и гидрометаллургическим переделам. В результате сульфидирования арсенат-арсенитных кеков пиритом образуются летучие соединения мышьяка и пирротин переменного состава.

Опыт проведения одностадийного сульфатизирующего обжига пиритных концентратов в печах кипящего слоя показывает, что более высокие результаты по сульфатизации достигаются при проведении процесса в печах с циклоном возврата.

Позитивное влияние на степень сульфатизации циклона возврата может быть объяснено тем, что из циклона возвращаются на обжиг недоразложенные частицы высших сульфидов, время сульфатизации при этом увеличивается. Однако, это увеличивает длительность процесса, снижается производительность обжига.

Предлагается проводить обжиг в две стадии: пирротинизирующий обжиг в атмосфере с ограниченным количеством кислорода на первой стадии и окислительно-сульфатный обжиг пирротиновых огарков на второй стадии по следующим уравнениям:





Использование двухстадийного процесса обжига пиритных концентратов вместо одностадийного обжига позволяет снизить на 40 % энергозатраты печи кипящего слоя, повысить эффективность использования дутья, снизить более чем в два раза количество промывочной кислоты, улучшить условия труда и стабилизировать технологические параметры процесса [3].

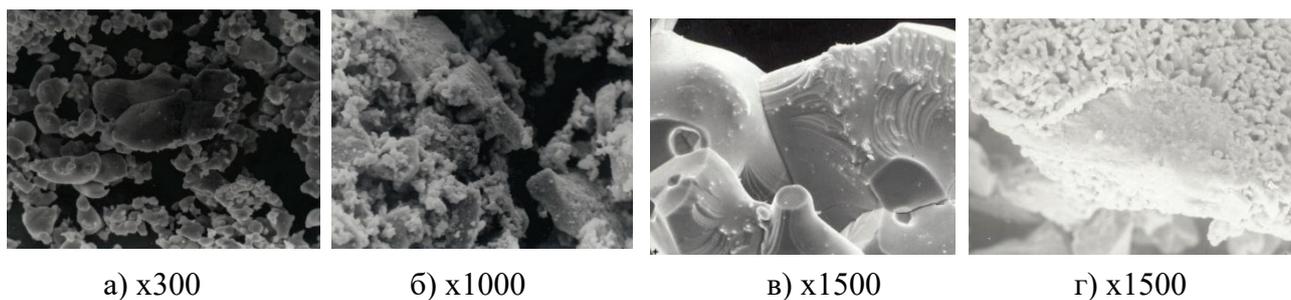
Процесс термической обработки арсенопирита в слабоокислительной атмосфере, также сопровождается выделением мышьяка в газовую фазу с образованием пирротинов переменного состава, содержащих некоторое количество мышьяка.

В работе представлены результаты изучения изменения удельной поверхности и пористости образцов пирита и арсенопирита при их термическом разложении в зависимости от степени разложения.

**Исходные материалы.** Использовался арсенопирит состава %: железа – 34.8, мышьяка – 44.3, серы 20.5 и мономинеральный пирит (99.05 % пирита), отобранный из промышленной железо-магнетитовой руды, содержащий 53.9 % железа и 45.25 % серы.

**Методика и аппаратура.** Разложение исходных материалов осуществлялось в неподвижном слое в алундовых лодочках. Изучалось влияние степени разложения исходных образцов на удельную поверхность и пористость огарков. Различная степень разложения обеспечивалась варьированием температуры от 650 до 850 °С, и продолжительности от 15 до 60 минут. Исходные материалы и продукты разложения анализировались химическим и рентгенографическим методами, проводились электронно-микроскопические исследования образцов и определялась их удельная поверхность и пористость. Электронно-микроскопические исследования были выполнены на электронном сканирующем микроскопе JEOL M – 25 S3. Удельная поверхность и пористость определялись методом Брюне, Эммета и Теллера (БЭТ) по количеству адсорбированного азота при температуре его кипения.

**Электронно-микроскопические исследования образцов.** Электронно-микроскопические исследования показывают, что поверхность исходного пирита весьма развита. В зернах пирита отмечаются поры, трещины (рисунок а, б).

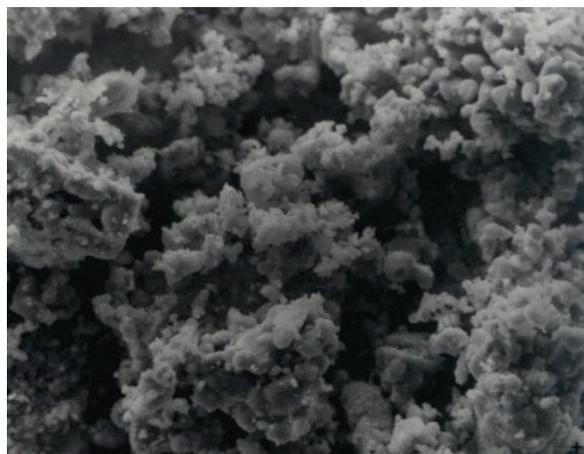


а – исходный пиритный концентрат; б – продукт разложения пирита на 50 %; в, г – продукт разложения пирита на 95 %

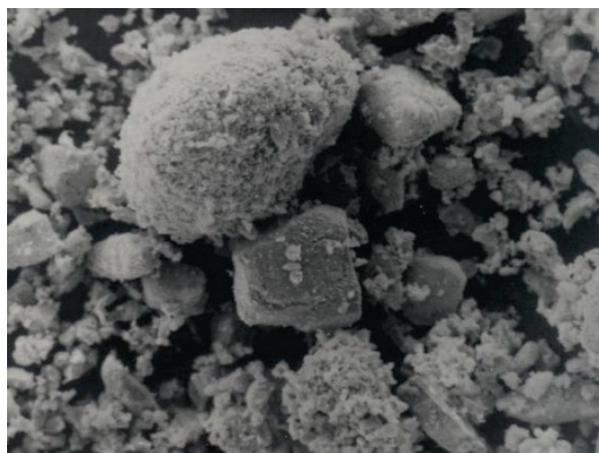
Рисунок 1 – Электронные микрофотографии исходного пирита и продуктов его разложения

По мере протекания процесса разложения пирита сначала наблюдается увеличение пористости частиц, некоторое их разрыхление, приводящее к увеличению их удельной поверхности. К концу разложения количество пор сокращается, отдельные поры сливаются, размер пор увеличивается, поверхность образцов выравнивается, сглаживается (в, г). Реакция идет с поверхности в глубь частицы. Форма исходных частиц не изменяется, отметить явное разрушение частиц не удастся.

Микрофотографии образцов пирротина, получающихся при разложении пирита, показывают образование слоистой структуры (рис. 1г), механизм появления которых требует дополнительного изучения. Результаты проведенного выщелачивания образцов пирротина показывают, что растворение его в кислотах протекает анизотропно по слоям.



а) x200



б) x4500

а – исходный арсенопирит; б - продукт разложения арсенопирита на 97 %

Рисунок 2 – Электронные микрофотографии исходного арсенопирита и продуктов его разложения

Электронно-микроскопическое изучение арсенопирита и продуктов его разложения показало, что при разложении арсенопирита образуется рыхлая, пористая структура с очень развитой поверхностью. Заметной декрипитации зерен арсенопирита не наблюдается, геометрические размеры и форма частиц меняются незначительно.

**Результаты и обсуждение. Изучение удельной поверхности и пористости пирита и арсенопирита при термическом разложении.** Изучению подвергались образцы пирита, разложенные, в атмосфере азота при 823, 873, 923 и 973 К, степень разложения которых составила 20,1, 41,0, 85,8 и 100 % соответственно и арсенопирита разложенные, при 823, 873, 923 и 973 К, степень разложения – 19,1, 35,0, 84,8 и 97,0 %. Расчет веса адсорбированного азота произведен на основании теории Брюне, Эммета и Теллера (БЭТ). В 1937 году Брунауэр С., Эммет П. и Теллер Е. вывели уравнение полимолекулярной физической адсорбции, которое описывает зависимость физической адсорбции от величины поверхности, [4-5].

Результаты изучения удельной поверхности и пористости показали (таблица 1), что исходный пиритный концентрат имеет весьма развитую поверхность. Об этом же свидетельствует и электронно-микроскопическое изучение образцов.

С увеличением степени разложения пирита объем пор сначала увеличивается (с  $0.303 \cdot 10^{-3}$  до  $1.23 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг) при увеличении степени разложения пирита до 41 %, а затем уменьшается до  $0.131 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг при степени разложения близкой к 100 %. Соответственно изменяется и площадь поверхности пор, сначала возрастает от 0.31 до 1.085 м<sup>2</sup>/кг, затем уменьшаясь до 0.18 – 0.138 м<sup>2</sup>/кг, и удельная поверхность сначала возрастает с 1.088 до 1.7 м<sup>2</sup>/кг, а затем уменьшается до 0.488. Очевидно, что по мере развития процесса диссоциации удаляется все возрастающее количество серы, что приводит к слиянию отдельных микропор, образованию пор более крупных, и как следствие – уменьшению удельной поверхности.

Таблица 1 - Удельная поверхность ( $S_{уд}$ ) и пористость продуктов разложения пирита в атмосфере азота

Т, К	Степ. разлож. %	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Радиус пор, 10 <sup>-10</sup> м	Объём пор, см <sup>3</sup> /г	Площадь поверхности пор, м <sup>2</sup> /г	Распределение пор, %	Суммарная поверхность пор, м <sup>2</sup> /г
823	20.1	0.79	более 84.067	0.0503	0.0162	5.60	0.0162
			57.911-84.067	0.0768	0.0578	19.90	0.074
			38.239-57.911	0.0649	0.076	34.60	0.11405
			19.229-38.239	0.065	0.0806	48.0	0.21935
873	41.0	1.7	более 84.067	0.0372	0.12	5.1	0.012
			57.911-84.067	0.2345	0.0317	13.6	0.0437
			38.239-57.911	0.158	0.401	36.9	0.829
			19.229-38.239	0.2392	0.256	23.7	1.085
923	85.8	1.57	более 84.067	0.4725	0.152	14.0	0.152
			57.911-84.067	0.3660	0.276	25.4	0.428
			38.239-57.911	0.104	0.1218	24.6	0.2602
			19.229-38.239	0.145	0.2549	47.4	0.4951
973	100	1.20	более 84.067	0.1010	0.0325	6.6	0.0325
			57.911-84.067	0.1404	0.1059	21.4	0.1384
			38.239-57.911	0.0776	0.0908	24.1	0.1515
			19.229-38.239	0.1313	0.2253	58.8	0.3768

Электронно-микроскопические исследования подтверждают такой характер изменения частиц пирита в процессе разложения. Можно сделать вывод, что характер изменения пористости и удельной поверхности пирита при разложении будет существенно влиять на скорость удаления газообразной серы, образующейся в результате процесса.

Далее представлены результаты исследований по удельной поверхности и пористости продуктов разложения арсенопирита (таблица 2).

Таблица 2 - Удельная поверхность ( $S_{уд}$ ) и пористость продуктов разложения арсенопирита в атмосфере азота

Т, К	Степ. разлож. %	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Радиус пор, 10 <sup>-10</sup> м	Объём пор, см <sup>3</sup> /г	Площадь поверхности пор, м <sup>2</sup> /г	Распределение пор, %	Суммар. поверхность пор, м <sup>2</sup> /г
823	19.1	0.85	более 84.07	0.0061	0.00201	0.5	0.00201
			57.91-84.07	0.0786	0.06912	13.3	0.7113
			38.24-57.91	0.1181	0.1317	29.7	0.60283
			19.23-8.24	0.140	0.2509	56.5	0.45373
873	35.0	1.89	более 84.07	0.2463	0.0776	7.3	0.0776
			57.91-84.07	0.1428	0.1068	10.0	0.1844
			38.24-57.91	0.2897	0.373	35.0	0.5574
			19.23-8.24	0.231	0.5079	47.7	1.0653
923	84.8	1.23	более 84.07	0.2372	0.0758	12.6	0.0758
			57.91-84.07	0.1406	0.1062	16.6	0.1820
			38.24-57.91	0.1276	0.1430	23.7	0.3250
			19.23-8.24	0.163	0.2783	46.1	0.6033
973	97.0	1.13	более 84.07	0.2483	0.0787	15.5	0.0787
			57.91-84.07	0.1534	0.1166	12.9	0.1947
			38.24-57.91	0.1483	1.0854 0.1346	34.9	0.371
			19.23-8.24	0.0831		26.7	0.5056

Результаты определений (таблица 2) показали, что по мере развития процесса термической диссоциации арсенопирита удельная поверхность и пористость продуктов разложения сначала возрастают (возрастает также парусность), а к концу разложения снижаются. При степени разложения близкой к 100 %, площадь поверхности пор увеличивается от 0.1166 до 1.0854 м<sup>2</sup>/г с последующим снижением, за счет укрупнения и слияния мелких пор.

**Заключение.** Таким образом, установлено, что разложение пирита и арсенопирита сопровождается увеличением пористости и удельной поверхности при увеличении степени разложения пирита до 40-45 %, а при дальнейшем разложении удельная поверхность и пористость уменьшаются – происходит укрупнение и слияние мелких пор, это также подтверждается и результатами микроскопического анализа. Увеличение пористости сопровождается увеличением парусности частиц, что приводит к повышенному пылевыносу частично разложенных частиц пирита и арсенопирита воздушным потоком из реакционных зон печей. Это объясняет повышенное содержание сульфидной серы в пылях обжига сульфидных концентратов.

Одновременное изменение удельной пористости пирита и арсенопирита показывает, что для более полного сульфидирования мышьяка арсенопирита процесс более эффективно проводить в непрерывном режиме при постоянном поступлении элементной серы в зону реакции.

#### REFERENCES

- [1] Lukanov V.A., Sajin E.N. Detoxification of Arsenic Bearing Wastes. // Green Crossing Conference. – Cairns, Qld, Australia, 2002. P. 375-378.
- [2] Lukanov V.A., Sajin E.N., Kilibayev E.O., Veglio F. Sulfidization of arsenate cakes / L`Aquila, Italy, V International Congress Valorisation and Recycling of Industrial Waste, VARIREI 2005.
- [3] V.A. Lukanov, T.A. Chepushtanova, G. D. Guseynova, B. Mishra. Biotechnologies application at arsenic-bearing materials processing. Selected paper from 63-rd International Scientific Conference, October 23, 2020, Sofia, Bulgaria, full-text paper Journal Mining and geological science. Bulgaria. Volume 63. P. 69-75.
- [4] Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. 2-е изд. М.: Мир, 1984.
- [5] <http://thesaurus.rusnano.com/>

#### Пеште қайнаған қабаттың термиялық ыдырауы кезінде пирит пен арсенопириттің меншікті беті мен кеуектілігін зерттеу

Т.А. Чепуштанова , В.А. Луганов , Е.С. Меркибаев , А. Б. Султанбаева   
А.К. Калышев , А.С. Тулегенов 

**Аңдатпа.** Мақалада пирит пен арсенопириттің термиялық ыдырауы кезінде меншікті беті мен кеуектілігін өзгерту бойынша зерттеу нәтижелері келтірілген. Меншікті бетті зерттеу В. Е. Т. әдісімен жүргізілді – оның қайнау температурасында азоттың адсорбциясы. Біздің жұмысымызда электронды микроскопиялық, рентгенқұрылымдық және химиялық талдаулар қолданылды. Пирит пен арсенопириттің ыдырауы кеуек көлемінің  $0,303 \cdot 10^{-3}$ -тен  $1,23 \cdot 10^{-3}$ -ке дейін артуымен, пириттің ыдырау дәрежесі шамамен 41% - ға артуымен, содан кейін ыдырау дәрежесі шамамен  $0,131 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг-ға төмендеуімен бірге жүретіні анықталды.шамамен 100%. Кеуектердің беткі ауданы 0,31-ден 1,085 м<sup>2</sup>/г-ға дейін артады, содан кейін ұсақ тесіктердің кеңеюі мен бірігуіне байланысты төмендейді. Кеуектіліктің жоғарылауы пештің шаңының жоғарылауы нәтижесінде пайда болатын бөлшектердің жел жылдамдығының жоғарылауымен бірге жүреді, ішінара пирит пен арсенопирит бөлшектерін пештің реакциялық аймағынан ауа ағынымен ыдыратады. Бұл сульфидті концентраттың жану шаңындағы сульфидті күкірттің жоғарылауын түсіндіреді.

**Негізгі сөздер.** Меншікті бетінің ауданы, кеуектілігі, қайнау қабаты, термиялық ыдырауы, пирит, арсенопирит.

**The studying of pyrite and arsenopyrite specific surface and porosity at thermal decomposition**  
T.A. Chepushtanova<sup>ID</sup>, V.A. Luganov<sup>ID</sup>, E.S. Merkibaev<sup>ID</sup>, A. B. Sultanbayeva<sup>ID</sup> A.K. Kalyshev<sup>ID</sup>,  
A.S. Tulegenov<sup>ID</sup>

**Abstract.** The paper contains the results of studying about modification of pyrite and arsenopyrite specific surface and porosity at their thermal decomposition. The studying of specific surface was carry out by B.E.T. – adsorption of nitrogen at his boiling-point. In our work were using the electron-microscopical, X-ray structure analysis and chemical analysis. There was established that the decomposition of pyrite and arsenopyrite accompany by increasing of pores volume from  $0.303 \cdot 10^{-3}$  to  $1.23 \cdot 10^{-3}$  at increasing of pyrite degree of decomposition about 41 % and then decrease about  $0.131 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$  at degree of decomposition near 100 %. The surface area of pores increase from 0.31 to  $1.085 \text{ m}^2/\text{g}$  with following lowering due to enlargement and confluence of minor, small pores. Increasing of porosity accompany with increasing of particles windage that appear the result of heightened dust-furnace partially decomposing pyrite and arsenopyrite particles by air flow from furnace reaction zone. This explains heightened contention of sulfide sulfur in roast dust of sulfide concentrate.

**Keywords.** Specific surface area, porosity, fluidized bed, thermal decomposition, pyrite, arsenopyrite.

# ИЗУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ШУНГИТОВОЙ ПОРОДЫ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЯ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Д.А. Абдуахытова<sup>ID</sup>, Ж. Қайлыбек, С. Қ. Әбдімомын<sup>ID</sup>, А.А. Атчабарова<sup>ID</sup>\*,  
Р.Р. Токпаев<sup>ID</sup>, М.К. Наурызбаев<sup>ID</sup>

Центр физико-химических методов исследования и анализа НАО КазНУ имени аль-Фараби,  
Казахстан, г. Алматы  
[azhar.atchabarova@mail.ru](mailto:azhar.atchabarova@mail.ru)

**Аннотация.** Электрокатализ играет ключевую роль в процессах преобразования энергии (таких как реакция выделения водорода - РВВ) для некоторых технологий использования возобновляемых источников энергии, разработанных для уменьшения нашей зависимости от ископаемого топлива. В данной статье, принимая во внимание высокую проводимость углерода, мы изучаем активированный углеродный материал (УМ) из шунгитовой породы в качестве носителя электрокатализаторов реакции выделения водорода. Полученный активированный УМ демонстрирует многослойную пластинчатую морфологию с удельной площадью поверхности  $\sim 356,40$  м<sup>2</sup>/г. Электрокаталитические характеристики материала: перенапряжение ( $\eta$ ) при 10 мА/см<sup>2</sup> составляет 0,097 В с небольшим наклоном Тафеля в 128,8 мВ/с и хорошей стабильностью в кислой среде. Данные значения характеристик указывают, что активированный УМ из шунгитовой породы может применяться в качестве носителя электрокатализатора для выделения водорода.

**Ключевые слова.** водород, углеродный материал, шунгит, электрокатализатор, реакция выделения водорода.

Водород интенсивно исследуется как альтернатива ископаемому топливу из-за его большой теплоты сгорания и экологически чистого конечного продукта, т. е. воды [1, 2]. Среди всех методов получения водорода электролиз воды является простым методом, легко доступным в аппаратурном оформлении, при этом достигается высокая чистота получаемого водорода, отсутствуют токсичные выбросы. РВВ является основной реакцией при электролизе воды и широко изучается на различных металлах, сплавах и композитных материалах. Благородные металлы считаются лучшими кандидатами для РВВ [3,4], благодаря их высокой каталитической активности. Среди благородных металлов платина считалась идеальным катализатором для электрохимического производства водорода, но ее лимитированный ресурс определенно ограничивает ее широкое применение в РВВ [5,6]. Палладий, который также является элементом группы благородных металлов может быть альтернативой Pt в качестве катализатора РВВ благодаря его превосходным каталитическим свойствам. Причем на сегодня Pd и его сплавы в большей степени известны как материалы для хранения водорода. Нам показалось интересным использовать Pd как эффективный катализатор РВВ.

Оксиды переходных металлов первого ряда, такие как Ni, Co, Mn и Fe, широко изучались на предмет их относительно хорошей активности в отношении выделения водорода [7-9]. Одной из практических проблем, связанных с применением оксидов металлов в качестве электрокатализаторов, является межфазная сложность гибридных структур, относительно высокое сопротивление, низкая селективность, недолговечность и восприимчивость к отравлению газами с неблагоприятным воздействием на окружающую среду, а также тот факт, что большинство оксидов металлов являются полупроводниками или диэлектриками.

Известно, что углеродные материалы широко используются в качестве основы для электродов. Это связано с тем, что углерод обладает превосходными свойствами, такими как хорошая термическая стабильность, контролируемые химические свойства поверхности и коррозионная стойкость к кислотам и щелочам. Так в работе [10] были исследованы материалы на основе углерода: углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна, графен, активированный уголь и примесные углеродные структуры в качестве носителей для электродов. Из всех вышеперечисленных углеродных материалов активированный уголь имеет большие перспективы благодаря дешевой и простой технологии получения из различных доступных исходных материалов (растительного и углерод-минерального

происхождения), развитой поверхности, высокопористой структуре, высоким значениям проводимости, сопоставимой с металлами [11].

В данной статье мы изучаем электрокаталитическую активность углерода, получаемых из шунгитовых пород - отходов переработки полиметаллических руд Казахстана [12].

**Методология.** В нашей работе использовали шунгитовую породу месторождения «Бакырчик» (Восточно-Казахстанская область). Шунгитовая порода была измельчена до размера 100 мкм и обогащена по углероду методом пенной флотации с двухстадийной перемешкой, используя флотореагент Flotol и керосин. Для увеличения пористости материала шунгитовый флотоконцентрат подвергался процессу карбонизации (700-750 °С) с последующей парогазовой активацией (800-850 °С). Элементный анализ исходной шунгитовой породы, флотоконцентрата и карбонизата был проведен на рентгеновском флуоресцентном энергодисперсионном спектрофотометре (EDXRF) типа Epsilon 3 от PANalytical B (таблица 2). Морфология полученных образцов исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа с полевой эмиссией сверхвысокого разрешения (UHR FE-SEMHitachi SU8020), оснащенного детекторами вторичных электронов, четырехквadrантным фотодиодным детектором обратного рассеяния электронов. Текстуальные характеристики материалов получены с помощью экспериментов по сорбции азота, проведенных с помощью прибора для объемной сорбции газа Quadrasorb ovo. Перед анализом образцы дегазировали при 250 °С и давлении  $1 \cdot 10^{-6}$  бар в течение 12 часов. Удельную поверхность ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ) определяли с помощью уравнения Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ). Общий объем пор ( $V_{\text{tot}}$ ) был рассчитан на основе количества азота, адсорбированного при самом высоком относительном давлении. Объем микропор ( $V_{\text{micro}}$ ) оценивали методом теории функционала плотности.

Паста для электрода была изготовлена путем диспергирования 50 мг полученного углеродного материала в 100 мкл связующего раствора Nafion® и 50 мкл этанола. Данную смесь обрабатывали ультразвуком в течение 10 минут. Затем на поверхность зеркально отполированного стеклогуглерода (диаметр 6 мм) наносили 10 мкл полученной пасты и сушили при комнатной температуре. Полученные электроды в дальнейшем использовали для изучения электрокаталитической активности материала. Для сравнения характеристик изучаемого материала были так же изготовлены электроды из коммерческого катализатора Pt/C (10%).

Электрохимические измерения проводились в трехэлектродной ячейке, где рабочим электродом служил изготовленный электрод, а электродом сравнения и вспомогательным электродом служили Ag|AgCl электрод и платиновая сетка, соответственно. В качестве рабочего электролита использовали 0,5 М раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Все измерения проводились на потенциостате/гальваностате AUTOLAB (Methrom).

**3. Результаты и обсуждения.** Для изучения выбраны три типа материала: непосредственно сама шунгитовая порода, флотоконцентрат и активированный УМ. Процентное содержание элементов в данных материалах приведено в таблице 1. Можно заметить, что после процессов обогащения, карбонизации и активации содержание примесных элементов значительно снизилось.

Таблица 1 – Рентгенофазовый элементный анализ углеродных материалов

Углеродные материалы	Содержание элементов, %							
	Mg	Si	P	S	K	Mn	Fe	Al
Шунгитовая порода	0.897	26.375	0.063	0.254	3.675	0.141	8.837	10.812
Флотоконцентрат	0.552	15.106	0.042	4.055	3.19	0.082	8.87	8.199
Активированный углеродный материал	0.201	0.00	0.099	0.030	2.241	0.046	0.417	0.00

Значения содержания углерода, а также характеристики пористости приведены в таблице 2. Как видно из таблицы, все три материала являются микропористыми. Среди них

карбонизат имеет наибольшую площадь удельной поверхности (356,40 м<sup>2</sup>/г) и наибольшее количество пор 0,5 см<sup>3</sup>/г.

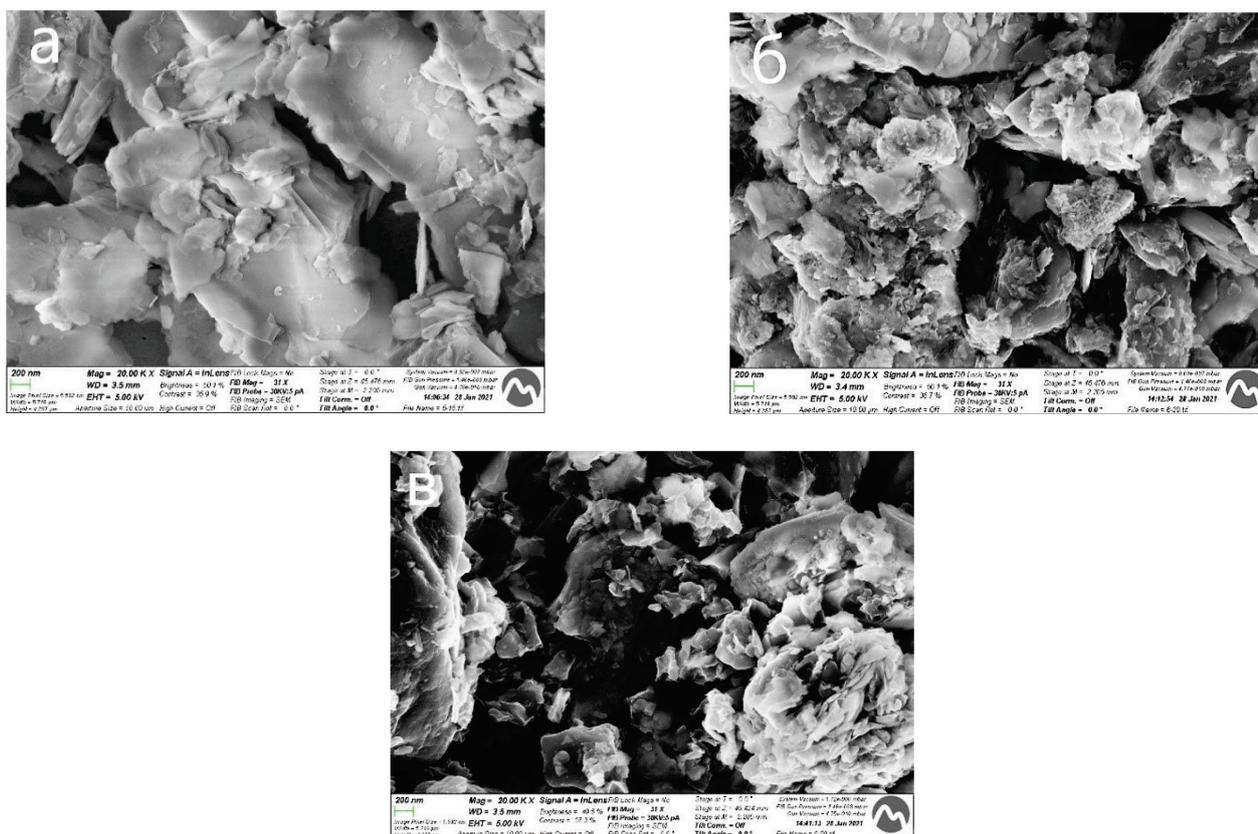


Рисунок 1 – Изображения СЭМ углеродных материалов  
а – шунгитовой породы; б – флотоконцентрата; в - карбонизата

Изображения СЭМ на рисунке 1 (а) показывают многослойную пластинчатую структуру исходной шунгитовой породы. После процессов обогащения, карбонизации и активации можно наблюдать разориентированную скомканную структуру материала.

Таблица 2 – Характеристика пористости углеродных материалов

Углеродные материалы	Содержание углерода, %	Площадь удельной поверхности, S <sub>ВЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	Общий объем пор, V <sub>tot</sub> , см <sup>3</sup> /г	Содержание микропор, %
Шунгитовая порода	≥10	9.38	0.03	70.37
Флотоконцентрат	25	16.30	0.05	71.74
Активированный углеродный материал	51	356.40	0.50	89.40

Электрохимическое поведение углеродных материалов было исследовано в кислой среде 0,5 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 25°С. Поляризационные кривые были получены методом линейной вольтамперометрии со скоростью развертки 10 мВ/с. Значения потенциалов относительно Ag|AgCl электрода были преобразованы в значения потенциалов относительно обратимого водородного электрода (RHE) с помощью следующего уравнения:

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + E^0_{Ag/AgCl} + 0,059 \times pH \quad (1)$$

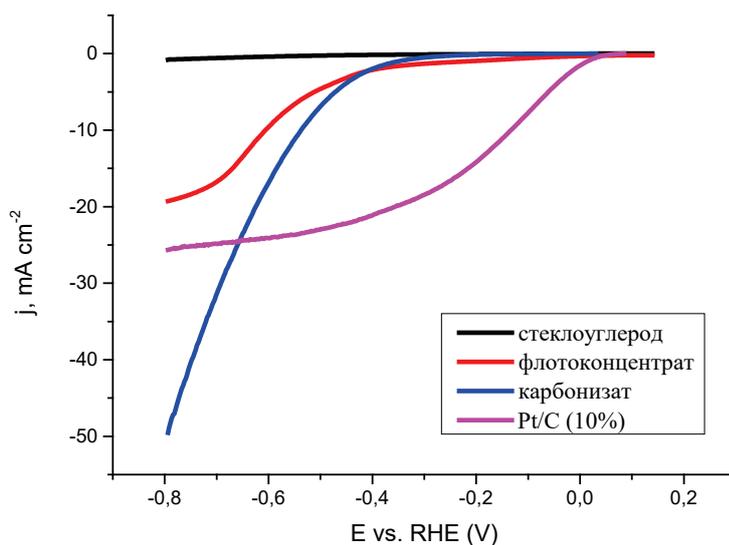


Рисунок 2 – Линейные поляризационные кривые исследованных материалов на фоне 0,5 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Электрокаталитическая активность любого материала в реакции выделения водорода, как правило, будет оцениваться путем сравнения их значений перенапряжения ( $\eta_{pвв}$ ) при 10 мА/см<sup>2</sup>. Наблюдается, что Pt/C обладает наименьшим перенапряжением около 0,023 В при 10 мА/см<sup>2</sup> [13]. Перенапряжение активированного УМ составило около 0,097 В при 10 мА/см<sup>2</sup>, а флотоконцентрата – 0,758 В.

Кинетика реакции выделения водорода оценивалась по уравнению Тафеля:

$$\eta = a + b \log |j|, \quad (2)$$

где  $\eta$  – перенапряжение,  $b$  – наклон Тафеля, а  $j$  – плотность тока.

Наклон Тафеля для активированного УМ составил 128,8 мВ/дек, что указывает на хорошую электрокаталитическую активность материала в качестве носителя. Для флотоконцентрата и Pt/C значения наклонов Тафеля составили 192,2 мВ/с и 37 мВ/с, соответственно.

Мы также оценили стабильность активированного УМ методом хроноамперометрии при потенциале -0,54 В в течение 3 ч. Материал продемонстрировал хорошую стабильность, снижение плотности тока от первоначального значения составило ~30%. Поляризационные кривые линейной вольтамперометрии были записаны до и после хроноамперометрии, показанной на вставке рисунка 3. Можно увидеть, что не наблюдается значительных изменений от первоначальной кривой, что указывает на хорошую стабильность материала.

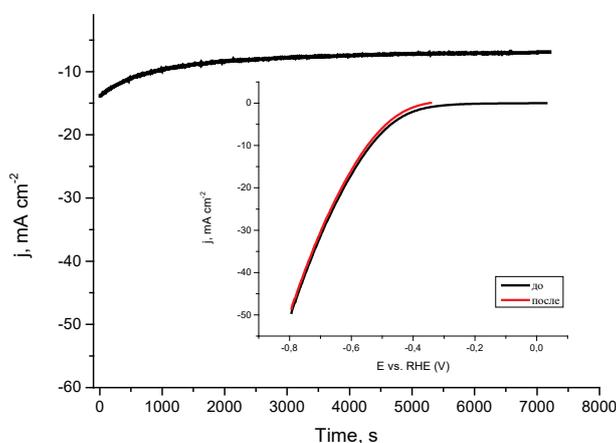


Рисунок 3 – Хроноамперометрическая кривая активированного УМ и сравнительные линейные поляризационные кривые активированного УМ до и после хроноамперометрии

#### 4. Выводы

Получен активированный углеродный материал из шунгитовой породы методом пенной флотации, с последующей карбонизацией и активацией. Изучены морфологические и структурные характеристики материала. Исследована электрохимическая активность в реакции выделения водорода в кислой среде.

#### 5. Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта AP09563184 «Способы формирования полимерного слоя на поверхности углеродного материала для изучения реакции электрохимического выделения водорода» (Комитет науки Министерства образования и науки Республики Казахстан)

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Sastri M.V.C. Hydrogen energy-a prophesy come true // *Int. J. Hydrogen Energy* – 1980. – Vol. 5. – P. 365–367.
- [2] Furat Dawood, Martin Anda, Shafiullah G.M. Hydrogen production for energy: An overview // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2020. – Vol. 45. – P. 3847–3869.
- [3] Cheng Hsyi-En, Li Wen-Lung, Yang Zu-Po. Enhancement of hydrogen evolution reaction by Pt nanopillar-array electrode in alkaline media and the effect of nanopillar length on the electrode efficiency // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2019. – Vol. 44. – P. 30141–30150.
- [4] Molla M., Sarker M., Kibria A. Investigations on the redox characteristics and hydrogen evolution efficiencies of Pd and Mo deposited Pd electrodes in alkaline electrolyte // *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.* – 2008. – Vol. 43. – P. 103–116.
- [5] Wang Z., Ren X., Luo Y., Wang L., Cui G., et al. An ultrafine platinum-cobalt alloy decorated cobalt nanowire array with superb activity toward alkaline hydrogen evolution // *Nanoscale* – 2018. – Vol. 10. – P. 12302–12307.
- [6] Benson J., Li M., Wang S., Wang P., Papakonstantinou P. Electrocatalytic hydrogen evolution reaction on edges of a few layer molybdenum disulfide nanodots // *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015. – Vol. 7. – P. 14113–14122.
- [7] Qian X., Hang T., Shanmugam S., Li M. Decoration of micro-/nanoscale noble metal particles on 3D porous nickel using electrodeposition technique as electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2015. – Vol. 7. – P. 15716–15725.
- [8] Vij V., Sultan S., Harzandi A.M., Meena A., Tiwari J.N., Lee W.G., Yoon T., Kim K.S. Nickel-based electrocatalysts for energy-related applications: Oxygen reduction, oxygen evolution, and hydrogen evolution reactions // *ACS Catalysis*. - 2017. - Vol. 7, Is. 10. - P. 7196–7225.
- [9] Lo Vecchio C., Arico A.S., Monforte G., Baglio V. EDTA-derived Co-N-C and Fe-N-C electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in acid environment // *Renew. Energy* – 2018. – Vol. 120. – P. 342–349.
- [10] Zhang J., Xia Z., Dai L. Carbon-based electrocatalysts for advanced energy conversion and storage // *Sci. Adv.* – 2015. – Vol. 1. – P. 1504–1513.
- [11] Paul R., Dai Q., Hu C., Dai L. Ten years of carbon-based metal-free electrocatalysts // *Carbon Energy*. - 2019. - Vol. 1, Is. 1. - P. 19–31.
- [12] Ефремов С.А. Технология производства углерод-минеральных материалов на основе шунгитовых пород: дис. ... док. хим. наук: 05.17.01. – Алматы, 2010. - P. 240.
- [13] Arul Saravanan K.R., Prabuc N., Sasidharanc M., Maduraiveeran G. Nitrogen-self doped activated carbon nanosheets derived from peanut shells for enhanced hydrogen evolution reaction // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol. 489. – P. 725-733.

## Шунгитті таужыныстардан алынған көміртекті материалдарды қышқыл ортада сутегі бөліну электрокатализаторларының тасымалдаушысы ретінде зерттеу

Д.А. Абдуахытова<sup>ID</sup>, Ж. Қайлыбек,  
С. Қ. Әбдімомын<sup>ID</sup>, А.А. Атчабарова<sup>ID</sup>\*, Р.Р. Токпаев<sup>ID</sup>, М.К. Наурызбаев<sup>ID</sup>

**Андатпа.** Электрокатализ қазбалы отынға тәуелділікті азайтуға арналған кейбір жаңартылатын энергия технологиялары үшін энергияны түрлендіру процестерінде (мысалы, сутегі бөліну реакциясы) маңызды рөл атқарады. Бұл мақалада көміртектің жоғары өткізгіштігін ескере отырып, шунгит таужынысынан белсендірілген көміртекті материалын (КМ) сутегінің бөліну реакциясының электрокатализаторларының тасымалдаушысы ретінде зерттейміз. Беткі ауданы  $\sim 356,40 \text{ м}^2/\text{г}$  ие алынған белсендірілген КМ көп қабатты қатпарлы морфологияны көрсетеді. Материалдың электрокаталитикалық сипаттамалары:  $10 \text{ мА}/\text{см}^2$ -де асакернеулігі ( $\eta$ )  $0,097 \text{ В}$  құрайды, Тафельдің көлбеуі  $128,8 \text{ мВ}/\text{с}$  және қышқыл ортада жақсы тұрақтылық. Бұл сипаттамалық мәндер шунгит таужынысынан алынған белсендірілген КМ сутегі бөлінуі үшін электрокатализатор тасымалдаушысы ретінде қолдануға болатындығын көрсетеді.

**Негізгі сөздер.** сутегі, көміртекті материал, шунгит, электрокатализатор, сутегінің бөліну реакциясы.

## Study of carbon materials from shungite rock as a carrier for electrocatalysts of hydrogen release in an acid medium

D.A. Abduakhytova<sup>ID</sup>, Zh. Kailybek, S.K. Abdimomyn<sup>ID</sup>, A.A. Atchabarova\*<sup>ID</sup>, R.R. Tokpayev<sup>ID</sup>,  
M.K. Nauryzbayev<sup>ID</sup>

**Abstract.** Electrocatalysis has a key role in energy conversion processes (such as hydrogen evolution reaction - HER) for some renewable energy technologies developed to reduce our dependence on fossil fuels. In this paper, given the high conductivity of carbon, we study an activated carbon material (CM) from shungite rock as a carrier for hydrogen evolution reaction electrocatalysts. The obtained activated CM demonstrates a multilayer plate morphology with a specific surface area of  $\sim 356.40 \text{ м}^2/\text{g}$ . Electrocatalytic characteristics of the material: the overpotential ( $\eta$ ) is  $0.097 \text{ V}$  at  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  with a small Tafel slope of  $128.8 \text{ mV}/\text{s}$  and good stability in an acidic medium. These characteristic values indicate that the activated CM from shungite rock can be used as a carrier electrocatalyst for hydrogen extraction.

**Keywords:** hydrogen, carbon material, shungite, electrocatalyst, hydrogen evolution reaction.

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ИЗ ХВОСТОВЫХ ПУЛЬП И РАСТВОРОВ ЗОЛОТОИЗВЛЕКАТЕЛЬНЫХ ФАБРИК

Д.Б. Холикулов<sup>1</sup>, У.М. Ахмаджонов, М. Эрназаров<sup>2</sup>, Х.Т. Шарипов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Алмалыкский филиал Ташкентского государственного технического университета,  
Узбекистан, Алмалык

<sup>2</sup>Институт ионной плазмы и лазерной технологии имени У.А.Арифова Академии наук РУз,  
Узбекистан, Ташкент

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии Академии наук РУз, Узбекистан, Ташкент  
[doniyor\\_xb@mail.ru](mailto:doniyor_xb@mail.ru)

**Аннотация.** В статье приводятся результаты сорбционного отделения золота и серебра из хвостовых растворов золото извлекаемых фабрик сорбцией на активированном угле. Показано, что при использовании предложенной технологии позволит доизвлечение благородных металлов более 80 %. Обработки кинетических данных показано, что механизм сорбционного процесса имеет сложный характер. В результате протекания побочных реакций часть активного угля оказывается занятой анионами примесей, что снижает емкость активированного угля по благородным металлам. При проведении опытов достигнута емкость активированного угля по золоту 3,6 мг/г.

Обработки кинетических данных показано, что механизм сорбционного процесса имеет сложный характер. В результате протекания побочных реакций часть активного угля оказывается занятой анионами примесей, что снижает емкость активированного угля по благородным металлам. При проведении опытов достигнута емкость активированного угля по золоту 3,6 мг/г.

**Ключевые слова.** золото, минералы, пульпа, технологический раствор, активированный уголь, сорбция, цинковый пыль.

В связи с ежегодным ростом объема переработки бедных или упорных золотосодержащих руд, а также вторичного сырья, ужесточением требований к полноте извлечения золота и экологической безопасности производства возрастает интерес к возможным вариантам замены используемой в практике золотодобычи технологии цианирования.

