

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ

«Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті» коммерциялық
емес акционерлік қоғамы

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту» кафедрасы

Өмірбек Тұрсынқұл Серікбекқызы

Микротолқынды сәулелендірумен кейінгі ультрадыбыстық шаймалауды қолдану арқылы
құрамында мырыш бар шикізатты өңдеу үдерістерін зерттеу

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

7M07204 - Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту

Алматы 2026

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ

«Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті» коммерциялық
емес акционерлік қоғамы

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту» кафедрасы

Өмірбек Тұрсынқұл Серікбекқызы

Микротолқынды сәулелендірумен кейінгі ультрадыбыстық шаймалауды қолдану арқылы
құрамында мырыш бар шикізатты өңдеу үдерістерін зерттеу

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

7M07204 - Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ

"Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті" коммерциялық
емес акционерлік қоғамы

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

ӘОЖ 669.1; 669.018.03; 539.2

Қолжазба құқығында

Өмірбек Тұрсынқұл Серікбекқызы

Магистр академиялық дәрежесін алу үшін дайындалған

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

Диссертация атауы Микротолқынды сәулелендірумен кейінгі ультғадыбыстық
шаймалауды қолдану арқылы құрамында мырыш бар шикізатты
өңдеу үдерістерін зерттеу

Дайындау бағыты 7М07204 - Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту

Ғылыми жетекші

техн. ғыл. канд., қауым. профессор

М.М. Молдабаева Г.Ж.
« 14 » 01 2026 ж.

Рецензент

PhD д-ры, «Қазақстан-Британ техникалық
университеті» АҚ «Материалтану және
жасыл технологиялар» мектебінің
«Перспективті материалдар және
технологиялар» зертханасының басшысы

М.М. Шәріпов Р.Х.
« 14 » 01 2026 ж.

Норма бақылаушы,
PhD д-ры

М.М. Джуманкулова С.Қ.
« 14 » 01 2026 ж.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
НАО «КазНТУ им.К.И.Сатпаева»
Горно-металлургический институт
им. О.А. Байқоңырова

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

МжПҚБ кафедрасының
меңгерушісі, т.ғ.к., қауымдастырылған
профессор

М.М. Барменшинова М.Б.
« 16 » 01 2026 ж.

Алматы 2026

Магистрлік диссертация дайындау
КЕСТЕСІ

Бөлімдердің атауы, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекшіге ұсыну мерзімдері	Ескерту
Кіріспе	наурыз – маусым 2024 ж.	
Мырышқұрамды клинкерді қайта өңдеу мәселесінің қазіргі жай-күйін талдау	шілде – желтоқсан 2024 ж.	
Тәжірибелік бөлім: тәжірибе әдісі, бастапқы деректер	қаңтар – наурыз 2025 ж.	
Нәтижелер және оларды талқылау	сәуір – қыркүйек 2025 ж.	
Қорытындылар мен ұсыныстар	қазан – қараша 2025 ж.	
Диссертацияны қорғауға дайындау және рәсімдеу	желтоқсан 2025 ж. – қаңтар 2026 ж.	

Аяқталған магистрлік диссертация үшін, оған қатысты бөлімдердегі диссертациялар кеңесшілері мен норма бақылаушысының қойған
қолдары

Бөлімдердің атаулары	Кеңесшілер, аты, әкесінің аты, тегі (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Негізгі бөлім	Молдабаева Г.Ж. техн. ғыл. канд., қауым. профессор	14.01.2026 ж.	ГМ -
Норма бақылаушы	Джуманкулова С.Қ. PhD д-ры	14.01.2026 ж.	КМ -

Ғылыми жетекші ГМ - Молдабаева Г.Ж.

Білім алушы тапсырманы орындауға алды ФМ Өмірбек Т. С.

Күні

«04» наурыз 2024 ж.

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ

«Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті» коммерциялық
емес акционерлік қоғамы

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту» кафедрасы

7M07204 - Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту

БЕКІТЕМІН

МжПҚБ кафедрасының меңгерушісі,

т.ғ.к., қауыпдастырылған профессор

Бармешина М.Б.

« 04 » 03 2024 ж.

Магистрлік диссертацияны орындауға арналған

ТАПСЫРМА

Магистрант Өмірбек Тұрсынқұл Серікбекқызы

Тақырыбы Микротолқынды сәулелендірумен кейінгі ультрадыбыстық шаймағуды қолдану арқылы құрамында мырыш бар шикізатты өңдеу үдерістерін зерттеу

Университет Ректорының 2024 жылғы «24» қараша № 1980м бұйрығымен бекітілген

Аяқталған диссертацияны тапсыру мерзімі «12» қаңтар 2026 ж.