Наличие у благородных металлов: палладия, платины и серебра комплекса уникальных свойств определило их важное место в различных областях промышленности. В связи с этим в настоящее время все больше усилий предпринимается для развития технологии извлечения данных металлов из минерального сырья и промышленных отходов.

Сложности, связанные с относительно низкими концентрациями металлов в этих объектах фоне сопутствующих макрокомпонентов, обуславливают целесообразность применения сорбционного метода концентрирования. Для концентрирования следовых количеств благородных металлов применяют комплексообразующие сорбенты, поскольку они позволяют не только быстро и полно извлекать ценные составляющие, но и отделять их от матричных компонентов.

В работе [1] исследована сорбция Au (III) и Pd (II) фитосорбентом ФС-744 на основе ячменной шелухи, химически модифицированных фосфорно-кислыми и аминокислотными группами. Показано, что сорбент ФС-744 количественно извлекает ионы золота (III) и палладия (II) из 1–4 М растворов хлороводородной кислоты. Время установления сорбционного равновесия не превышает 10 мин. Исследована селективность сорбента ФС-744 по отношению к ионам золота (III) и палладия (II) в присутствии цветных и тяжелых металлов. Установлено, что Au(III) и Pd(II) количественно элюируется 5 %-ным раствором тиомочевины. Разработана методика сорбционно-атомно-эмиссионного определения золота и палладия, включающая сорбционное концентрирование, элюирование и их определение в десорбирующем растворе.

В работе [2] изучена кинетика сорбции ионов золота (III) импрегнированными сорбентами, содержащими диалкилдитиофосфорную группу и гетероцикл. На основании обработки интегральных кинетических кривых сорбции установлено, что процесс сорбции идет в соответствии моделями второго порядка. Применение моделей химической кинетики показало, что вклад в общую скорость процесса также вносит стадия химического взаимодействия ионов золота (III) с функциональными группами сорбента.

Для извлечения благородных металлов использовали активированные угли, полученные из различного сырья. В промышленном масштабе они задействованы при переработке различного сырья на стадии извлечения золота из хвостовых пульп и растворов золотоизвлекательных фабрик.

Изучена сорбция золота активными углями из хлорид-гипохлоритных, бром-бромидных и тиокарбамидных растворов. Выявлено влияние состава раствора, pH и температуры на кинетику сорбции золота из галогенидных растворов и изотермы сорбции золота и серебра из тиокарбамидных растворов. Изучена возможность десорбции золота из активных углей, насыщенных в указанных средах. Подобраны элюенты и режимы процесса десорбции, позволяющие достаточно эффективно извлекать золото из активного угля и восстанавливать его сорбционные свойства [3].

В результате анализа литературы показана необходимость создания эффективной технологии селективного извлечения золота из хвостовых пульп и растворов золотоизвлекательных фабрик.

На Чадакской ЗИФ АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» после выщелачивания золотосодержащей пульпы, растворенное золото в цианистых растворах фильтруется с помощью вакуум - фильтрах и получается две продукции, как и золотосодержащий насыщенный цианистый раствор и кеки. Насыщенный раствор отправляется в отделение цементации для осаждения металла, а оставшийся кек, проводят распульповку с обеззолочёнными цианосодержащими растворами соотношением  $T:Ж=1:2,5-3,0$ . Распульпованный материал отправляется в чан перемешивать для обезвреживания цианистого натрия с гипохлоритом кальция  $Ca(OCl)_2$ . До обезвреживания в жидких фазах хвостов сбрасываемых пульп остается растворенное золото в виде цианидах с содержаниями от 0,03 до 0,06 г/м<sup>3</sup>.

Цель настоящей работы разработать технологии до извлечения золота из растворов хвостовых пульп до обезвреживания их с применением в качестве сорбента активированный уголь. Более предпочтительным из сорбционных методов выделения благородных металлов из хвостовых растворов является метод с использованием активированных углей, поскольку он характеризуется меньшими капитальными вложениями и эксплуатационными затратами, менее сложной схемой регенерации сорбента, низкой чувствительностью к составу растворов. Метод широко используют на зарубежных золотодобывающих предприятиях. Применяют его и на отечественных предприятиях. Проблема извлечения благородных металлов из хвостов является актуальной и не изученной, ввиду отсутствия технологической схемы, хотя ведется интенсивный поиск в этом направлении.

**Объекты и методы исследований.** Объектами исследований являлись пульпы и растворы Чадакского ЗИФ АО «Алмалыкский ГМК». Были проведены лабораторные эксперименты по сорбции золота из осветленных растворов с содержаниями от 0,03 до 0,06 г/м<sup>3</sup> активированным углем в статических условиях (в табл. 1).

В связи с тем, что при определении содержания золота в растворах после сорбции были некоторые затруднение, содержание золото определено в углях. Сорбция золота активированном углем из хвостовых растворов составляет более 80 %.

Таблица 1. Сорбция золота активированном угле в статических условиях

$V_{\text{раствор, мл}}$	Вес угля, г	Содержание Au в исходном растворе, г/м <sup>3</sup>	Содержание Au в угле, г/г	Степень сорбции, %
1000	5	0,04	0,03	75
1000	5	0,04	0,035	85
1000	5	0,04	0,035	85

Сорбция золота и серебра из технологических растворов широко используется на золотодобывающих предприятиях с применением цианистой технологии. Наиболее часто эта операция применяется для следующих видов растворов:

- продуктивные растворы кучного и подземного выщелачивания;
- сливы сгустителей, содержащие цианистые комплексы золота и серебра;
- маточные растворы после электролиза золота;
- фильтраты после фильтрации цианосодержащих хвостов сорбции;
- растворы производственной канализации фабрик после предварительного отделения твердой фазы.

Процесс сорбции из растворов имеет свои закономерности и особенности [4-7], знание которых необходимо для максимально эффективного извлечения драгметаллов из растворов и использования сорбционных колонн с максимальной производительностью.

Установлено, что сорбция золота на активированном угле увеличивается с увеличением рН. Увеличение рН повышает отрицательный заряд углеродной поверхности, что усиливает электростатическое взаимодействие между катионами металлов и сорбентом и приводит к более высокому удержанию частиц металла. Сорбцию активированным углем изучали в диапазоне рН. При больших значениях рН может наблюдаться осаждение благородных металлов в порах угля (рис 1). На рис. 2 представлены данные изучения кинетики сорбция золота в динамическом режиме золотосодержащих растворов Чадакского ЗИФ АО «Алмалыкский ГМК».

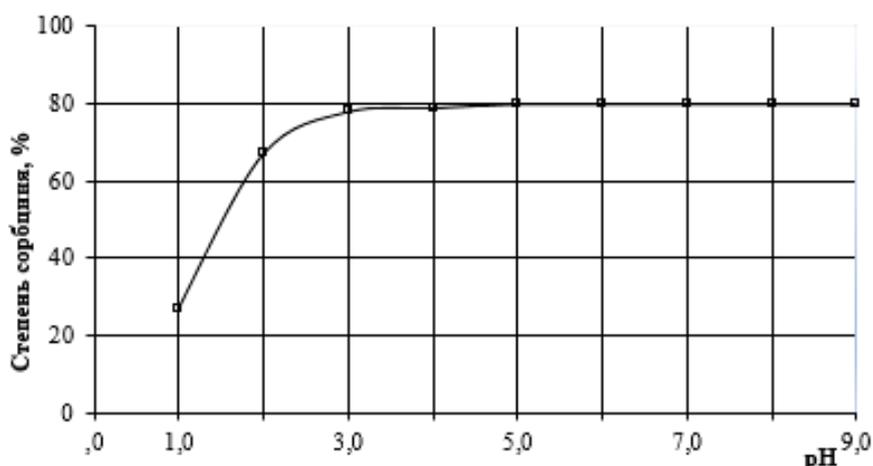


Рис. 1. Влияние рН на сорбцию золото активированным углем

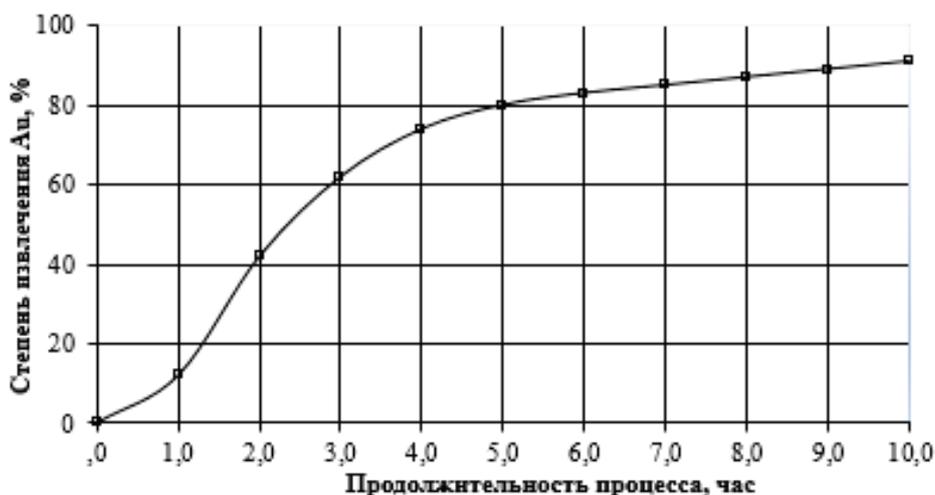


Рис. 2. Кинетика сорбции золота на активированном угле

Пульпу по существующей технологии направляют на обезвреживания в хвостохранилище (рис. 3.).

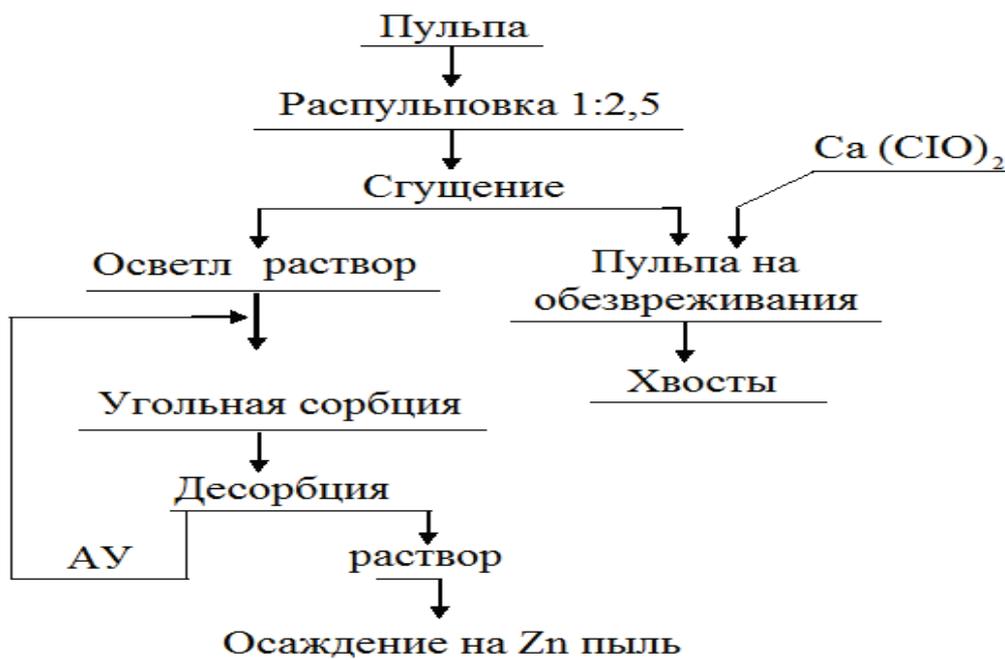


Рис. 3. Технологическая схема до извлечения золота способом угольной сорбции

**Результаты и их обсуждение.** Способность активированных углей адсорбировать благородных металлов из цианистых растворов известно уже давно. Активные углы – пористые углеродные адсорбенты. Лучшие сорта угля, отличающейся высокой механической прочностью, производят из скорлупы кокосовых орехов и косточек плодов. Нами использована активированный уголь марки Goldir.

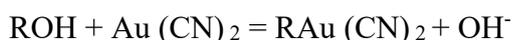
Активированный уголь марки Goldir из скорлупы кокоса, активированный паром, имеет большой объем микро и мезо пор, используется для извлечения золота в технологиях Уголь-в-пульпе (CIP) и Уголь-в-растворе (CIL). Использование угля из скорлупы кокоса позволяет достичь максимального извлечения золота и быстрой адсорбции. Устойчив при многократном использовании циклов сорбции-десорбции и регенерации. Уголь идеально подходит для извлечения золота благодаря высокой стойкости к истиранию и низкой пластинчатости (табл. 2). Продукт успешно используется в золотодобывающей промышленности в Южной Африке, Австралии, России и Северной Америке [8].

Таблица 2. Характеристика активированного угля марки Goldir [8]

Стандартный анализ	Характеристики	Метод анализа
Йодное число, мг/г	> 1100–1150	ASTM D4607-94
СТС (Активность по четыреххлористому углероду), %	> 40–55	ASTM D3467-88
Насыпная плотность г/см <sup>3</sup>	0.45–0.56	ASTM D2854-96
Твердость, %	> 98,5	ASTM D3820-79
Влажность, %	< 5	ASTM D2867-99
Зольность, %	< 3	ASTM D2866-94
Значение pH	9–11	JIS K1474 ASTM D2862-82

Традиционные технологии углеродных микропористых адсорбентов включает две стадии термической обработки углеродсодержащего сырья (карбонизация и активацию), на которых

формируется структура адсорбирующих пор. На стадии карбонизации происходит удаление низкомолекулярных летучих веществ из углеродсодержащего материала и перестройка его внутренней структуры, связанная с ростом истинной плотности, т.е. осуществляется собственно топохимическое превращение сырьевого материала. В результате карбонизации в образцах существенно снижается выход летучих веществ до 4,6- 6.7 %. На стадии активации в присутствии активирующих газов H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>, которые диффундируют в поры карбонизата, происходит их взаимодействие с углем, что приводит к развитию микропористости структуры. В настоящее время активные угли применяют для сорбции золота и серебра из цианистых растворов кучного выщелачивания [9]. Особенностью же активных углей как сорбентов золота и серебра являются их малая чувствительность к присутствию примесей. Поэтому используя их можно достаточно полно осадит благородных металлов из столь бедных растворов, какими являются сбросные растворы. При контакте активного угля с цианистым раствором золото переходит в фазу активного угля:



По аналогичной реакции сорбируется серебро [10].

Реакция обратима, поэтому с повышением равновесной концентрации золота в растворе  $C_{\text{Au}}$  величина равновесной обменной емкости активного угля по золоту  $E_{\text{Au}}$  растет. Зависимость  $E_{\text{Au}} = f(C_{\text{Au}})$ , т.е. изотерма сорбции является важнейшей характеристикой активного угля и используется для эффективности его применения в сорбционном процессе. Кроме золота на активной угле в заметных количествах сорбируются анионы CN<sup>-</sup>, а также многочисленные примеси, присутствующие в рабочих цианистых растворах: Zn(CN)<sub>4</sub>, Cu(CN)<sub>3</sub>, Fe(CN)<sub>6</sub> и др.

**Выводы.** Обработки кинетических данных показано, что механизм сорбционного процесса имеет сложный характер. В результате протекания побочных реакций часть активного угля оказывается занятой анионами примесей, что снижает емкость активированного угля по благородным металлам. При проведении опытов достигнута емкость активированного угля по золоту 3,6 мг/г.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Лосева В.Н., Буйкоа О.В., Величко Б.А. Сорбционное концентрирование и сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота и палладия с использованием фитосорбента. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 4 (2010 3) 355-361.
- [2] Изучение кинетики сорбции ионов золота (III) твердыми экстрагентами // *Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. Ходжахмедов Ф.З. [и др.]. 2018. № 5 (47). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/5786.*
- [3] Войлошников Г.И., Войлошникова Н.С., Григорьева И.И., Бывальцев А.В. Сорбция золота активными углями из нецианистых растворителей и десорбция золота из насыщенного угля // *Вестник ИрГТУ. 2010. №7 (47). URL: https://cyberleninka.ru/article/n/sorbtsiya-zolota-aktivnymi-uglyami-iz-netsianistykh-rastvoriteley-i-desorbtsiya-zolota-iz-nasyschennogo-uglya.*
- [4] Nabashi, F. A short story of hydrometallurgy. *Hydrometallurgy. 2005 - V. 79.-P. 15-22.*
- [5] Стрижко, Л. С. *Металлургия золота и серебра.* / Л. С. Стрижко // М.: МИСИС. 2001. - С. 456.
- [6] Абдурахмонов С.А., Раимжонов Б.Р., Холикулов Д.Б., Курбонов Ш.К. Извлечение золота и сурьмы из упорных руд и концентратов. Тошкент: Изд. «Turon zamin ziyo», 2015 г., -260 с.
- [7] *Эрназаров М.Ю., Самадов А.У., Холикулов Д.Б. Исследование процесса цианирования золото-серебросодержащих руд. Горный вестник Узбекистана, 2009, № 1, с. 79-80.*
- [8] <http://www.irgiredmet.ru/activities/index.php?ID=580&SID=92>
- [9] Дементьев В.Е., Дружина Г.Я., Гудков С.С. /Кучное выщелачивания золота и серебра. – Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 2004, -352с.
- [10] Барченков В.В. Основы сорбционной технологии извлечения золота и серебра из руд – М.: *Металлургия, 1987 – 128с.*

## Алтын шығаратын фабрикаларының ерітінділерінен және қалдық пульпалардан алтынды бөліп алу

Д.Б.Холикулов<sup>ID</sup>, У.М. Ахмаджонов, М. Ерназаров, Х.Т.Шәріпов

**Аннотация.** Белсендірілген көмірде сорбциялау арқылы алтын өндіру зауыттарының қалдық ерітінділерінен алтын мен күмісті сорбциялық бөлу нәтижелері берілген. Ұсынылған технологияны қолдану асыл металдарды 80%-дан астам қосымша өндіруге мүмкіндік беретіні көрсетілген. Кинетикалық мәліметтерді өңдеу сорбция процесінің механизмі күрделі екенін көрсетеді. Жанама реакциялардың пайда болуы нәтижесінде белсенді көмірдің бір бөлігін қоспа аниондары алады, бұл асыл металдар үшін белсендірілген көмірдің сыйымдылығын төмендетеді. Тәжірибелер кезінде алтынға арналған активтендірілген көмірдің сыйымдылығы 3,6 мг/г құрады.

Кинетикалық деректерді өңдеу сорбциялық процесс механизмінің күрделі сипаты бар екенін көрсетеді. Жағымсыз реакциялар нәтижесінде белсенді көмірдің бір бөлігі қоспалардың аниондары алады, бұл асыл металдардағы белсендірілген көмірдің сыйымдылығын төмендетеді. Тәжірибелер жүргізу кезінде 3,6 мг / г алтын бойынша белсендірілген көмір сыйымдылығына қол жеткізілді.

**Негізгі сөздер.** алтын, минералдар, целлюлоза, технологиялық ерітінді, белсендірілген көмір, сорбция, мырыш шаңы.

## Extraction of gold from tail pulps and solutions of gold recovery factories

D.B.Kholikulov<sup>ID</sup>, U.M.Akhmadjonov, M.Ernazarov, Kh.T.Sharipov

**Abstract.** The results of the sorption separation of gold and silver from the tailing solutions of gold recovery plants by sorption on activated carbon are presented. It is shown that the use of the proposed technology will allow additional extraction of noble metals by more than 80%. The processing of kinetic data shows that the mechanism of the sorption process is complex. As a result of the occurrence of side reactions, part of the active carbon is occupied by impurity anions, which reduces the capacity of activated carbon for noble metals. During the experiments, the capacity of activated carbon for gold was 3.6 mg/g.

Kinetic data processing shows that the mechanism of the sorption process is complex. As a result of side reactions, part of the activated carbon is occupied by anions of impurities, which reduces the capacity of activated carbon for noble metals. During the experiments, the activated carbon gold capacity of 3.6 mg/g was achieved.

**Key words.** gold, minerals, pulp, process solution, activated carbon, sorption, zinc dust.

# THE USE OF MANGANESE AND THE PROCESSING OF MANGANESE TECHNOGENIC MINERAL FORMATIONS FOR THE PRODUCTION OF FERROALLOYS

A.Y. Tastanova<sup>ID</sup>, E.I. Kuldeyev<sup>ID</sup>  
Satbayev University, Kazakhstan, Almaty,  
[tastanova.aisha.27.02@gmail.com](mailto:tastanova.aisha.27.02@gmail.com)

**Abstract.** General information on the use of manganese in various sectors of the economy is given. Manganese alloys are widely used in the steel industry as a deoxidizer, desulphurizer, and the main alloying component in the production of special steels. Manganese significantly increases the hardness and wear resistance of various grades of steel products. In steelmaking, manganese is used in the form of ferroalloys. In connection with the depletion of manganese ore resources, one of the promising sources for expanding its raw material base is the technogenic mineral formations of existing processing plants. The results of studies on the combined scheme of enrichment of stale manganese tailings from the processing of manganese ores of the Ushkatyn No. 3 deposit Zhairmsky GOK JSC are presented. As a result of the enrichment of manganese sludge using jigging, corresponding to grade MM-1-1 according to the technical specifications ST AO 8550-1930-01-2017, which may be suitable for ferromanganese smelting.

**Keywords.** Manganese, manganese-containing sludge, gravity separation, magnetic separation, manganese concentrate

Manganese is one of the most demanded metals in the industrial industry. In terms of use, it is in fourth place after iron, aluminum, and copper. Its content in the earth's crust is 0.03%. Manganese belongs to the transition elements and reacts with a variety of simple substances, acids, and bases, forming compounds with very different valencies, showing, depending on the conditions, reducing or oxidizing properties. Numerous and diverse manganese compounds are widely used in the medical, textile, glass, chemical industries and the production of complex fertilizers. One of the important properties of manganese is its ability to form solid solutions with iron without entering into an interaction reaction. Manganese is harder and heavier than iron, however, due to its high brittleness in its pure form, it does not find practical application, but its alloys and compounds are widely used in various sectors of the economy. Over 90% of manganese is used in the steel industry, where there is practically no alternative to its use. For the needs of ferrous metallurgy, not manganese itself is required, but its so-called ferroalloys in a certain assortment. In addition to the production of special steels, ferromanganese is used in the smelting of steel and cast iron as a deoxidizer and desulfurizer. On average, more than 7 kg of manganese in the form of ferroalloys is consumed per 1 ton of steel. With the steady growth of world steel production, which amounted to 1.912 billion tons in 2021, the demand for manganese ferroalloys is proportionally growing [1,2].

In addition to smelting steel and cast iron of the required quality, manganese ferroalloys are used as an alloying component. At least 1% manganese is added when smelting stainless steel, in addition to chromium and nickel. In addition, manganese can completely replace nickel if its content is increased to more than 4%. Manganese significantly increases the hardness and wear resistance of steel in the production of mining equipment, railway rails, and other steel products requiring increased hardness and wear resistance. So, for railroad turnouts, steel with a manganese content of at least 7% is used.

Raw materials for the production of manganese ferroalloys are manganese ores. World resources of manganese ores are estimated at 23.8 billion tons. South Africa (67% of the world) and Ukraine (11%) have the greatest resources. But Ukrainian manganese concentrates are in limited demand due to the high content of phosphorus. In total, 37 countries have balance reserves of manganese ores, including Kazakhstan - 8.1%, Gabon - 4.5%, Georgia - 4.2%, Brazil - 10.9%, China - 2.5%, Australia - 2.4% and India - 1.9%.

World production of marketable manganese ore, according to various foreign sources, is in the range of 16-25 million tons per year. The main producers of high-quality manganese raw materials in terms of Mn content are South Africa - 45%; Gabon - 50%; Brazil and Australia - 41%; India -

38% and Ghana - 31%. Manganese ores of Ukraine, China, and Kazakhstan are characterized by a lower content of manganese [3].

The main reserves of manganese ores in our Republic are concentrated in Central Kazakhstan at the deposits of the Atasuy group: Western and Eastern Karazhal, Far East, Zhomart, Ushkatyn No. 3, and Ushkatyn No. 1, Bolshoy Ktai, Tur, Western and Eastern Kamys, etc. The average content of manganese is 20-30% with a low content of phosphorus 0.02-0.08% and sulfur 0.1-0.3%. At most deposits of Kazakhstan, the reserves of manganese ores that can be mined openly will actually be worked out in the near future [4].

In connection with the depletion of manganese ore resources, one of the promising sources for expanding its raw material base is technogenic mineral formations of existing processing plants.

As an object of study, we used a representative sample of stale tailings of gravity enrichment of manganese ores of Zhairemsky GOK JSC. (ore sludge -5+0 mm).

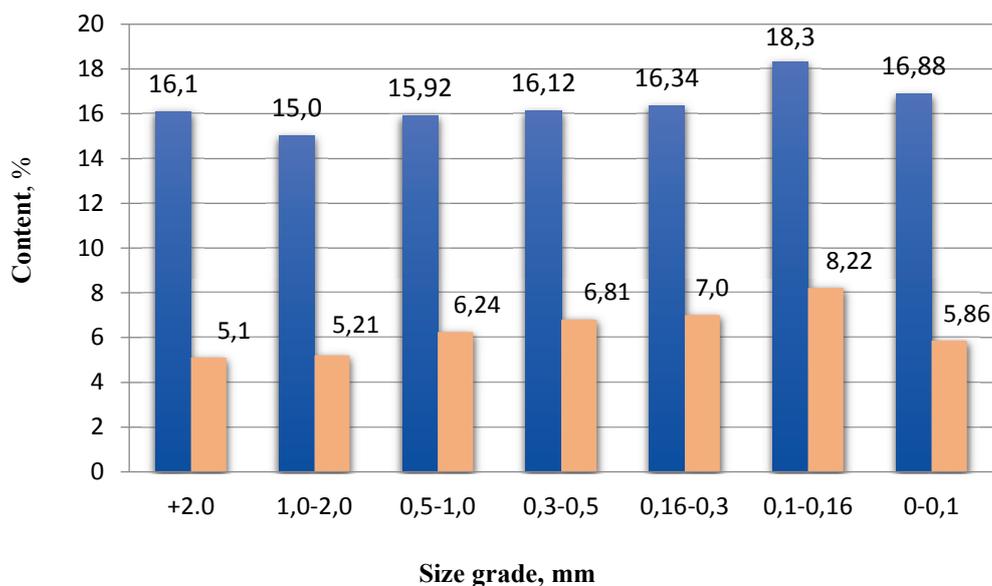
*Research methods.* The following methods of analysis were used to determine the composition of the initial raw materials and the resulting products: mineralogical, chemical, X-ray phase, X-ray fluorescence, and scanning electron microscopy.

2.0; 1.0; 0.5; 0.315; 0.16; 0.1 mm sieves were used to determine the particle size in the sludge sample. Sieving was performed on a mechanical analyzer. The granulometric characteristics of the studied product of the slurry fraction -5.0 + 0.0 mm are given in Table 1. The contents of manganese, iron, and silicon were determined in the sieve analysis products and polished artificial polished sections were made.

Table 1- Results of sieve analysis of the sludge fraction sample -5.0 + 0 mm

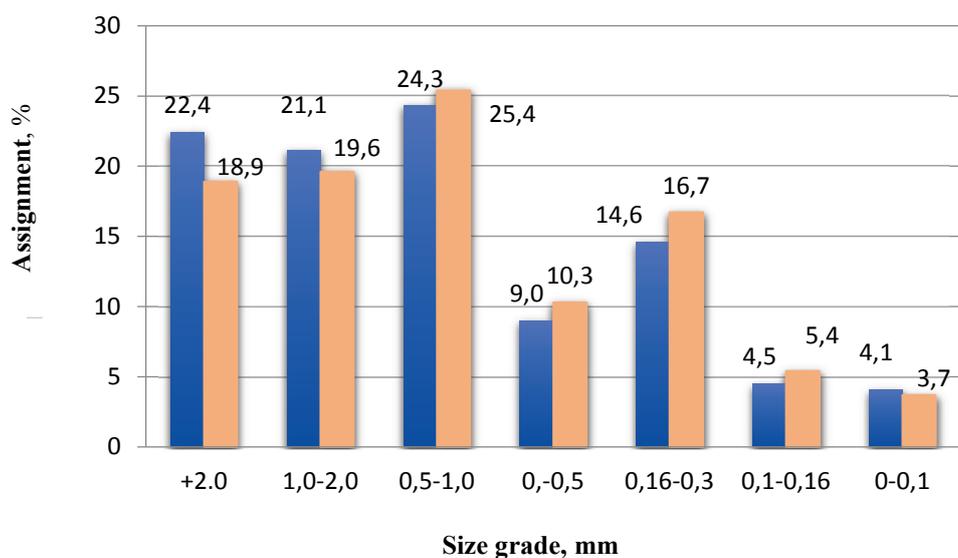
Size class, mm	Output, %	Content of elements, %			Distribution of elements, %		
		Mn	Fe	Si	Mn	Fe	Si
+2.0	22.17	16.1	5.1	9.1	22.37	18.91	4.73
-2.0+1.0	22.44	15	5.21	8.73	21.09	19.56	6.08
-1.0+0.5	24.32	15.92	6.24	10.57	24.26	25.38	4.48
-0.5+0.315	9.02	16.12	6.81	10.58	9.11	10.27	4.23
-0.315+0.16	14.25	16.34	7	12.39	14.58	16.68	2.69
-0.16+0.1	3.95	18.3	8.22	15.42	4.53	5.43	1.79
-0.1+0.0	3.85	16.88	5.86	24.6	4.07	3.77	68.78
Total	100.0	18.26	13.07	16.11	100.0	100.0	100.0

From the results of the granulometric analysis of manganese-containing sludge, it follows that the largest mass is represented by the size class +0.5 mm and amounts to 68.93%, the remaining size classes vary from 3.85% to 14.25%. Figures 1 and 2 show the contents of manganese and iron by size classes and their distribution.



■ - content of manganese; ■ - iron content

Picture 1 - The content of manganese and iron by size class



■ - content of manganese; ■ - iron content

Picture 2 - Distribution of manganese and iron by size classes

Along with the study of particle size distribution, X-ray fluorescence (Table 2), X-ray phase (Table 3), and mineralogical analyzes of the sample were performed.

The diffraction pattern of the sample was obtained on a D8 Advance apparatus (Bruker),  $\alpha$ -Cu, tube voltage 40/40. X-ray phase analysis on a semi-quantitative basis was performed on diffraction patterns of powder samples using the method of equal weights and artificial mixtures. Quantitative ratios of crystalline phases were determined.

Table 2 - Results of X-ray fluorescence analysis of the sample manganese-containing sludge

Components	Content of components, %	Components	Content of components, %
O	44.64	K	0.258
Mn	16.32	Ca	16.631
Fe	4.68	Ti	0.167
Na	0.28	As	0.04
mg	0.831	Cu	0.012
Al	1.38	Zn	0.072
Si	7.04	Pb	0.244
P	0.022	Sr	0.133
Cl	0.038	Ba	6.521
S	0.682	Pb	0.002

X-ray phase analysis showed that the main rock-forming minerals in the ore are calcite - 41.2%, quartz - 13.0%, barite - 6.6%; hematite -4.6%. Minerals of manganese are represented by braunite $FeMnO_3$ -10.1%; Iron Manganese(table 3).

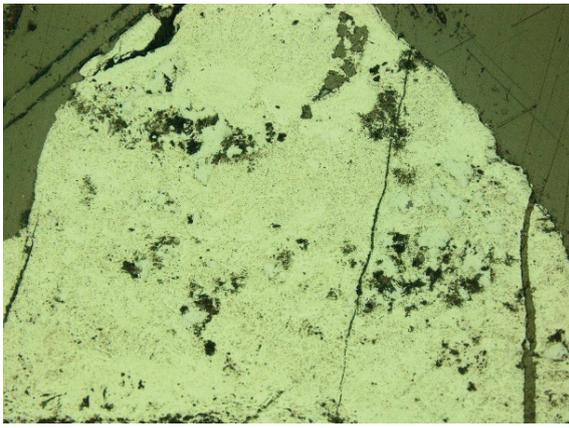
Table 3 - Results of X-ray phase analysis of the sample manganese-containing sludge

Compound Name	Formula	SQ
Calcite	$Ca(CO_3)$	41.2%
Quartz, syn	$SiO_2$	13.0%
Braunite-1Q, syn	$Mn_7O_8(SiO_4)$	10.1%
Bixbyte, ferrian	$FeMnO_3$	9.9%
Baryte	$BaSO_4$	6.6%
Pigeonite	$Mg_{0.69}Fe_{0.23}Ca_{0.08}SiO_3$	6.0%
Dickite-2M1	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	5.6%
Hematite, syn	$Fe_{1.957}O_3$	4.6%
Iron Manganese	$Fe_3Mn_7$	3.0%

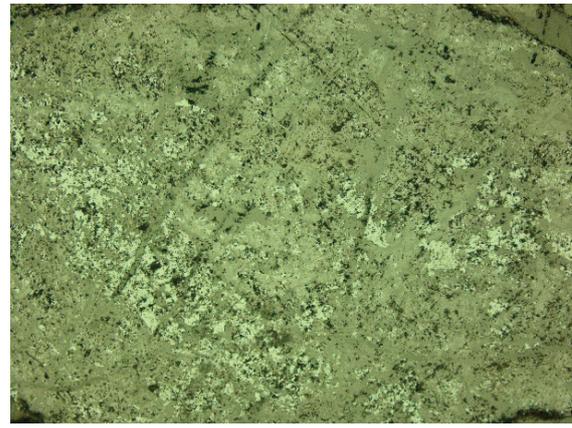
The identification of manganese minerals under a microscope, and especially their quantification, is very difficult. Due to the fact that the composition of oxide manganese minerals is very similar, even electron probe analysis does not allow one to unambiguously diagnose them.

When examining a polished section of a sample of the original sludge  $-5.0 + 0.0$  mm under a binocular magnifier, one can see that the ore is represented by grains of manganese minerals (about 20-25%), irregular, oval, brownish-black in color, metallic luster. Manganese minerals in the ore are represented by braunite, pyrolusite, bixbyite (sitaparite), oxides (hematite), and iron hydroxyls (goethite and limonite) occur from ore associated minerals. The non-metallic component is represented by: quartz, calcite, barite.

Braunite  $Mn_7O_8(SiO_4)$  - is a fine-grained, xenomorphic aggregate. The grain size of braunite is quite large, it reaches 2 mm and is about 10-15% (of the area of the polished section). The grains are mainly found intergrown with bixbyite and pyrolusite. The color in reflected light is grayish-white with a brown tint with a finely dispersed material, bireflection is weak, anisotropy is strong with a brownish tinge. In a polished section, all manganese minerals are in close intergrowths with each other. The minerals are mostly dusty, the grain opening is not clear, braunite has strong anisotropy (Figure 3).



a)



b)

Figure 3 - Powdered braunite (a) and heavily substituted manganese minerals in the non-metallic mass (b).  
Magnification 100

Bixbyite - sitaparite ( $\text{FeMnO}_3$ ) is a cubic crystal, light gray in color, with moderate reflectivity, very similar to braunite (Figure 4). It occurs mainly in the relic with braunite and non-metallic mass, there are free grains. Bixbyite is 10-15% of the area of the polished section. The grain size is up to 650 microns, with a magnification of 100 (Figure 3).

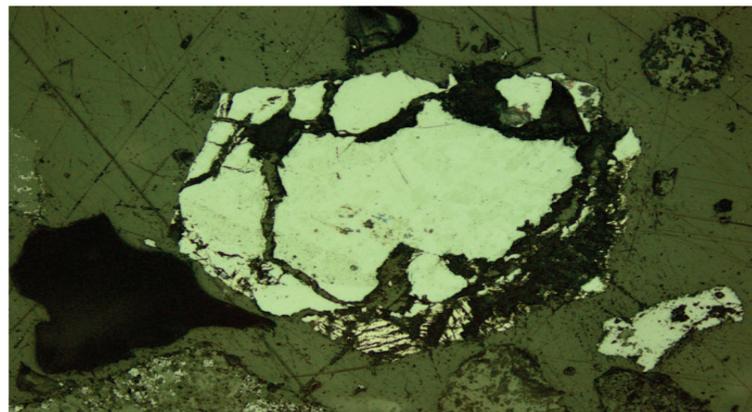


Figure 4 - A grain of bixbyite in a relic with braunite and an intergrowth of non-metallic mass.  
Magnification 100

*Hematite* makes up about 4.6% in the average sample. Together with finely dispersed rock-forming minerals, it forms iron-silicon-kaolinite aggregates (Figure 4) sometimes with inclusions of manganese minerals. With siliceous rocks, hematite is present in the form of a finely dispersed mass, pigmenting the rock in red-orange tones. In reflected light with crossed nicols, such fragments have bright red internal reflections.

*Quartz* is one of the main minerals of the ore-bearing rock, accounting for about 30% of its mass in the sample. It is observed as a cryptogranular mass in association with hematite, kaolinite, and manganese minerals, and is also present in free grains. Forms characteristic collomorphic, spotty, concretionary structures.

Thus, a sample of manganese sludge with a particle size of  $-5.0 + 0.0$  mm is a dark-colored material with a manganese content of 16.32%, iron of 4.68%. The results of granulometric analysis of manganese-containing sludge show that the largest mass is represented by the size class  $-5.0 + 0.5$  mm and is 68.93%, the remaining classes range from 3.85% to 14.25%. X-ray phase analysis showed that the main rock-forming minerals in the ore are calcite - 41.2%, quartz - 13.0%, barite - 6.6%; hematite -4.6%. Minerals of manganese are represented by braunite -10.1% and other minerals of

manganese, which can be separated into concentrate according to the gravitational-magnetic scheme of enrichment.

Studies to determine the optimal conditions for the enrichment of manganese sludge were performed on laboratory apparatus: a jigging machine, a concentration table. The obtained data on the enrichment of manganese sludge according to the gravity scheme show the possibility of obtaining manganese concentrate with a manganese content of 28.57%, iron 10.69% with the extraction of 68.5% and 72.37%, respectively. The resulting manganese concentrate complies with grade MM-2-2 and the technical specifications of ST AO 8550-1930-01-2017. Refinement of the manganese concentrate on a laboratory dry magnetic separator made it possible to increase the manganese content to 37.6% with a recovery of 92.0% of the operation or 63.0% of the original sludge. The content of harmful impurities of phosphorus, sulfur, calcium oxide, iron, and silicon dioxide are within the acceptable range and this quality of manganese concentrate can be suitable for smelting standard ferromanganese alloys [5].

#### REFERENCES

- [1] Y. Rama Murthy, Sunil Kumar Tripathy, C. Raghu Kumar. Chrome ore beneficiation challenges & opportunities – A review //Minerals Engineering. Volume 24. Issue 5. April 2011. Pp. 375-380. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.12.001>
- [2] Bingbing Liu, Yuanbo Zhang\*, Manman Lu, Zijian Su, Guanghui Li, Tao Jiang. Extraction and separation of manganese and iron from ferruginous manganese ores: A review //Minerals Engineering. 2019. Volume 131. Pp. 286-303.
- [3] Manganese ore. World ranking. Internet resources: <https://nedradv.ru/nedradv/ru/msr>
- [4] Tolymbekov M.Zh. The state of the manganese base of Kazakhstan and the ways of its development / M. Zh. Tolymbekov, B.A. Svyatov // Physico-chemical and technological issues of metallurgical production in Kazakhstan: a collection of scientific works of KhMI. - Almaty, 2002. - T.30. – p. 92
- [5] Gasik M.I. Manganese. Moscow: Metallurgy. 1992. 608 p.

#### Феррокопаларды өндіру үшін марганецті қолдану және марганец техногендік минералдық жасандыларды өңдеу

А.Е. Тастанова<sup>ID</sup>, Е.И. Кулдеев<sup>ID</sup>

**Андатпа.** Осы мақалада экономиканың әр түрлі салаларында марганецті пайдалану бойынша жалпы мәлеметтер келтірілді. Марганец қорытпалары арнайы болаттар өндірісіндегі тотықсыздандырғыш, десульфатор және негізгі легірілеуші компонент ретінде болат құю саласында кеңінен қолданылады. Марганец болат өнімдерінің әр түрлі маркаларының қаттылығы мен тозуға төзімділігін едәуір арттырады. Болат балқыту кезінде марганец ферроқорытпа түрінде қолданылады. Марганец кені ресурстарының сарқылуына байланысты оның шикізат базасын кеңейтудің перспективалық көздерінің бірі жұмыс істеп тұрған байыту өндірістерінің техногендік минералдық жасандылары болып табылады. «Жэйрем ТБК»-ның Үшқатын-III АҚ кен орнының марганец кендерін қайта өңдеуден қалған ескерген марганец қалдықтарын байытудың аралас сұлба бойынша зерттеу нәтижелері ұсынылды. Шөктіру, концентрациялық үстел мен магниттік сепарацияны пайдалана отырып, марганец қождарын байыту нәтижесінде СТ АО 8550-1930-01-2017 техникалық шарттарына сәйкес MM-1-1 маркасына сәйкес келетін кондициялық марганец концентрат алынды, ол ферромарганецті балқытуға жарамды болуы мүмкін.

**Негізгі сөздер.** Марганец, құрамында марганец бар қождар, гравитациялық байыту, магниттік сепарация, марганец концентраты.

#### Использование марганца и переработка марганцевых техногенных минеральных образований для производства ферросплавов

А.Е. Тастанова<sup>ID</sup>, Е.И. Кулдеев<sup>ID</sup>

**Аннотация.** В данной работе описана общая информация об использовании марганца в различных отраслях экономики. Сплавы марганца широко используются в сталелитейной промышленности в качестве раскислителя, десульфуратора и основного легирующего компонента при производстве специальных сталей. Марганец значительно повышает твердость и износостойкость

различных марок стальных изделий. В выплавке стали марганец используется в виде ферросплавов. В связи с истощением ресурсов марганцевой руды одним из перспективных источников расширения ее сырьевой базы являются техногенные минеральные образования существующих обогатительных фабрик. Представлены результаты исследований по комбинированной схеме обогащения залежалых марганцевых хвостов переработки марганцевых руд Ушкатынского месторождения - Ш АО "Жайремский горно-обогатительный комбинат". В результате обогащения марганцевого шлама с использованием отсадки, таблицы концентраций и магнитной сепарации был получен кондиционированный концентрат марганца, соответствующий сорту ММ-1-1 в соответствии со спецификациями СТ АО 8550-1930-01-2017, который может быть пригоден для выплавки ферромарганца.

**Ключевые слова.** Марганец, марганецсодержащий шлам, гравитационное обогащение, магнитная сепарация, марганцевый концентрат.

# СЕКЦИЯ: «МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ»

## ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ГИБКИХ ПЛАСТИКОВЫХ ПОДЛОЖКАХ

Б.М. Нұрбаев 

Satbayev University, Казахстан, г. Алматы

[bedel.armia.99@gmail.com](mailto:bedel.armia.99@gmail.com)

**Аннотация.** В этой статье представлен обзор последних достижений в области оксида/металла/оксида (ОМО) на гибких пластиковых подложках и их применения в качестве электродов для органических и перовскитных солнечных элементов. Характеристики солнечных элементов с использованием этих трехслойных электродов сравниваются с характеристиками тех же устройств в классической конфигурации. Классическая конфигурация органических или перовскитных солнечных элементов: стеклянная или PET-подложка/нижние электроды из ITO или FTO/активные слои/верхние электроды из Au или Ag. В новой конфигурации обычные нижние или верхние электроды заменены электродами ОМО. Конфигурация подложка из PET/нижний электрод из ITO или FTO/активные слои/ОМО привела к разработке нового класса тандемных и полупрозрачных гибких солнечных элементов. Преимуществом ОМО являются их механическая, электрическая и оптическая стабильность, а также их сниженная стоимость за счет сокращения или исключения некоторых редких материалов, таких как индий.

**Ключевые слова.** PET, гибкие устройства, солнечные элементы, оксиды металлов.

### Введение

Гибкие устройства электроники и фотоники на легких подложках представляют собой новые технологические и научные задачи для устройств следующего поколения [1]. Причины для развития технологий в этом направлении много. Во-первых, снижение веса устройства имеет большое значение для снижения энергопотребления и имеет решающее значение в случае пространственных решений. Вторая причина связана с сырьевым кризисом и нехваткой некоторых материалов, используемых для изготовления устройств, таких как In, Ge, Sb, редкоземельные элементы и т. д. [2]. Более того, полимерные гибкие подложки можно изготавливать из целлюлозы, а также из уже существующих пластиковых отходов, таких как полиэтилентерефталат (PET). Его можно легко расплавить и повторно использовать много раз без необходимости промышленного производства первичных ресурсов [3]. Процессы изготовления солнечных элементов нового поколения также намного более экономичны, а потребление энергии при их производстве снижено.

В случае монокристаллических и поликристаллических кремниевых солнечных элементов передние электроды обычно представляют собой сетку из серебряной пасты. Эти электроды маскируют часть площади активной поверхности ячейки, уменьшая количество фотоносителей, которые можно было бы генерировать. В случае тонкопленочных солнечных элементов передние электроды представляют собой прозрачные проводящие электроды на основе обычно ITO (оксида индия, легированного оловом) [4]. Эти оксидные полупроводниковые материалы, если они сильно легированы, ведут к вырождению полупроводникового характера, и они становятся тем, что мы называем «вырожденными полупроводниками», обладающими отличными проводящими свойствами, близкими к свойствам металлических материалов [5]. Материалов, принадлежащих к этому классу прозрачных проводников, немного, так как обычно повышенное легирование повышает проводимость, но снижает пропускание и наоборот. Следовательно, добиться как высокой электропроводности, так и высокой оптической прозрачности в видимой области затруднительно. Альтернативой этим прозрачным проводящим оксидам также являются несколько прозрачных проводящих полимеров, таких как PEDOT:PSS [6], графен, углеродные нанотрубки или серебряные нанопроволоки [7]. Не все эти материалы подходят для нанесения на гибкие полимерные подложки, так как вопросом эластичности структуры является

механическая стабильность электродов. Тонкие оксидные пленки хрупкие и трескаются после нескольких последовательных изгибов. Проводящие полимеры или наноструктурированные углеродные или серебряные электроды механически совместимы с гибкими подложками. Однако они могут быть связаны с другими проблемами, такими как их химическая стабильность или трудности при крупномасштабном производстве. Альтернативой, которая преодолевает проблемы механической хрупкости и сохраняет высокую химическую стабильность, высокую прозрачность и электропроводность, является гетероструктура оксид/металл/оксид. Эта многослойная структура сочетает в себе все необходимые качества и, несмотря на увеличенное количество слоев, общая толщина электрода уменьшается. Действительно, если обычная толщина одиночных пленок ITO, находится в пределах 150–250 нм, то в многослойных структурах используются только оксидные слои толщиной 20–40 нм в сочетании с металлической прослойкой 7–8 нм. Следовательно, общая толщина многослойных электродов варьируется от 47 нм до 88 нм (от 20/7/20 минимум до 40/8/40 максимум). Поэтому, если мы сравним количество ITO, необходимое для одного слоя (около 150–160 нм), с количеством ITO, используемым в многослойном электроде ITO/METAL/ITO (20/7/20), легко наблюдать уменьшение в 4 раза количества ITO, необходимого для изготовления многослойных электродов. Уменьшение толщины однослойного электрода ниже 120 нм вызовет резкое снижение электропроводности из-за хорошо известного размерного эффекта полупроводников. Это уменьшение количества материала в четыре раза необходимо и весьма навязчиво, потому что ITO является материалом, интенсивно используемым в производстве всех современных электронных и оптоэлектронных устройств (компьютеры, мобильные телефоны, панели, светодиоды, солнечные батареи и т. д.) и истощение очень ограниченных ресурсов индия на Земле вскоре приведет к кризису в этой области, если не будут найдены решения по замене или сокращению потребления.

### **1 Гибкие подложки**

Гибкая подложка представляет собой тонкий термостойкий материал, который обычно изготавливается из таких полимеров, как полиимид и PET. Во многих современных вычислительных и электронных устройствах крошечные печатные платы, которые передают сигналы между подсказками управления и экранами, часто изготавливаются из гибких подложек. Потому что материал облегчает вставку этих плат в узкие и тонкие места. Более того, подложка из PET может выдерживать нагрузки и температуры в широком диапазоне рабочих сред и при этом обеспечивать оптимальные частоты с минимальным количеством компонентов.

Гибкие подложки используются в промышленном и медицинском секторах для широкого спектра применений и технологий. Гибкость и долговечность материала сделали его подходящим для небольших устройств и интенсивных рабочих сред, где часто играют роль такие факторы, как вибрация и высокие уровни тепла. Гибкие материалы подложки предлагают многочисленные преимущества производителям печатных плат, а также предприятиям и организациям, которые используют эти платы в обширном арсенале сложного вычислительного оборудования. Такие компоненты в первую очередь более экономичны и менее громоздки в производстве. Преимущества гибких подложек можно резюмировать следующим образом:

*Уменьшение веса и пространства.* Уменьшенный размер и вес гибкой подложки упрощают ее установку в широкий спектр электронных устройств. Гибкие подложки можно установить в самое маленькое вычислительное оборудование, представленное на современном рынке. Благодаря легкости гибкой подложки он идеально подходит для материнских плат ноутбуков и моноблоков. В целом, печатные платы, изготовленные из гибкой подложки, сокращают объем пространства на 50% и уменьшают вес до 90%. Гибкие подложки также идеально подходят для устройств, используемых в аэрокосмической и медицинской промышленности. В больничном оборудовании легкость гибкой подложки упрощает создание более компактных, но сложных устройств, которые можно перемещать из одной комнаты в другую. Легкая и компактная гибкая подложка также делает ее лучшим выбором для устройств, используемых в воздухе.

*Простая установка и обслуживание.* Гибкие подложки просты в установке, потому что их можно сгибать и загибать на печатной плате. Для некоторых из самых маленьких плат и устройств гибкость подложек значительно снижает сложность и трудозатраты на протяжении всего процесса сборки. Таким образом, затраты, связанные с производством, обычно ниже, когда вы выбираете гибкие подложки. Когда требуется техническое обслуживание или сервисные работы, задача становится намного проще, если рассматриваемое устройство состоит из частей, покрытых гибкими подложками. Так же, как материал легко установить на место, его также можно сгибать, когда это необходимо для ремонта и модификации.

*Повышение надежности.* Гибкие подложки более надежны, чем более ранние варианты, представленные на рынке, поскольку для них требуется мало интерфейсных соединений или они вообще не требуются. С гибкой подложкой вам не придется возиться с разъемами, паяными соединениями, обжимными контактами и другими компонентами интерфейса. Благодаря значительному сокращению количества разъемов вероятность выхода из строя гибких подложек меньше. Гибкие подложки также обладают прочностью, чтобы противостоять воздействиям вибраций, тепла и ударов. Таким образом, подложка подходит для плат, используемых в устройствах, предназначенных для работы в условиях экстремальных температур и турбулентности. С гибкими подложками большинство устройств, как правило, будут достаточно прочными, чтобы выдерживать изнурительные военные и медицинские задачи.

*Управление теплом.* Гибкие материалы подложки устойчивы к нагреву, а также обеспечивают значительно более высокую гибкость по сравнению со всеми конкурирующими вариантами. Таким образом, компоненты устройств, оснащенные гибкими подложками, лучше приспособлены для того, чтобы выдерживать высокие температуры в промышленных условиях и во влажной среде. Гибкие подложки также могут противостоять воздействию изменений температуры, которые часто вызывают расширение и сжатие других материалов с течением времени. Благодаря термостойкости гибких подложек материал также в значительной степени устойчив к воздействию газа, масла и кислоты. Кроме того, гибкие подложки в основном устойчивы к воздействию УФ-излучения и радиации.

*Улучшение эстетики.* Гибкие подложки имеют гладкий и прозрачный внешний вид, что делает детали внутри электронных и вычислительных устройств более эстетичными и легко идентифицируемыми. В более старых компонентах внутренние части часто были загромождены проводами и другими компонентами, что затрудняло их идентификацию обычным непрофессионалом. В более новых компонентах гладкий внешний вид гибких подложек делает компоненты менее пугающими для обычных пользователей. В различных организациях промышленного сектора вычислительный персонал и ИТ-персонал могут мгновенно идентифицировать различные детали, которые используют гибкие подложки, поскольку детали не покрыты проводами и компонентами со сквозными отверстиями.

*Устранение соединителей.* Гибкие подложки в значительной степени устраняют необходимость интерфейсных соединений на вычислительных или электронных компонентах. В то же время гибкие схемы могут вмещать большинство типов компонентов, если они применимы к жесткой конструкции печатной платы. Встроенные контакты с нулевым интерфейсом предлагают простые интерфейсы с небольшими частями, которые работают в системных инфраструктурах. Платы, покрытые гибкими подложками, обычно плоские по своей природе и гладкие на вид. Из-за этой плоскостности печатные платы с гибкой подложкой легче вставлять в узкие слоты в некоторых из самых маленьких устройств, которые только можно себе представить, благодаря отсутствию сложных разъемов.

*Снижение затрат на сборку.* Благодаря тонкости и легкости гибких подложек материал легко наносится в ограниченном пространстве. Следовательно, стоимость изготовления компонентов с гибкими подложками требует относительно небольших накладных расходов. Кроме того, затраты, связанные с материалами и упаковкой, также снижаются, когда для подручных компонентов используются гибкие подложки.

## 2 Изготовление и структурная характеристика электродов оксид/металл/оксид

ITO (оксид индия и олова) является критически важным сырьем, которое в основном используется в качестве прозрачного электрода во многих приложениях, таких как пластиковая электроника, гибкие солнечные элементы, экраны и т. д. Огромное развитие этих технологий и ограниченные ресурсы индия требуют замены или уменьшения необходимого количества ITO для такого рода применений. Наиболее часто применяемым методом изготовления электродов оксид/металл/оксид (ОМО) является магнетронное напыление постоянным током. Оксидные слои могут быть нанесены из соответствующих мишеней из оксидных материалов или из металлических мишеней в реактивной атмосфере. Металлический промежуточный слой осаждается в нейтральных условиях, как правило, в атмосфере аргона. Осаждение распылением имеет несколько преимуществ, таких как очень хороший контроль параметров осаждения и очень высокая воспроизводимость. Скорость осаждения является приемлемой (от нескольких нанометров в минуту до нескольких сотен нанометров в зависимости от мощности системы осаждения и природы материалов), и метод может использоваться в промышленных масштабах для осаждения на поверхности площадью несколько квадратных метров при комнатной температуре. Другими используемыми методами являются: электронно-лучевое испарение, термическое испарение и самосборка. Для электронно-лучевого испарения и самосборки воспроизводимость и контроль параметров хорошие, но скорость осаждения низкая. Термическое испарение является менее воспроизводимым методом, и осаждение тонких пленок может быть затруднено в случае некоторых оксидов из-за очень высокой температуры плавления этих материалов (1843 °C для  $\text{TiO}_2$ , 1975 °C для  $\text{ZnO}$ , 1955 °C для  $\text{NiO}$ , 1630 °C для  $\text{SnO}_2$ ), но может быть использован для осаждения  $\text{MoO}_3$  (795 °C),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (817 °C),  $\text{Au}$  (1064 °C) и  $\text{Ag}$  (962 °C).

Полная подготовка устройства для перовскита OPV и PVK немного различается в разных лабораториях. Как правило, активные слои наносятся из растворов методом центрифугирования для повышения эффективности солнечных элементов используются различные аддитивные или буферные слои. Для классической конфигурации электродов с ITO на стеклянных подложках в 2021 году мировой рекорд для солнечных элементов OPV составил 18%, а подробная процедура изготовления этих солнечных элементов приведена в [8]. Для солнечных элементов PVK мировой рекорд на сегодняшний день составляет 25,6% для солнечных элементов, использующих в качестве активного материала  $\text{FAPbI}_3$  [9] и FTO на стекле в качестве прозрачного электрода.

Классическая и новая архитектура органических и перовскитных солнечных элементов с использованием нижних или верхних электродов из ОМО показаны на рисунке 1.

С технологической точки зрения для получения хорошей прозрачности и высокой электропроводности многослойных структур ОМО толщина оксидного и металлического слоев должна быть оптимизирована и тщательно подобрана. Особенно важна толщина металлического промежуточного слоя. Оптимальное значение этой толщины обычно составляет около 7 или 8 нм. Если металлическая пленка слишком тонкая, полученные электроды недостаточно проводящие, а если этот слой слишком толстый, электрод недостаточно прозрачен, а коэффициент отражения слишком высок. Конечно, в обоих случаях производительность солнечных батарей будет снижена. Отличные механические характеристики при изгибе этих электродов по сравнению с монооксидами ITO или FTO обусловлены пластичностью металлических пленок. Оптимизация многослойной архитектуры с оптической и электрической точек зрения может быть выполнена не только экспериментально, но и теоретически путем эллипсоидного моделирования [10].

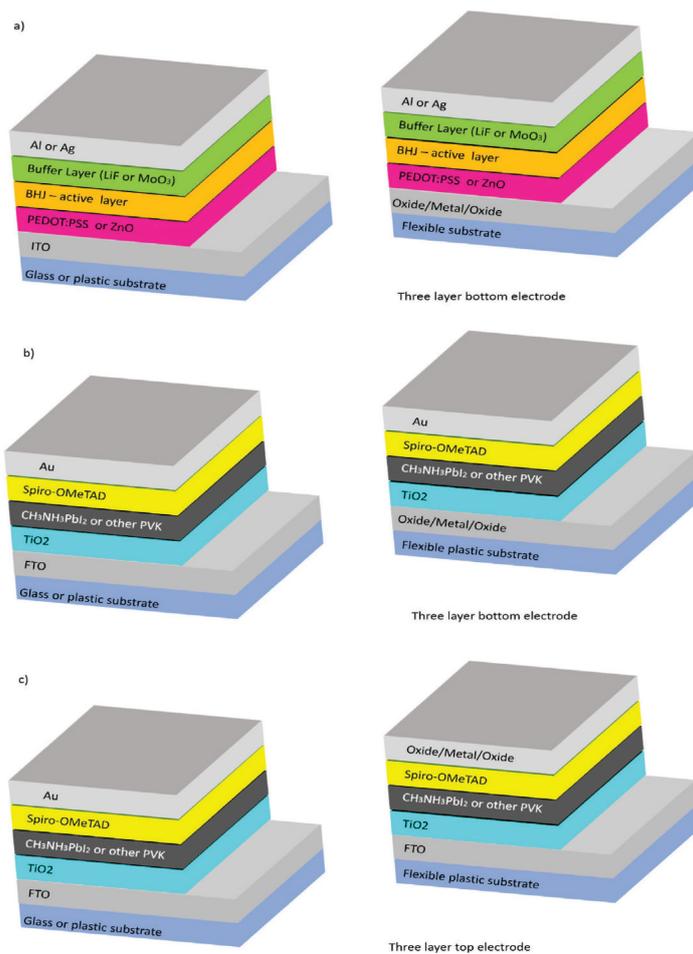


Рисунок 1 - Слева даны классические архитектуры, а справа новые архитектуры с оксидом/металлом/оксидом (ОМО) в качестве электродов для а) солнечных элементов OPV б) солнечных элементов PVC с электродами ОМО в качестве нижнего электрода в) Солнечные элементы PVC с электродами ОМО в качестве верхнего электрода [10].

Плоскостность электрода является важным параметр, особенно в случае нижних электродов, так как шероховатость может привести к короткому замыканию в приборе.

### 3 Органические и перовскитные солнечные элементы на гибких подложках с электродами оксид/металл/оксид

Впервые отмечены возможности электродов оксид/металл/оксид, в том числе IMI (ITO/METAL/ITO) и ZMZ (ZnO/METAL/ZnO) электродов на пластиковых подложках и их преимущества по сравнению с классическим ITO 2012 году Гиртаном в исх. [12]. В 2014 г. П. Кубис и др. впервые реализовали гибкий модуль с использованием напыленного пакета IMI (ITO/METAL/ITO) в качестве прозрачного электрода (рисунок 2).

Характеристики электрода IMI: ITO (40 нм)/Ag (10 нм)/ITO (40 нм) с коэффициентом пропускания более 85% при 550 нм и поверхностным сопротивлением 7,7 Ом/кв, что в 7 раз меньше, чем у поверхностное сопротивление обычных одиночных пленок ITO на PET (47,4 Ом/кв.м) [11]. Последовательность слоев всех устройств была следующей: PET/ITO/Ag/ITO/AZO/PЗНТ: PCBM/PEDOT: PSS/Ag с максимальной эффективностью 3,3%, соответствующей  $J_{sc} = 0,66 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc} = 8,13 \text{ V}$  и  $FF = 61,60\%$  при стандартной освещенности  $1000 \text{ Вт/м}^2$  Солнечная имитатор с AM1.5G для модуля с общей поверхностью  $70 \text{ мм} \times 50 \text{ мм}$  ( $3500 \text{ мм}^2$ ).

В 2015 году на универсальной выставке в Милане была представлена первая крупномасштабная демонстрация полупрозрачных гибких органических фотоэлектрических модулей с полным раствором, нанесенных на PET с использованием электродов IMI (рисунок 3).

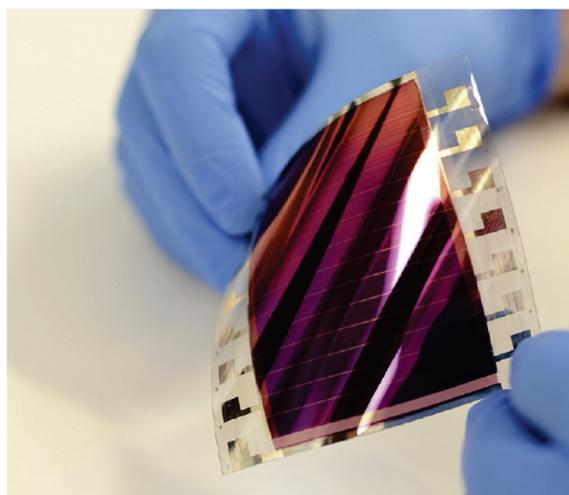


Рисунок 2 - Изображение гибкого модуля OPV с использованием напыленного пакета ITO/METAL/ITO в качестве прозрачного электрода [11].

Совсем недавно (2021 г.) многослойные структуры IMI использовались в качестве верхних электродов для изготовления полупрозрачных перовскитных солнечных элементов, нанесенных на PET-подложку [14].



Рисунок 3 - Изображения А) коммерческого модуля OPV, изготовленного BELECTRIC OPV с использованием электродов ITO/METAL/ITO на пластиковых подложках, В) химической структуры используемого полимера: PBTZT-stat BDIT, С) крупномасштабного развертывания модулей BELECTRIC OPV на Всемирной выставке в Милане, 2015 г. [13].

Отмечено повышение эффективности перовскитных солнечных элементов с использованием трехслойных электродов оксид/металл/оксид PET/IZO/PTAA/PVC/C60/SnOx/ITO/Ag/ITO (PCE = 9,02%) по сравнению со стандартной конструкцией с использованием однослойный электрод ITO PET/IZO/PTAA/PVC/C60/SnOx/ITO (PCE = 7,96%) [14].

В прошлом году интерес к прозрачным электродам оксид/металл/оксид постоянно возрастал, в том числе благодаря их потенциалу в производстве полупрозрачных солнечных элементов, а также в качестве промежуточных электродов для тандемных солнечных элементов. Однако до сих пор большинство имеющихся данных относится к устройствам, нанесенным на стеклянные подложки.

**Заключение.** Настоящая работа предлагает новый подход к успешному использованию оксида/металла/оксида в качестве нижнего или верхнего электрода для органических и перовскитных солнечных элементов.

Свойства различных типов электродов оксид/металл/оксид, таких как: ITO/METAL/ITO, ZnO/Au или Ag/ZnO, NiO/Ag/NiO, TiO<sub>2</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>/Ag/MoO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>/Ag /SnO<sub>2</sub> и т.д. Определены наиболее перспективные материалы и оптимальный выбор по толщине слоев для получения электродов высокого качества. Характеристики солнечных элементов с использованием этих трехслойных электродов сравниваются с характеристиками тех же устройств в классической конфигурации с использованием ITO или FTO на пластиковых подложках в качестве нижних электродов или Au и Ag-серебра в качестве верхних электродов.

Уникальные механические, оптические и электрические свойства электродов оксид/металл/оксид делают их более подходящими для нанесения на гибкие подложки, такие как бумага, целлофан, PET, переработанный PET или другие пластиковые подложки, чем классические пленки ITO или FTO, которые являются хрупкими и не сопротивляются изгибу, кручению или другим механическим воздействиям. Эти свойства, связанные с высокоэффективным легким и гибким устройством, демонстрируют, что эти новые структуры могут легко заменить классические ITO электродов FTO. Эта замена приведет к сокращению или запрету ряда редких материалов, используемых для изготовления солнечных элементов, а также даст возможность использовать переработанные материалы или биоразлагаемые материалы в качестве подложек. Более того, прозрачный проводящий оксид/металл/оксид также может заменить верхние электроды из золота или серебра, открывая, таким образом, область для разработки нового класса солнечных элементов, полупрозрачных органических и перовскитных солнечных элементов на гибких подложках.

#### Благодарность

Автор выражает благодарность Дмитриевой Елене Анатольевне ведущему научному сотруднику Физико-технического института за сотрудничество и ценные консультации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. Scotognella, A. Monguzzi, F. Meinardi, R. Tubino, DFB laser action in a flexible fully plastic multilayer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2) (2010) 337–340, <https://doi.org/10.1039/b917630f>.
2. M. Girtan, A. Wittenberg, M.L. Grilli, D.P.S. de Oliveira, C. Giosu`e, M.L. Ruello, The critical raw materials issue between scarcity, supply risk, and unique properties, *Materials* 14 (8) (2021), <https://doi.org/10.3390/ma14081826>.
3. A. Rane, A.R. Ajitha, M.K. Aswathi, P. Manju, K. Kanny, S. Thomas, 9 - applications of waste poly(ethylene terephthalate) bottles, in: S. Thomas, A. Rane, K. Kanny, A. V K, M.G. Thomas (Eds.), *Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles*, William Andrew Publishing, 2019, pp. 169–189, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811361-5.00009-2>.
4. C.G. Granqvist, Transparent conductors for solar energy and energy efficiency: a broad-brush picture, *Int. J. Nanotechnol.* 6 (9) (2009) 785–798.
5. M. Girtan, Theoretical aspects of materials physics, *SpringerBriefs.Appl. Sci. Technol.* 9783319673363 (2018) 15–44, [https://doi.org/10.1007/978-3-319-67337-0\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-67337-0_2).
6. M. Girtan, R. Mallet, M. Socol, A. Stanculescu, On the physical properties PEDOT: PSS thin films, *Materials Today Communications* 22 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100735>.
7. W. Cao, J. Li, H. Chen, J. Xue, Transparent electrodes for organic optoelectronic devices: a review, *J. Photon. Energy* 4 (1) (2014) 1–28, <https://doi.org/10.1117/1.JPE.4.040990>.
8. M. Zhang, et al., Single-layered organic photovoltaics with double cascading charge transport pathways: 18% efficiencies, *Nat. Commun.* 12 (1) (Jan. 2021) 309, <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20580-8>.
9. J. Jeong, et al., Pseudo-halide anion engineering for  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells, *Nature* 592 (7854) (Apr. 2021) 381–385, <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03406-5>.

10. M. Girtan, L. Hrostea, M. Boclinca, B. Negulescu, Study of oxide/metal/oxide thin films for transparent electronics and solar cells applications by spectroscopic ellipsometry, *AIMS Materials Science* 4 (3) (2017) 594–613, <https://doi.org/10.3934/mat.2017.3.594>.

11. P. Kubis, et al., High precision processing of flexible P3HT/PCBM modules with geometric fill factor over 95%, *Org. Electron.* 15 (10) (2014) 2256–2263, <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.06.006>.

12. M. Girtan, Comparison of ITO/metal/ITO and ZnO/metal/ZnO characteristics as transparent electrodes for third generation solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.* 100 (2012) 153–161, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.01.007>.

13. S. Berny, et al., Solar trees: first large-scale demonstration of fully solution coated, semitransparent, flexible organic photovoltaic modules, *Advanced Science* 3 (5) (2015), <https://doi.org/10.1002/advs.201500342>.

14. P. Spinelli, R. Fuentes Pineda, M. Scigaj, T. Ahmad, K. Wojciechowski, Transparent conductive electrodes based on co-sputtered ultra-thin metal layers for semi-transparent perovskites solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 118 (24) (2021), <https://doi.org/10.1063/5.0052209>.

### Иілгіш пластикалық субстраттарда күн батареяларының жетістіктері

Б.М. Нұрбаев 

**Андатпа.** Бұл мақалада икемді пластикалық субстраттардағы оксид/металл/оксид (ОМО) саласындағы соңғы жетістіктерге шолу және оларды органикалық және перовскиттік күн батареялары үшін электродтар ретінде қолдану қарастырылған. Осы үш қабатты электродтарды пайдаланатын күн батареяларының өнімділігі классикалық конфигурациядағы бірдей құрылғылармен салыстырылады. Органикалық немесе перовскит күн батареяларының классикалық конфигурациясы: шыны немесе ПЭТ субстраты/ITO немесе FTO төменгі электродтары/белсенді қабаттар/Au немесе Ag жоғарғы электродтары. Жаңа конфигурация әдеттегі төменгі немесе жоғарғы электродтарды ОМО электродтарымен ауыстырады. PET субстраты/ITO төменгі электроды немесе FTO/белсенді қабаттар/ОМО конфигурациясы тандем және мөлдір икемді күн батареяларының жаңа класының дамуына әкелді. ОМО артықшылығы - олардың механикалық, электрлік және оптикалық тұрақтылығы, сонымен қатар индий сияқты кейбір сирек кездесетін материалдарды азайту немесе жою арқылы олардың құнының төмендеуі.

**Негізгі сөздер.** PET, иілгіш құрылғылар, күн батареялары, металл оксидтері.

### Advances in Solar Cells on Flexible Plastic Substrates

B.M. Nurbaev 

**Abstract.** This article provides an overview of recent advances in oxide/metal/oxide (OMO) on flexible plastic substrates and their applications as electrodes for organic and perovskite solar cells. The performance of solar cells using these three-layer electrodes is compared with those of the same devices in a classic configuration. Classic configuration of organic or perovskite solar cells: glass or PET substrate/ITO or FTO bottom electrodes/active layers/Au or Ag top electrodes. The new configuration replaces the conventional bottom or top electrodes with OMO electrodes. The PET substrate/ITO bottom electrode or FTO/active layers/OMO configuration has led to the development of a new class of tandem and translucent flexible solar cells. The advantage of OMOs is their mechanical, electrical and optical stability, as well as their reduced cost by reducing or eliminating some rare materials such as indium.

**Keywords.** PET, flexible devices, solar cells, metal oxides.

## ДИЛАТАЦИЯ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ НАВОДОРАЖИВАНИИ

А.К.Серикпаева , М.Ш.Исмагулова, Х.Р.Майлина, А.В.Паничкин

НАО «Казахский национальный исследовательский технический университет имени  
К.И.Сатпаева»,  
г. Алматы, Казахстан  
[mailxp@mail.ru](mailto:mailxp@mail.ru)

**Аннотация.** Для изучения явления «водородного охрупчивания» в переходных металлах в данной работе представлены исследования дилатации образцов из чистого ниобия и покрытой палладием ниобиевой фольги при разных давлениях в газовой среде. Эксперименты проводились на установке, разработанной на базе электромеханической испытательной машины Shimadzu AG 100kNх. На первом этапе исследовались чистые ниобиевые образцы, на втором этапе – образцы ниобия, палладируемые с двух сторон. Медленная дилатация чистого ниобия вызвана наличием оксидной пленки на поверхности образца, значительно уменьшающей скорость диффузии атомов водорода. Палладирование ниобиевой фольги повышает скорость потока атомов водорода в объем образца. Для изучения скорости деформации построены изобары для ниобия и тантала, а также рассчитан линейный термический коэффициент расширения Nb и Ta. В области высоких температур обнаружен фазовый переход второго рода, сопровождающийся изменением симметрии кристаллической решетки.

**Ключевые слова.** мембрана, ниобий, тантал, водородопроницаемость, закон Сиверкса, дилатация, термический коэффициент расширения, фазовые переходы.

Истощение природных ресурсов вызвал интерес к исследованию альтернативных источников энергии. Известно, водород является идеальным топливом и чистым носителем энергии без вредных выбросов. Высокоэффективные топливные элементы требуют водород высокой чистоты. В природе не существует водород в свободной форме, в связи с чем необходимо отделить от воды или других химических соединений. Для получения водорода наиболее перспективным считается мембранное разделение газовых смесей, образующихся при паровой конверсии газообразных углеводородов. Палладий и его сплавы являются типичными материалами для водородопроницаемых мембран. Однако высокая себестоимость палладиевых сплавов заставляет искать альтернативные материалы для мембран, например, на основе переходных металлов V группы таблицы Менделеева.

Проницаемость ниобиевых мембран исследована как теоретически, так и экспериментально [1-4]. Однако результаты этих работ несколько расходятся с интерпретацией объяснений полученных экспериментальных данных. Использование металлов пятой группы затруднено из-за высокой химической активности их поверхности. В результате взаимодействия металла с химически активными газами, а также поверхностного проникновения кислорода поверхность металла покрывается оксидным слоем, что значительно снижает проницаемость водорода для металла.

Ниобий имеет прямую объемно-центрированную кубическую кристаллическую структуру. Внедренный в объем ниобия атомы водорода ионизируются. Протоны занимают тетраэдрические позиции в решетке ниобия, а s-электроны водорода заполняют d-уровни ниобия, что вызывает усиление прочности связи атомов матрицы. Это в свою очередь влияет на механические характеристики кристалла ниобия в наводороженном состоянии (пластичность, ударная вязкость, прочность и др.).

Испытания проводились прямым измерением изменения длины плоского образца при изотермической выдержке при определенном давлении. В качестве образцов использовали полоски фольги Nb 120x12x0,01 мм. Для обеспечения диссоциации молекул водорода и уменьшения влияния оксидной пленки на диффузию водорода на обе стороны фольги наносили слой палладия толщиной 0,15 мкм. Осаждение производилось методом магнетронного напыления после очистки поверхности. Используемый в опытах водород содержал 99,99% основного вещества [5].

Все испытания проводились с помощью электромеханической машины Shimadzu AG 100kNх в два этапа. На первом этапе исследовались образцы чистого ниобия; на втором этапе исследовались образцы ниобия, палладированные с обеих сторон.

Как показали экспериментальные результаты дилатация происходит раньше в образце палладия по сравнению с чистым ниобием по мере постепенного повышения давления. Палладий на поверхности ниобия позволяет увеличить поток атомов водорода в объем образца в сотни раз. Несмотря на раннее начало деформации в образце палладированного ниобия, степень деформации при заданном давлении для обоих образцов была примерно одинакова.

Концентрацию водорода в металле рассчитывали по формуле из [6, 7]:

$$c = 3 \cdot \left( \frac{\varepsilon}{\Delta v / \Omega} \right).$$

Здесь  $\varepsilon = \frac{\Delta L}{L}$  – относительная деформация, где  $\Delta L$  и  $L$  – абсолютная деформация при наводороживании и начальный линейный размер образца соответственно;  $c = \Phi_{\text{H/Nb}}$  – атомная концентрация водорода в кристаллической решетке ниобия;  $\Omega$  – средний объем атома металла,  $\Delta v$  – изменение объема на атом металла;  $\Delta v / \Omega$  – относительное изменение объема металла при наводороживании. Отношение  $\Delta v / \Omega = 0,195$  для объемного образца ниобия, которое определено с использованием эффекта Горского [7]. Зависимость концентрации атомов водорода от давления коррелирует с законом Сивертса.

Оксидная пленка на поверхности чистого ниобия препятствует диффузии атомов водорода с поверхности образца в его массу, что в свою очередь приводит к медленному расширению Nb в H, не сопровождающемуся изменением скорости при повышении давления газа. Как микроэлемент палладий не влияет на способность к гидрированию, но значительно сокращает время, необходимое для достижения максимального содержания водорода. Палладиевую процедуру использовали для ускорения гидрирования.

Диффузия водорода в переходных металлах происходит за счет термически активируемых перескоков атома из одного междоузлия в другое. Атом водорода может совершить этот прыжок либо за счет туннельного эффекта, либо за счет перепрыгивания потенциального барьера. При высокой температуре преобладает второй путь, так как межузельные атомы будут находиться в состояниях, расположенных над потенциальными барьерами. В данной работе коэффициент диффузии определялся по формуле [8]:

$$D = 1,8 \cdot 10^{-2} \cdot e^{-\frac{10000}{RT}} = 0,454 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Высокое значение коэффициента диффузии в ОЦК металлах объясняется тем, что потенциальные барьеры между порами имеют меньшую высоту и расположены на более коротких расстояниях между ними, чем в ГЦК металлах [6].

При резком увеличении давления водорода в газовой фазе увеличение концентрации атомов водорода в ниобии более значительно, чем при постепенном повышении давления. Число атомов водорода на один атом-хозяин составляет FN/Nb ~ 0,7, при котором твердый раствор становится неразбавленным, и закон Сивертса не выполняется.

Диффузия водорода в ниобий при температуре 600°C вызывает его необратимую деформацию, которая не исчезает после удаления водорода из объема ниобия при дегазации. Это свидетельствует как о развитии пластической деформации, так и об образовании в металле большого количества дефектов.

Для изучения скорости деформирования и определения точек фазовых переходов по экспериментальным изотермам [9] были построены изобары для ниобия и тантала (рис. 1, 2). Из этих графиков видно, что поглощение водорода ниобием и танталом уменьшается с повышением температуры.

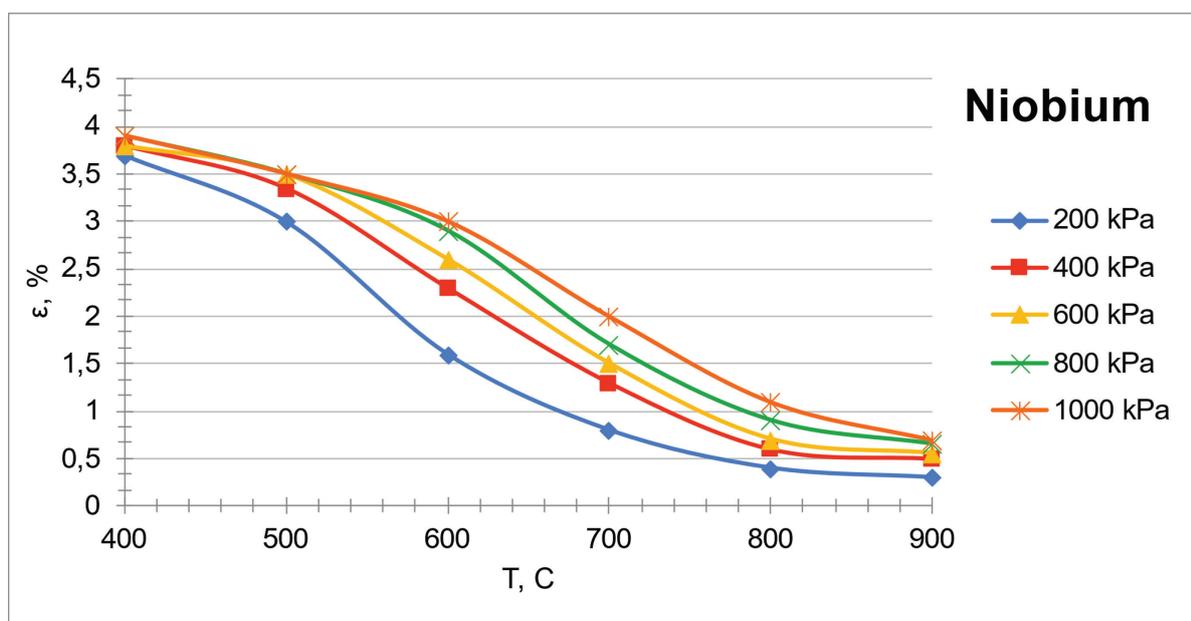


Рисунок 1. Изобары деформации образцов ниобия при изменении температуры.

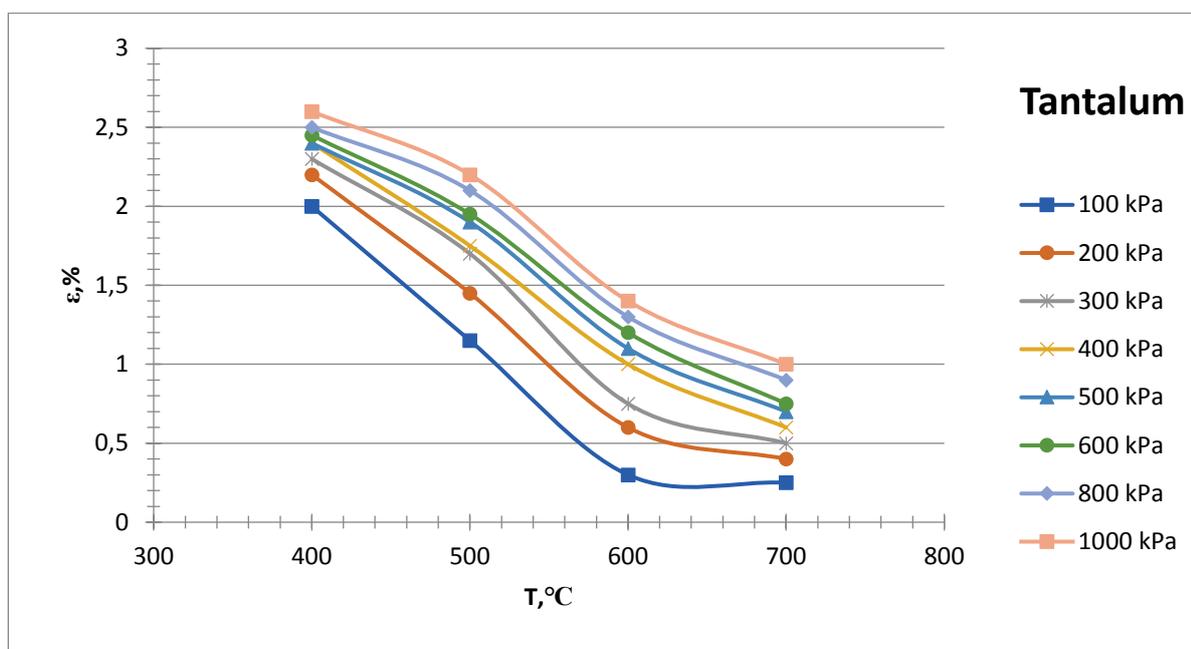


Рисунок 2. Изобары деформации образцов тантала при изменении температуры.

Известно, что фазовый переход первого рода сопровождается скачком первых производных термодинамических потенциалов (энтропии, объема), фазовый переход второго рода — скачком вторых производных термодинамических потенциалов (теплоемкости, тепловые и упругие коэффициенты). Поэтому возник интерес к изучению поведения коэффициента теплового расширения [10, 11]:  $\alpha = \frac{1}{l} \left( \frac{\partial l}{\partial T} \right)_p$ .

На основе изобар (рис.1,2) был рассчитан коэффициент линейного термического расширения. Зависимость коэффициента линейного расширения от температуры носит немонотонный характер: имеются точки перегиба и максимумы. В точках, соответствующих максимумам кривых, согласно [10], происходит перестройка кристаллической решетки основного металла, сопровождающаяся изменением симметрии структуры вещества. Выше

точки перехода система обычно имеет более высокую симметрию, чем ниже точки перехода. Изменение симметрии может быть связано со сдвигом атомов определенного типа в кристаллической решетке или с изменением порядка вещества.

#### **Выводы**

1. Оксидная пленка на поверхности ниобия значительно снижает скорость диффузии атомов водорода в его объем. В результате в ниобии развивается медленная дилатация в атмосфере водорода, не сопровождающаяся изменением скорости расширения при постепенном увеличении давления газа.

2. Нанесение каталитической пленки палладия на поверхность ниобия обеспечивает 100-кратное увеличение скорости поступления атомов водорода в его объем.

3. Диффузия водорода в ниобий при 600°C вызывает его необратимую деформацию, которая не исчезает после удаления водорода из объема ниобия при дегазации. Это свидетельствует как о развитии пластической деформации, так и об образовании в металле большого количества дефектов.

4. Показано, что водороду выгодно занимать тетраэдрические позиции в решетке ниобия, вызывая его анизотропную деформацию и изменяя параметры решетки.

5. Осаждение тонкой пленки Pd ускоряет диффузию H в Nb, не влияя на деформацию.