Магистрлік диссертацияның бастапқы деректері: мырыш өндірісінің пирометаллургиялық процесінде түзілетін мырышқұрамды клинкердің химиялық, минералогиялық және физика-химиялық қасиеттері

Магистрлік диссертацияда әзірлеуге жататын мәселелер тізімі:

а) құрамында мырыш бар клинкерді өңдеу мәселесін талдау;

б) тәжірибелік бөлім;

в) зерттеу жұмыстарын жүргізуге кететін шығындарды есептеу;

г) еңбек қауіпсіздігі және еңбекті қорғау;

д) А қосымшасы. Зерттеу тақырыбы бойынша мақаланың көшірмесі

Графикалық материалдар тізімі (міндетті сызбаларды дәл көрсете отырып): диссертацияның презентациялық материалы 12 слайдтан тұрады.

Ұсынылатын негізгі әдебиеттер:

1 Investigation of Phase Transformations in Technogenic Raw Materials Under Microwave Treatment for Enhanced Zinc Leaching. Processes 2025, 13, 1099.

2 Eskizeybek V., et al. Ultrasonic-assisted leaching of metals from industrial wastes // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2023. – Vol. 95. – 106386.

АНДАТПА

Диссертацияға кіріспе, әдебиетке шолу, эксперименттік, экономикалық бөлімдер, қауіпсіздік бөлімі, қорытынды және әдебиеттер тізімі кіреді. Жұмыс 76 бетте көрсетілген, 7 сурет пен 8 кестеден тұрады.

Диссертациялық жұмыс микротолқынды сәулелендірумен кейінгі және кейіннен ультрадыбыстық шаймалауды қолдана отырып, құрамында мырыш бар техногендік шикізатты өңдеу процестерін зерттеуге арналған. Жұмыста микротолқынды сәулеленудің құрамында мырыш бар клинкердің фазалық құрамы мен құрылымына әсері, сондай-ақ оның қышқылмен шаймалау кезінде материалдың реактивтілігіне әсері зерттелген. Ультрадыбыс әсерінің мырышты шаймалау кинетикасына және масса алмасу процестеріне әсері эксперименталды түрде зерттелді.

Экономикалық бөлімде зерттеу жүргізу шығындары есептелген, еңбекті қорғау бөлімінде зияндар мен қауіптер және зертханада қауіпсіз жұмыс істеудің негізгі әдістері сипатталған.

АННОТАЦИЯ

Диссертация включает введение, обзор литературы, экспериментальную, экономическую части, раздел по безопасности, заключение и список литературы. Работа изложена на 76 страницах, содержит 7 рисунков и 8 таблиц.

Диссертационная работа посвящена исследованию процессов переработки цинксодержащего техногенного сырья с применением предварительной микроволновой обработки и последующего ультразвукового выщелачивания. В работе изучено влияние микроволновая излучения на фазовый состав и структуру цинксодержащего клинкера, а также его воздействие на реакционную способность материала при кислотном выщелачивании. Экспериментально исследовано влияние ультразвукового воздействия на кинетику выщелачивания цинка и процессы массопереноса в пульпе.

В экономической части рассчитаны затраты на проведение исследований, в разделе по охране труда описаны вредности и опасности, и основные приемы безопасной работы в лаборатории.

ANNOTATION

The thesis includes introduction, literature review, experimental, economic parts, safety section, conclusion and reference list. The work is outlined on 76 pages, contains 7 figures and 8 tables.

The dissertation is devoted to the study of processing methods for zinc-containing technogenic raw materials using preliminary microwave treatment followed by ultrasonic leaching. The effect of microwave radiation on the phase composition and structure of zinc-containing clinker, as well as its influence on the reactivity of the material during acid leaching, was investigated. The influence of ultrasonic treatment on the kinetics of zinc leaching and mass transfer processes in the pulp was experimentally studied.

The economic part calculates the costs of research, the section on labour protection describes the hazards and dangers, and the basic techniques of safe work in the laboratory.