6. Обнаружена перестройка кристаллической решетки тантала и ниобия в высокотемпературном режиме.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Livshits, A. I., & Notkin, M. E. (1981). Superpermeability of a niobium septum over hydrogen atoms and ions. *Letters in ZhTF*, 7 (23), 1417-1420.

2. Livshits, A. I., Notkin, M. E., & Samartsev, A. A. (1990). Physico-chemical origin of superpermeability — Large-scale effects of surface chemistry on “hot” hydrogen permeation and absorption in metals. *Journal of Nuclear Materials*, 170(1), 79–94. doi:10.1016/0022-3115(90)90329-1

3. Alimov, V. N., Busnyuk, A. O., Notkin, M. E., & Livshits, A. I. (2014). Hydrogen transport by group 5 metals: Achieving the maximal flux density through a vanadium membrane. *Technical Physics Letters*, 40(3), 228–230. doi:10.1134/s1063785014030031.

4. Alimov, V. N., Busnyuk, A. O., Notkin, M. ., & Livshits, A. I. (2014). *Pd–V–Pd composite membranes: Hydrogen transport in a wide pressure range and mechanical stability*. *Journal of Membrane Science*, 457, 103- 112. doi:10.1016/j.memsci.2014.01.053

5. Serikpaeva A., Slamgalieva A, Ismagulova M.Sh., Majlina H.R. Panichkin V.A. (2020). Issledovanie dilatsii niobievyyh membran. Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaja konferenciya «Satpaevskie chtenija», Tom 1, 644-649. Almaty, KazNITU.

6. Alefeld, G., & Völkl, J. (Eds.). (1978). *Hydrogen in Metals II: Application-Oriented Properties*. Springer, 404. 28.

7. Водород в металлах. Под редакцией Г.Алефельда и И. Фёлькиля. Изд.мир, Москва 1981, 433 с.

8. Fromm E., Gebhard E. (1976). *Gase und Kohlenstoff in Metallen*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York. 126-135.

9. Alexander Panichkin, Axaule Mamayeva, Aidar Kenzhegulov, Balzhan Kshibekova, Zhanar Karboz. (2020). Evaluation of Niobium and Tantalum-Based Materials of the Hydrogen-Permeability Membranes for the Degree of Deformation and the Optimal Temperature Range of Exploitation. *Sys Rev Pharm*, 11(12):2227-2236.

10. L. D. Landau and E. M. Lifshitz. (1964). *Statisticheskaya fizika (Statistical Physics)*, Fizmatgiz.

11. Yu. M. SMIRNOV and V. A. FINKEL' Physico-technical Institute, Academy of Sciences, Ukr. S. S. R. Submitted to JETP editor May 26, 1965 *J. Exptl. Theoret. Phys. (U.S.S.R.)* 49, 1077-1082 (October, 1965)

## Сутек газындағы ауыспалы металдар негізіндегі мембраналарды кеңейту

А.Қ. Серікпаева , М.Ш. Исмағұлова, Х.Р. Майлина, А.В. Паничкин

**Андатпа.** Өтпелі металдардағы «сутегінің морттану» құбылысын зерттеу үшін бұл жұмыста таза ниобий және палладиймен қапталған ниобий фольга үлгілерінің газ тәрізді ортадағы әртүрлі қысымдардағы кеңеюі бойынша зерттеулер ұсынылған. Тәжірибелер Shimadzu AG 100kNx электромеханикалық сынау машинасының негізінде жасалған қондырғыда жүргізілді. Бірінші кезеңде таза ниобий үлгілері зерттелді, екінші кезеңде екі жағынан палладацияланған ниобий үлгілері зерттелді. Таза ниобийдің баяу кеңеюі үлгінің бетінде сутегі атомдарының диффузия жылдамдығын айтарлықтай төмендететін оксидті қабықшаның болуынан туындайды. Ниобий фольгасын палладиймен қаптау үлгінің негізгі бөлігіне сутегі атомдарының ағынының жылдамдығын арттырады. Деформация жылдамдығын зерттеуде ниобий мен тантал үшін изобарлар графигі салынды, сонымен қатар Nb және Ta сызықтық термиялық кеңею коэффициенті есептелді. Жоғары температурада кристалдық тордың симметриясының өзгеруімен жүретін екінші ретті фазалық ауысу табылды.

**Негізгі сөздер.** мембрана, ниобий, сутегі өткізгіштігі, Сивертс заңы, дилатация, термиялық кеңею коэффициенті, фазалық ауысулар.

### Dilation of membranes based on transition metals at hydrogenation

A.K.Serikpaeva , M.Sh.Ismagulova, Kh.R.Mailina, , A.V.Panichkin

**Abstract.** To study the phenomenon of "hydrogen embrittlement" in transition metals, this paper presents studies of the dilatation of samples of pure niobium and palladium-coated niobium foil at different pressures in a gaseous medium. The experiments were carried out on a setup developed on the basis of a Shimadzu AG 100kNx electromechanical testing machine. At the first stage, pure niobium samples were studied; at the second stage, niobium samples palladated on both sides were studied.

The slow dilatation of pure niobium is caused by the presence of an oxide film on the surface of the sample, which significantly reduces the diffusion rate of hydrogen atoms. Coating of niobium with a palladium film increases the flow rate of hydrogen atoms into the bulk of the sample. To study the strain rate, isobars for niobium and tantalum were plotted, and the linear thermal expansion coefficient of Nb and Ta was also calculated. At high temperatures, a second-order phase transition was found, accompanied by a change in the symmetry of the crystal lattice.

**Keywords:** membrane, niobium, hydrogen permeability, Sieverts law, dilatation, phase transition

# СОВРЕМЕННОЕ РАЗВИТИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ВЫСОКОПРОЧНЫХ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ ТИПА Х70-Х100

Какимов У.К. , Каипова А.А.   
Satbayev University, г. Алматы, Казахстан

**Аннотация.** В статье представлены современные исследования в области термомеханической обработки низколегированных высокопрочных сталей. Приведена морфология структурных изменений в следствии влияния легирующих элементов. Такие легирующие элементы как Ni, Ti, Nb помогают остановить рост аустенитных зерен во время термомеханической обработки в виде карбидов. Также представлено использование программного обеспечения, как ThermoCalc для расчета и анализа фазовых превращений при термомеханической обработке. Для изучения осаждения нитридов и карбонитридов в сталях HSLA имеющих сложные химические составы и анализа термомеханической обработки высокопрочных низколегированных сталей показано использование CALPHAD.

**Ключевые слова.** сталь, обработка, феррит, механизм, сплав.

Нарастающая потребность в транспортировке нефти и газа через трубопроводные магистрали в конце 20 века дала толчок в развитии термомеханической обработки высокопрочных низколегированных сталей. Концепция данной технологии заключалась в уменьшении толщины стенок труб большого диаметра с сохранением механических свойств данных сталей. Это привело к понятию «теплая деформация» стали.

Другим направлением в термомеханической обработке явилось манипуляция с легирующими элементами, такими как Ni, Ti, Nb и др. Это привело к остановке роста аустенитных зерен при температурах 750-800°C. Дальнейшая деформация привела к размельчению зерен при аустенитно-ферритном превращении.

Для получения сверхмелких ферритных зерен, украшенных наноразмерными выделениями, кластерами и сегрегацией растворенных веществ применяется передовая термомеханическая обработка (ТМО) высокопрочных низколегированных сталей (HSLA). Это приводит к увеличению прочности, ударной вязкости и пластичности. В некоторых исследованиях [1] стали HSLA с легирующими элементами Mo-Ti-Nb достигли превосходных механических свойств. Изучение стали Mo-Ti-Nb HSLA, подвергнутой горячей прокатке и старению показало что, при деформации на 55 % и при 650°C приводит к пределу прочности при растяжении 650 МПа. Отношение предела текучести к пределу прочности при растяжении 0,95 и общему удлинению 14 % после прокатки объясняется укрупнением осадков. Расслоение происходит в низкотемпературной области при ударных испытаниях вязкости по Шарпи в продольном и в поперечном направлениях. При комнатной температуре за счет начала роста зерен старение значительно увеличивает энергию удара.

Основным механизмом, ответственным за измельчение зерен до размеров субзерен около 0,55 мкм является непрерывная динамическая рекристаллизация. Было выявлено несколько вида осадков: большие круглые осадки (> 50 нм), средние FeMnС, и насыщенные TiNb малые кубовидные осадки (<50 нм).

Было выявлено, что частицы TiNb претерпевают изменение формы и морфологии, проявляя структуру ядро-оболочка при прямом старении при 600°C.

В других работах [2] сделан акцент на легирующие элементы. Сбалансированное сочетание высокой ударной вязкости и прочности является особенностью высокопрочных низколегированных сталей (HSLA). Получение мелкозернистой микроструктуры происходит благодаря использованию Nb и Ti в качестве микролегирующих элементов совместно с термомеханической обработкой. Это является распространенным способом, который способствует повышению прочности и ударной вязкости в сталях HSLA. В работе исследуются низколегированная и микролегированная сталь HSLA. Исследования проводились в состоянии после прокатки и с двойным ударом с использованием различных параметров деформации. Для исследования осадков в прокатанном состоянии и после деформации использовались атомно-зондовая томография, сканирующая просвечивающая

электронная микроскопия в сканирующем электронном микроскопе, просвечивающая дифракция Кикучи и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия. Было выявлено, что обогащенный Nb осадок TiN, со средним размером около 15 нм провоцирует измельчение зерна после прокатки.

Температуру отжига перед прокаткой устанавливают ниже температуры раствора Nb(C,N). Повышение температуры отжига в испытаниях на двойную деформацию выше температуры раствора Nb(C,N) приводит к выделению мелких выделений NbC размером около 5 нм. Эти осадки ответственны за статическую рекристаллизацию.

Авторы работы делают следующие выводы: 1) микролегированная сталь имела более мелкую микроструктуру по сравнению со сплавом без добавок Nb и Ti после прокатки. Температура отжига перед прокаткой была установлена ниже температуры равновесного раствора Nb(C,N). Используя электронные микроскопы STEM-in-SEM, TKD и EDX показали, что осадки TiN со средним размером около 15 нм были равномерно распределены в ферритной/бейнитной фазе. Во время отжига перед прокаткой эти осадки препятствовали росту зерна и приводили к более тонкой микроструктуре. 2) Более высокая температура деформации приводит к более быстрой рекристаллизации. Это показали результаты двухударных экспериментов. 3) Рекристаллизационное поведение микролегированной стали замедляется по сравнению с обычной сталью при температуре отжига 1100°C. Сочетание осадков TiN и эффекта увлечения раствором обусловлено замедлением рекристаллизации. Данный процесс происходит из-за большего размера аустенитного зерна после стадии отжига и образования осадков NbC, вызванных деформацией, которые были обнаружены при анализе на STEM-in-SEM. Осадки обозначены в плато на кривой рекристаллизации и появляются при времени между проходами от 100 до 750 с. 4) Более сильное влияние на характер рекристаллизации оказывает повышение температуры отжига, близкой к температуре равновесного раствора Nb(C,N). Простое снижение конечной температуры деформации не оказывает заметного влияния. После деформации в зависимости от параметров охлаждения получается более мелкозернистая бейнитная или мартенситная структура. Впоследствии это приводит к повышению ударной вязкости и прочности.

С микроструктурной эволюцией при деформации связана и другая работа [3]. Эволюция микроструктуры микролегированной Nb–Ti стали для применения в трубном производстве была изучена в процессе горячей прокатки с последующим ускоренным охлаждением с помощью электронной микроскопии.

Установлено, что основные микроструктурные характеристики, такие как размер зерна и текстура, изменяются на разных этапах термомеханической обработки. Чистовая прокатка при 850°C в области нерекристаллизации активирует механизм деформационно-индуцированного ферритного превращения (ДИФП) и приводит к появлению  $\gamma$ -волокон и компонентов  $\{332\}\langle 113 \rangle$  и  $\{113\}\langle 110 \rangle$ . При температуре чистовой прокатки 750°C проявляется данный механизм и приводит к более тонкой конечной микроструктуре. Конечная температура прокатки должна быть достаточно высокой для получения однородной микроструктуры с текстурой  $\gamma$ -волокон. Вследствие чего, это будет достаточным для возникновения статической рекристаллизации в феррите сразу после чистовой прокатки.

Сильно влияет на механизм ДИФП и приводит к мелкозернистой микроструктуре большая деформация в не рекристаллизованной области, особенно на последних проходах прокатки. Формирование феррита до размера зерна 3-4 мкм приводит к повышению предела текучести на 65 % и снижению упрочнения на 25 %.

В следующей работе также представлено формирование мелкой ферритной структуры после ТМО [4]. После теплой прокатки без прямого старения полученный размер зерна немного больше 0,77 мкм по сравнению с размером зерна 0,37 мкм в плоскости сдвига во время испытания на сжатие при плоской деформации и 0,5 мкм при оптимизированном маршруте передовой ТМО. Следовательно, деформация во время прокатки недостаточна для обеспечения измельчения зерна по всему поперечному сечению.

Механизм рекристаллизации, представленный в этом исследовании, представляет собой продолжительную динамическую рекристаллизацию (CDRX). Дополнительную прерывистую динамическую рекристаллизацию (DDRX) можно анализировать из-за образования новых зерен в областях локальной сегрегации углерода. Полученное зернообразовалось в результате статической рекристаллизации. С точки зрения дислокационных структур при прямом старении микроструктуры аналогичны полученным прокаткой.

Были обнаружены два типа осадков: вдоль границ зерен более крупные осадки богатые FeMnC и богатые TiNbC осадки несколько меньших размеров (<50 нм). Средний размер осадков после 60-минутного прямого старения 84 нм (6 нм - 474 нм) по сравнению с осадками в макроскопической плоскости сдвига 93 нм (3 нм - 430 нм) и оптимизированный ТМО 113 нм (9 нм - 630 нм).

В другой работе [5] анализ на CALculation of PHase Diagrams (CALPHAD) использовался для изучения осаждения нитридов и карбонитридов в трубных сталях в соответствии с новыми разработками сложных химических составов и термомеханической обработки высокопрочных низколегированных сталей (HSLA). Спрос на улучшенные механические и химические свойства, гибкость производства и снижение производственных затрат является важным аспектом данного исследования. По результатам расчетов было выявлено, что температура осадков нитридов в сталях, микролегированных Ti-Nb, увеличивалась в зависимости от концентрации титана. Однако концентрация ниобия значительно повышала температуру выделения карбонитридов ниобия.

В низкоуглеродистых сталях (<0,03%) осадки карбонитридов образуются при гораздо более низких температурах (~100 К), чем в высокоуглеродистых сталях (>0,1%). Это свидетельствует о большем размере осадков. Данные подтверждаются путем изучения роста аустенитного зерна в сталях схожего состава. Растворение и рост выделений контролируются кинетически. Результаты показывают, что термодинамический расчет может эффективно предсказывать состав и последовательность осадков в химически сложных системах. Это помогает, обеспечить более точное планирование экспериментов для определения критических температур укрупнения зерен при повторном нагреве, рекристаллизации, прокатке и фазовом превращении при охлаждении. Данная техника помогает минимизировать количество испытаний, необходимых для получения оптимальных химических составов и процедур термообработки.

Улучшенные механические и химические свойства сталей HSLA увеличил спрос и вдохновил на разработку сложных химических составов и термомеханической обработки сталей для трубного производства. Программное обеспечение ThermoCalc с использованием пакета термодинамических баз данных используется для изучения осаждения нитридов и карбонитридов в зависимости от концентраций различных элементов в сталях для труб.

Увеличение температуры осаждения нитридов титана примерно на 70 К достигается путем высокой концентрации титана, что предполагает более крупные нитриды титана.

В микролегированной стали Ti-Nb концентрация ниобия до 0,12 % не оказывает влияния на температуру выделения нитридов. Однако, температура образования карбидов ниобия существенно увеличивается до 0,03% Nb. Осадки нитридов содержат высокую концентрацию титана, а карбонитриды в основном образуются из ниобия и углерода.

Микролегированная Ti-Nb сталь в которой концентрация титана увеличивает температуру выделения нитридов титана. Температура осаждения карбонитридов с увеличением концентрации Nb значительно возрастает.

Растворение и рост выделений и рекристаллизация зерен являются кинетически контролируемыми явлениями. Результаты текущего термодинамического подхода согласуются с экспериментальными данными в литературе. Это доказывает пригодность первичного расчета для определения критических температур укрупнения зерен, рекристаллизации и превращения. В свою очередь это уменьшает количество экспериментов, необходимых для разработки новых сплавов и процессы ТМО микролегированных сталей.

*Заклучение.* В статье рассматривается обзор современных достижений в области термомеханической обработки низколегированных высокопрочных сталей (HSLA). Можно выделить основные факторы влияющие на свойства HSLA сталей:

- легирующие элементы такие как, Ni, Ti, Nb влияют на формирование структуры стали и влияют на фазовые превращения;
- раствор Nb(C,N) приводит к выделению мелких выделений NbC размером около 5 нм;
- основные микроструктурные характеристики, т. е. размер зерна, морфология зерна и текстура, изменяются на разных термомеханических этапах, в основном при чистой прокатке;
- для изучения осаждения нитридов и карбонитридов в трубопроводных сталях в соответствии с новыми разработками сложных химических составов и термомеханической обработки высокопрочных низколегированных (HSLA) сталей хорошей практикой является использование таких программных обеспечений как CALPHAD и ThermoCalc.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. C. Ledermueller, H. Zhu, H. Li, S. Primig An initial report on the structure–property relationships of a high-strength low-alloy steel subjected to advanced thermomechanical processing in ferrite/ Steel research international 2020, 91(7), 1900596.
2. S. Monschein, M. Kapp, D. Zügner, J. Fasching, A. Landefeld, R. Schnitzer Influence of Microalloying Elements and deformation parameters on the recrystallization and precipitation behavior of two low-alloyed steels/ Steel research international 2021, 92(9), 2100065.
3. M. Rezayat, M. S. Mohebbi, M. H. Parsa, S. Nagy, M. Nosko Microstructure evolution during controlled rolling of an Nb–Ti microalloyed steel/ Steel research international 2021, 92(4), 2000487.
4. A. Heydarinia, A. Koushki, N. Rasooli, M. R. Hosseinzadeh, M. J. Sohrabi, M. S. Mehranpour Synergistic investigations of post-deformation annealing and initial microstructure on the mechanical properties of high strength low alloy (HSLA)-100 steel/ Steel research international 2021, 92(6), 2000627.
5. S. A. Yamini Influence of microalloying elements (Ti, Nb) and nitrogen concentrations on precipitation of pipeline steels – A thermodynamic approach/ Engineering Reports. 2021.

#### **X70-X100 типті жоғары беріктігі төмен легирленген болаттарды термомеханикалық өндеудің заманауи дамуы**

**Какимов У.К.** , **Каипова А.А.** 

**Аңдатпа.** Мақалада аз легирленген жоғары берік болаттарды термомеханикалық өңдеу саласындағы заманауи зерттеулер берілген. Легирлеуші элементтердің әсерінен құрылымдық өзгерістердің морфологиясы келтірілген. Ni, Ti, Nb сияқты легирлеуші элементтер карбидтер түрінде термомеханикалық өңдеу кезінде аустенит дәндерінің өсуін тоқтатуға көмектеседі. Сондай-ақ термомеханикалық өңдеу кезінде фазалық түрлендірулерді есептеу және талдау үшін ThermoCalc сияқты бағдарламалық қамтамасыз етуді пайдалану ұсынылған. Күрделі химиялық құрамы бар HSLA болаттарындағы нитридтер мен карбонитридтердің шөгуін зерттеу және беріктігі жоғары төмен легирленген болаттарды термомеханикалық өңдеуді талдау үшін CALPHAD қолдану көрсетілген.

**Негізгі сөздер.** болат, өңдеу, феррит, механизм, қорытпа.

#### **Modern development of thermomechanical processing of high-strength low-alloy steels of the X70-X100 type**

**Kakimov U.K.** , **Kaipova A.A.** 

**Abstract.** The article presents modern research in the field of thermomechanical processing of low-strength high-strength steels. The morphology of structural changes is given in the light of the influence of alloying elements. Such alloying elements as Ni, Ti, Nb help to stop growth austenitic grains during thermomechanical processing in the form of carbides. It is also recommended to use software support, such as ThermoCalc for calculation and analysis of phase transformations during thermomechanical processing. The use of CALPHAD is shown in the study of nitrides and carbonitrides in HSLA steels with complex chemical compositions and analysis of thermomechanical processing of high-strength low-alloy steels.

**Keywords.** steel, processing, ferrite, mechanism, alloy.

# ИЗУЧЕНИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рябкин Ю.А., Толубаев К.С., Байтимбетова Б.А. 

**Аннотация.** Работа посвящена исследованию парамагнитных свойств вещества в наноразмерном состоянии. Изучение парамагнитных центров материалов в наноразмерном состоянии представляют уникальные свойства. Это вызывает интерес к данным объектам не только с фундаментальной, но и с производственной точки зрения. В работе представлены экспериментальные результаты исследования различных наноразмерных объектов методом ЭПР спектроскопии: кластеров и наночастиц, нанопроволок, углеродных нанотрубок, графена, многослойных плёночных структур, а также актуальные вопросы их применения в технике, технологии и научных исследованиях.

**Ключевые слова.** ЭПР, твердое тело, газ, жидкость, температурные изучения

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) представляет собой значительной мощный метод исследования парамагнитных центров, позволяющий интерпретировать образцов и получать данных невозможных другими методами исследования. С помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса можно получить данных об ориентации магнитных центров по отношению к кристаллографическим осям, симметрии ближайшего окружения парамагнитного иона, определить состоянии спин-спинового и спин-решётчного взаимодействия образцов, а также интерпретировать число неэквивалентных магнитных центров в элементарной ячейке монокристалла и энергетическое расстояние между основными и возбуждёнными уровнями.

ЭПР наблюдается во всех веществах (твердое тело, газ, жидкость), в которых имеются неспаренные электроны. Неспаренные электроны могут быть как связанными, так и свободными. В электронных оболочках атомов и ионы связаны, которые в основном электроны проявляют замкнутые оболочки. Замкнутые электронные оболочки не показывают к появлению у атома и иона парамагнетизма, так как у такой оболочки спиновые и орбитальные моменты импульса равны нулю и нет магнитного момента. К тому же незаполненные электронные оболочки владеют магнитный момент вещества, и за счет этого их вызывает к появлению парамагнетизма у атомов или ионов образца.

Обычно ЭПР проявляются на свободных радикалах с незаполненной химической связью молекулы [1-2]. В таких молекулах обычно один электрон не спарен. Именно неспаренные электроны свободных радикалов приводят к их повышенной химической активности. [3-7].

## Результаты и обсуждение

Нанокристаллические материалы (нанотрубки, графен, фуллерен) с развитой поверхностью применяются в различных областях науки и техники. Их используют в качестве адсорбентов, фильтров, транзисторов, элементов приборных устройств, носителей для катализаторов, компонентов красок и смазок, химических источников тока и др. Актуальное значение имеет технология разработка покрытий для защиты элементов электронных устройств и человека от электромагнитного излучения в широком диапазоне длин волн [8].

Авторами работ [9-11], методом ЭПР исследованы, углеродные частицы размерами до нескольких нанометров, которые приводит ко многим отличиям по сравнению с графитовыми лентами. Показано, что граничные атомы углерода должны вносить огромное количество локализованных электронов на зигзагообразных формах углерода [9-11].

Высокопроизводительные графенсодержащие углеродные волокна изучены в работах [12-13]. Углеродные волокна обладают уникальные парамагнитные свойства [13] и имеют один узкий лоренцевый сигнал при 4,2 К шириной около 0,4 Гаусс. Мощный сигнал проявляется из-за ненасыщенных краевых состояний углеродных нанослой внутри волокна.

В работе [14] показано, что экспериментальные исследования образцов, проведенные методом ЭПР, показывает, что углеродный материалы (фуллерены, нанотрубки и наночастицы) содержат ферромагнитные наночастицы никеля [14]. Температурные изучения спектра ЭПР от углеродного материала показали, что при уменьшении температуры интенсивность сигнала уменьшается, нижняя полевая часть линии сигнала перемещается в

еще более слабые поля, широкое положение полевой части спектра почти не меняется. В работах [15-16] экспериментальные результаты, полученных методом исследования электронного парамагнитного резонанса показали увеличение концентрации углеродных наноструктур от времени обработки образцов ультразвуковым полем в области 30 минут для реагентов.

Нам были исследований электронно парамагнитных резонансных центров ( $I_c$  - интенсивность сигнала спектра,  $I_{Mn}$ ,  $I_c^H$  –нормированный интенсивность спектра,  $\Delta H$ , - ширина линий спектра, g-фактор спектра и нормированного значение интенсивности спектра) углеродных наносистем образцов (рисунок 1) .

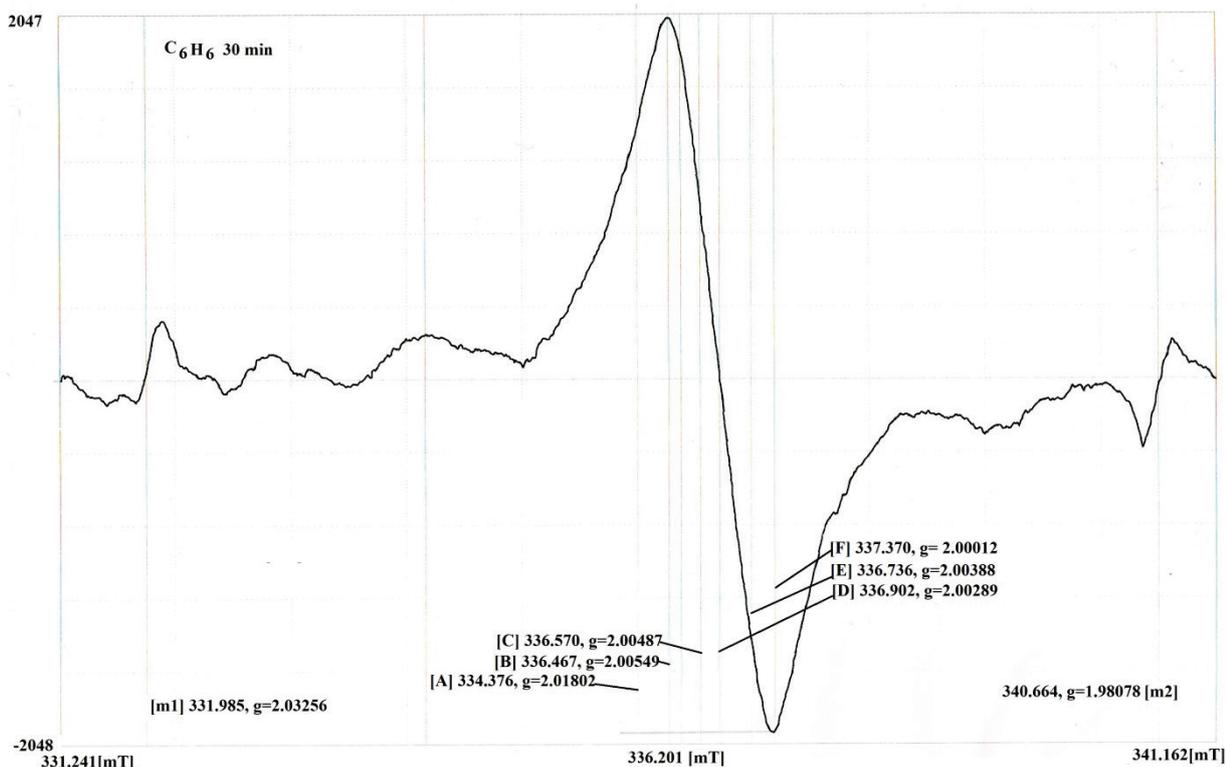


Рисунок 1 – Электронно парамагнитный резонансный спектр углеродных наноструктур, воздействием ультразвука при 30 минутной обработке графита с  $C_6H_6$

### Заключение

Результаты исследования наносистем методом ЭПР спектроскопии показывают, что спектры от углеродных наноматериалов могут показывать вклад спины электронов проводимости, а также электронов, локализованных на дефектах наноструктур. Эта особенность дает возможность применять метода спектроскопии электронного парамагнитного резонанса для исследования электронной структуры наноматериалов, а также дефектности их структуры. Из результатов, интерпретированных данным методом, можно получить полезную информацию, как например, очистки углеродных нанотрубок от примесей.

Однако экспериментальное наблюдение, снятие сигнала ЭПР в различных наноматериалах и правильная его интерпретация является сложным работам, требующим замечательного опыта и тщательного рассмотрения многих факторов, в том числе, как подготовки образцов для измерений, так и методики расшифровки линии спектров образца.

## ЛИТЕРАТУРА

5. Brustolon M., Giamello E. Electron Paramagnetic Resonance. A Practitioner's Toolkit. - Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2009. - 553 p.
6. Вертц Дж., Болтон Дж. // Теория и практические приложения метода ЭПР // М.: Мир, 1975. - 552 с.
7. Альтшулер С.А., Козырев Б.М. // Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп Изд. 2-е, перераб. — М: Наука, 1972. — 670 с.
8. Воронов В.К., Сагдеев Р.З. Основы магнитного резонанса // Иркутск: Восточно-Сибирское книжное издательство. - 1993. — 353 с.
9. Герсон Ф. Спектроскопия ЭПР высокого разрешения // Перевод с англ. канд. хим. наук Ю.Б. Гребенщикова, Под ред. доктора хим. наук А.Л. Бучаченко. - Москва: Мир, 1973. - 216 с.
10. Тихоноов А. Н. Электронный парамагнитный резонанс. Соросовский образовательный журнал, 1997. № 9. С. 91–99.
11. A. Abragam and B. Bleaney. Electron paramagnetic resonance of transition ions. Dover Publications, New York, 1986.
12. Внукова Н.Г., Чурилов Г.Н. Наноматериалы и нанотехнологии. Учебное пособие. -2016. - Сибирский федеральный университет. -С.103
13. Laurent S., Kempinski W. Different types of paramagnetic complexes and size manifestation in EPR measurements of small carbon particles //Current Topics in Biophysics 2010, 33 (suppl A), -P.147-152
14. Wakabayashi K, Fujita M, Asjiki H, Sigrist M, Zero-conductance resonances due to flux states in nanographite ribbon junctions //Physical review letters. -2000; 84 (15), -P.3390-3395
15. Nakada K, Fujita M, Dresselhaus G, Dresselhaus MS, Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence // Phys. Rev. B -1996; 54, -P.17954 –17959
16. Wakabayashi K, Fujita M, Ajiki H, Sigrist M, Electronic and Magnetic Properties of Nanographite Ribbons// Physical Review B .-1999. -3.-15.-P.8271
17. Konstantin Herb, Gert Denninger, Overhauser shift and dynamic nuclear polarization on carbon fibers. // Solid State Commun. -2018. -274. –P.5-8. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2018.01.013>.
18. Лигачев А. Е., Олешкевич А. Н., Королик О. В., Мазаник А. В., Лапчук Т. М., Лапчук Н. М., Шевченко Т. В. Электронный парамагнитный резонанс интеркалированного ионами углерода и водорода пиролитического графита
19. Baitimbetova V.A. Study of paramagnetic properties of graphene structures obtained by the influence of ultrasound on pure graphite in organic reagents // Russian physics journal . -№2. 2021
20. Рябикин Ю.А., Байтимбетова Б.А., Лебедев И.А., Серикканов А.С., Дмитриева Е. А. ЭПР графеновых структур, образующихся под действием ультразвукового поля на графит в органических реагентах //Журнал НАН РК “Горение и плазмохимия”.-2018.-№2.

### Наноөлшемді материалдардың парамагниттік сипаттамаларын зерттеу

Ю.А. Рябикин, К.С. Толубаев, Б.А. Байтимбетова

**Андатпа.** Жұмыс заттың наноөлшемді күйдегі парамагниттік қасиеттерін зерттеуге арналған. Наноөлшемді күйдегі парамагниттік материалдарды зерттеу бірегей қасиеттерді ұсынады. Бұл осы объектілерге тек іргелі ғана емес, өндірістік тұрғыдан да қызығушылық тудырады. Жұмыста ЭПР спектроскопы арқылы әртүрлі наноөлшемді объектілерді: кластерлер мен нанобөлшектерді, наноөткізгіштерді, көміртекті нанотүтіктерді, графенді, көпқабатты пленкалық құрылымдарды зерттеудің тәжірибелік нәтижелері, сондай-ақ оларды инженерияда, технологияда және ғылыми зерттеулерде қолданудың өзекті мәселелері берілген.

**Негізгі сөздер.** ЭПР, қатты дене, газ, сұйықтық, температураны зерттеу

### Study of the paramagnetic characteristics of nanosized materials

Yu.A. Ryabikin, K.S. Tolubayev, B.A. Baitimbetova

**Abstract.** The work is devoted to the study of the paramagnetic properties of matter in the nanoscale state. The study of paramagnetic materials in the nanoscale state presents unique properties. This arouses interest in these objects not only from a fundamental, but also from a production point of view. The paper presents the experimental results of studying various nanosized objects by EPR spectroscopy: clusters and nanoparticles, nanowires, carbon nanotubes, graphene, multilayer film structures, as well as topical issues of their application in engineering, technology and scientific research.

**Keywords.** EPR, solid, gas, liquid, temperature studies

## СЕКЦИЯ: «МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ИНЖЕНЕРИЯ»

### ТИТАНДЫ БОЛАТТАҒЫ ҚОСЫНДЫЛАРДЫ 3-D ӘДІСІМЕН ЗЕРТТЕУ

Галипаулы Ш. , Койшина Г. М.   
Satbayev University, Қазақстан, г. Алматы  
[galipaully12@gmail.com](mailto:galipaully12@gmail.com)

**Андатпа.** Әртүрлі болаттан жасалған соңғы өнімдердің сапасы мен қасиеттері олардың құрамына, құрылымына және болаттардағы металл емес қосындылардың (МЕҚ) сипаттамаларына байланысты. Дегенмен, кейбір қосындылар болаттың соңғы қасиеттеріне өте зиянды болуы мүмкін, ал сол болатта болатын басқа МЕҚ түрі болат өнімінің қажетті құрылымын қалыптастыру үшін пайдалы. Көбінесе металл емес қосындылардың болат сапасына әсері олардың құрамы, морфологиясы, өлшемі, саны, болаттағы орналасуы және т.б. Сондықтан қазіргі болат өндірісінің маңызды мақсаттарының бірі болат балқытудың әртүрлі кезеңдерінде әртүрлі қосындылардың түзілуін, өсуін және жойылуын зерттеу негізінде әртүрлі металл емес қосындылардың сипаттамаларын оңтайландыру болып табылады (зиянды МЕҚ-ды азайту және пайдалы МЕҚ-ды барынша арттыру). Сондықтан болат балқытудың әртүрлі кезеңдерінде болаттардағы металл емес қосындыларды (МЕҚ) бақылау жоғары сапалы болаттарды алудың маңызды мақсаттарының бірі болып табылады.

**Негізгі сөздер.** Титанды болат, МЕҚ, 2-D және 3-D модельдеу әдісі.

**Кіріспе.** Бүгінгі күні болаттар мен қорытпалардағы МЕҚ бағалаудың ең кең тараған әдісі металл үлгілерінің жылтыратылған беттеріндегі металл емес қосындыларды екі өлшемді (2-D) зерттеу болып табылады. Дегенмен, бұл 2-D зерттеу әдісінің кейбір маңызды кемшіліктері бар. Алдыңғы бірқатар зерттеулер [1-2] болат үлгілерін электролиттік ерітуден кейін пленка сүзгісінің бетіндегі және/немесе металл бетіндегі МЕҚ және кластерлердің үш өлшемді (3-D) зерттеулерінде бірқатар маңызды көрсеткіштер бар екенін көрсетті, 2-D әдістерімен салыстырғанда артықшылықтар бар. Бүгінгі таңда электролиттік экстракция (ЭЭ), одан кейін 3D МЕҚ және сканерлеуші электрондық микроскопты (СЭМ) пайдаланып кластерлік зерттеулер 0,05-тен 500 мкм-ге дейінгі өлшем диапазонындағы әртүрлі болат үлгілеріндегі қосындылар мен кластерлерді бағалаудың дәл әдістерінің бірі болып табылады. Сондықтан, ЭЭ әдісі болат өндірудің әртүрлі кезеңдерінде болаттың әртүрлі коммерциялық маркаларындағы әртүрлі МЕҚ және кластерлерді дәл 3D бағалау үшін әртүрлі ғылыми жұмыстар мен жобаларда кеңінен қолданылады. Алынған нәтижелерді болат балқытудың технологиялық процестерін оңтайландыру және модельдеу және әртүрлі өнеркәсіптік болаттар мен қорытпалардың соңғы қасиеттеріне (механикалық қасиеттері, өңдеуге қабілеттілігі, коррозияға төзімділігі және т.б.) әртүрлі МЕҚ және кластерлердің әсерін бағалау үшін пайдалануға болады.

Осыған байланысты, құйылған күйдегі болатта металл емес қосындылардың пішінін өзгерту, көлемі мен өлшемін азайтуға бағытталған шаралар, болат өндірісінде олардың сапасын арттыру үшін маңызды тәжірибелік мәнге ие.

Болаттың металл емес қосындылармен ластану дәрежесін аса сенімді сандық бағалау мен олардың сапасын бағалау үшін, соңғы жылдары үш өлшемді (3D) зерттеу әдістемесі ұсынылған. Бұл әдістеменің мәні, металл емес қосындыларды бөліп алу үшін электролиттік экстракцияны пайдалану, кейіннен тұнбаға түскен әртүрлі фазалы қосындылар бөлшектерін СЭМ-ге зерттеу болып келеді. Бейметалл қосындыларын зерттеудің мұндай әдістемесі аса келешегі зор, сенімді және Жапония, Оңтүстік Корея, АҚШ пен Швецияның жетекші зертханаларында кеңінен пайдаланылады [3].

Болаттың сапалық көрсеткіштеріне кері әсерін тигізетін металл емес қосындылар болат үлгілерінде әртүрлі пішінде болуы мүмкін. Олардың өлшемі бірнеше микроннан миллиметрдің бірнеше үлесіне дейін өзгереді.

**Тәжірибе.** Сынақ алдында зерттелетін болат үлгісінің [4] бетін тотық қабатынан, кірден және шаңнан тазартылды. Металл үлгіні дыбыстық толқындар әсерімен ацетонмен, кейіннен бензинмен шайылды.



Электродиттік экстракцияда зерттелініп отырған үлгінің еру жылдамдығын анықтау үшін, үлгінің өлшемін (12,03 x 10,04 x 8,75 мм) өлшеп және үлгінің салмағы (6,7753 гр.) анықтадық. Металл сынамасын дәлдік үшін метанолмен шайдық, аспапқа бекітіп және ауа ағынымен кептірілді.

Сурет 1.1 - Құрамы 3D-әдісімен зерттелген балқытылып алынған болат үлгісі



Сурет 1.2– Үлгінің өлшемдерін өлшейтін аспап



Сурет 1.3 – Зерттелетін металл үлгісінің салмағы



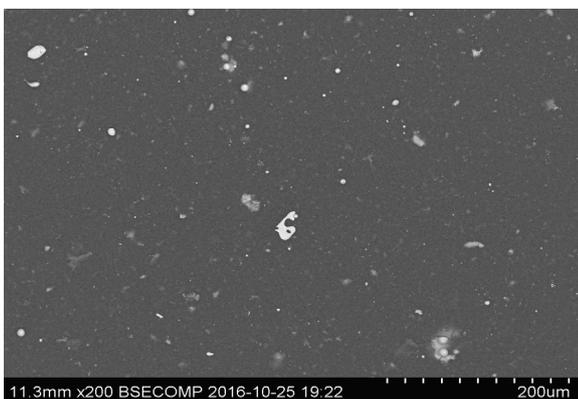
Сурет 1.4 - Еріту әдісімен металл үлгілерін зерттеуге арналған құрылғы

Қондырғыға бекітілген үлгіні арнайы электролит 10% АА сұйықтықтың беттік деңгейінен шамамен 3,5 мл төмен батырып және қондырғыны іске қостық (сурет 1.4). 45-60 мА тоқ пен 150 мВ кернеу (800 немесе 1200 кулон зарядымен) беру кезінде зерттелініп отырған үлгінің металдық негізінің еруі жүреді. Болат үлгісі ериді, ал қосындылар шыны ыдыстың түбіне шөгеді.

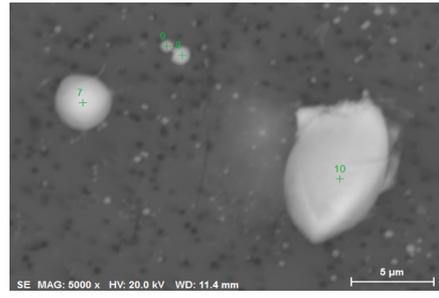
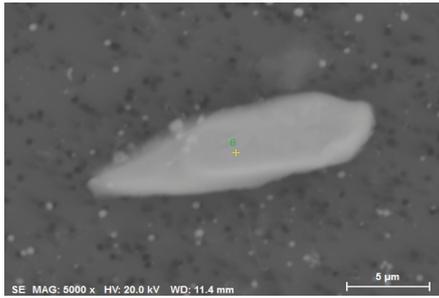
*Нәтижелерді талдау.* Электролиттік ерітуден кейін, тұнбаны поликарбонат сүзгіші (0,05-5мк өлшемді ашық кеуектері бар қабықша) арқылы өткізеді. Мембраналы қабықшалы сүзгіштер бетіне бөлініп алынған қосындыларды (металл және металл емес) СЭМ көмегімен 300 – 10000 дейін үлкейту кезінде зерттейміз (сурет 1.5). Зерттелініп отырған тұнба бетінің жалпы ауданы шамамен 0,6 м<sup>2</sup> дейін болады.

Зерттелініп отырған металл үлгісінің салмағы экстракция барысында 6,7753 гр-нан 6,6574 гр. дейін азайды, демек, 0,118 гр. металл ериді. Бұл кезде сүзгіш бетінде 0,118 гр бейметалл қосындыларының тұнбасы түзілді. Фазалық құрамы бойынша қосындылар легірлеуші металдарға жатады.

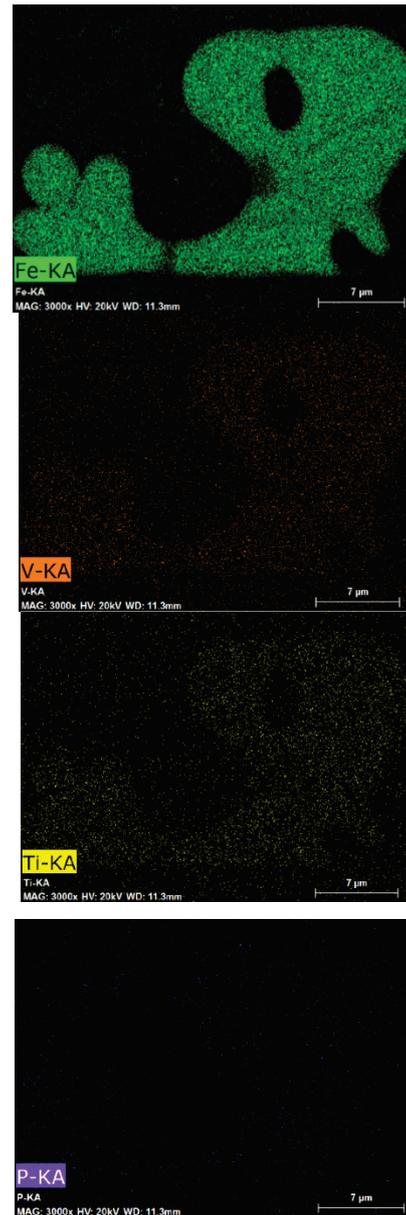
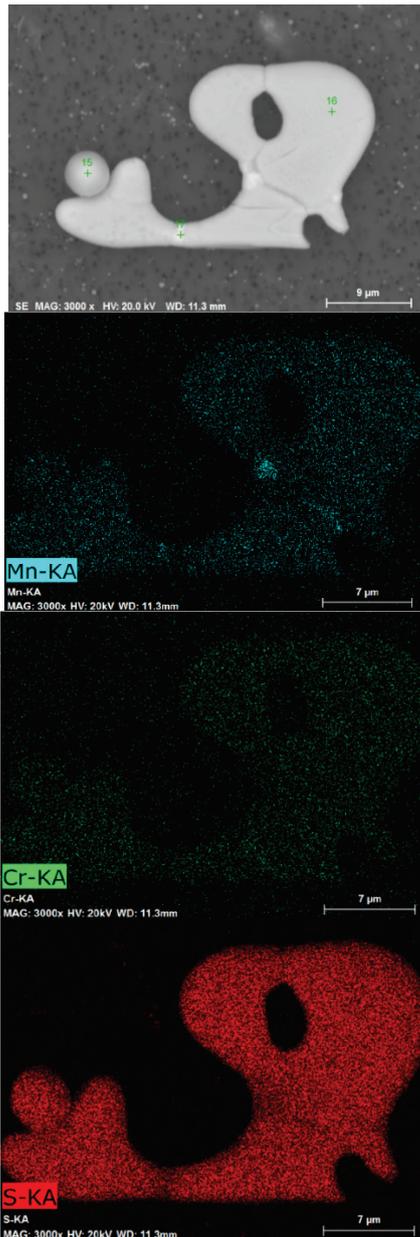
1.6 суретте табиғаты әртүрлі қосындылардың морфологиясын көруге болады.



Сурет 1.5 –Электролиттік экстракциялаудан кейін сүзгіш қағаз бетіндегі кластерлер қосындыларының типтік СЕМ-кескіні, x200



Сурет 1.6 – Болат үлгідегі морфологиясы әртүрлі титан қосындыларының морфологиясы, x5000



Сурет 1.7 – Болат үлгідегі x3000 есеулкөйтілген қосындылар морфологиясы және қосындылардағы элементтердің таралуы

СЭМ деректерін өңдеу көрсетуі бойынша, зерттелген болат үлгісі металл және металл емес қосындыларымен ластанған. Пішіні әртүрлі көптеген, кейде дөрекі, тікенек тәрізді қосындылар кездеседі.

Зерттеу нәтижелері, сканерлеу электронды микроскопты қолданып үшөлшемді (3D) зерттеу әдісінің тиімділігін көрсетеді. Әдіс - ластану дәрежесінің сенімді сандық сипаттамаларын алуға және болат сапасын бағалауға мүмкіндік береді. Мұндай зерттеулер, қорытпаларды тазалау, легірлеу, балқыту және құю процестерінің технологиясын оңтайландырудың ғылыми-негізделген тәсілдемесі үшін негіз болып келеді.

Кешенді титан-магнетит және редукциялаушы реагенттен тұратын шихтадан балқытылып шығарылған, табиғи легірленген болаттың металдық негізін электролиттік еріту әдісімен анықталған металл емес қосындылардың химиялық құрамы, пішін, өлшемі мен салыстырмалы мөлшері зерттелді. Металдық материалдарда металл емес қосындыларды электролиттік бөліп алу әдісін және алған тұнбаны сканерлеу электронды микроскобында зерттеу әдісін үйлестіру тиімді.

### ӘДЕБИЕТТЕР

1. H. Ohta, H. Suito. Characteristics of particle size distribution of deoxidation products with Mg, Zr, Al, Ca, Si/Mn and  $\text{Mg/Al}$  in Fe-10 mass% Ni alloy / *ISIJ International*, vol. 46, no. 1, -2006. pp. 14-21
2. A. Karasev, H. Suito. Analysis of size distributions of primary oxide inclusions in Fe-10 mass pet Ni-M (M = Si, Ti, Al Zr, and Ce) alloy / *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 30, no. 2, -1999. pp. 259-270
3. Janis D., Inoue R., Karasev A., Jönsson P.G. Application of Different Extraction Methods for Investigation of Nonmetallic Inclusions and Clusters in Steels and Alloys // *Advances in Materials Science and Engineering*. - 2014. - ArticleID 210486.- 7 p.
4. Койшина Г.М., Тлеугабулов С.М. Использование ильменитного концентрата для получения природнолегированной стали / *Промышленность Казахстана №1(102) 2018 с 73-75. ISSN 1608 -8425*

### 3D-исследования включений в титановых сталях

Ш. Галипаулы , Г.М. Койшина 

**Аннотация.** Качество и свойства конечных изделий из различных сталей зависят от их состава, структуры и характеристик неметаллических включений (НМИ), представленных в сталях. Однако некоторые включения могут быть очень вредными для конечных свойств стали, в то время как другой тип НМИ, представленный в той же стали, полезен для формирования требуемой структуры стального изделия. Часто влияние неметаллических включений на качество стали зависит от их характеристик, таких как состав, морфология, размер, количество, расположение в стали и т.д. Поэтому одной из важных целей современного производства сталей является оптимизация характеристик различных неметаллических включений (минимизация вредных НМИ и максимизация полезных НМИ) на основе исследований образования, роста, удаления различных включений на разных стадиях процессов выплавки стали. Поэтому контроль неметаллических включений (NMI) в сталях на различных стадиях выплавки стали является одной из важных целей для производства высококачественных сталей.

**Ключевые слова.** Титановая сталь, HMB, 2-D и 3-D модели

### 3D investigations of inclusions in titanium steels

Sh. Galipauly , G. M. Koishina 

**Abstract.** The quality and properties of the final products made of various steels depend on their composition, structure and characteristics of non-metallic inclusions (NMI) present in the steels. However, some inclusions can be very harmful to the final properties of steel, while another type of NMI, represented in the same steel, is useful for forming the required structure of a steel product. Often the influence of non-metallic inclusions on the quality of steel depends on their characteristics, such as composition, morphology, size, quantity, location in steel, etc. Therefore, one of the important goals of modern steel production is to optimize the characteristics of various non-metallic inclusions (minimizing harmful NMIs and maximizing useful NMIs) based on studies of the formation, growth, and removal of various inclusions at different stages of steelmaking processes. Therefore, the control of non-metallic inclusions (NMI) in steels at various stages of steelmaking is one of the important goals for the production of high-quality steels.

**Keywords.** Titanium steel, NMI, 2-D and 3-D models

**ҚОРҒАСЫНДЫ ШЛАМНАН РЕНИЙДІ БӨЛІП АЛУ ӘДІСІ**  
**Ф.А. Бердіқұлова<sup>а</sup> Ә.А. Жәрменов<sup>б</sup> , А.Ж. Терлікбаева<sup>б</sup> , Т.В. Ковзаленко,**  
**Е.А. Мазулевский**

«Қазақстан Республикасы минералды шикізатты кешенді қайта өңдеу жөніндегі ұлттық орталығы» РМК, Қазақстан, Алматы қ., 050030

[pheruza\\_b@mail.ru](mailto:pheruza_b@mail.ru), [alma\\_terlikbaeva@mail.ru](mailto:alma_terlikbaeva@mail.ru), [mazulevskiy123@mail.ru](mailto:mazulevskiy123@mail.ru)

**Аңдатпа.** Рений химия өнеркәсібінде катализатор ретінде, сондай-ақ электронды құрылғылар өндірісінде қолданылатын ең жоғары сұранысқа ие сирек металдардың бірі. Мақалада ренийді бөліп алу мақсатында мыс өндірісінің қорғасынды шламын тотықтырғыш ерітіндісінде шаймалау нәтижелері көрсетілген. Зерттеу жұмыстарында алынған қорғасын шламының химиялық құрамы, %: 56,27 Pb; 0,37 Cu; 0,11 Zn; 0,23 Hg; 0,11 As; 0,33 Se; 0,27 Fe; 0,07 Cd; 0,03 I; 0,16 Re; органикалық қосылыстар элементті көміртекке санағанда 5,54. Натрий пероксокарбонаты  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$  қатысуымен техногендік өнімді шаймалаудың оңтайлы режимдері: тотықтырғыш шығыны шикізаттың салмағынан санағанда 5%, шаймалау температурасы 70 °С, ұзақтығы 30-60 минут, араластыру жылдамдығы 200 айн/мин., Қ:С=1:3. Ренийдің ерітіндіге бөліну көрсеткіші 95-97%, ерітіндідегі мөлшері 500-520 мг/л.

**Негізгі сөздер.** қорғасынды шлам, шаймалау, ренийді бөліп алу дәрежесі, сорбция-десорбция

Рений химия өнеркәсібінде катализатор ретінде, сондай-ақ электронды құрылғылар өндірісінде қолданылатын ең жоғары сұранысқа ие сирек металдардың бірі. Ренийдің жоғары балқу температурасы мен икемділігін қоса көрсететін бірегей қасиеттері авиация және зымыран өнеркәсібінде суперкорытпалар жасау үшін қолданылады [1].

Мыс және молибденді концентраттарды өңдеу процестерінде рений аралық өндіріс өнімдеріне (шаң, шлам, технологиялық ерітінділер, фазааралық шөгінділер) таралады [2-4]. Аралық өнімдердегі ренийдің едәуір мөлшері бұл өнімдерді перспективалы шикізат ретінде қарастыруға мүмкіндік береді.

Рений өндірісінің соңғы сатысы аммоний немесе калий перренатын алу процесі ерітінділерден  $\text{ReO}_4^-$  перренат ионын сорбциялау, экстракциялау немесе тұндыру арқылы жүзеге асырылады. Осыған байланысты өнеркәсіптік қатты қалдықтардан ренийді алуда оны жоғары оксидті қосылыстарына дейін тотықтырып, ерітінділерге бөліп алу әдістері қарастырылады. Техногендік шаңдар мен шламдарда рений төменгі оксидтері мен сульфидтері түрінде ( $\text{ReO}_2$ ,  $\text{ReO}_3$ ,  $\text{ReS}_2$ ,  $\text{Re}_2\text{S}_7$ ), сондай-ақ перренатты қосылыстар түрінде кездеседі. Мұндай шикізаттардан ренийді бөліп алу үшін әдетте тотықтырып күйдіру арқылы рений оксидін  $\text{Re}_2\text{O}_7$  ұшырындыларда концентрілеп немесе тотықтырғыш қатысында шаймалап ерітінділерге бөліп алады. Бұл жағдайда тотықтырғыш ретінде калий перманганаты, марганец концентраты, кальций және натрий гипохлориті, сутегі асқын тотығы және тотықтырғыштардың басқа түрлері қолданылады [5-11]. Тотықтырып күйдіру 500 - 800 °С температурада, қышқылды немесе сумен шаймалау 50-100 °С температурада жүргізіледі, тотықтырғыштардың шығыны 5-50% аралығында, ренийдің мөлшеріне және шикізаттың минералогиялық құрамына байланысты. Өңдеу өнімдеріне ренийді бөліп алу дәрежесі 80-99,5%.

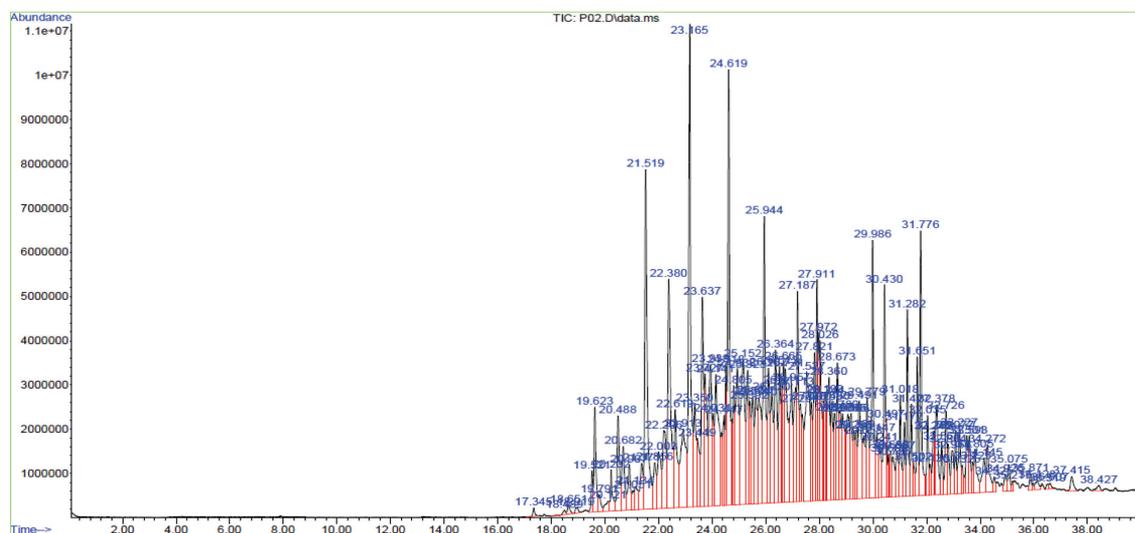
Мақалада ренийді ерітіндіге тиімді бөліп алу үшін қорғасынды шламды тотықтырып шаймалау процесінің зерттеулері келтірілген. Қорғасын шламындағы ренийдің мөлшері 600-1200 г/т, сонымен қатар қорғасын шламындағы 3-15% органикалық қосылыстар тотықтырғыштың рений қосылыстарын тотықтыруын қиындатады, сутегі асқын тотығымен тотықтыру кезінде мөлшерден тыс көбіктену процесі қиындатады [12].

Шикізаттарды органикалық қосындылардан тазарту әдетте шикізатты күйдіру немесе жағы арқылы іске асырылады, бірақ бұл әдіс шамадан тыс көміртегі диоксидінің, сынап пен мышьяқтың айтарлықтай мөлшерінің газ фазасына өтуіне байланысты газ тазалау жүйелерін қажет етеді. Органикалық заттарды ыдырау және ренийді тотықтыру мақсатында натрий пероксокарбонаты  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$  қатысында шламды тотықтырып шаймалау процестері зерттелді.

Зерттеу жұмыстарында алынған қорғасын шламының химиялық құрамы, %: 56,27 Pb; 0,37 Cu; 0,11 Zn; 0,23 Hg; 0,11 As; 0,33 Se; 0,27 Fe; 0,07 Cd; 0,03 I; 0,16 Re; органикалық қосылыстар элементті көміртекке санағанда 5,54.

Рентгендік фазалық талдауы нәтижелері бойынша қорғасын шламы – 82,7% қорғасын сульфаты және 17,3% қорғасын карбонатынан тұрады.

Шламдағы органикалық қосындылар C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub> мұнай фракциянан тұратындығы (1-сурет - , 1- кесте ) көрсетілген.



1-сурет. Қорғасын шламының органикалық фракциясының масс-спектрлік талдау нәтижелері

1- кесте - ГХ-МС әдісі арқылы қорғасын шламының идентификация әтижелері

Қосылыс	Массалық үлес, шыңдар аумағы бойынша, %
Мұнай фракциясы (C <sub>8</sub> -C <sub>13</sub> )*	100
Ескерту:* құрамында парафиндер, конденсацияланбаған циклопарафиндер, конденсацияланған 2 және 3 сақиналы циклопафиндер, бензолдар, нафтобензолдар, динафтенбензолдар, нафталиндер болуы мүмкін.	

Шламды шаймалау 5-20 % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> концентрациядағы натрий пероксокарбонатының ерітінділерімен, 50-90 °C температура аралығында, Қ:С=1:3-5 қатынасында, 50-300 айн/мин араластыру жылдамдығында жүргізілді. Қ:С=1:3 ара қатынасында және 200 айн/мин араластыру жылдамдығында температура және тотықтырғыш концентрациясының ренийді ерітіндіге бөліп алу көрсеткіштеріне әсері 2- кесте көрсетілген.

Еритін ренийдің мөлшері 50, 70 және 90 °C кезінде сәйкесінше 24,8%, 32,3% және 49,2%, ерітіндідегі мөлшері 132-270 мг/л Re. Төменгі температурада (50 °C) рений қосылыстарының еруіне қиындық келтіретін органикалық қосылыстар, шикізаттың гидрофобтығына байланысты шламның нашар сулануы байқалады. Температураның жоғарылауы ренийдің ерітіндіге бөліну көрсеткіші жоғарылайды, бірақ ренийдің ерітіндіге максималды бөлінуі - 50%. Сондай-ақ, осы жағдайларда алынған ерітіндінің құрамында 3 мг/л еріген органикалық қосылыстар болады. Анион алмасу шайырларының кеуекті құрылымдарының ластануын болдырмау үшін құрамында еріген органикалық қосылыстары бар ерітінділер одан әрі сорбцияға жіберілмейді.

Натрий пероксокарбонатының 5% ерітіндісімен 90°C температурада, 30 минут шаймалауда 97% рений ерітіндіге бөлінеді, 70 °C -де ренийдің 55%-ы ғана бөлінеді. Дәл осы температурада тотықтырғыш концентрациясын 20%-ға жеткізгенде ерітіндіге ренийдің 95%-ы бөлінген.

2- кесте - Тотықтырғыш концентрациясы мен шаймалай температурасының ренийдің ерітіндіге бөліп алу көрсеткіштеріне әсері

Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·1,5H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> концентрациясы, %	Шаймалау температурасы, %		
	50	70	90
0	24,8	32,3	49,2
5	30,5	55,0	97,0
15	37,0	70,2	97,5
20	49,5	95,0	97,6

Тәжірибе нәтижелері бойынша ренийді бөліп алу көрсеткішіне әсер ететін маңызды фактор температура. Температураның жоғарылауы тек сумен шаймалау кезінде де ренийдің ерітіндіге бөліну көрсеткіштерін күрт арттырады. Натрий пероксокарбонатының концентрациясының жоғарылауы ренийдің ерітіндіге бөліну дәрежесі үшін де сызықтық тәуелділікті көрсетеді. Шаймалаудың ұзақтығын 30 минуттан арттыру қажетті көрсеткіштерді айтарлықтай өзгертпейді (3- кесте ).

3- кесте - Ренийді бөліну дәрежесіне шаймалау ұзақтығының әсері (Қ:С=1:3, температура 70 °С, араластыру жылдамдығы 200 айн/мин)

Шаймалау ұзақтығы, минут	10	30	50	70	90
Ренийдің ерітіндіге бөліну дәрежесі, %	54,5	95,6	95,8	95,8	95,8

Ренийді ерітіндіге максималды өткізу үшін реакциялық қоспаның араластыру жылдамдығы кемінде 200 айн/мин болуы керек, өйткені қорғасын шламының меншікті салмағы 2,1 г/дм<sup>3</sup> құрайды, бұл шаймалағыш ерітіндідің салмағымен салыстырғанда екі есе жоғары. Ерітіндіні араластыру жылдамдығы 50 - 100 айналымда әрекеттесуші заттардың әрекеттесу тиімділігі төмендейді.

Сонымен ренийді қорғасынды шламнан ерітіндіге бөліп алудың оңтайлы температурасы 70 °С, шаймалау агенті ретінде натрий пероксокарбонатының 20% сулы ерітіндісі Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·1,5H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, шаймалау ұзақтығы 30 минут, Қ:С = 1:3, араластыру жылдамдығы 200 айн/мин.

Осы жағдайларда ерімеген қалдық шығым 89-91,5 % құрайды, шаймалаудан кейінгі рентгендік фазалық талдау шламда фазалық өзгерістердің болғанын көрсетті, шаймалаудан кейін шламда қорғасын сульфатының мөлшері 48,8% және қорғасын карбонаты - 51,2%. Шламда және ертіндіде органикалық қосылыстар анықтау шегінен төмен. Бұл нәтижелер қорғасын шламдарын шаймалау үшін натрий пероксокарбонаты Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·1,5H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ерітінділерінің тиімділіген көрсетеді, бұл органикалық қосылыстар үшін бір уақытта тотықтырғыш болып, оларды ыдыратады және ренийді ReO<sup>4-</sup> ионы түрінде ерітіндіге бөліп алуға мүмкіндік береді.

Ерітіндіден рений МТА-170 хлор формасындағы ионалмастырғыш шайырында сорбция-десорбциялау арқылы алдын ала оңтайландырылған технологиялық параметрлер шегінде бөлініп алынды. Сорбциялық колонналардан ерітіндіні өткізу 4 көлем/көлем·сағ жылдамдықпен жүзеге асырылды (4- кесте ).

4- кесте - Ренийді сорбциялау нәтижелері

Ерітінді көлемі, мл	Бірінші колоннадан кейінгі ерітіндідегі рений мөлшері, мг/л	Бірінші колоннадағы ионитке ренийдің өтуі, %	Екінші колоннадан кейінгі ерітіндідегі рений мөлшері, мг/л	Екінші колоннадағы ионитке ренийдің өтуі, %
500	<0.01	100	<0.01	0
500	<0.01	100	<0.01	0
500	<0.01	100	<0.01	0
500	2.3	98.95	<0.01	1.05
500	6.1	97.2	<0.01	2.80

Сорбция процесі кезіндегі элементтердің таралуы 5- кесте көрсетілген. Ион алмастырғыш фазаға рениймен бірге қорғасын, мыс, мырыш сияқты түсті металл иондары өтеді. Ал сілтілік металл иондары сорбциялық аналық ерітіндіде іс жүзінде қалады. Алынған біріншілік аммоний перренатының құрамында түсті металл иондары болады деп болжауға болады, олардан рений тұзын қайта кристалдау арқылы тазартуға болады.

5- кесте - Сорбция процесіндегі элементтердің таралуы

Элементтер	Бастапқы ерітінді мг/л	Иониттен өткен ерітінді, мг/л	Ионит фазасына элементтерді өткізу дәрежесі, %
Cu	17.53	16.67	4.90
Pb	342.20	159.65	53.34
Zn	42.0	37.65	10.35
As	0.54	0.63	-
Fe	<0.01	0.01	-
Na	235.0	240.0	-
K	90.0	90.0	-
Re	521	<0.01	100

Ренийге қаныққан иониттің элементтік талдауы рениймен бірге йодид ионының концентрацияланатынын көрсетеді (6- кесте ), ал бастапқы шламда Re/I қатынасы 5,3 болса, онда бұл қатынас ион алмастырғыш фазасында 1,2 -1,59 тең, бұл ион алмастырғыш шайырға йодид ионының сорбциялануының күшті бәсекелестік қабілетін көрсетеді, бұл иониттің рениймен қанығу дәрежесінің төмендеуіне әкеледі.

6- кесте - Ренийге қаныққан ионалмастырғыш ионитті талдау нәтижелері

Үлгі №4 – Рений иондары және басқа қоспалары концентрленген ионит										
Спектр	Элементтер, %									Жалпы
	C	O	S	Cl	Fe	Zn	Cd	I	Re	
1	68,44	14,47	1,03	0,28	0,18	0,16	0,28	5,85	9,31	100,00
2	66,66	12,44	1,23	0,31	0,25	0,28	0,33	7,65	10,85	100,00
3	63,59	9,80	1,44	0,42	0,30	0,31	0,45	10,65	13,05	100,00
Орташа	66,23	12,24	1,23	0,34	0,24	0,25	0,35	8,05	11,07	100,00

Иониттен ренийді десорбциялау сағатына 1 көлем/сағ жылдамдықпен екі сатыда жүргізілді: бірінші кезең 10% аммиак ерітіндісімен 1 көлеммен ионит көлеміне, келесі кезең 2 көлеммен 8% аммиак ерітіндісімен (7- кесте ). Аммиак ерітіндісінің температурасы 40 °С-тан кем емес. Ренийді аммиактың күшті ерітіндісімен бірінші кезеңде десорбциялау қатты фазалық десорбцияны болдырмау және бірінші кезеңде ренийдің бай элюаттарын алу үшін қажет. Бұл әдіс экономикалық тиімді нұсқа болып табылады, өйткені бірінші кезеңде иониттен ренийдің 70-72% - ы бөлініп алынады.

7- кесте - Рений десорбциясының нәтижелері

Десорбция кезеңдері	Элюаттағы рений мөлшері, г/л	Элюаттағы ренийдің алыну дәрежесі, %
1	6,21	71,8
2*	10,08	15,3
3	0,58	6,8
4*	0,75	2,0

\*- екінші және төртінші кезеңде десорбциялау ерітіндісі ретінде тиісінше 1-ші және 3-ші сатыдағы элюат пайдаланылды.

Десорбция процесінен кейін элюаттардан аммоний перренатының кристалдары алынды. Алынған аммоний перренатындағы рений мөлшері 67,93%.

Біріншілік рений тұзындағы қоспалардың мөлшері, %: <0,0002 Fe, 0,050 Ca, 0,0001 Mg, 0,0001 Mn, 0,0016 Cu, <0,0002 Ni, 0,0008 K, 0,0060 Na, <0,005 Mo, <0,0082 P. Шикі аммоний перренатындағы йодид ионы аммоний йодидінің жақсы ерігіштігіне байланысты анықталмады (ерігіштігі NH<sub>4</sub>I -172,3г/100г H<sub>2</sub>O).

Екі сатылы қайта кристалданудан кейін құрамында 69,21% рений бар AP-0 маркалы аммоний перренаты алынды, дайын өнімге ренийдің алу дәрежесі 73%.

### Қорытынды

Рений қосылыстарының тотығуына кедергі жасайтын күрделі органикалық қосылыстары бар қорғасын шламынан ренийді ерітіндіге бөліп алудың оңтайлы режимдері анықталды. Әдіс шикізатты натрий пероксокарбонатының ерітіндісімен шаймалауды қамтиды, ол органикалық қосылыстар үшін де, рений қосылыстары үшін де тотықтырғыш ретінде. Шаймалаудың оңтайлы режимдері белгіленді: шаймалаудың сулы ерітіндісіндегі натрий пероксокарбонатының Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·1,5H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> концентрациясы - 20%, процесс температурасы 70 °С, шаймалау ұзақтығы 30 минут, Қ:С = 1:3, араластыру жылдамдығы 200 айн/мин. Ренийді ерітіндіге өткізу мөлшері 95-96%, ерітінділерде рений мөлшері 520 мг/л.

### ӘДЕБИЕТТЕР

1. Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. *Металлургия редких металлов*. М.: *Металлургия*, 1973. — 608 с.
2. Novo, L.A.B., Mahler, C.F. & González, L. Plants to harvest rhenium: scientific and economic viability. *Environ Chem Lett* 13, 439–445 (2015). <https://doi.org/10.1007/s10311-015-0517-3>
3. Загородняя А.Н., Абишева З.С., Букуров Т.Н. Распределение осмия и рения по продуктам переработки сульфидного- медного сырья // *Цветные металлы*. – 1997. - №9. с.47-50
4. Загородняя А.Н. Абишева З.С., Пономарева Е.И. и др. Распределение рения и осмия по продуктам медного производство // *Тезисы докладов научно-практической конференции “Комплексное использование минеральных ресурсов Казахстана”*, Алматы – 1997.с.179.
5. Berdikulova, F. A., Sydykov, A. O., Zharmenov, A. A., Terlikbayeva, A. Z., & Seidakhmetova, N. M. (2021). Thermogravimetric study of oxidation firing of rhenium- and osmium-containing lead sludge. *Metallurgist*, 64(9-10), 1096-1102. doi:10.1007/s11015-021-01091-3
6. Патент РК № 19853. Бектурганов Н.С., Загородняя А.Н., Абишева З.С. и др. Способ переработки вязких, смолистых промпродуктов, содержащих рений, осмий и органику. Оpubл. 15.11.2010

7. Lutskiy, D. S., Ignatovich, A. S. (2021). Study on hydrometallurgical recovery of copper and rhenium in processing of substandard copper concentrates. *Journal of Mining Institute*, 251(3), 723-729. doi:10.31897/PMI.2021.5.11

8. Xu, S., Shen, Y., Yu, T., Zhang, H., Cao, H., & Zheng, G. (2021). High-efficiency oxidant-free leaching of rhenium from Arsenic–Rhenium filter cake. *JOM*, 73(3), 913-922. doi:10.1007/s11837-020-04560-3

9. Патент РК № 14817. Телешев К.Д., Абдрахманова З.Т., Абишева З.С. и др. Способ извлечения рения из твердых промпродуктов. Оpubл. 15.08.2008

10. Balgaeva, F.S., Medvedev, A.S. Extraction of rhenium from calcines of the oxidation roasting of low-grade molybdenite concentrate in a rotating tubular furnace. *Russ. J. Non-ferrous Metals* 48, 107–109 (2007). <https://doi.org/10.3103/S1067821207020058>

11. Sutscliffe M.L., Johnston G.M., Welham N.J., Method of oxidative leaching of molybdenum – rhenium sulfide ores and/or concentrates. PCT/AU2011/000243. WO 2011/113080.

12. Патент РК №19590. Еденбаев С.С., Жунусова Г.Ж., Устемиров Х.С., Жарменов А.А. и др. Способ переработки рений-осмийсодержащего шлама медеплавильного производства. Оpubл. 15.02.2011

### Способ извлечения рения из свинцового шлама

Ф.А. Бердикулова, А.А. Жарменов, А.Ж. Терликбаева, Т.В.Ковзаленко, Е.А. Мазулевский

**Аннотация.** В статье приведены результаты окислительного выщелачивания свинцовых шламов медного производства с целью извлечения рения в раствор. Установлены оптимальные режимы выщелачивания техногенного продукта в присутствии натрия пероксокарбоната  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$ : расход окислителя 5% от веса сырья, температура выщелачивания 70 °С, продолжительность 30-60 минут, скорость перемешивания 200 об/мин, Т:Ж=1:3. Степень извлечения рения в раствор 95-97%, содержание достигает 500-520 мг/л Re.

**Ключевые слова.** Свинцовый шлам, выщелачивание, продуктивный раствор, кек выщелачивания, степень извлечения рения, сорбция-десорбция

### Methods for extracting rhenium from lead sludge

F.A. Berdikulova, A.A. Zharmenov, A.Zh. Terlikbaeva, T.V. Kovzalenko, E.A. Mazulevsky

Annotation. The article presents the results of oxidative excretion of pig sludge from copper production with the purpose of extracting rhenium in the solution. The optimal modes of leaching of a man-made product in the presence of sodium peroxocarbonate  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$  were established: oxidant consumption 5% by weight of the raw material, leaching temperature 70 °C, duration 30-60 minutes, stirring speed 200 rpm, S:L=1:3. The degree of extraction of rhenium into the solution is 95-97%, the content reaches 500-520 mg/l Re.

**Keywords.** Porcine sludge, exfoliation, productive solution, cake exfoliation, degree of rhenium extraction, sorption-desorption

**КҮРДЕЛІ ҚҰРАМДЫ ВАНАДИЙЛІ КЕНДЕРДІ ӨНДЕУ ӘДІСТЕРІ**  
**А.Ә. Қали** , **Л.Т. Бошкаева** , **С.К. Джуманкулова** , **Д.М. Акубаева** ,  
**Д.А. Айдарханов** 

Satbayev University, Қазақстан, Алматы қаласы  
[ainurkali99@mail.ru](mailto:ainurkali99@mail.ru), [layli76@mail.ru](mailto:layli76@mail.ru)

**Аңдатпа.** Бұл мақалада күрделі құрамды қиын байытылатын ванадийлі кендерді өңдеуге арналған ғылыми және өндіріске енгізілген әдістерге шолу жасалды. Қазақстандағы ванадийлі ірі кен орындарының кендеріне сапалық талдау жасалып, құрамы соған сай келетін кендерді өңдейтін әлемдік өндірістердің тәжірибесі қарастырылды. Зерттеулер нәтижесінде Үлкен Қаратаудың қиын байытылатын күрделі құрамды ванадийлі кендерінің құрамында ванадийден басқа уран, СЖМ және т.б. бағалы компоненттер бар екені анықталды. Баласауқандық кен орындарының ванадийлі кендеріне рентгенодифрактометриялық және атомды-эмиссиялық жартылай спектрлік талдау жасалып, нәтижесінде кеннің көптеген бөлігін кварцит құрайтыны және де бағалы компоненттердің концентрациясы анықталды. Кен құрамындағы бағалы компоненттерді селективті бөліп алу үшін экстракция процесін қолданудың тиімділігі көрсетілді. Процесс соңында құнды компоненттердің бөлінуінің жоғары көрсеткіштері келтірілген.

**Негізгі сөздер.** экстракция, ванадий, күрделі құрамды кендер, уран, бағалы компоненттер, талдау, селективті бөліну, әдістер.

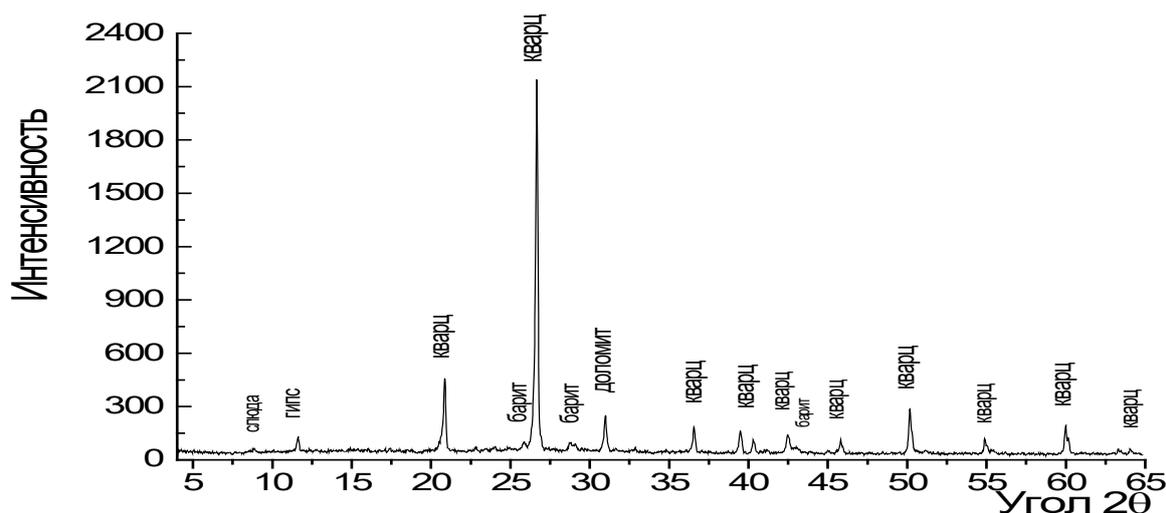
Табиғатта ванадий темір, титаномагнетит және фосфорит кендерінің құрамында жиі кездесетіні белгілі. Осы уақытқа дейін өндірістік ауқымда ванадий негізінен пирометаллургиялық тәсілмен темір және титаны бар кендерден өндірілді [1-2]. Қазақстанда ванадийдің ең ірі кен орындарының бірі (қоры 2 млн.т астам) үлкен Қаратаудың ванадийлі бассейні болып табылады. Оның құрамына Баласауықандық, Жабағылы және Құрымсақ барланған кен орындары кіреді. Қазіргі уақытта Баласауықандық кен орнының кендері автоклавты сілтісіздендіру әдісімен кейіннен аммоний метаванадаты түрінде ванадий алу және сорбциялау арқылы ғана өнделеді [6-7]. Баласауықандық кен орны базасында ванадий өндірісімен айналысатын "Балауса" фирмасы әзірге тәжірибелік-эксперименттік өндіріс болып табылады.

Зерттеулер нәтижесінде көптеген авторлар [3-5] аталған кен орындарындағы ванадийлі кендер заттық және минералды құрамы жағынан қиын және күрделі деп санайды.

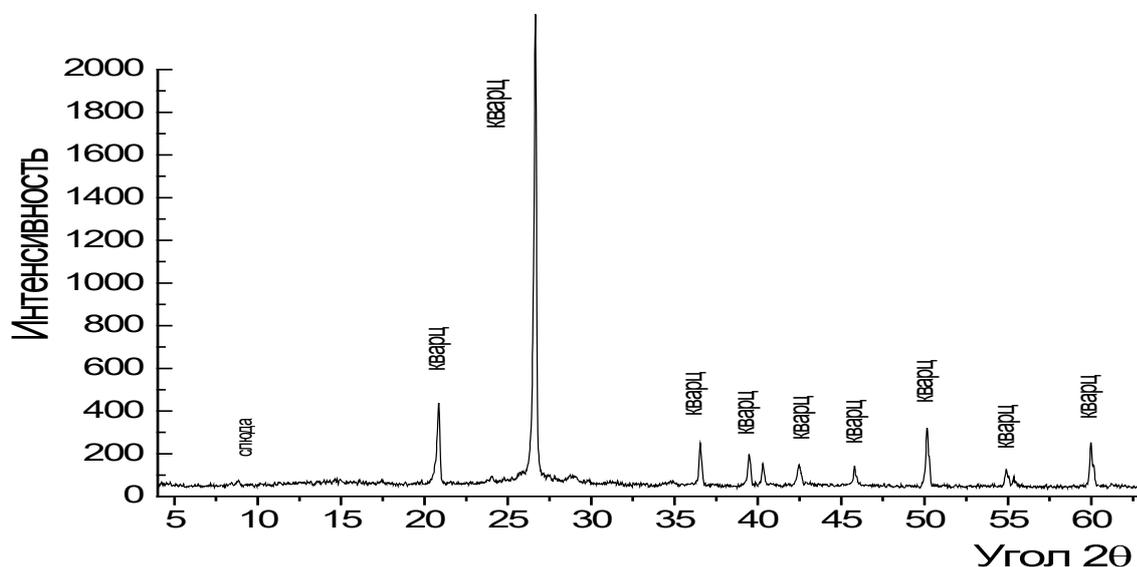
Бұл тақтатастардың құрамы негізінен жұқа түйіршікті кремнийлі, едәуір кварцты материалмен араласқан сазды және көміртекті (8,0-15,0 %) заттарға жатады [5]. Ванадий минералдануының негізгі тасымалдаушысы көміртекті-сазды-кремнийлі тақтатастар болып табылады, ванадий құрамының біршама төмен мәні көміртекті-кремнийлі-сазды тақтатастарда байқалады, ал басқа тау жыныстарында ванадий концентрациясы төмен. Сыртқы түрі ұқсас көміртекті-сазды-кремнийлі тақтатастардағы ванадий бес тотығының құрамы тұрақты емес:  $V_2O_5$  құрамының ауытқуы 0,64-тен 4,0-4,5% - ға дейін жетуі мүмкін. Ванадийдің бастапқы, тотығуға ұшырамаған тақтатастардағы негізгі минералды тасымалдаушылары: сульванит ( $Cu_3VS_4$ ), патронит ( $V^{4+}(S_2^{2-})_2$ ), барий роскоэлиті  $((K,Ba)(V^{3+},Al,Mg,Fe)_2 [(Si_{4-n}Al_n)_4O_{10}](OH)_2)$ , черныхит  $((Ba,K,NH^{+4})(V^{3+},Al,Mg)_2[(Si_{4-n}Al_n)_4O_{10}](OH)_2)$ , құрамында ванадий бар мусковит және фенгит  $((K,Ba,Ca)(Al,Mg,V^{3+},Fe)(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2)$ .

Баласауықандық кен орындарының ванадийлі кендерінің сынамалары талданды. Зерттеулер геологиялық ғылымдар институтында жүргізілді. Рентгенодифрактометриялық талдау  $Si_{\alpha}$  -сәулеленуі бар ДРОН – 2 автоматтандырылған дифрактометрінде,  $\beta$ -сүзгіде жүргізілді. Дифрактограммаларды түсіру шарттары:  $U=35$  кВ;  $I=20$  мА; шкаласы: 2000 имп.; уақыт тұрақтысы 2 с;  $\theta$ -2 $\theta$  түсіру; детектор 2 град/мин. Жартылай сандық негіздегі рентгенофазалық талдау тең аспалар мен жасанды қоспалар әдісін қолдана отырып, ұнтақ сынамаларының дифрактограммалары бойынша орындалды. Кристалдық фазалардың сандық қатынасы анықталды. Дифрактограммаларды интерпретациялау ICDD картотекасының деректерін: PDF2 (PowderDiffractionFile) ұнтақты дифрактометриялық деректер базасын және

қоспалардан таза минералдардың дифрактограммаларын пайдалана отырып жүргізілді. Негізгі фазалар үшін мазмұнды есептеу жүргізілді. Жалпы химиялық құрам дәстүрлі "дымқыл" химия әдістерімен де, JСХА-733 электронды зонд микроанализаторымен де зерттелді. Спектрлік талдау 400-4000 см<sup>-1</sup> диапазонында Spеcогd-75IR спектрофотометрлерінде ИК спектрлері алынған қоспалар элементтерін анықтады. Баласауысқандық кен орынының кендерін жартылай сандық рентгенофазалық талдау нәтижелері кеннің көптеген бөліктерінде негізгі масса (80-ден 100% - ға дейін) SiO<sub>2</sub> кварцынан тұратынын көрсетті. Мысалы, №1 кендерде: SiO<sub>2</sub> кварцы 83% - ға дейін, доломит CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-ден 7% - ға дейін, барит BaSO<sub>4</sub>-тен 5% - ға дейін, гипс CaSO<sub>4</sub>·2(H<sub>2</sub>O) 4% - ға дейін және құрамында ванадий (K,Va) бар слюда (Al,Fe,Mg,V)<sub>2</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub>-ден 1% - ға дейін (1-сурет).