МАЗМҰНЫ

Кіріспе	7	
1	Металлургиялық мырыш қалдықтары және оларды қайта өңдеу мәселелері	10
1.1	Мырышқұрамды клинкерді қайта өңдеудің өзектілігі және процестерді интенсификациялау бағыттары	11
1.2	Мырышқұрамды клинкерді қайта өңдеу мәселесінің қазіргі жай-күйін талдау	14
1.3	Мырыш клинкерін қайта өңдеудің дәстүрлі технологиялары	17
1.4	Металлургиялық процестерді қарқындату әдістері	20
2	Тәжірибелік бөлім	23
2.1	Зерттеу бағытын таңдау	23
2.2	Ғылыми зерттеулер жүргізу әдістері	24
2.3	Металлургиялық қайта өңдеу объектісі ретіндегі мырышқұрамды клинкерлер	27
2.4	Микротолқынды өңдеу кезінде клинкер құрылымының өзгеру механизмдері	31
2.5	Ультрадыбыстың шаймалау процесіне әсері	32
2.5.1	Массалмасу процестерін қарқындату	36
2.5.2	Пассивтендіруші қабаттардың бұзылуы	38
2.5.3	Лимиттеуші сатылардың өзгеруі	40
2.6	Комбинацияланған микротолқынды өңдеу және ультрадыбыстық шаймалаудың теориялық негіздемесі	41
3	Зерттеу нәтижелері және оларды талқылау	44
3.1	Бастапқы клинкердің минералогиялық-фазалық ерекшеліктері	44
3.2	Клинкердің фазалық түрленулеріне микротолқынды өңдеудің әсері	44
3.4	Алынған нәтижелерді талқылау	45
3.3	Ультрадыбыстық әсер кезіндегі шаймалаудың интенсификациясы	45
4	Зерттеулерді жүргізуге кеткен шығындарды есептеу	47
5	Еңбек қауіпсіздігі және еңбекті қорғау	52
5.1	Зертханадағы жұмыс қауіпсіздігін қамтамасыз ету	52
5.2	Қауіпті және зиянды өндірістік факторларды талдау	52
5.3	Зертханада жұмыс істеу кезінде қауіпсіздікті қамтамасыз ету	53
Қорытынды		55
Қолданылған қысқартулар мен терминдер тізімі		56
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі		57
А қосымшасы. Жарияланған ғылыми еңбектердің көшірмелері		61

КІРІСПЕ

Қазіргі заманғы түсті металлургия өнеркәсібі табиғи шикізат қорларының біртіндеп сарқылуы және техногендік қалдықтардың жинақталу көлемінің артуы жағдайында құрамында бағалы компоненттер бар өнеркәсіптік қалдықтарды кешенді әрі тиімді пайдалану мәселесіне тап болып отыр. Осындай қалдықтардың ішінде мырыш концентраттарын пирометаллургиялық өңдеу барысында түзілетін мырышқұрамды клинкерлер ерекше ғылыми және практикалық қызығушылық тудырады. Бұл материалдардың құрамында мырышпен қатар темір, қорғасын, мыс және басқа да ілеспе компоненттер болады, оларды тиісті технологиялық тәсілдер қолдану арқылы екіншілік шикізат көзі ретінде пайдалануға мүмкіндік бар.

Алайда өндірістік жағдайда мырышқұрамды клинкерлердің едәуір бөлігі қайта өңдеусіз үйінділерде жинақталып, қоршаған ортаға елеулі экологиялық жүктеме түсіреді және бағалы металдардың жоғалуына әкеледі. Мұндай қалдықтарды қайта өңдеудің негізгі қиындығы клинкер құрамында мырыштың қиын еритін ферриттік және силикаттық фазалар түрінде болуы, бұл дәстүрлі гидрометаллургиялық әдістер арқылы металды тиімді бөліп алуды шектейді.

Қолданыстағы пирометаллургиялық және гидрометаллургиялық технологиялар, әдетте, жоғары энергия шығындарымен, ұзақ технологиялық циклмен және мырыштың жеткіліксіз алыну дәрежесімен сипатталады. Осыған байланысты мырышқұрамды клинкерлерді қайта өңдеудің энергия үнемдейтін, процесті интенсификациялауға мүмкіндік беретін және экологиялық тұрғыдан қауіпсіз жаңа технологиялық шешімдерін әзірлеу *өзекті ғылыми-техникалық міндет* болып табылады.

Соңғы жылдары қатты техногендік материалдарды қайта өңдеу процестерін жетілдіруде микротолқынды сәулелену мен ультрадыбыстық әсерді қолдану айтарлықтай қызығушылық тудырып отыр. Микротолқынды өңдеу материалдың ішкі құрылымында селективті қыздыру мен фазалық түрленулерді қамтамасыз ете отырып, қиын еритін қосылыстардың реакциялық қабілетін арттыруға мүмкіндік береді. Ал ультрадыбыстық әсер шаймалау процестерін интенсификациялап, массалмасу жылдамдығын арттыру арқылы металдардың ерітіндіге өту дәрежесін жоғарылатады. Алайда аталған әдістерді мырышқұрамды клинкерлерді қайта өңдеуге қолдану терең физика-химиялық негіздеуді, соның ішінде фазалық түрленулер мен шаймалау кинетикасын кешенді зерттеуді талап етеді.