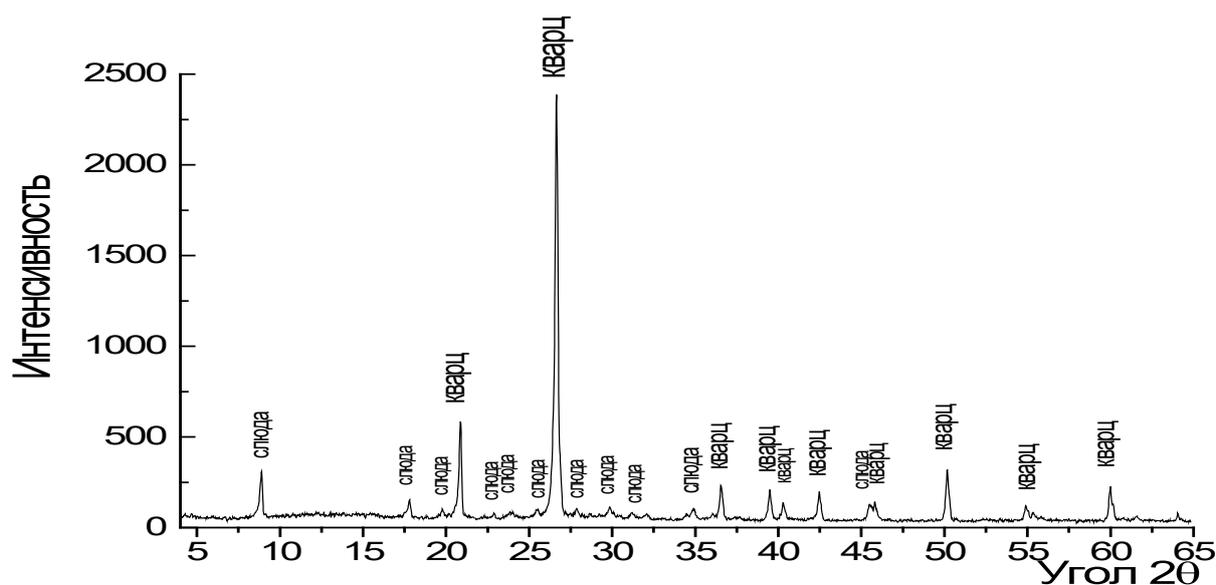


Сурет 1 – Дифрактограмма ванадийлі концентрат 1

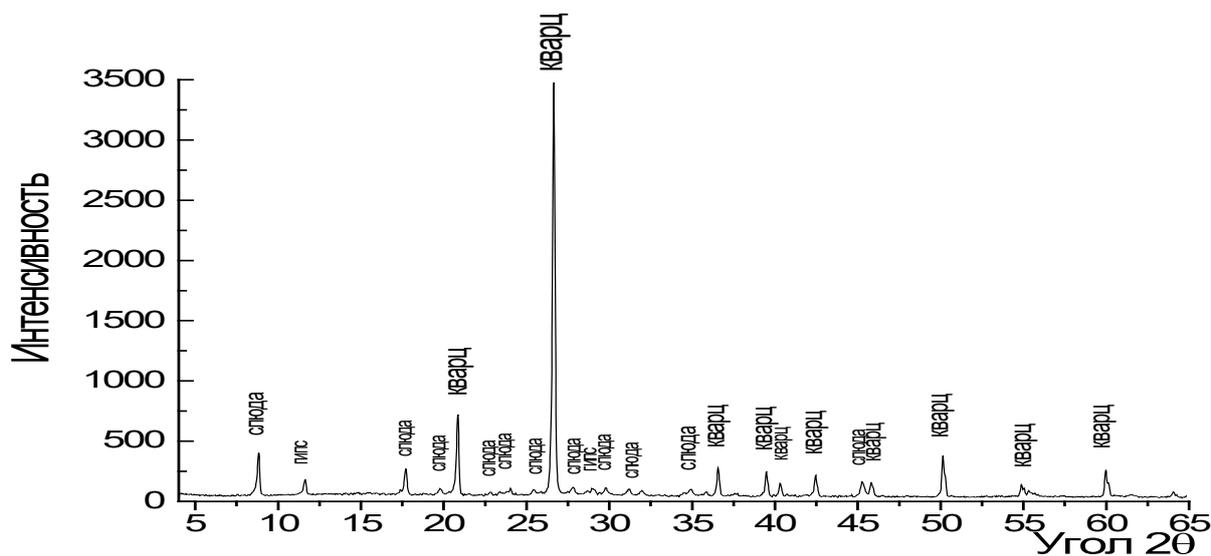


Сурет 2 – Дифрактограмма ванадийлі концентрат 2

№2 сынамада негізінен SiO<sub>2</sub> кварцы 100% - ға дейін және слюда іздері табылды, KAl<sub>2</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub> 1% - дан аз (2-сурет), құрамында ванадий табылған жоқ. №3 сынамада құрамында ванадий бар SiO<sub>2</sub> кварцы 89,5% - ға дейін және K(Al,V)<sub>2</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub>-ден 10,5% - ға дейін (3-сурет) слюда табылды. №4 сынамада SiO<sub>2</sub> кварцы 87% - ға дейін, KAl<sub>2</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub>, құрамында 9% - ға дейін ванадий жоқ, сондай-ақ Ca(SO<sub>4</sub>) гипсі 4% - ға дейін (4-сурет) табылды [5].



Сурет 3 – Дифрактограмма ванадийлі концентрат 3



Сурет 4 – Дифрактограмма ванадийлі концентрат 4

Баласауысқандық кен орынының №1 сынамаcын химиялық талдау нәтижесінен осы кендегі ванадий құрамы  $V_2O_5$ -ке қайта есептегенде 1,78-ден 2,85% - ға дейін ауытқитынын көруге болады (1-кесте).

1-кесте – Атомды-эмиссиялық жартылай спектрлік талдаудың нәтижесі

Элемент	Концентрация, %	Элемент	Концентрация, %
U	<0,03	V	0,002
Au	<0,0002	Ni	0,001
Ag	0,001	Mo	<0,0001
Pt	<0,001	Pd	<0,0002
Rh	<0,0005	Ru	<0,001
Ir	<0,001	Os	<0,001
Al	1,0	P	<0,07

*I кестенің жалғасы*

Элемент	Концентрация,%	Элемент	Концентрация, %
Si	>1,0 (≈10)	Ga	0,0007
Fe	>>1,0(≈50)	Ge	<0,0002
Zr	0,001	Sr	0,03
Mg	0,5	Bi	0,0005
Na	0,03	Nb	0,001
Mn	0,1	Cd	0,01
Ti	0,03	Te	<0,003
Ca	>1,0 (≈3)	Tl	<0,0005
Cu	0,1	K	<1,0
Zn	>1,0 (≈3)	Y	0,001
Sn	0,002	Yb	<0,0001
Cr	<0,0007	Be	<0,0001
W	<0,002	Ba	<0,02
Pb	0,05	Ce	<0,005
As	0,1	La	0,005
Sb	0,005	Li	<0,002
Sc	<0,0005	Co	0,007

Осылайша, жүргізілген зерттеулер ванадий кендерінің күрделі құрамын көрсетті. Сондай-ақ, зерттеулер нәтижесінде ванадийден басқа кен құрамында уран, СЖМ және т. б. сияқты құнды компоненттер бар екені анықталды.

Әрі қарай біз құнды компоненттерді іріктеп алуға мүмкіндік беретін күрделі құрамдағы ванадийлі кендерді өңдеудің тиімді әдістерін іздедік.

Уран-ванадий кендері көптеген елдерде өндіріледі, бірақ өнеркәсіптік ауқымда олар тек АҚШ-та бар. 50-ші жылдары бірнеше американдық зауыттар (қазіргі уақытта кейбірі жабылған) уран-ванадий кендерін (0,2% U, 1% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> дейін) өңдеп, уран мен ванадий концентраттарын өндірумен айналысты. Зауыттарда негізінен кенді ас тұзын қоса отырып күйдіру, ары қарай ванадий тұздарын сумен шаймалау, қалдық құрамында уран бар ерітіндіден уранды экстракция арқылы бір-екі сатыда бөліп алу, ары қарай қышқылмен шаймалау және рафинаттан ди-2-этилгексилфосфор қышқылымен (Д2ЭГФК) ванадий өндіру схемалары қолданылды. Уран натрий карбонатының ерітіндісімен, ал ванадий - күкірт қышқылының ерітіндісімен тотықсыздандырылып, бөлінеді [8-9].

Қазіргі уақытта кендегі ілеспе металдарды бөліп алу мақсатында уран-ванадийді кендерді экстракциялау жолымен өңдеу «Юнион карбайд» және «Моаб» зауыттарында жалғасуда. Кенде жеткілікті мөлшерде молибден бар болған жағдайда, оны бөліп алатын цехтың өнімділігі тәулігіне 500 т кенді құрайтын Эджмонт зауытының жұмысын қарастыруға болады. Онда уран-ванадий кендерін (U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> - 0,2%, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 0,25%) ғана емес, сонымен қатар құрамында 0,35% U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> және 0,5% Mo бар кендерді де күйдіргеннен кейін өңдейді. Зауыт гидроциклондар мен жіктеуіштерде құмдар мен шламдарды бөле отырып, күкірт қышқылды шаймалау схемасымен жұмыс жасайды. Ары қарай қойыртпақтан уранды сорбциялап, регенератты 10% Д2ЭГФК және 5% ТБФ қоспасының ерітіндісімен экстракциялау арқылы тазартады. Ванадий мен уранды сорбциялаудан қалған қалдықтарды күкірт қышқылмен шаймалап, алынған ерітінділерден экстракциямен (3-10% Д2ЭГФК + керосиндегі 2-5% ТБФ) басқа да бағалы компоненттерді бөлуге болады. Бұл қондырғыларда ванадийлі шлактарды да өңдеуге болады. Алдымен оны күйдіреді, алынған күйіндіні сумен шаймалап, одан түзілген ерітіндіні құрамында ванадий бар ерітінділерімен біріктіріп, экстракциялайды. Нәтижесінде уранның өнімдерге бөлінуі 90-95 %, ванадий - 75-80 %, молибден – 50 % құрайды [10-11].

## ӘДЕБИЕТТЕР

- 1 Ванадий, его геохимия, минералогия и генетические типы месторождений в осадочных породах. –М.: Наука, 1968. Холодов В.Н.
- 2 Анкинович Е.А., Зазубина И.С., Орлова О.С. Специализированные исследования в пределах Баласаускандык-Курумсакаского рудного поля//Отчет КазПТИ.1986. –87 с.
- 3 Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород Земной коры // Геохимия. 1962. №7. С. 555-571.
- 4 Бекенова Г.К., Алыбаев Ж.А., Левин В.Л., Бошкаева Л.Т., Джуманкулова С.К. Микро- и наноразмерные минералы ванадиеносных углеродисто-кремнистых сланцев Северо-Западного Каратау (Южный Казахстан)// Известие НАН РК. №3. – Алматы.-2016.
- 5 Патент №2374345, RU. МПК C22B34/22, C22B60/02, C22B3/08, C22B3/24, Способ переработки ванадийсодержащего сырья, Козлов В.А., Батракова Л.Х., Кузнецов А.Ю., Бриджен Н.Д., Сактаганов М.А., ТОО «Научно-производственное объединение «Ванадий-катализатор», ТОО «Фирма «Балауса», опубл. 27.11.2009
- 6 Алыбаев Ж.А., Бошкаева Л.Т., Джуманкулова С.К., Толеген Д., Турсунжанов С.А. Исследование электроокисления и выщелачивания ванадиевых руд Казахстана //Вестник КазНУ, -Алматы, -2017, №1
- 7 Патент №2437946, RU. МПК C22B34/22, C22B3/08, C22B3/24, Способ переработки ванадийсодержащего сырья, Козлов В.А., Аймбетова И.О., Карпов А.А., Васин Е.А., Вдовин В.В. и др., опубл. 27.12.2011
- 8 Патент №2266343, RU. МПК<sup>7</sup> C22B34/22, C22B7/04, Способ переработки конверторных ванадийсодержащих шлаков, Козлов В.А., Каменских А.А., Карпов А.А., Вдовин В.В., НПО «Ванадий-катализатор», опубл. 20.12.2005
- 9 Патент №2172789, RU. МПК<sup>7</sup> C22B34/22, C01G31/02, C22B3/12, Способ получения пентаоксида ванадия, Кудрявский Ю.П., Колесников В.А., Трапезников Ю.Ф., Шундииков Н.А., Шаламов А.В., Леханов В.Ф., ОАО «АВИСМА титано-магний комбинат», опубл. 27.08.2001
- 10 Патент №2497964, RU. МПК C22B34/22, C22B3/12, C01G31/02, Способ получения пентаоксида ванадия, Тетерин В.В., Леханов В.Ф., Бездоля И.Н., Рымкевич Д.А., ОАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА», опубл. 10.11.2013
- 11 Патент №2515154, RU. МПК C22B34/22, C22B1/04, C22B3/24, C22B7/04, Способ получения пентаоксида ванадия из ванадийсодержащего шлака, Свиридов А.В., Ординарцев Д.П., Свиридов В.В., Юрьев Ю.Л., опубл. 10.05.2014

### Способы переработки ванадиевых руд сложного состава

А.Ә. Қали<sup>ORCID</sup>, Л.Т. Бошкаева<sup>ORCID</sup>, С.К. Джуманкулова<sup>ORCID</sup>,  
Д.М. Акубаева<sup>ORCID</sup>, Д.А. Айдарханов<sup>ORCID</sup>

**Аннотация.** В данной статье дан обзор научных и внедренных в производство методов обработки труднообогатяемых ванадиевых руд сложного состава. Проведен качественный анализ руд крупных ванадиевых месторождений Казахстана, рассмотрен опыт мировых производств по переработке руд соответствующего состава. В результате исследований установлено, что в труднообогатяемых ванадиевых рудах большого Каратау кроме ванадия содержатся ценные компоненты, как уран, РЗМ и др. Проведен рентгенодифрактометрический и атомно-эмиссионный полу-спектральный анализ ванадиевых руд Баласаускандыкских месторождений, в результате которого установлено, что большую часть руды составляет кварцит, а также концентрация ценных компонентов. Показана эффективность применения процесса экстракции для селективного выделения ценных компонентов руды. В конце процесса приведены высокие показатели извлечения ценных компонентов.

**Ключевые слова.** экстракция, ванадий, руды сложного состава, уран, ценные компоненты, анализ, селективное разделение, методы.

### Methods of processing vanadium ores of complex composition

A.A. Kali<sup>ORCID</sup>, L.T. Boshkayeva<sup>ORCID</sup>, S.K. Jumankulova<sup>ORCID</sup>, D.M. Akubayeva<sup>ORCID</sup>, D.A. Aidarkhanov<sup>ORCID</sup>

**Abstract.** This article provides an overview of scientific and introduced into production methods for processing refractory vanadium ores of complex composition. A qualitative analysis of the ores of large vanadium deposits in Kazakhstan was carried out, the experience of world productions for processing ores of the corresponding composition was considered. As a result of the research, it has been established that in addition to vanadium, the hardly enriched vanadium ores of the Big Karatau contain valuable components such as uranium, REM, etc. X-ray diffractometric and atomic emission spectral analysis of vanadium ores of the Balasauskandyk deposits was carried out, as a result of which it was found that most of the ore is quartzite, as well as the concentration of valuable components. The efficiency of the extraction process for the selective separation of valuable ore components is shown. . At the end of the process, high recovery rates of valuable components are given.

**Keywords.** extraction, vanadium, ores of complex composition, uranium, valuable components, selective separation, methods

# ҚОРҒАСЫН СУЛЬФАТТАРЫНЫҢ ТЕРМОХИМИЯЛЫҚ ЫДЫРАУ КИНЕТИКАСЫ

Г. Ж. Молдабаева<sup>id</sup>, А. Кульчикаева<sup>id</sup>

Satbayev University, Қазақстан, Алматы қаласы

[g.moldabaeva@bk.ru](mailto:g.moldabaeva@bk.ru), [kulchikaevaai.09@gmail.com](mailto:kulchikaevaai.09@gmail.com)

**Аңдатпа.**  $PbO \cdot PbSO_4$ ,  $2PbO \cdot PbSO_4$  және  $4PbO \cdot PbSO_4$  типті қорғасын оксисульфаттарының ыдырау кинетикасы зерттелді. Барлық осы қосылыстар үшін эксперименттік мәліметтер Рогинский теңдеуімен сипатталатыны анықталды. Осы теңдеуге сәйкес процестің жылдамдығы бастапқы және соңғы фазалардың бөліну шекарасында бақыланады және әдетте реакцияға түскен реагент бетіне пропорционалды болады.  $2PbO \cdot PbSO_4$  және  $4PbO \cdot PbSO_4$  типті қорғасын оксисульфаттары негізінен қорғасын моносұльфатының ( $PbO \cdot PbSO_4$ ) ыдырау өнімдері болып табылады. Осыған байланысты ыдырау жылдамдығының константалары ыдырауға ұшыратылған бастапқы заттағы реакцияға түспеген сульфаттың мөлшеріне тікелей тәуелді. Сульфаттың концентрациясы неғұрлым аз болса, диффузиялық факторлардың ыдырау жылдамдығына әсері соғұрлым көп болады және сол уақыт аралығында конверсия тереңдігі соғұрлым аз болады. Жүргізілген зерттеулер шаң мен шламдарда кездесетін қорғасынның сульфатты және оксисульфатты қосылыстарының ыдырау процесінің кинетикалық заңдылықтары мен зерттелген реакциялардың бағытын анықтауға мүмкіндік берді.

**Негізгі сөздер.** өзара әрекеттесу дәрежесі, өзара әрекеттесу жылдамдығы, кинетика, жылдамдық константасы, қорғасынның оксисульфаттары, шаң, шлам.

Бірқатар түсті металдарды алудың неғұрлым перспективалы көзі ретінде Қазақстан Республикасының металлургия зауыттарында кен шикізатын өңдеу процестерінде пайда болатын шаңдар мен шламдар болып табылады. Құрамында қорғасыны бар шаң мен шламды натрийлі тұздарды қосып, электртермиялық тотықсыздандырып балқыту әдісімен өндегенде, негізгі компонент – қорғасын – қара металға, мырыш, мыс, селен, теллур – штейн-шлакты балқымаға, ал ренийді және басқа да сирек металдар – ұшырынды шаңдарға шығарылады.

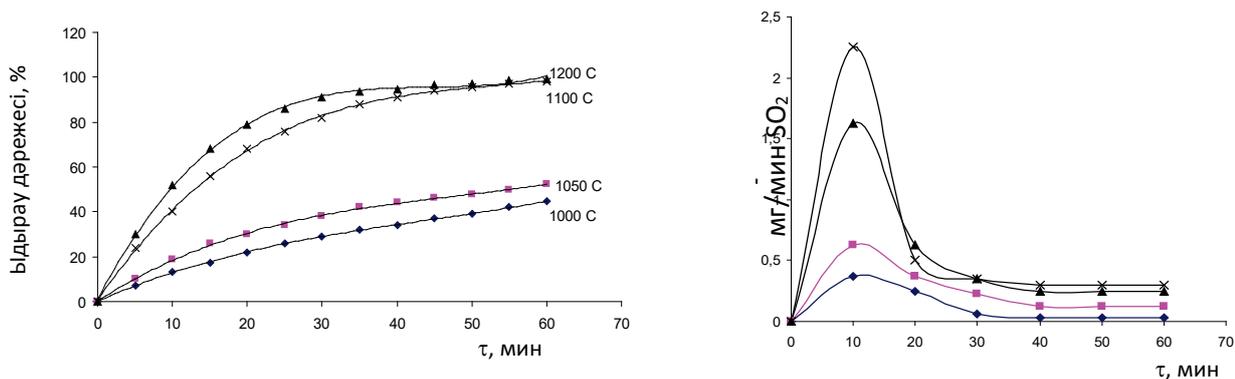
Зерттеулер көрсеткендей, шаңдар мен шламдарда қорғасын оксидті, сульфатты және оксисульфатты қосылыстар түрінде кездеседі. Сондықтан қорғасын бар шаңдар мен шламдарды бірлесіп балқытудың шарттары мен параметрлерін негіздеу үшін осы қорғасын қосылыстарының ыдырауының кинетикалық заңдылықтарын зерттеу нәтижелері маңызды болуы мүмкін.

1000-1200 °С температура аралығында қорғасын сульфаттарының термохимиялық ыдырауының кинетикалық зерттеулері реакцияның газ тәрізді өнімдерін йодометриялық титрлеуді қолдану арқылы жүргізілді [1].

Бастапқы заттың массасы толық ыдыраған кезде 0,001 г·моль күкірттің диоксиді бөлу есебінен алынды. 1000, 1050, 1100 және 1150 °С температурада қорғасын сульфатының диссоциациясының изотермиялық емес кинетикасын зерттеу нәтижелерін талдау негізінде температураның жоғарылауымен күкірт диоксидінің бөліну мен ыдырау дәрежесі жоғарылайтыны анықталды. 1000 °С кезінде бастапқы кезеңдегі реакция жылдамдығы 0,79 мг/мин  $SO_2$  құрайды және 60 минут ішінде ыдырау дәрежесі 44,6 % жетеді. 1150 °С температурада реакция жылдамдығы 5,7 мг/мин  $SO_2$  жетеді және 60 минут ішінде қорғасын сульфаты толығымен ыдырайды (кесте 1, сурет 1).

1 кесте – Қорғасын сульфатының термохимиялық ыдырауын кинетикалық зерттеу нәтижелері

Температура, °С	Ыдырау дәрежесі, %	Жылдамдық тұрақтысы К, мин <sup>-1</sup>	Температура аралығы, °С	Активтендіру энергиясы, кДж/моль
1000	44,60	0,0126	1000-1050	39,5
1050	45,80	0,0360		
1100	95,98	0,0527	1050-1100	34,0
1150	99,99	0,1021	1100-1150	28,5



Сурет 1 – Қорғасын сульфатының ыдырау дәрежесі мен жылдамдығының температураға тәуелділігі

$PbO \cdot PbSO_4$  оксисульфатының ыдырау процесінің кинетикасы 1000, 1050, 1100, 1150 және 1200 °C температураларда зерттелді.

Реакция кинетикасын зерттеу барысында 1000 °C температурада ыдырау жылдамдығы шамалы, іс жүзінде өзгермейді және тәжірибе кезінде (60 минут) оның мәні 0,29 мг/мин болатыны анықталды. 23,0 % өзгеру дәрежесіндегі ыдырау жылдамдығының тұрақтысы 0,0013 мин<sup>-1</sup> құрайды.

Температураның 1050 °C-қа дейін жоғарылауымен оксисульфаттың ыдырау жылдамдығы жоғарылайды және 0,0028 мин<sup>-1</sup> шамасына тең болады. 60 минут ішінде ыдырау дәрежесі 48,5 %-ға жетеді.

1100 °C кезінде реакция жылдамдығының тұрақтысы 0,0055 мин<sup>-1</sup> дейін көтеріледі.  $PbO \cdot PbSO_4$  қосылысының максималды ыдырау жылдамдығы реакция басталғаннан бастап алтыншы минутта байқалады. Ол 1,86 мг/мин күкірт диоксидін құрайды. Максимумға жеткеннен кейін жылдамдық баяу төмендейді және өзара әрекеттесудің алпысыншы минутында ол 0,34 мг/мин шамаға тең; сонда қорғасын оксисульфатының 1100 °C температурада 60 минут ішінде ыдырау дәрежесі 69,7 %-ға жетеді.

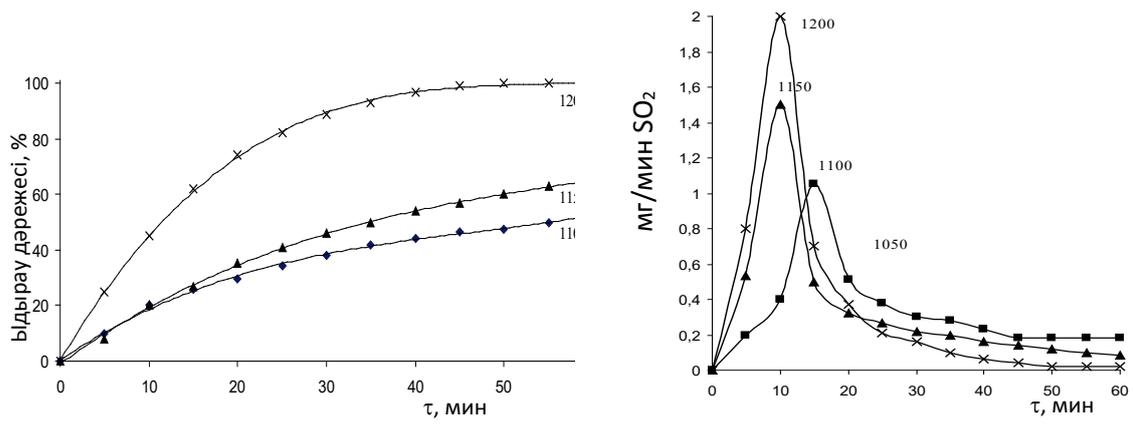
Температураның 1150 °C-қа дейін көтерілуі ыдырау жылдамдығының тұрақтысын 0,0097 мин<sup>-1</sup> шамасына дейін арттырады. Реакция жылдамдығы төртінші минутта максималды мәнге жетеді және 3 мг/мин  $SO_2$  құрайды.  $PbO \cdot PbSO_4$  құрамындағы қорғасын оксисульфатының 60 минут ішінде ыдырау дәрежесі 92,65 %-ға тең.

Температураның одан әрі 1200 °C-қа көтерілуі ыдырау жылдамдығының тұрақтысын 0,03 мин<sup>-1</sup>-ге дейін арттырады. Реакция жылдамдығы бірінші минутта 2,85 мг/мин көрсеткішке жетіп, төртінші минутта ол күрт максимумға дейін – 5,4 мг/мин – артады. 1200 °C температурада диссоциация дәрежесі 60 минут уақытта шамамен 100 %-ға жетеді.

$PbO \cdot PbSO_4$  қорғасын оксисульфатының ыдырау кинетикасы бойынша эксперименттік мәліметтерді математикалық өңдеу кезінде процесі толық сипаттау үшін фазалық шекарада шектелген реакциялардың математикалық модельдерінің түріне жататын Рогинский теңдеуін қолдануға болатыны анықталды. 1000-1050, 1050-1100 және 1100-1150 °C температура аралығында активтендіру энергиясының мәні іс жүзінде өзгермейді және 18-20 кДж/моль құрайды. Активтендіру энергиясы мәнінің шамалы артуы 1150-1200 °C температура аралығында 30 кДж/моль дейін байқалады (сурет 2).

$2PbO \cdot PbSO_4$  типті қорғасын оксисульфатының ыдырау кинетикасын зерттеу 1000, 1100, 1150 және 1200 °C температураларда жүргізілді. Зерттеулер көрсеткендей, 1000 °C температурада ыдырау процесі өте төмен жылдамдықпен жүреді. Процесс жылдамдығының тұрақтысы 0,0003 мин<sup>-1</sup> және 60 минуттан кейін ыдырау дәрежесі тек 6,1 % құрайды.

Температураның 1100 °C-қа көтерілуімен  $2PbO \cdot PbSO_4$  ыдырау жылдамдығының тұрақтысы 0,0027 мин<sup>-1</sup>-ге дейін, ал максималды жылдамдық он екінші минутта 0,7 мг/мин  $SO_2$ -ге дейін артып, содан кейін біртіндеп төмендейді және 60 минуттан кейін 0,36 мг/мин құрайды; осы уақыт ішінде ыдырау дәрежесі 42,33 % жетеді.

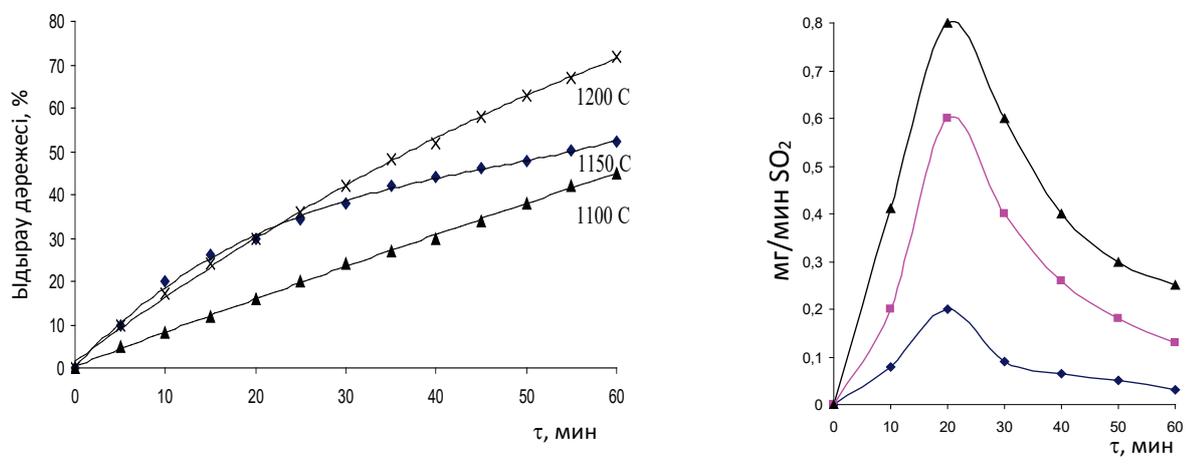


Сурет 2 – PbO·PbSO<sub>4</sub> қорғасын оксисульфатының ыдырау дәрежесі мен жылдамдығының температураға тәуелділігі

1150 °C температурада ыдырау жылдамдығының тұрақтысы 0,0055 мин<sup>-1</sup> құрайды. Оксисульфаттың ыдырау жылдамдығы оныншы минутта максималды мәнге ие және 1,7 мг/мин құрайды, 60 минут ішінде ыдырау дәрежесі 65,6 %-ға жетеді.

2PbO·PbSO<sub>4</sub> типті қорғасын оксисульфатының ыдырау жылдамдығының тұрақтысы 1200 °C кезінде күкірт диоксиді бойынша 0,0073 мин<sup>-1</sup> құрайды. 60 минут ішінде ыдырау дәрежесі 88,0 % жетеді.

2PbO·PbSO<sub>4</sub> типті қорғасын оксисульфатының ыдырау кинетикасы үлкен дәлдікпен Рогинский теңдеуімен сипатталады. 1000-1100 °C аралығындағы активтендіру энергиясының мәні 30 кДж/моль құрайды, ал 1100-1150 және 1150-1200 °C температура аралығында ол сәйкесінше 23 және 16 кДж/моль құрайды (сурет 3).

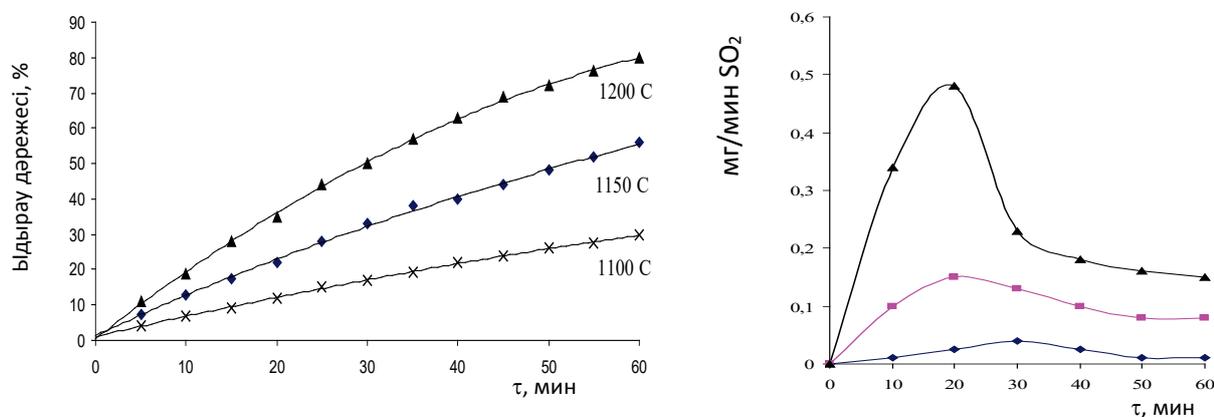


Сурет 3 – 2PbO·PbSO<sub>4</sub> қорғасын оксисульфатының ыдырау дәрежесі мен жылдамдығының температураға тәуелділігі

4PbO·PbSO<sub>4</sub> қосылыстың ыдырау кинетикасын зерттеу 1050, 1100, 1150 және 1200 °C температураларда жүргізілді. Осы температуралардағы ыдырау жылдамдығының константалары сәйкесінше мәндерді құрайды: 0,0005; 0,0017; 0,0038; 0,0058 мин<sup>-1</sup>.

4PbO·PbSO<sub>4</sub> қосылысының ыдырау жылдамдығының тұрақтылары сәйкес температураларда PbO·PbSO<sub>4</sub> және 2PbO·PbSO<sub>4</sub> қосылыстарына қарағанда едәуір төмен болғандықтан, бірдей уақыт аралығында ыдырау дәрежесі төмен мәндерге жетеді. Сонымен, 60 минут ішінде 1050 °C температурада ыдырау дәрежесі 10,95 %, 1100 °C кезінде – 28,55 %, 1150 °C кезінде – 54,0 %, ал 1200 °C кезінде – 71,65 % құрайды. 1050-1100 °C температуралық аралықта активтендіру энергиясы 35 кДж/моль тең болса, температура 1100-ден 1150 °C-қа

дейін көтерілгенде ол 26 кДж/моль мәнге дейін төмендейді. Одан әрі температураны 1150-1200 °С аралыққа дейін жоғарылатқан жағдайда активтендіру энергиясының мәні 15,0 кДж/моль дейін төмендейді. Температураның жоғарылауымен активтендіру энергиясы мәндерінің төмендеуі диффузиялық факторлардың реакция жылдамдығына тежеу әсерінің жоғарылауын көрсетуі мүмкін (сурет 4).



Сурет 4 –  $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  типті қорғасын оксисульфатының ыдырау дәрежесі мен жылдамдығының температураға тәуелділігі

Кинетикалық қисықтардың сипаты, реакциялар жылдамдығының тұрақтыларының мәні және активтендіру энергиясының шамасы  $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  және  $2\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  типті қорғасын оксисульфатының ыдырау процесі кинетикалық режимнен диффузиялық ауыспалы режимінде жүретіндігін көрсетуі мүмкін.  $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  типті қорғасын оксисульфатының ыдырау процесі 1050-1100 °С аралығында кинетикалық режимнен диффузиялық ауыспалы режимінде дамиды, ал 1150-1200 °С аралығында күкірт диоксидінің конденсацияланған және газ тәрізді фазалардың бөліну шекарасындағы диффузиясы басты сатыға айналады [2-3].

Ыдырау жылдамдығының тұрақтылары ыдырайтын бастапқы заттағы реакцияға түспеген сульфаттың мөлшеріне тікелей байланысты. Сульфаттың концентрациясы неғұрлым аз болса, диффузиялық факторлардың ыдырау жылдамдығына әсері соғұрлым жоғары болады және сол уақыт аралығында өзгеру дәрежесі соғұрлым аз болады [4].

#### ӘДЕБИЕТТЕР

- 1 Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1976. – 374 с.
- 2 Болдырев В.В. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. – Томск, 1958. – 332 с.
- 3 Розовский А.Я. Кинетика топочимических реакций. – М.: Химия, 1974. – 224 с.
- 4 Семиохин И.А. и др. Кинетика химических реакций. – М., 1995. – 346 с.

#### Кинетика термохимического разложения сульфатов свинца

Г. Ж. Молдабаева<sup>id</sup>, А. Кульчикаева<sup>id</sup>

**Аннотация.** Исследована кинетика разложения оксисульфатов свинца типа  $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ ,  $2\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  и  $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ . Установлено, что для всех этих соединений экспериментальные данные описываются уравнением Рогинского, согласно которому скорость процесса контролируется на границе раздела исходной и конечной фаз и обычно пропорциональна поверхности реагента, вступившего в реакцию. Оксисульфаты свинца типа  $2\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  и  $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  по существу являются продуктами разложения моносульфата свинца ( $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ ). В связи с этим константы скорости разложения находятся в прямой зависимости от содержания непрореагировавшего сульфата в исходном веществе, подвергающемся разложению.

**Ключевые слова.** степень взаимодействия, скорость взаимодействия, кинетика, константа скорости, оксисульфаты свинца, пыль, шлак.

## Kinetics of thermochemical decomposition of lead sulphates

G. Zh. Moldabaeva<sup>Ⓛ</sup> A. Kulchikayeva<sup>Ⓛ</sup>

**Abstract.** The kinetics of lead oxysulphate decomposition of  $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ ,  $2\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  and  $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  types has been studied. It was found that for all these compounds the experimental data are described by Roginsky equation, according to which the process speed is controlled at the interface of the initial and final phases and is usually proportional to the surface of the reagent, which entered into the reaction. Lead oxysulphates such as  $2\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  and  $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  are essentially decomposition products of lead monosulphate ( $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ ). Therefore, the rate of decomposition is directly related to the content of unreacted sulphate in the starting substance to be decomposed.

**Keywords.** degree of interaction, interaction rate, kinetics, rate constant, lead oxysulphates, dust, sludge.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА КРАСНОГО ШЛАМА И ЖЕЛЕЗИСТЫХ ПЕСКОВ

Т.Е. Рымканова , С.Б. Дюсенова   
Satbayev University, Казахстан, г. Алматы  
[s.dyussenova@satbayev.university](mailto:s.dyussenova@satbayev.university)

**Аннотация:** Методами химического, рентгенофлуоресцентного, минералогического, инфракрасной спектроскопии и термического анализа исследован физико-химический состав красного и железистых песков глиноземного производства АО «Алюминий Казахстан» ПАЗа – исходного железосодержащего сырья для получения чугуна, концентратов редких металлов, РЗЭ, диоксида титана и железистых пигментов.

Средняя проба железистых песков имеет следующий химический состав, мас. %: оксид натрия - 0,40; оксид алюминия - 13,4; кремнезем - 4,1; триоксид железа - 56,3; оксид кальция - 4,6; диоксид углерода - 10,3; триоксид серы - 4,2; пентаоксид фосфора - 0,10.

Красный шлам имеет следующий химический состав, %: оксид натрия 12,4; оксид алюминия 20,0; кремнезем 17,8; оксид кальция 0,62; диоксид титана 2,96; триоксид железа 25,9; пентаоксид ванадия 0,63; триоксид хрома 0,03; оксид марганца 0,08; оксид галлия 0,008.

**Ключевые слова.** технология, красный шлам, железистые пески, выщелачивание.

Мировой рынок потребления железистых пигментов составляет около 1,5 млн. тонн в год. По прогнозам мировой рынок производства железистых пигментов к 2021 году в стоимостном выражении может быть оценен в 2 млрд. долларов США.

Железистые пигменты используются в лакокрасочных, строительных материалах, в производстве пластмассы, бумаги, стекла, керамики, кормов, удобрения, косметики, реактивов и т.д.

Железистые пигменты – это природные или искусственные материалы, окрас которых определяется присутствием в их составе оксидов и гидроксидов железа. Железо с кислородом образует ряд оксидов: оксид железа (II) (FeO), оксид железа (III) (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), оксид железа (II, III) (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), гидрат оксида железа (II) FeO·nH<sub>2</sub>O, и гидрат оксида железа (III) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O. Почти все соединения железа окрашены: желтые пигменты являются гидратами оксида железа (II), красные – оксидом железа (III), черные – оксидом железа (II, III), а коричневые – гидратированным оксидом железа (II) или смесью желтых и красных пигментов.

Природные пигменты получают из горных пород, содержащих окрашенные минералы. Искусственные железистые пигменты получают химическим путем. Общим недостатком технологий производства природных и синтетических железистых пигментов является сложность аппаратурно – технологической схемы, которая в основном базируется на использовании кислых сред (рН 1 – 5), что ведет к большим капитальным затратам на строительство и эксплуатацию производств [1-8].

Для получения железистых пигментов в работе предлагается применить способ производства железистых гидрогранатовых пигментов, основой которых являются железистые гидрогранаты.

В качестве железосодержащего сырья использованы красный шлам и железистые пески глиноземного производства Павлодарского алюминиевого завода.

При проведении исследований были использованы физико-химические методы анализа с использованием спектрометра PANalytical B.V. (Голландия) и оптического эмиссионного спектрометра PerkinElmer (США).

*Физико-химический состав красного шлама и железистых песков*

Химический состав красного шлама полученного после переработки бокситов Краснооктябрьского месторождения на глиноземном предприятии АО «Алюминий Казахстан» ПАЗ, мас. %: Na<sub>2</sub>O 12,4; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20,0; SiO<sub>2</sub> 17,8; CaO 0,62; TiO<sub>2</sub> 2,96; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 25,9; V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,63; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,03; MnO 0,08; Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,008; п.п 19,57.

Рентгенофазовый состав красного шлама представлен на рисунке 1 и в таблице 1.

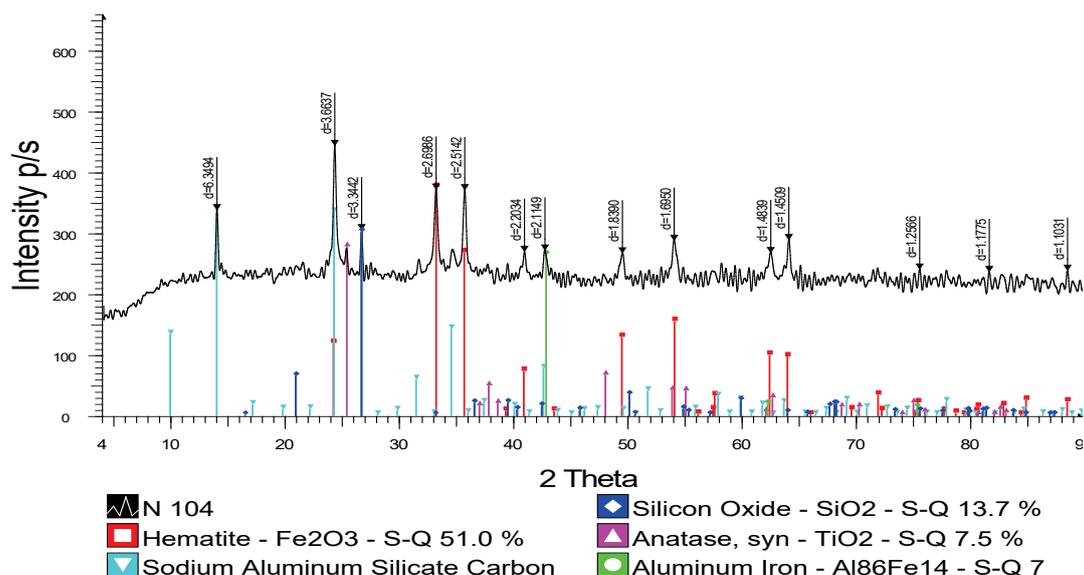


Рисунок 1 – Рентгенограмма красного шлама

Таблица 1 – Рентгенофазовый анализ красного шлама

Наименование	Формула	%
Гематит	$Fe_2O_3$	31,1
Содалит	$Na_8(AlSiO_4)_6(CO_3)_{1.09}$	46,3
Кварц	$SiO_2$	13,7
Анализ	$TiO_2$	3,1

Проведен ситовой анализ пробы железистого песка. Химический анализ железистых песков, разделенных на фракции и усредненной пробы приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав фракций железистых песков, %

	$Na_2O$	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	$CaO$	$CO_2$	$SO_3$	$P_2O_5$
Усредненная проба	0,40	13,4	4,1	56,3	4,6	10,3	4,2	0,10
(-3+1)	0,44	22,3	2,6	39,65	5,4	12,6	3,2	0,13
(-1+0,63)	0,44	16,0	3,4	46,5	5,5	14,1	3,8	0,09
(-0,63+0,25)	0,40	11,5	4,1	54,7	5,5	12,1	4,3	0,09
(-0,25+0,15)	0,40	9,8	4,5	60,4	4,1	8,3	4,2	0,13
(-0,15)	0,50	10,4	3,1	60,9	4,0	8,6	4,5	0,12

Из таблицы видно, что содержание основных компонентов - оксида алюминия и оксида железа с уменьшением крупности материала изменяется разнонаправлено: содержание первого уменьшается, а второго возрастает.

В исследованиях для переработки была использована усредненная проба железистых песков, предварительно измельченная до крупности – 0,1 мм.

Результаты рентгенофазового анализа усредненной пробы железистого песка приведены в таблице 3 и на рисунке 2.

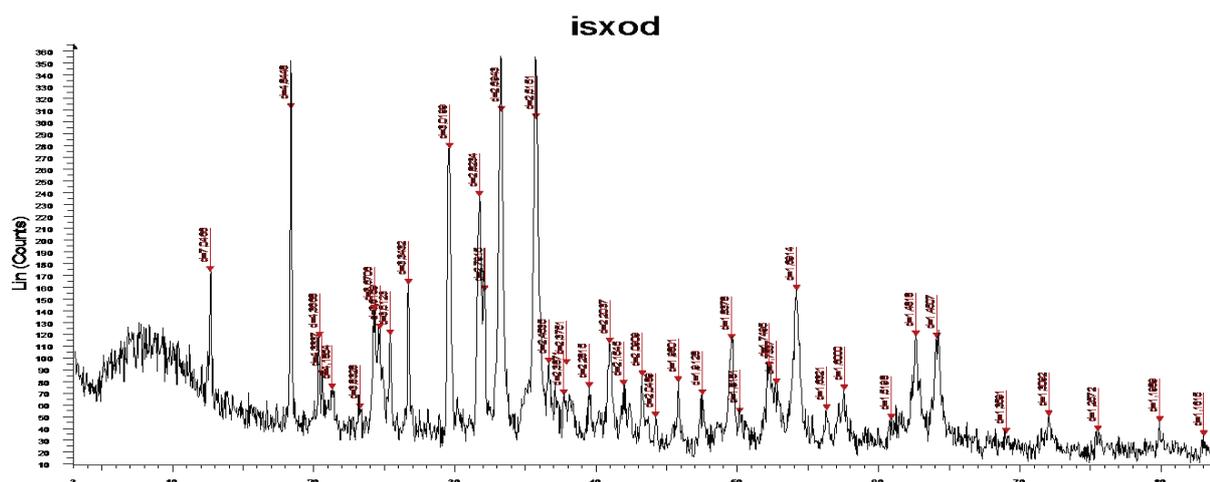
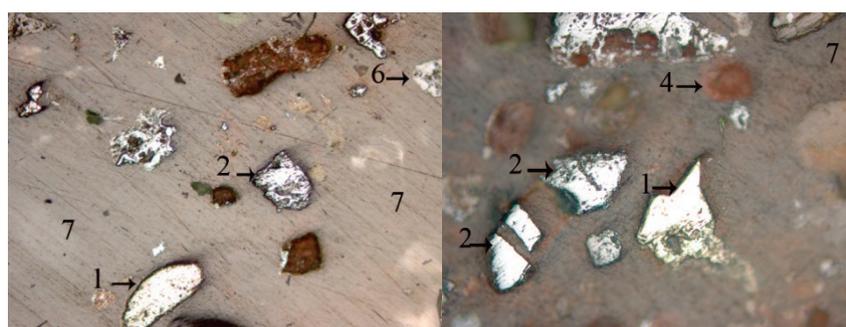


Рисунок 2 – Рентгенограмма усредненной пробы железистого песка

Таблица 3 – Рентгенофазовый состав усреднённой пробы железистых песков.

Название компонента	Формула	%
Гематит	$Fe_2O_3$	29,12
Гибсит	$Al(OH)_3$	11,6
Гетит	$Fe^{+3}O(OH)$	8,62
Магнетит	$Fe_3O_4$	6,19
Серпентин	$(Mg,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$	8,94
Кварц	$SiO_2$	5,8
Сидерит	$FeCO_3$	8,14
Гипс	$CaSO_4$	3,7
Кальцит	$CaCO_3$	8,49
Каолинит	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	7,04
Пирит	$FeS_2$	2,58
Андрадит	$Ca_3Fe_2^{+3}(SiO_4)_3$	2,58

Минералогический анализ усредненной пробы железистых песков представлен на рисунке 3.



Увеличение x 100

Увеличение x200

Рисунок 3 – Микрофотографии усредненной пробы железистого песка

Таким образом:

- методами химического, рентгенофлуоресцентного, минералогического, инфракрасной спектроскопии и термического анализа исследован физико-химический состав красного и железистых песков глиноземного производства АО «Алюминий Казахстана» ПАЗа – исходного железосодержащего сырья для получения чугуна и железоксидных пигментов;

- средняя проба железистых песков имеет следующий химический состав, мас. % : Na<sub>2</sub>O - 0,40; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 13,4; SiO<sub>2</sub> - 4,1; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 56,3; CaO - 4,6; CO<sub>2</sub> - 10,3; SO<sub>3</sub> - 4,2; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 0,10 и вещественный состав % : гематит 29,12; гибсит 11,6; гетит 8,62; магнетит 6,19; серпентин 8,94; кварц 5,8; сидерит 8,14; гипс 3,7; кальцит 8,49; каолинит 7,0; 4пирит 2,58; андрадит 2,58;

- красный шлам имеет следующий химический состав, мас. %: Na<sub>2</sub>O 12,4; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20,0; SiO<sub>2</sub> 17,8; CaO 0,62; TiO<sub>2</sub> 2,96; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 25,9; V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,63; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,03; MnO 0,08; Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,008; п.п 19,57 и вещественный состав, %: гематит 54,9; содалит 22,3; кварц 14,7; анатаз 8,1.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ибрагимов А.Т., Будон С.В. Развитие технологии производства глинозема из бокситов Казахстана. - Павлодар, 2010 г. - С. 304.
2. А.И. Иванов, Г.Н. Кожевников, Ф.Г. Ситдииков, Л.П. Иванова. Комплексная переработка бокситов. Екатеринбург : Изд-во УрО РАН, 2003. - 180 с.
3. Шморгуненко Н.С., Корнев В.И. Комплексная переработка и использование отвальных шламов глиноземного производства. – М.: Металлургия, 1982. – 128 с.
4. Ни Л.П., Ловаши И., Зазубин А.И., Евсеев Ю.Н. К вопросу о комплексной переработке красных шламов // Вестн. АНКазССР. 1975. №1.– С. 30-33.
5. Borra C.R., Pontikes Y., Binnemans K., Gerven T.V. Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud). // Minerals Engineering. 2015. - №76. - Pp. 20-27.
6. B. Mishra, A. Staley, D. Kirkpatrick. Recovery and utilization of iron from red mud // Light Metals. 2001. – Pp.149-156.
7. Mingjun Rao, Jinqiang Zhuang, Guanghui Li, Jinghua Zeng, Tao Jiang. Iron Recovery from Red Mud by Reduction Roasting-Magnetic Separation // Light Metals 2013. – Pp.125-130.
8. Hanne Sellaeg, LeivKolbeinsen, and JafarSafarian. Iron Separation from Bauxite Through Smelting-Reduction Process // Light Metals 2017. – Pp.127-135.

#### Қызыл шламмен темірлі құмдардың физика-химиялық құрамын зерттеу

Т.Е. Рымканова , С.Б. Дюсенова 

**Аңдатпа.** «Алюминий Қазақстан» АҚ ПАЗ-ның алюминий өндірісінің шойын және теміртотықты, сирек металдардың концентраттары, СЖЭ, титан диоксиді және темір оксидті пигмент алу үшін бастапқы құрамында темір бар шикізаттардан – қызыл шлам және темірлі құмдарының физика-химиялық құрамдары химиялық, рентгенфлуоресцентті, минералогиялық, инфрақызыл спектроскопиялық және термиялық талдау әдістерімен зерттелді.

Темірлі құмдардың орташа үлгісі келесі химиялық құрамға ие, масс. %: натрий оксиді - 0,40; алюминий оксиді - 13,4; кремний диоксиді - 4,1; темір триоксиді - 56,3; кальций оксиді - 4,6; көмірқышқыл газы - 10,3; күкірт триоксиді - 4,2; фосфор пентоксиді - 0,10.

Қызыл балшық келесі химиялық құрамға ие, %: натрий оксиді 12,4; алюминий оксиді 20,0; кремний диоксиді 17,8; кальций оксиді 0,62; титан диоксиді 2,96; темір триоксиді 25,9; ванадий пентоксиді 0,63; хром үш тотығы 0,03; марганец оксиді 0,08; галий оксиді 0,008.

**Негізгі сөздер.** технология, қызыл шлам, темірлі құмдар, шаймалау.

#### Study of the physicochemical composition of red mud and ferruginous sands

T.Ye. Rymkanova , S.B. Dyussenova 

**Abstract.** Methods of chemical, X-ray fluorescence, mineralogical, infrared spectroscopy and thermal analysis have been used to study the physicochemical composition of red and ferruginous alumina sands produced by JSC "Aluminium Kazakhstan" PAZ - the initial iron-containing raw material for the production of cast iron, concentrates of rare metals, REE, titanium dioxide and iron oxide pigments.

The average sample of ferruginous sands has the following chemical composition, wt. %: sodium oxide - 0.40; aluminum oxide - 13.4; silica - 4.1; iron trioxide - 56.3; calcium oxide - 4.6; carbon dioxide - 10.3; sulfur trioxide - 4.2; phosphorus pentoxide - 0.10.

Red mud has the following chemical composition, %: sodium oxide 12.4; aluminum oxide 20.0; silica 17.8; calcium oxide 0.62; titanium dioxide 2.96; iron trioxide 25.9; vanadium pentoxide 0.63; chromium trioxide 0.03; manganese oxide 0.08; gallium oxide 0.008.

**Keywords.** technology, red mud, ferruginous sands, leaching.

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДА КРЕМНИЯ КАРБИДОМ И ОКСИКАРБИДОМ АЛЮМИНИЯ С ОБРАЗОВАНИЕМ СИЛИЦИДОВ ЖЕЛЕЗА

Шевко В.М. <sup>1</sup>, Айткуллов Д.К. <sup>2</sup>, Бадикова А.Д. <sup>1</sup>, Миркаев Н.М. <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан

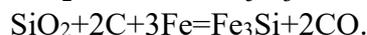
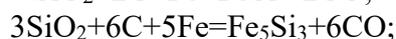
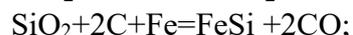
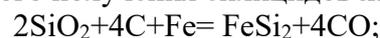
<sup>2</sup>Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан, Алматы, Казахстан

[sunstroke\\_91@mail.ru](mailto:sunstroke_91@mail.ru)

**Аннотация.** В статье приводятся результаты исследований по взаимодействию оксида кремния с карбидом и оксикарбидом алюминия ( $Al_4C_3$  и  $Al_2OC$ ), образующихся при электротермическом получении силумина, в присутствии железа. Исследования проводились методом термодинамического прогнозирования с использованием программного комплекса HSC - 6,0, основанного на принципа минимума энергии Гиббса. Найдено, что замена углерода на  $Al_4C_3$  и  $Al_2OC$  позволяет в присутствии железа заметно уменьшить температуру начала образования силицидов железа и элементного кремния; температура образования  $FeSi$  при использовании  $Al_4C_3$  снижается от  $933\text{ }^{\circ}C$  до  $600\text{ }^{\circ}C$ , элементного кремния от  $1320\text{ }^{\circ}C$  до  $1150\text{ }^{\circ}C$ ,  $FeSi_2$  от  $1450\text{ }^{\circ}C$  до  $1290\text{ }^{\circ}C$ ; восстановление  $SiO_2$  до  $FeSi_2$  в присутствии  $Al_4C_3$  и  $Al_2OC$  позволяет уменьшить затраты энергии соответственно в 8,9 и 6,2 раза.

**Ключевые слова.** ферросилиций, оксид кремния, углерод, карбид алюминия, оксикарбид алюминия, энергия Гиббса

При производстве ферросилиция наиболее распространенным восстановителем является углерод, который используется в виде кокса, бурого угля, уголь марки СС антроцит, спецкокс, гидролизный лигнин, шунгит [1-7] отходы графитировочных печей, тощий каменный уголь. Основные реакция углетермического получения силицидов железа имеют вид:



Скорость углетермического образования силицидов железа имеет ограничения, связанные ограничением восстановительной способности углерода. В соответствии с диаграммой  $\Delta G_T$  образования оксидов металлов из металла и кислорода и CO из углерода и кислорода [8] уменьшить температуру восстановления кремния из  $SiO_2$  можно если в место углерода использовать алюминий (т.к.  $\Delta G_T Al_2O_3$  до  $2000^{\circ}C$  более отрицательная в сравнение  $SiO_2$ ). Однако алюминий – это дорогой металл. Согласно Лондонской бирже металлов 1т алюминия стоит 3604 долларов США [9]. Поэтому для снижения себестоимости производства рациональным является использование менее дорогостоящих алюминий содержащих веществ.

Настоящая работа связана с определением возможности использования карбида и оксикарбида алюминия ( $Al_4C_3$  и  $Al_2OC$ ) образующихся при электротермическом получении силумина [10].

Исследования проводились методом термодинамического моделирования с использованием программного комплекса HSC-6.0 [11]. Были использованы две опции этого комплекса Reaction Equations для расчета  $\Delta H$  и  $\Delta G$  и Equilibrium Composition для определения равновесного количественного распределения элементов. Степень распределения кремния рассчитывалась по разработанному нами алгоритму [12].

В таблицах 1, 2 и на рисунках 1, 2 показано влияние температуры на изменение свободно энергии Гиббса ( $\Delta G^0_T$ ) рассмотренных реакций:



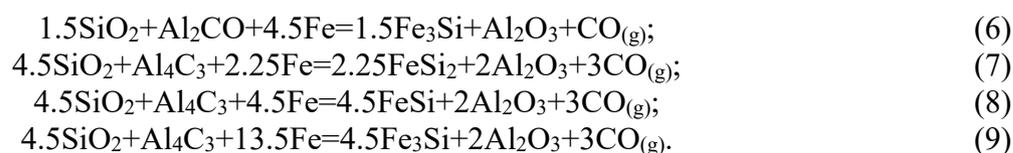
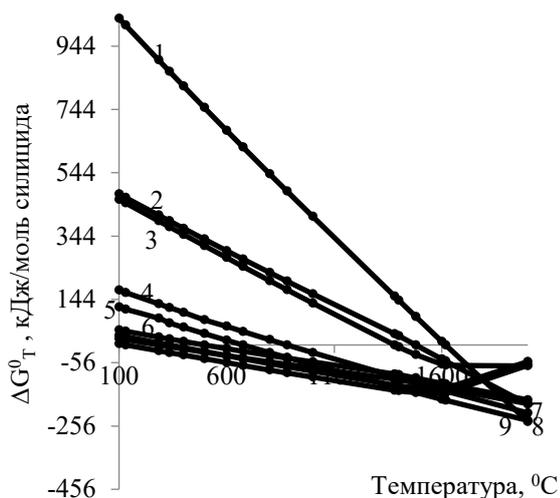


Таблица 1- Влияние температуры на  $\Delta G^0_T$  (кДж) реакций образования силицидов железа

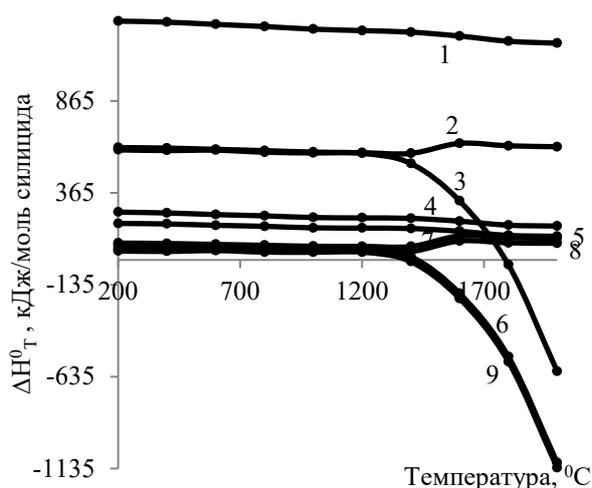
№	Температура, °C															
	100	130.5	283.8	333.9	400	496.1	600.0	675.6	880.4	1000	1380.4	1400	1478.6	1600	1617.9	2000
1	1032.1	1010.2	900.3	864.6	817.7	750.0	677.6	625.5	486.2	406.1	154.2	141.3	89.8	11.0	0.0	242.3
2	476.6	465.5	410.1	392.0	368.4	334.2	297.8	271.5	201.6	161.5	35.3	28.8	0.0	-44.5	-51.0	187.4
3	460.0	448.7	391.7	373.2	348.9	313.8	275.7	247.9	174.5	132.3	0.0	-6.4	-30.3	-60.6	-64.1	-66.3
4	259.4	248.5	194.7	177.3	154.6	119.0	88.2	63.9	0.0	-36.1	-149.5	-155.3	-178.6	-213.7	-218.7	322.0
5	70.5	64.9	37.2	28.2	16.6	0.0	-17.5	-29.9	-62.2	-80.3	-137.5	-140.5	-156.6	-181.8	-185.4	260.3
6	45.6	39.6	9.6	0.0	-12.5	-30.6	-50.5	-65.3	102.9	124.1	190.4	193.2	202.1	205.9	-205.1	-78.6
7	268.6	253.9	189.8	156.7	125.6	80.9	33.7	0.0	-88.7	138.9	297.0	305.1	337.6	386.4	-393.5	536.4
8	91.0	75.8	0.0	-24.5	-56.5	102.5	151.0	185.4	275.3	325.7	485.4	493.7	539.5	611.3	-621.5	834.3
9	16.3	0.0	-82.5	109.2	144.0	194.3	250.2	291.6	397.4	457.1	644.0	651.8	676.0	683.6	-680.6	289.3

Таблица 2- Влияние температуры на  $\Delta H^0_T$  (кДж) реакций образования силицидов железа

№ реакции	Температура, °C									
	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
1	1299.7	1293.9	1281.7	1270.2	1255.8	1247.9	1239.7	1218.3	1190.1	1179.2
2	611.6	608.6	602.0	594.8	587.0	583.7	579.8	634.4	621.2	616.0
3	598.9	595.4	597.3	586.3	582.1	579.8	524.9	321.4	-25.6	-606.3
4	390.4	383.5	370.3	359.9	346.3	343.0	339.5	316.7	283.7	276.8
5	137.9	134.2	126.8	119.5	111.8	111.1	109.8	196.3	181.1	178.0
6	118.8	114.3	119.8	106.7	104.5	105.3	27.4	-273.3	-789.1	-1655.5
7	447.3	440.8	424.4	411.7	393.3	389.7	385.3	351.1	301.0	289.5
8	275.3	268.3	249.4	230.3	209.1	208.4	205.3	464.8	418.7	408.5
9	218.2	208.6	228.4	192.0	187.3	191.0	-41.8	-944.0	-2491.8	-5092.0



Цифры у линий- номера реакций  
Рисунок 1-Влияние температуры на  $\Delta G^0_T$  (кДж/моль силицида)

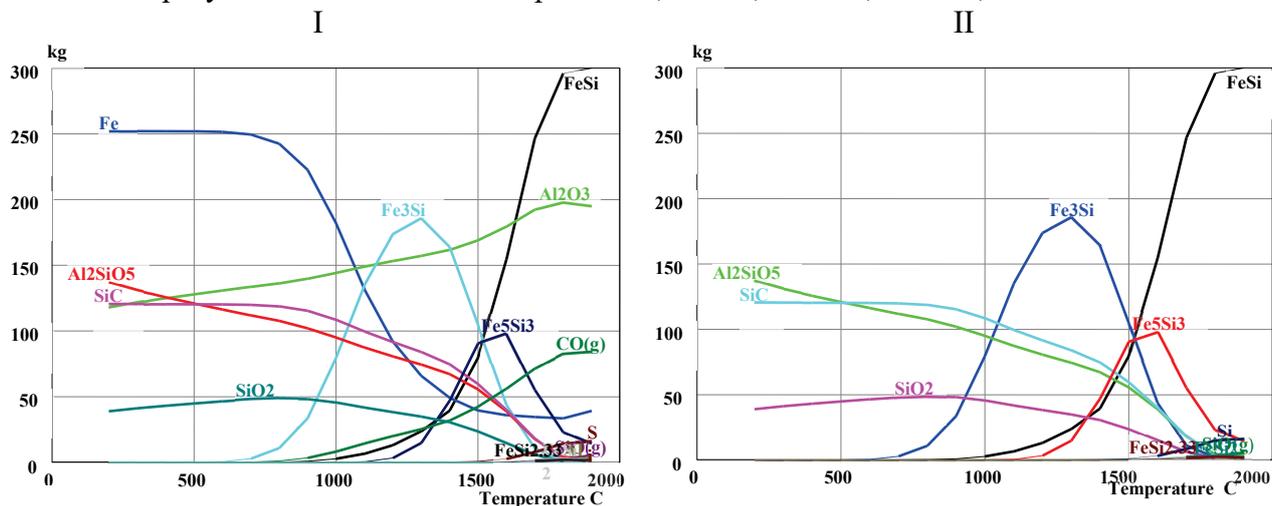


Цифры у линий- номера реакций  
Рисунок 2-Влияние температуры на  $\Delta H^0_T$  (кДж/моль силицида)

Из таблицы 1 и рисунка 1 видно, что в сравнении с углестермическим получением силицидов железа получение силицидов с использованием  $Al_4C_3$  и  $Al_2O_3C$  позволяет значительно уменьшить температуру начала образования силицидов. Так  $Al_4C_3$  позволяет уменьшить температуру начала образования  $FeSi_2$  от  $1616,9^{\circ}C$  до  $283,9^{\circ}C$ ,  $FeSi$  – от  $1478,4^{\circ}C$  до температуры  $1200^{\circ}C$ . Так же, но несколько менее эффективно, влияет  $Al_2O_3C$  на уменьшение температуры начала образования силицидов железа. Так температура начала образования  $FeSi_2$  уменьшается от  $1616,9^{\circ}C$  до  $880,9^{\circ}C$ , а  $FeSi$  от  $1478,4^{\circ}C$  до  $496,5^{\circ}C$ .

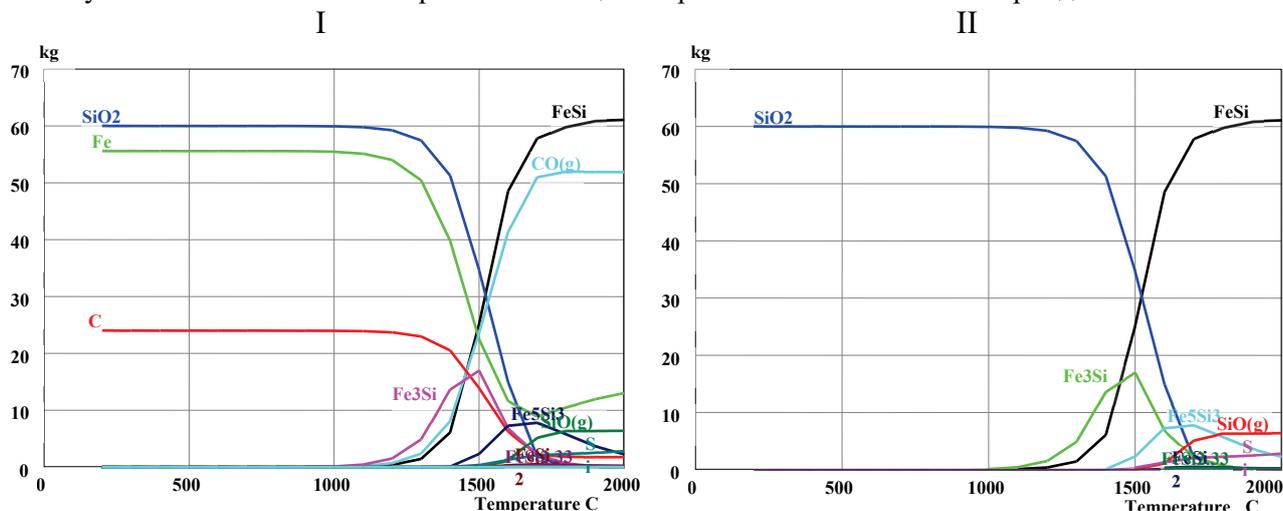
В таблице 2 и рисунке 2 показано влияние температуры на тепловой эффект реакций причем на рисунке 2 показано влияние температуры на  $\Delta H^0$  приведенного к 1 моль силицида железа. Видно, что восстановление  $SiO_2$  до силицидов железа карбидом и оксикарбидом алюминия позволяет уменьшить расход энергии на процессе (в сравнение с углестермическим восстановлением  $SiO_2$  до силицидов железа). Так при  $1800^{\circ}C$  в присутствии  $Al_4C_3$  образование  $FeSi_2$  расход энергии уменьшается от 1190,0 до 133,7 кДж (т.е. уменьшается в 8,9 раза), а в присутствии  $Al_2O_3C$  – от 119,0 до 189,1 кДж (т.е. уменьшается в 6,2 раза).

На рисунках 3 и 4 показано равновесное количественное общее распределение и распределение кремнийсодержащих продуктов восстановления  $SiO_2$  углеродом и  $Al_4C_3$ . Видно, что в присутствии  $Al_4C_3$  образование  $Fe_3Si$  происходит при  $428^{\circ}C$ ,  $FeSi$  –  $600^{\circ}C$ ,  $Fe_5Si_3$  –  $960^{\circ}C$ ,  $Si$  –  $1150^{\circ}C$  и  $FeSi_2$  –  $1290^{\circ}C$ , тогда как при углестермическом восстановлении  $SiO_2$  эти вещества образуются соответственно при  $838^{\circ}C$ ,  $933^{\circ}C$ ,  $1360^{\circ}C$ ,  $1320^{\circ}C$ ,  $1450^{\circ}C$ .



I-общее распределение, II-кремнийсодержащие вещества

Рисунок 3-Количественное образование веществ при восстановлении  $SiO_2$  карбидом алюминия



I-общее распределение, II-кремнийсодержащие вещества

Рисунок 4- Количественное образование кремнийсодержащих веществ при восстановлении  $SiO_2$  углеродом

На основании полученных результатов по взаимодействию  $\text{SiO}_2$  с углеродом, карбидом алюминия и оксикарбидом алюминия можно сделать следующие выводы:

-замена углерода на  $\text{Al}_4\text{C}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  позволяет в присутствии железа заметно уменьшить температуру начала образования силицидов железа и элементного кремния.

-температура образования  $\text{FeSi}$  при использовании  $\text{Al}_4\text{C}_3$  снижается от  $933^\circ\text{C}$  до  $600^\circ\text{C}$ , элементного кремния от  $1320$  до  $1150^\circ\text{C}$ ,  $\text{FeSi}_2$  от  $1450^\circ\text{C}$  до  $1290^\circ\text{C}$ .

-восстановление  $\text{SiO}_2$  до  $\text{FeSi}_2$  в присутствии  $\text{Al}_4\text{C}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  позволяет уменьшить затраты энергии соответственно в 8,9 и 6,2 раза.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Святлов Б., Головачев Н., Нурмуханбетов Ж. Применение Майкубенских бурых углей при выплавке высококремнистых марок ферросилиция //Физико-химические и технологические вопросы металлургического производства Казахстана. Сб. научных трудов ХМИ. 2002. –Т.30. –кн. 2. –С.345-352.

2. Святлов Б., Головачев Н., Платонов В. Использование углей Кузбасского угольного бассейна при производстве ферросплавов// Физико-химические и технологические вопросы металлургического производства Казахстана. Сб. научных трудов ХМИ. 2002. –Т.3. –кн. 2. –С.336-340.

3. Святлов Б. Промышленные испытания Листвянского антрацита при производстве углеродистого феррохрома //Физико-химические и технологические вопросы металлургического производства Казахстана. Сб. научных трудов ХМИ. 2002. –Т.30. –кн. 2. –С.319-324.

4. А.С №648635 СССР. Шихта для выплавки ферросилиция /Луговцев И.В., Хрюкин Д.З., Мураховский В.В. и др.; опубл. 25.02.1979. -бюл.№7. -С.102.

5. Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования /Под ред. В.А.Соколова и Ю.К.Калинина. – Петрозаводск: Карелия, 1975. -240с.

6. Кравченко В.А., Невский Р.А., Сергеев Г.Н. и др. Выплавка ферросилиция с использованием шунгитовых пород Карелии взамен кокса и кварцита //Сталь. -№2, 1975. –С.130-132.

7. Шевко В.М., Сержанов Г.М., Каратаева Г.Е., Утеева Р.А.Выплавка ферросплавов с применением некоксующихся углей и отходов их добычи: (монография). – Шымкент, ЮКГУ им.М.Ауэзова, 2015. -237с

8. Гасик М.И.,Лакишев Н.П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. -М.:СП Интернет Инжиниринг,1999. -764с.

9. LME.London Metal Exchange. <https://www.lme.com/>[Дата обращения: 20.03.2022]

10. Рагулина Р. И., Емлин Б. И. Электротермия кремния и силумина. - М. : Металлургия, 1972. - 240 с

11. Roine, A. HSC Chemistry Software, Metso Outotec, Pori 2021. Available at: [www.mogroup.com/hsc](http://www.mogroup.com/hsc) [Дата обращения: 11.10.2021]

12. Шевко В.М., Сержанов Г.М., Каратаева Г.Е., Аманов Д.Д. Расчет равновесного распределения элементов применительно к программному комплексу HSC-5.1. Программа для ЭВМ. Свидетельство на объект, охраняемый авторским правом РК №1501 от 29 января 2019г.

#### Темір силицидтерінің түзілуімен кремний оксидін алюминий карбидімен және алюминий оксикарбидімен тотықсыздандыру

Шевко В.М.<sup>1</sup>, Айткулов Д.К.<sup>2</sup>, Бадикова А.Д.<sup>1</sup>, Миркаев Н.М.<sup>1</sup>

**Андатпа.** Мақалада кремний оксидінің Темірдің қатысуымен силуминнің электротермиялық өндірісі кезінде пайда болатын алюминий карбидімен және оксикарбидімен ( $\text{Al}_4\text{C}_3$  және  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) әрекеттесуі бойынша зерттеулердің нәтижелері келтірілген. Зерттеулер Гиббс энергиясының минималды принципіне негізделген HSC - 6,0 бағдарламалық кешенін қолдана отырып, термодинамикалық болжау әдісімен жүргізілді. Көміртекті  $\text{Al}_4\text{C}_3$  және  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -қа ауыстыру темір болған кезде темір мен элементтік кремний силицидтерінің пайда болу температурасын едәуір төмендетуге мүмкіндік береді;  $\text{Al}_4\text{C}_3$  пайдалану кезінде  $\text{FeSi}$  түзілу температурасы  $933^\circ\text{C}$ -тан  $600^\circ\text{C}$ -қа дейін, элементтік кремний  $1320^\circ\text{C}$ -тен  $1150^\circ\text{C}$ -ке дейін,  $\text{FeSi}_2$   $1450^\circ\text{C}$ -тен  $1290^\circ\text{C}$ -ке дейін төмендейді;  $\text{Al}_4\text{C}_3$  және  $\text{Al}_2\text{O}_3$  қатысуымен  $\text{SiO}_2$ -ді  $\text{FeSi}_2$ -ге қалпына келтіру энергия шығындарын сәйкесінше 8,9 және 6,2 есе азайтуға мүмкіндік береді.

**Негізгі сөздер.** ферросилиций, кремний оксиді, көміртек, алюминий карбиді, алюминий оксикарбиді, Гиббс энергиясы

**Reduction of silicon oxide with aluminum carbide and aluminum oxycarbide to form iron silicides**  
Shevko V.M.<sup>1</sup> , Aitkulov D.K.<sup>2</sup> , Badikova A.D.<sup>1\*</sup> , Mirkaev N.M.<sup>1</sup> 

**Abstract.** The article presents the results of research on the interaction of silicon oxide with aluminum carbide and oxycarbide ( $Al_4C_3$  and  $Al_2OC$ ), formed during the electrothermal production of silumin, in the presence of iron. The studies were carried out by the method of thermodynamic forecasting using the software package HSC - 6.0, based on the principle of minimum Gibbs energy. It was found that the replacement of carbon with  $Al_4C_3$  and  $Al_2OC$  in the presence of iron makes it possible to significantly reduce the temperature at which iron and elemental silicon silicides begin to form; the temperature of formation of FeSi when using  $Al_4C_3$  decreases from 933 °C to 600 °C, elemental silicon from 1320 °C to 1150 °C,  $FeSi_2$  from 1450 °C to 1290 °C; the reduction of  $SiO_2$  to  $FeSi_2$  in the presence of  $Al_4C_3$  and  $Al_2OC$  makes it possible to reduce energy costs by 8.9 and 6.2 times, respectively.

**Keywords.** ferrosilicon, silicon oxide, carbon, aluminum carbide, aluminum oxycarbide, Gibbs energy

## ИССЛЕДОВАНИЕ БАКТЕРИАЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД

Г.С. Турысбекова<sup>ID</sup>, Е.С. Ергалиев<sup>ID</sup>  
Satbaev University, г. Алматы, Казахстан  
[erasulergaliev@gmail.com](mailto:erasulergaliev@gmail.com)

**Аннотация.** В данной работе предоставлены исследования бактериального выщелачивания золотосодержащих руд. Бактериальное окисление относится к одной из современных и эффективных технологий в области переработки упорных золотосодержащих сульфидных руд. Данная технология характеризуется простотой технологического оформления и экологической безопасностью. Золотосодержащую руду подавали в состав бактериального выщелачивания в виде суспензии. Для окисления использовали бактерии *Thiobacillus ferrooxidans*. В результате была достигнута высокая степень извлечения металла. Установлены основные параметры технологии биологического окисления для данных концентратов сульфидных упорных руд: температура среды 25–28 °С, уровень pH = 1.5–1.6. В результате гидрометаллургическим методом установлено, биоораствор с концентрацией трехвалентного железа 20 г/л и количеством колоний  $6 \cdot 10^6$ , извлечение в раствор составило меди - 98,57 %, цинка - 50 %, мышьяка - 67 %, никеля - 33,3 %.

**Ключевые слова.** золотосодержащая руда, биоокисление, бактериальное выщелачивание, бактерий *thiobacillus ferrooxidans*.

**Введение.** Все это определяет актуальность и необходимость решения проблем извлечения ценных компонентов из минерального сырья.

Проблема извлечения благородных металлов из технологически упорных руд и техногенного сырья, не подлежащих обработке простыми (общепринятыми в промышленной практике) методами, является одной из наиболее важных и актуальных в цветной металлургии. Современные научные исследования направлены на применение биотехнологических методов извлечения, которые являются наиболее экономически выгодными и экологически безопасными. Перспективным способом в этом отношении является бактериальное окисление сульфидных минералов последующим выщелачиванием золота.

Биоокисление и биовыщелачивание сегодня — один из простых способов извлечения металлов из техногенного сырья, так как микроорганизмы, используемые в этом процессе, являются постоянными аборигенами месторождений цветных и благородных металлов. Разнообразные ландшафтно-климатические условия большинства месторождений Казахстана способствуют концентрированию эндемичных видов микроорганизмов, специфичных только для условий того или иного местообитания. Многими учеными показаны преимущества процессов биовыщелачивания и биоокисления с использованием промышленно ценных штаммов микроорганизмов для извлечения золота и сопутствующих металлов из техногенного сырья. Обзор научно-технической литературы и патентные исследования в области биохимического вскрытия минерального сырья с использованием микроорганизмов свидетельствуют о новизне предлагаемого для реализации научного проекта, позволяющем повысить извлечение золота при переработке упорного золотосодержащего сырья на 2-3 %. [1]-[9].

В Республике Казахстан имеется ряд месторождений, где целесообразно получение металлов способом бактериально-химического выщелачиванием. Например, на различных месторождениях (Аксу, Бестобе, Актогай, Коунрад, Жезказган, Жайрем, Бакырчик, Васильковское и т.д.) имеются огромные запасы бедных, заброшенных, забалансовых и труднообогатимых руд. Наиболее перспективными для извлечения золота в этих условиях можно считать биотехнологическим методом.

**Методика проведения лабораторных исследований.** При проведении исследований были использованы физико-химические методы анализа; бактериологический, рентгенофлуоресцентный, рентгенофазовый. По результатам рационального анализа содержание

золото, составило 2,62 г/т. После определения элементного состава, рентгенофазовым анализом определялись основные фазовые компоненты. Согласно данным рентгенофазового анализа установлено, что основная масса породообразующего материала представлена кварцем 55,5 %, в заметных количествах присутствуют также альбит 11 %, клинохлор 12 % и мусковит 7,5 %.

*Экспериментальные результаты и их обсуждение.* Основной задачей процесса биовыщелачивания является окисление сульфидных минералов и выделение тонко вкрапленного золота для следующего цикла цианирования. Для выполнения этой задачи бактерии должны быть жизнеспособными и активными. Сера и железа образуют химический окислитель  $Fe^{3+}$  и растворитель - серную кислоту. Поэтому расход  $H_2SO_4$  при бактериальном выщелачивании снижается.  $Fe^{3+}$ . Наибольшая скорость бактериального выщелачивания достигается при тонком измельчении руды (200 меш и меньше), в плотных пульпах (до 20% твёрдого), при активном перемешивании и аэрации пульпы, а также оптимальных для бактерий рН, температуре и высоком содержании клеток бактерий ( $10 \times 10^6$  в 1 мл пульпы). Скорость окисления сульфидных минералов в присутствии бактерий возрастает в сотни и тысячи раз, по сравнению с химическим процессом. На рисунке 1 предоставлены клетки тионовых бактерий *Thiobacillus ferrooxidans*.



Рисунок 1 - Клетки тионовых бактерий *Thiobacillus ferrooxidans* под микроскопом

Биоокисление сырья проводили с бактериальными растворами разной концентрации 5,10,20 г/л  $Fe^{+3}$ . Растворы для биоокисления готовили с аэрацией в течении 10 суток на среде Сильвермана и Люндгрена 9К г/л:  $(NH_4)_2SO_2 - 3$ ;  $KCl - 0,1$ ;  $K_2HPO_4 - 0,5$ ;  $MgSO_4 \cdot 7H_2O - 0,5$ ;  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O - 0,01$ ;  $FeSO_4 \cdot 7H_2O - 44,2$ . Определяли количество образовавшегося трехвалентного железа. А также проводился подсчет колоний клеток микроорганизмов, которые составили: в опыте №1 -  $4 \times 10^5$ , в опыте №2 -  $2 \cdot 10^6$ , в опыте №3 -  $6 \times 10^6$ . После процесса биоокисления пульпа отфильтровывалась, кек и фильтрат на анализ.

Основная часть цветных металлов после процесса биоокисления перешла в раствор, что благоприятно сказывается на дальнейшем выщелачивании золота из полученного кека. Такие металлы как медь, извлечение в раствор в опыте №3 с концентрацией трехвалентного железа-20 г/л и количеством колоний- $6 \cdot 10^6$ , составило 98,57 %, цинк-50 %, мышьяк-67 %, никель-33,3 %. Из результатов видно, что биораствор с концентрацией трехвалентного железа 20 г/л показал наилучшие показатели.

*Выводы.* Исследования показали, что, бактериальное выщелачивание- это современный эффективный и экологичный способ переработки золотосодержащих руд. Успешный опыт применения подобной технологии для переработки упорных сульфидных руд в различных странах мира позволяет её использовать на казахстанских производствах. Установлены основные параметры технологии биологического окисления для сульфидных упорных руд:

температура среды если активный перенос, то 25–30 °С, уровень рН =1,5–1,6., биоораствор с концентрацией трехвалентного железа 20 г/л.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Каравайко Г.И., Дубинина Г.А., Кондрагьева Т.Ф. Литотрофные микроорганизмы окислительных циклов серы и железа // Микробиология. - 2006. Т. 75, № 5. - С. 593-629.
- 2 Патент Россия 2385959. МПК С22 В Способ получения золота из сульфидных золотосодержащих руд /Смолянинов В.В., Шехватова Г.В., Смагин В.А. Опубл. 10.04.2010.
- 3 Седельникова Г. В., Савари Е. Е., Заулочный П. А., Кошель Е. А. Извлечение золота из упорных высокосульфидных концентратов с применением биогидрометаллургии // Цветные металлы. - 2012. - № 4. - С. 37–41.
- 4 Johnson D. B., Grail B. M., Hallberg K. B. A new direction for biomining: extraction of metals by reductive dissolution of oxidized ores // Minerals. 2013. No. 3 (1). P. 49–58.
- 5 Nancharaiyah Y. V., Venkata Mohan S., Lens P. N. L. Biological and bioelectrochemical recovery of critical and scarce metals //Trends in Biotechnology. - 2016. Vol. 34, No. 2. P. 137–155.
- 6 Hussin A. M. Ahmed, Ayman A. El-Midany. Statistical optimization of gold recovery from difficult leachable sulphide minerals using bacteria // Materials Testing. 2012. Vol. 54, No. 5. P. 351–357.
- 7 Koizhanova A., Osipovskaja L. New biochemical technology of gold leaching from sulfide ores // Proceedings of the 19th International Biohydrometallurgy Symposium. Changsha, China, 2011. Vol. 2. - P. 756–759.
- 8 Полькин С.И., Адамов Э.В., Панин В.В. Чановый процесс бактериального выщелачивания. Технология и схемы переработки цветных металлов. //Биогеотехнология металлов, 1985. - С. 243.
- 9 Адамов Э.В., Каравайко Г.И. Процессы бактериального выщелачивания в комбинированной технологии переработки минерального сырья // Доклад на симпозиуме «Неделя Горняка 99» Москва, МГТУ. –1999. –С. 46-51.

#### Құрамында алтын бар кендерді бактериялық сілтісіздендіруді зерттеу Г.С. Турысбекова<sup>id</sup>, Е.С. Ергалиев<sup>id</sup>

**Аннотация.** Бұл жұмыста құрамында алтын бар кендердің бактериялық сілтісізденуін зерттеу ұсынылған. Бактериялық тотығу-құрамында алтыны бар сульфидті кендерді өңдеу саласындағы заманауи және тиімді технологиялардың бірі. Бұл технология технологиялық дизайнның қарапайымдылығымен және экологиялық қауіпсіздігімен сипатталады. Құрамында алтын бар кендер суспензия түрінде бактериялық сілтісіздендіру құрамына берілді. Тотығу үшін *Thiobacillus ferrooxidans* бактериялары қолданылды. Нәтижесінде металл алудың жоғары деңгейіне қол жеткізілді. Сульфидті табанды кендердің концентраттары үшін биологиялық тотығу технологиясының негізгі параметрлері белгіленді: орта температурасы 38-40 °С, рН деңгейі =1.5-1.6. Нәтижесінде гидрометаллургиялық әдіспен үш валентті Темірдің концентрациясы 20 г/л және колониялардың саны 6 · 10<sup>6</sup> болатын биоотын анықталды, ерітіндіге алу мыс-98,57 %, мырыш - 50 %, мышьяк -67 %, никель -33,3% құрады.

**Негізгі сөздер.** құрамында алтын бар кен, био-қышқылдану, бактериялды шаймалау, *thiobacillus ferrooxidans* бактериялары

#### Investigation of bacterial leaching of gold-bearing ores G.S. Tueysbekova<sup>id</sup>, E Ergaliev<sup>id</sup>

**Abstract.** This paper presents studies of bacterial leaching of gold-bearing ores. Bacterial oxidation refers to one of the modern and effective technologies in the field of processing resistant gold-bearing sulfide ores. This technology is characterized by simplicity of technological design and environmental safety. The gold-bearing ore was fed into the bacterial leaching in the form of a suspension. *Thiobacillus ferrooxidans* bacteria were used for oxidation. As a result, a high degree of metal extraction was achieved. The main parameters of the biological oxidation technology for these concentrates of sulfide resistant ores have been established: the medium temperature is 38-40 ° C, the pH level is 1.5-1.6. As a result, a hydrometallurgical method has established a bio-solution with a concentration of trivalent iron 20 g / l and the number of colonies is 6 \* 10<sup>6</sup>, extraction into solution was copper - 98.57%, zinc - 50%, arsenic -67%, nickel -33.3%.

**Keywords.** gold-bearing ore, biooxidation, bacterial leaching, *thiobacillus ferrooxidans* bacteria

## МАЗМҰНЫ

### "МИНЕРАЛДЫ ШИКІЗАТТАРДЫ ЖӘНЕ ТЕХНОГЕНДІ ҚАЛДЫҚТАРДЫ БАЙЫТУ" БӨЛІМІ

<i>Смирнова А.В., Медяник Н.Л., Бессонова Ю.А.</i> ТЕМІР КОНЦЕНТРАТЫН ХИМИЯЛЫҚ ӨНДЕУ МӘСЕЛЕСІНДЕ ВАНАДИЙ МЕН ТИТАНДЫ АЛУ МАҚСАТЫНА БАЙЛАНЫСТЫ ТИТАНОМАГНЕТИТ КЕНІН ӨНДІРУ.....	3
<i>Морозов Ю.П., Бекчурина Е.А., Пеньков П.М.</i> БӨЛШЕКТЕР ФОРМАСЫНЫҢ ОЛАРДЫҢ СОҒҒЫ ЖЫЛДАМДЫҒЫН ЕСЕПТЕУ НӘТИЖЕЛЕРІНЕ ӘСЕРІН ӨТЕУ.....	8
<i>Шавақулева О.П., Зинченко А.А., Павлова Е.В., Хардин И.С.</i> МЕДВЕДЕВ КЕН ОРНЫНАН ИЛЬМЕНИТ КОНЦЕНТРАТЫН АЛУ.....	12
<i>Шахалов А.А., Фоменко И.В., Оспанов Е.А., Дерид Е.Ф., Бахвалов С.С.</i> МЫС КОНЦЕНТРАТТАРЫН ГИДРОТЕРМАЛЫҚ ӨНДЕУ СЫЗБАСЫНДА АЛТЫН СУЛЬФИДТІ КОНЦЕНТРАТТАРЫН ҚАЙТА ӨНДЕУ ТЕХНОЛОГИЯСЫН ӨЗІРЛЕУ...	17
<i>Бүркітсетерқызы Г., Каткеева Г.Л., Гизатуллина Д.Р., Жунусов А.М.</i> МОДИФИКАЦИЯЛАНҒАН РЕАГЕНТПЕН ҰСАҚТАУ ДИИРМЕНІНДЕ ТОТЫҚҚАН МЫС КЕНІН СУЛЬФИДТЕУ.....	23
<i>Туребекова К.С., Каткеева Г.Л., Оскембеков И.М., Ақубаева М.А.</i> ТЕХНОГЕНДІ БАРИТ ШИКІЗАТЫН КРЕМНИЙСІЗДЕНДІРУ МҮМКІНДІГІ ЖАЙЛЫ..	29
<i>Семушкина Л.В., Турысбеков Д.К., Нарбекова С.М., Калдыбаева Ж.А., Мухамедилова А.М., Мусина М.М.</i> КОМПОЗИЦИОНДЫ ФЛОТАЦИЯЛЫҚ РЕАГЕНТТІ ҚОЛДАНА ОТЫРЫП, БАЙЫТУ ФАБРИКАЛАРЫНЫҢ АЛТЫНҚҰРАМДЫ ТЕХНОГЕНДІК ҚАЛДЫҚТАРДЫ ӨНДЕУ	34
<i>Турысбеков Д.К., Тусупбаев Н.К., Семушкина Л.В., Нарбекова С.М., Калдыбаева Ж.А., Мухамедилова А.М.</i> ФЛОТО РЕАГЕНТ ЕРІТІНДІСІНІҢ СУ-АУАМИКРОДИСПЕРСИЯСЫНЫҢ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ.....	40
<i>Шаутенов М.Р., Мақсұтхан А.М., Акказина Н.Т.</i> ПЕРЕРАБОТКА ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ.....	47
<i>Тастенова Ф.Н., Тусупбаев Н.К.</i> "ТЕРЕКТІ КЕН БАЙЫТУ" БАЙЫТУ ФАБРИКАСЫНЫҢ АРАЛАС СУЛЬФИДТІ-ТОТЫҚҚАН МЫС КЕНІ ПРОЦЕСІН БАСҚАРУДЫҢ АВТОМАТТАНДЫРЫЛҒАН ЖҮЙЕСІ.....	51
<i>Жакупова Ж. Ж., Мотовилов И. Ю.</i> СОКОЛОВ-САРЫБАЙ КЕН ОРНЫНЫҢ ДЫМҚЫЛ МАГНИТТІК СЕПАРАЦИЯ РУДАСЫ ҚАЛДЫҚТАРЫНЫҢ ЗАТТЫҚ ЖӘНЕ ГРАНУЛОМЕТРИЯЛЫҚ ҚҰРАМЫН ЗЕРТТЕУ.....	57
<i>Танабаева А.Ж., Телков Ш.А.</i> ҰЗЫНЖАЛ КЕН ОРНЫНЫҢ ТОТЫҚҚАН ҚОРҒАСЫН-БАРИТ СЫНАМАСЫН ФРАКЦИЯЛЫҚ ТАЛДАУ ӘДІСІМЕН ЗЕРТТЕУ.....	62
<i>Шадрунова И.В., Чекушина Т.В.</i> ҚАТТЫ ҚАЛДЫҚТАРДЫ БАСҚАРУ ЖҮЙЕСІНІҢ ЭКОЛОГИЯЛЫҚ МЕНЕДЖМЕНТІНІҢ ҒЫЛЫМИ НЕГІЗДЕРІН ӨЗІРЛЕУ.....	67

### "МЕТАЛЛУРГИЯЛЫҚ ЖЫЛУ ТЕХНИКАСЫ" БӨЛІМІ

<i>Fathi Habashi</i> ЗИНЕШ САДЫРҚЫЗЫ ӘБШЕВАНЫ ЕСКЕ АЛУ (1947-2021).....	75
<i>Масько О.Н.</i> КЕН-ТЕРМИЯЛЫҚ ПЕШТЕРДЕ КРЕМНИЙДІ ҚАЛПЫНА КЕЛТІРУДІҢ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ПРОЦЕСІНІҢ ТИІМДІЛІГІН АРТТЫРУ ҚҰРАЛЫ РЕТІНДЕ МАТЕРИАЛДЫҚ БАЛАНСТЫ ЕСЕПТЕУ АЛГОРИТМІ.....	80

<i>Тойшыбек А. М., Байгенженов О. С., Алтмышбаева А.Ж.</i> ХЛОРЛЫ ЕРІТІНДІЛЕРДЕН НИОБИЙДІ СОРБЦИЯЛЫҚ БӨЛІП АЛУ ПРОЦЕСІН МАТЕМАТИКАЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ.....	84
<i>Зейлгабиденнова Д.М., Усольцева Г.А., Сұлтанбаева А.Б., Алтмышбаева А.Ж.</i> "ОКТОФОР-10S" АЛКИЛФЕНОЛДЫ ШАЙЫР НЕГІЗІНДЕГІ РЕАГЕНТПЕН НИКЕЛЬДІ ЭКСТРАКЦИЯЛЫҚ АЛУ.....	90
<i>Ескалина К.Т., Коныратбекова С.С., Хабиев А.Т., Юлусов С.Б.</i> ҚҰРАМЫНДА АЛТЫНЫ БАР ТЕХНОГЕНДІК ҚАЛДЫҚТАРДЫ ҚАЙТА ӨНДЕУ ПЕРСПЕКТИВАЛАРЫ.....	95
<i>Сейдалиева А.А., Танысбекова А.К., Ерсайынова А.А., Усольцева Г.А.</i> ФЕНОЛ ТИПТІ РЕАГЕНТТЕРМЕН МЫСТЫ ЭКСТРАКЦИЯЛАУ САЛАСЫНДАҒЫ ІЗДЕСТІРУ ЗЕРТТЕУЛЕРІ.....	99
<i>Гайнуллиев А.Ә., Усольцева Г.А., Байконурова А.О.</i> МЫС ҮЛГІСІН СУЛЬФАТТЫ ЕРІТІНДІЛЕРДЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬДІҢ ҚАТЫСУЫМЕН АНОДТЫ ЕРУІ.....	105
<i>Гайнуллиев А.Ә., Усольцева Г.А., Байконурова А.О.</i> МЫС ҮЛГІСІН СУЛЬФАТТЫ ЕРІТІНДІЛЕРДЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬДІҢ ҚАТЫСУЫМЕН АНОДТЫ ЕРУІ.....	112
<i>Бочевская Е.Г., Шарипова А.С., Килибаева С.К.</i> МЕТАЛЛУРГИЯ ЖӘНЕ ХИМИЯ ӨНЕРКӘСІБІНІҢ ТЕХНОГЕНДІК ШИКІЗАТЫ – СИРЕК МЕТАЛДАРДЫҢ ШИКІЗАТ КӨЗІ.....	119
<i>Бакраева А.Н., Койжанова А.К., Токтар Г., Магомедов Д.Р., Абдылдаев Н.Н.</i> МИНЕРАЛДЫ ШИКІЗАТТАРДАН АЛТЫНДЫ БӨЛІП АЛУ ПРОЦЕСІН ЗЕРТТЕУ <i>Абылханов Ә.Д., Гусейнова Г.Д.</i> ПАЙДАЛАНЫЛҒАН НИКЕЛЬ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫҢ ӨНДЕУ АРҚЫЛЫ НИКЕЛЬДІ АЛУ ПРОЦЕСІН ӨЗІРЛЕУ ЖӘНЕ ЗЕРТТЕУ.....	124
<i>Токаревич М., Грондзка-Далке М.</i> АЛЮМИНИЙ ҚҰРАМЫНЫҢ ЖОҒАРЫ ЭНТРОПИЯМЕН ALXCRCOFENI ҚОРЫТПАСЫНЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ МЕН ҚАСИЕТТЕРІНЕ ӘСЕРІ.....	134
<i>Куандыкова А.Н., Мамырбаева К.К., Меңдіғали Ә.Қ.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ.....	139
<i>Меркибаев Е.С., Чепуштанова Т. А., Мотовилов И.Ю., Луганов В.А., Темірхан С.Г.</i> ТОТЫҚТЫРЫЛҒАН МЫРЫШ ПЕН ҚОРҒАСЫН МИНЕРАЛДАРЫНЫҢ БЕТІН ҚҰБЫРЛЫ ПЕШТЕ ТОТЫҚСЫЗДАНДЫРҒЫШТЫҢ ҚАТЫСУЫМЕН ПИРИТПЕН ТЕРМИЯЛЫҚ СУЛЬФИДТЕУ.....	144
<i>Есиркегенов М.И., Мұқанғалиева А.Ә., Алтмышбаева А.Ж., Чепуштанова Т.А., Nikoloski A.</i> МЫСТЫ СҰЙЫҚ ЭКСТРАКЦИЯЛАУ ПРОЦЕСІНЕ САБАҚ ТҮЗІЛУДІҢ ӘСЕРІ.....	147
<i>Чепуштанова Т.А., Луганов В.А., Меркибаев Е.С., Сұлтанбаева А. Б.</i> <i>Кальшев А.К., Тулегенов А.С.</i> ПЕШТЕ ҚАЙНАҒАН ҚАБАТТЫҢ ТЕРМИЯЛЫҚ ЫДЫРАУЫ КЕЗІНДЕ ПИРИТ ПЕН АРСЕНОПИРИТТІҢ МЕНШІКТІ БЕТІ МЕН КЕУЕКТІЛІГІН ЗЕРТТЕУ.....	152
<i>Абдурахытова Д.А., Қайлыбек Ж., Әбдімомын С.Қ., Атчабарова А.А., Токпаев Р.Р., Наурызбаев М.К.</i> ШУНГИТТІ ТАУЖЫНЫСТАРДАН АЛЫНҒАН КӨМІРТЕКТІ МАТЕРИАЛДАРДЫ ҚЫШҚЫЛ ОРТАДА СУТЕГІ БӨЛІНУ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЛАРЫНЫҢ ТАСЫМАЛДАУШЫСЫ РЕТІНДЕ ЗЕРТТЕУ.....	158
<i>Холикулов Д.Б., Ахмаджонов У.М., Ерназаров М., Шәрипов Х.Т.</i> АЛТЫН ШЫҒАРАТЫН ФАБРИКАЛАРЫНЫҢ ЕРІТІНДІЛЕРІНЕН ЖӘНЕ ҚАЛДЫҚ ПУЛЬПАЛАРДАН АЛТЫНДЫ БӨЛІП АЛУ.....	164
<i>Тастанова А.Е., Қулдеев Е.И.</i> ФЕРРОҚОСПАЛАРДЫ ӨНДІРУ ҮШІН МАРГАНЕЦТІ ҚОЛДАНУ ЖӘНЕ МАРГАНЕЦ ТЕХНОГЕНДІК МИНЕРАЛДЫҚ ЖАСАНДЫЛАРДЫ ӨНДЕУ.....	170

## "МАТЕРИАЛТАНУ ЖӘНЕ ЖАҢА МАТЕРИАЛДАРДЫҢ ТЕХНОЛОГИЯСЫ" БӨЛІМІ

<i>Нұрбаев Б.М.</i> ИЛГІШ ПЛАСТИКАЛЫҚ СУБСТРАТТАРДА КҮН БАТАРЕЯЛАРЫНЫҢ ЖЕТІСТІКТЕРІ.....	177
<i>Серікпаева А.Қ., Исмағұлова М.Ш., Майлина Х.Р., Паничкин А.В.</i> СУТЕК ГАЗЫНДАҒЫ АУЫСПАЛЫ МЕТАЛДАР НЕГІЗІНДЕГІ МЕМБРАНАЛАРДЫ КЕҢЕЙТУ	185
<i>Какимов У.К., Каипова А.А.</i> Х70-Х100 ТИПТІ ЖОҒАРЫ БЕРІКТІГІ ТӨМЕН ЛЕГИРЛЕНГЕН БОЛАТТАРДЫ ТЕРМОМЕХАНИКАЛЫҚ ӨНДЕУДІҢ ЗАМАНАУИ ДАМУЫ.....	190
<i>Рябикин Ю.А., Толубаев К.С., Байтимбетова Б.А.</i> НАНОӨЛШЕМДІ МАТЕРИАЛДАРДЫҢ ПАРАМАГНИТТІК СИПАТТАМАЛАРЫН ЗЕРТТЕУ.....	194

## "МЕТАЛЛУРГИЯЛЫҚ ИНЖЕНЕРИЯ" БӨЛІМІ

<i>Галипаулы Ш., Койшина Г. М.</i> ТИТАНДЫ БОЛАТТАҒЫ ҚОСЫНДЫЛАРДЫ 3-Д ӘДІСІМЕН ЗЕРТТЕУ.....	197
<i>Бердіқұлова Ф.А., Жәрменов Ә.А., Терлікбаева А.Ж., Ковзаленко Т.В., Мазулевский Е.А.</i> ҚОРҒАСЫНДЫ ШЛАМНАН РЕНИЙДІ БӨЛІП АЛУ ӘДІСІ .....	201
<i>Қали А.Ә., Бошқаева Л.Т., Джуманкулова С.К., Акубаева Д.М., Айдарханов Д.А.</i> КҮРДЕЛІ ҚҰРАМДЫ ВАНАДИЙЛІ КЕНДЕРДІ ӨНДЕУ ӘДІСТЕРІ.....	207
<i>Молдабаева Г. Ж., Кульчицаева А.</i> ҚОРҒАСЫН СУЛЬФАТТАРЫНЫҢ ТЕРМОХИМИЯЛЫҚ ЫДЫРАУ КИНЕТИКАСЫ.....	212
<i>Рымканова Т.Е., Дюсенова С.Б.</i> ҚЫЗЫЛ ШЛАММЕН ТЕМІРЛІ ҚҰМДАРДЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚҰРАМЫН ЗЕРТТЕУ.....	217
<i>Шевко В.М., Айтқұлов Д.К., Бадикова А.Д., Миркаев Н.М.</i> ТЕМІР СИЛИЦИДТЕРІНІҢ ТҮЗІЛУІМЕН КРЕМНИЙ ОКСИДІН АЛЮМИНИЙ КАРБИДІМЕН ЖӘНЕ АЛЮМИНИЙ ОКСИКАРБИДІМЕН ТОТЫҚСЫЗДАНДЫРУ.....	221
<i>Турысбекова Г.С., Ергалиев Е.С.</i> ҚҰРАМЫНДА АЛТЫН БАР КЕНДЕРДІ БАКТЕРИЯЛЫҚ СІЛТІСІЗДЕНДІРУДІ ЗЕРТТЕУ.....	226

## СОДЕРЖАНИЕ

### СЕКЦИЯ: «ОБОГАЩЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ И ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ»

<i>Смирнова А.В., Медяник Н.Л., Бессонова Ю.А.</i> К ВОПРОСУ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЖЕЛЕЗНОГО КОНЦЕНТРАТА ТИТАНОМАГNETИТОВОЙ РУДЫ В ЦЕЛЯХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВАНАДИЯ И ТИТАНА.....	3
<i>Морозов Ю.П., Бекчурина Е.А., Пеньков П.М.</i> КОМПЕНСАЦИЯ ВЛИЯНИЯ ФОРМЫ ЧАСТИЦ НА РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ИХ КОНЕЧНЫХ СКОРОСТЕЙ.....	8
<i>Шавакулева О.П., Зинченко А.А., Павлова Е.В., Хардин И.С.</i> ПОЛУЧЕНИЕ ИЛЬМЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА ИЗ РУДЫ МЕДВЕДЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ.....	12
<i>Шахалов А.А., Фоменко И.В., Оспанов Е.А., Дерид Е.Ф., Бахвалов С.С.</i> РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ В СХЕМЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ МЕДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ.....	17
<i>Бүркітсетерқызы Г., Каткеева Г.Л., Гизатуллина Д.Р., Жунусов А.М.</i> СУЛЬФИДИЗАЦИЯ ОКИСЛЕННОЙ МЕДНОЙ РУДЫ В МЕЛЬНИЦЕ МОДИФИЦИРОВАННЫМ РЕАГЕНТОМ.....	23
<i>Турбекова К.С., Каткеева Г.Л., Оскембеков И.М., Акубаева М.А.</i> О ВОЗМОЖНОСТИ ОБЕСКРЕМНИВАНИЯ ТЕХНОГЕННОГО БАРИТОВОГО СЫРЬЯ.....	29
<i>Семушкина Л.В., Турысбеков Д.К., Нарбекова С.М., Калдыбаева Ж.А., Мухамедилова А.М., Мусина М.М.</i> ПЕРЕРАБОТКА ТЕХНОГЕННЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ ФАБРИК С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПОЗИЦИОННОГО ФЛОТОРЕАГЕНТА.....	34
<i>Турысбеков Д.К., Тусупбаев Н.К., Семушкина Л.В., Нарбекова С.М., Калдыбаева Ж.А. Мухамедилова А.М.</i> ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ВОДОВОЗДУШНОЙ МИКРОДИСПЕРСИИ РАСТВОРА ФЛОТОРЕАГЕНТА.....	40
<i>Шаутенов М.Р., Мақсұтхан А.М., Акказина Н.Т.</i> ПЕРЕРАБОТКА ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ.....	47
<i>Тастенова Ф.Н., Тусупбаев Н.К.</i> АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ СМЕШАННЫХ СУЛЬФИДНО-ОКИСЛЕННЫХ МЕДНЫХ РУД ОБОГАТИТЕЛЕЙ ФАБРИКИ «ТЕРЕКТИ КЕН БАЙЫТУ».....	51
<i>Жакупова Ж.Ж., Мотовилов И.Ю.</i> ИЗУЧЕНИЕ ВЕЩЕСТВЕННОГО И ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ХВОСТОВ РУДЫ МОКРОЙ МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ СОКОЛОВСКО- САРБАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ.....	57
<i>Танабаева А.Ж., Телков Ш.А.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕННОЙ СВИНЦОВО-БАРИТОВОЙ ПРОБЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ УЗЫНЖАЛ МЕТОДОМ ФРАКЦИОННОГО АНАЛИЗА .....	62
<i>Шадрунова И.В., Чекушина Т.В.</i> РАЗВИТИЕ НАУЧНЫХ ОСНОВ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО УПРАВЛЕНИЯ СИСТЕМОЙ ОБРАЩЕНИЯ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ.....	67

### СЕКЦИЯ: «МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ТЕПЛОТЕХНИКА»

<i>Fathi Habashi</i> ПАМЯТИ АБИШЕВОЙ ЗИНЕШ САДЫРОВНЫ (1947-2021).....	75
--	----

<i>Масько О.Н.</i>	
АЛГОРИТМ РАСЧЕТА МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА КАК СРЕДСТВО ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ В РУДНО-ТЕРМИЧЕСКИХ ПЕЧАХ.....	80
<i>Тойшыбек А. М., Байгенженев О. С., Алтмышбаева А.Ж.</i>	
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОРБЦИОННЫХ ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИОБИЯ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ.....	84
<i>Зейлгабиденова Д.М., Усольцева Г.А. , Сұлтанбаева А.Б., Алтмышбаева А.Ж.</i>	
ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИКЕЛЯ РЕАГЕНТОМ НА ОСНОВЕ АЛКИЛФЕНОЛЬНОЙ СМОЛЫ «ОКТОФОР-10S».....	90
<i>Ескалина К.Т., Коньратбекова С.С., Хабиев А.Т., Юлусов С.Б.</i>	
ПЕРСПЕКТИВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ.	95
<i>Ерсайынова А.А., Сейдалиева А.А., Танысбекова А.К., Усольцева Г.А.</i>	
ПОИСКОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ЭКСТРАКЦИИ МЕДИ РЕАГЕНТАМИ ФЕНОЛЬНОГО ТИПА.....	99
<i>Гайнуллин А.Ә., Усольцева Г.А. , Байконурова А.О.</i>	
АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ В МОДЕЛЬНЫХ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ .....	105
<i>Гайнуллин А.Ә., Усольцева Г.А., Байконурова А.О.</i>	
АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ В МОДЕЛЬНЫХ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ .....	112
<i>Бочевская Е.Г., Шарипова А.С., Килибаева С.К.</i>	
ТЕХНОГЕННОЕ СЫРЬЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТЕЙ - СЫРЬЕВОЙ ИСТОЧНИК РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ.....	119
<i>Бакраева А.Н., Койжанова А.К., Токтар Г., Магомедов Д.Р., Абдылдаев Н.Н.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ...	124
<i>Абылханов Ә.Д., Гусейнова Г.Д.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО СПОСОБА ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИКЕЛЯ ПЕРЕРАБОТКОЙ ОТРАБОТАННЫХ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	129
<i>Токаревич М., Грондзка-Далке М.</i>	
ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЛЮМИНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВА ALXCRSOFENI С ВЫСОКОЙ ЭНТРОПИЕЙ.....	134
<i>Куандыкова А.Н., Мамырбаева К.К., Меңдіғали Ә.Қ.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ.....	139
<i>Меркибаев Е.С., Чепуитанова Т. А., Мотовилов И.Ю., Луганов В.А., Темірхан С.Г.</i>	
ТЕРМИЧЕСКОЕ СУЛЬФИДИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ОКИСЛЕННЫХ ЦИНКОВЫХ И СВИНЦОВЫХ МИНЕРАЛОВ ПИРИТОМ В ПРИСУТСТВИИ ВОССТАНОВИТЕЛЯ В ТРУБЧАТОЙ ПЕЧИ.....	144
<i>Есиркегенов М.И., Мұқанғалиева А.Ә., Алтмышбаева А.Ж., Чепуитанова Т.А., Nikoloski A.</i>	
ВЛИЯНИЕ КРАДООБРАЗОВАНИЯ НА ПРОЦЕСС ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ МЕДИ КАЗАХСТАНСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ.....	147
<i>Чепуитанова Т.А., Луганов В.А., Меркибаев Е.С., Султанбаева А. Б., Кальшиев А.К., Тулегенов А.С.</i>	
ИЗУЧЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И ПОРИСТОСТИ ПИРИТА И АРСЕНОПИРИТА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ В ПЕЧИ КИПЯЩЕГО СЛОЯ.....	152
<i>Абдурахытова Д.А., Қайлыбек Ж., Әбдімомын С. Қ., Атчабарова А.А., Токпаев Р.Р., Наурызбаев М.К.</i>	
ИЗУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ШУНГИТОВОЙ ПОРОДЫ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЯ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В КИСЛОЙ СРЕДЕ.....	158
<i>Холикулов Д.Б., Ахмаджонов У.М., Эрнараров М., Шарипов Х.Т.</i>	
ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ИЗ ХВОСТОВЫХ ПУЛЬП И РАСТВОРОВ ЗОЛОТОИЗВЛЕКАТЕЛЬНЫХ ФАБРИК .....	164
<i>Тастанова А.Е., Қулдеев Е.И.</i>	
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАРГАНЦА И ПЕРЕРАБОТКА МАРГАНЦЕВЫХ ТЕХНОГЕННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОСПЛАВОВ.....	170

**СЕКЦИЯ: «МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ»***Нурбаев Б.М.*

СЕКЦИЯ «МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ИНЖЕНЕРИЯ» ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ГИБКИХ ПЛАСТИКОВЫХ ПОДЛОЖКАХ.....	177
<i>Серикпаева А.К., Исмагулова М.Ш., Майлина Х.Р., Паничкин А.В.</i>	
ДИЛАТАЦИЯ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ НАВОДОРАЖИВАНИИ .....	185
<i>Какимов У.К., Каипова А.А.</i>	
СОВРЕМЕННОЕ РАЗВИТИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ВЫСОКОПРОЧНЫХ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ ТИПА Х70-Х100.....	190
<i>Рябкин Ю.А., Толубаев К.С., Байтимбетова Б.А.</i>	
ИЗУЧЕНИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	194

**СЕКЦИЯ: «МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ИНЖЕНЕРИЯ»***Галипаулы Ш., Койшина Г. М.*

ТИТАНДЫ БОЛАТТАҒЫ ҚОСЫНДЫЛАРДЫ 3-Д ӘДІСІМЕН ЗЕРТТЕУ.....	197
<i>Бердикулова Ф.А., Жарменов А.А., Терликбаева А.Ж., Ковзаленко Т.В., Мазулевский Е.А.</i>	
СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ ИЗ СВИНЦОВОГО ШЛАМА.....	201
<i>Қали А.Ә., Бошкаева Л.Т., Джуманкулова С.К., Акубаева Д.М., Айдарханов Д.А.</i>	
СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ ВАНАДИЕВЫХ РУД СЛОЖНОГО СОСТАВА.....	207
<i>Молдабаева Г. Ж., Кульчикаева А.</i>	
КИНЕТИКА ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СУЛЬФАТОВ СВИНЦА.....	212
<i>Рымканова Т.Е., Дюсенова С.Б.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА КРАСНОГО ШЛАМА И ЖЕЛЕЗИСТЫХ ПЕСКОВ.....	217
<i>Шевко В.М., Айткулов Д.К., Бадикова А.Д., Миркаев Н.М.</i>	
ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДА КРЕМНИЯ КАРБИДОМ И ОКСИКАРБИДОМ АЛЮМИНИЯ С ОБРАЗОВАНИЕМ СИЛИЦИДОВ ЖЕЛЕЗА.....	221
<i>Турысбекова Г.С., Ергалиев Е.С.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ БАКТЕРИАЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД.....	226

## CONTENTS

### SECTION: «ENRICHATION OF MINERAL RAW MATERIALS AND MAN-MADE WASTE»

<i>Smirnova A.V., Medyanik N.L., Bessonova Y.A.</i> ON THE ISSUE OF CHEMICAL PROCESSING OF IRON CONCENTRATE OF TITANOMAGNETITE ORE FOR THE EXTRACTION OF VANADIUM AND TITANIUM.....	3
<i>Morozov Yu.P., Bekchurina E.A., Penkov P.M.</i> COMPENSATION FOR THE INFLUENCE OF THE PARTICLES SHAPE AT THE RESULTS OF CALCULATING THEIR FINAL VELOCITIES.....	8
<i>Shavakuleva O.P., Zinchenko A.A., Pavlova E.V., Hardin I.S.</i> PRODUCTION OF ILMENITE CONCENTRATE FROM THE ORE OF THE MEDVEDEVSKY DEPOSIT.....	12
<i>Shakhalov A.A., Fomenko I.V., Ospanov Y.A., Derid E.F., Bakhvalov S.S.</i> DEVELOPMENT OF THE TECHNOLOGY FOR GOLD-SULFIDE CONCENTRATES PROCESSING INTO THE SCHEME OF THE HYDROTHERMAL ALTERATION OF COPPER CONCENTRATES.....	17
<i>Burkitseterkyzy G., Katkeeva G.L., Gizatullina D.R., Zhunussov A.M.</i> SULFIDIZATION OF OXIDIZED COPPER ORE IN A MILL WITH A MODIFIED REAGENT...	23
<i>Turebekova K.S., Katkeeva G.L., Oskembekov I.M., Akubaeva M.A.</i> ON THE POSSIBILITY OF DESILICONIZATION OF TECHNOGENIC BARITE RAW MATERIALS.....	29
<i>Semushkina L.V., Turysbekov D.K., Narbekova S.M., Kaldybayeva Zh.A., Mukhamedilova A.M., Musina M.M.</i> PROCESSING OF TECHNOGENIC GOLD- CONTAINING WASTES FROM PROCESSING PLANTS USING A COMPOSITE FLOTATION REAGENT.....	34
<i>Turysbekov D.K., Tussupbayev N.K., Semushkina L.V., Narbekova S.M., Kaldybayeva Zh.A., Mukhamedilova A.M.</i> STUDY OF THE PROPERTIES OF WATER-AIR MICRODISPERSION OF A FLOTATION AGENT SOLUTION.....	40
<i>Shautenov M.R., Maksutkhan A., Akkazina N.T.</i> PROCESSING OF TECHNOGENIC RAW MATERIALS TO OBTAIN ENRICHMENT PRODUCTS.....	47
<i>Tastanova F.N., Tussupbayev N.K.</i> AUTOMATED PROCESS CONTROL SYSTEM FOR MIXED SULFIDE-OXIDIZED COPPER ORES OF THE PROCESSING PLANT "TEREKTI KEN BAYITU".....	51
<i>Zhakupova Zh., Motovilov I.</i> STUDY OF SUBSTANCE AND GRANULOMETRIC COMPOSITION OF TAILINGS OF WET MAGNETIC SEPARATION TAILINGS OF SOKOLOVSKO-SARBAISKY DEPOSIT.....	57
<i>Tanabayeva A., Telkov Sh.</i> INVESTIGATION OF THE OXIDIZED LEAD-BARITE SAMPLE OF THE UZYNZHAL DEPOSIT BY FRACTIONAL ANALYSIS .....	62
<i>Shadrinova I.V., Chekushina T.V.</i> DEVELOPMENT OF THE SCIENTIFIC FOUNDATIONS OF THE ENVIRONMENTAL MANAGEMENT OF THE SOLID WASTE MANAGEMENT SYSTEM.....	67

### SECTION: «METALLURGICAL HEAT ENGINEERING»

<i>Fathi Habashi</i> IN MEMORY OF ABISHEVA ZINESH SADYROVNA (1947-2021).....	75
<i>Masko O.</i> CALCULATION ALGORITHM OF MATERIAL BALANCE AS A MEANS TO IMPROVE THE EFFICIENCY OF SILICON REDUCTION PROCESS IN ORE-THERMAL FURNACES.....	80

<i>Toishybek A.M., Baigenzhenov O.S., Altmyshbayeva A.</i> MATHEMATICAL MODELING OF THE SORPTION PROCESS FOR THE EXTRACTION OF NIOBIUM FROM CHLORIDE SOLUTIONS GENERATED FROM TITANIUM PRODUCTION.	84
<i>Тойшыбек А. М., Байгенженев О. С., Алтмышбаева А.Ж.</i> МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОРБЦИОННЫХ ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИОБИЯ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ.....	90
<i>Zeilgabidenova D.M., Ussoltseva G.A., Sultanbayeva A.B., Altmyshbayeva A.</i> EXTRACTION OF NICKEL BY THE REAGENT BASED ON ALKYLPHENOL RESIN "ОКТОFOR-10S".....	95
<i>Yeskalina K.T., Konyratbekova S.S., Khabiyev A.T., Yulusov S.B.</i> PROSPECTS FOR PROCESSING GOLD-CONTAINING TECHNOGENIC WASTE.....	99
<i>Seidaliyeva A.A., Tanysbekova A.K., Yersaiynova A.A., Ussoltseva G.A.</i> EXPLORATORY RESEARCH IN THE FIELD OF COPPER EXTRACTION WITH PHENOLIC REAGENTS.....	105
<i>Gaynulliev A.A., Ussoltseva G.A., Baikonurova A.O.</i> ANODIC DISSOLUTION OF COPPER IN MODEL SULFATE SOLUTIONS IN THE PRESENCE OF ETHYLENE GLYCOL.....	112
<i>Bochevskaya Ye.G., Sharipova A.S., Kilibaeva S.K.</i> TECHNOGENIC RAW MATERIALS OF THE METALLURGICAL AND CHEMICAL INDUSTRIES - A SOURCE OF RARE METALS.....	119
<i>Bakrayeva A.N., Koizhanova A.K., Tokhtar G., Magomedov D.R., Abdyldayev N.N.</i> INVESTIGATION OF THE PROCESS OF EXTRACTING GOLD FROM MINERAL RAW MATERIALS.....	124
<i>Abylkhanov A., Gusseinova G.</i> DEVELOPMENT AND RESEARCH OF THE NICKEL EXTRACTION PROCESS BY PROCESSING SPENT NICKEL-CONTAINING CATALYSTS.....	129
<i>Tokarewicz M., Gradzka-Dahlke M.</i> EFFECT OF ALUMINUM CONTENT ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE AL <sub>x</sub> CRCOFENI HIGH ENTROPY ALLOY .....	134
<i>Kuandykova A.N., Mamyrbayeva K.K., Mendigali A.K.</i> INVESTIGATION OF SELECTIVE SEPARATION OF NICKEL FROM SULFATE SOLUTIONS.....	139
<i>Merkibayev Y.S., Chepushtanova T.A., Motovilov I. Yu., Luganov V.A., Temirhan S.G.</i> THERMAL SULFIDING OF THE SURFACE OF OXIDIZED ZINC AND LEAD MINERALS WITH PYRITE IN THE PRESENCE OF A REDUCING AGENT IN A TUBE FURNACE.....	144
<i>Yesirkegenov M.I. Mukangalieva A.O., Altmyshbaeva A.Zh., Chepushtanova T.A., Nikoloski A.</i> INFLUENCE OF STALK FORMATION ON THE PROCESS OF LIQUID EXTRACTION OF COPPER.....	147
<i>Chepushtanova T.A., Luganov V.A., Merkibaev E.S., Sultanbayeva A. B., Kalyshev A.K., Tulegenov A.S.</i> THE STUDYING OF PYRITE AND ARSENOPYRITE SPECIFIC SURFACE AND POROSITY AT THERMAL DECOMPOSITION.....	152
<i>Abduakhytova D.A., Kailybek Zh., Abdimomyn S.K., Atchabarova A.A., Tokpayev R.R., Nauryzbayev M.K.</i> STUDY OF CARBON MATERIALS FROM SHUNGITE ROCK AS A CARRIER FOR ELECTROCATALYSTS OF HYDROGEN RELEASE IN AN ACID MEDIUM .....	158
<i>Kholikulov D.B., Akhmadjonov U.M., Ernazarov M., Sharipov Kh.T.</i> EXTRACTION OF GOLD FROM TAIL PULPS AND SOLUTIONS OF GOLD RECOVERY FACTORIES.....	164
<i>Tastanova A.Y., Kuldeyev E.I.</i> THE USE OF MANGANESE AND THE PROCESSING OF MANGANESE TECHNOGENIC MINERAL FORMATIONS FOR THE PRODUCTION OF FERROALLOYS.....	170

## **SECTION: «MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY OF NEW MATERIALS»**

<i>Nurbaev B.M.</i> ADVANCES IN SOLAR CELLS ON FLEXIBLE PLASTIC SUBSTRATES.....	177
<i>Serikpaeva A.K., Ismagulova M.Sh., Mailina Kh.R., Panichkin A.V.</i> DILATION OF MEMBRANES BASED ON TRANSITION METALS AT HYDROGENATION....	185
<i>Kakimov U.K., Kaipova A.A.</i> MODERN DEVELOPMENT OF THERMOMECHANICAL PROCESSING OF HIGH- STRENGTH LOW-ALLOY STEELS OF THE X70-X100 TYPE.....	190
<i>Ryabikin Yu.A., Tolubayev K.S., Baitimbetova B.A.</i> STUDY OF THE PARAMAGNETIC CHARACTERISTICS OF NANOSIZED MATERIALS.....	194

## **SECTION: «METALLURGICAL ENGINEERING»**

<i>Galipauly Sh., Koishina G. M.</i> 3D INVESTIGATIONS OF INCLUSIONS IN TITANIUM STEELS.....	197
<i>Berdikulova F.A., Zharmenov A.A., Terlikbaeva A.Zh., Kovzalenko T.V., Mazulevsky E.A.</i> METHODS FOR EXTRACTING RHENIUM FROM LEAD SLUDGE.....	201
<i>Kali A.A., Boshkayeva L.T., Jumankulova S.K., Akubayeva D.M., Aidarkhanov D.A.</i> METHODS OF PROCESSING VANADIUM ORES OF COMPLEX COMPOSITION.....	207
<i>Moldabaeva G. Zh., Kulchikayeva A.</i> KINETICS OF THERMOCHEMICAL DECOMPOSITION OF LEAD SULPHATES.....	212
<i>Rymkanova T.Ye., Dyussenova S.B.</i> STUDY OF THE PHYSICOCHEMICAL COMPOSITION OF RED MUD AND FERRUGINOUS SANDS.....	217
<i>Shevko V.M., Aitkulov D.K., Badikova A.D., Mirkaev N.M.</i> REDUCTION OF SILICON OXIDE WITH ALUMINUM CARBIDE AND ALUMINUM OXYCARBIDE TO FORM IRON SILICIDES.....	221
<i>Tueysbekova G.S., Ergaliev E.</i> INVESTIGATION OF BACTERIAL LEACHING OF GOLD-BEARING ORES.....	226

**ТРУДЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ  
«САТПАЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ – 2022. ТРЕНДЫ СОВРЕМЕННЫХ НАУЧНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ»**

**Том III**

Подписано в печать 11.02.2022 г.

Тираж – 100 экз. Формат – 60x84x 1/16.

Бумага типогр. № 1. Уч.-изд.л. 14,9.

Заказ № 291. Цена договорная.

Издание Казахского национального исследовательского  
технического университета имени К.И. Сатпаева

Издательство «*Polytech*»

г. Алматы, ул. Сатпаева, 22

ISBN 978-601-323-291-1



ISBN 978-601-323-292-8