Осы айтылғандар *диссертациялық жұмыстың өзектілігін* айқындайды және микротолқынды және ультрадыбыстық әсерді үйлестіре отырып, мырышқұрамды клинкерлерді қайта өңдеудің тиімді технологиясын әзірлеу қажеттілігін негіздейді.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты – мырышқұрамды клинкерді қайта өңдеудің микротолқынды алдын ала өңдеу мен кейінгі ультрадыбыстық шаймалауды қамтитын технологиясын әзірлеу және ғылыми негіздеу, бұл

ретте мырыштың алыну дәрежесін арттыруды, процесс ұзақтығы мен энергия шығындарын азайтуды, сондай-ақ экологиялық жүктемені төмендетуді қамтамасыз ету.

Қойылған мақсатқа қол жеткізу үшін диссертациялық жұмыста келесі міндеттер шешілді:

- мырышқұрамды клинкерлерді қайта өңдеудің қолданыстағы пирометаллургиялық және гидрометаллургиялық технологияларының қазіргі жай-күйі мен даму үрдістеріне талдау жүргізілді;

- зерттеу нысаны болып табылатын мырышқұрамды клинкердің химиялық, фазалық және минералогиялық құрамы анықталды;

- микротолқынды сәулеленудің клинкер құрылымына, фазалық түрленулеріне және мырыш қосылыстарының реакциялық қабілетіне әсері зерттелді;

- микротолқынды өңдеу мен ультрадыбыстық кавитацияның мырышқұрамды клинкердің шаймалау кезіндегі еру жылдамдығына әсері бағаланды;

- микротолқынды өңдеу режимдері мен ультрадыбыстық шаймалау параметрлерінің мырыштың алыну дәрежесіне әсері тәжірибелік түрде зерттелді;

- мырышқұрамды клинкерді қайта өңдеудің оңтайлы технологиялық параметрлері негізделді;

- ұсынылған технологиялық шешімдердің тұрақтылығы мен қайта өндірілуі тәжірибелік түрде тексерілді.

Зерттеу нысаны – отандық мырыш өндірісінде түзілетін мырышқұрамды клинкер, сондай-ақ микротолқынды және ультрадыбыстық әсер жағдайында мырыш қосылыстарының фазалық түрленуі мен шаймалау процестері.

Диссертациялық жұмыстың ғылыми жаңалығы төмендегілерден тұрады:

- микротолқынды сәулеленудің мырышқұрамды клинкердің фазалық және микроструктуралық құрамына әсер ету заңдылықтары анықталды;

- микротолқынды өңдеу нәтижесінде мырыш ферриттерінің деструкциясы мен мырыш ототығының түзілу механизмдері тәжірибелік түрде негізделді;

- ультрадыбыстық әсердің мырышты шаймалау процесінің қарқындылығына әсері тәжірибелік түрде зерттелді;

- микротолқынды өңдеу мен ультрадыбыстық шаймалауды үйлестіріп қолданудың мырыштың алыну дәрежесін арттырудағы тиімділігі алғаш рет кешенді түрде дәлелденді;

- мырышқұрамды клинкерлерді қайта өңдеуге арналған жетілдірілген технологиялық тәсіл ұсынылды.

Жұмыста қолданылған негізгі әдістемелік қағида теориялық талдауды, физика-химиялық зерттеу әдістерін және зертханалық жағдайда жүргізілген тәжірибелік модельдеуді үйлестіретін кешенді тәсілге негізделген.

Әдістемелік қағида материалдың бастапқы құрамын зерттеуден бастап, микротолқынды өңдеу арқылы құрылымдық түрлендіруді, шаймалау кинетикасын талдауды және технологиялық параметрлерді тәжірибелік оңтайландыруды кезең-кезеңімен жүзеге асыруды қамтиды.

Диссертациялық жұмыстың практикалық маңыздылығы алынған нәтижелерді мырышқұрамды клинкерлерді және басқа да түсті металлургияның техногендік қалдықтарын қайта өңдеу технологияларын әзірлеу мен жетілдіру барысында қолдану мүмкіндігімен айқындалады. Ұсынылған микротолқынды-ультрадыбыстық өңдеу режимдері мырышты бөліп алу дәрежесін арттыруға, процестің ұзақтығы мен энергия шығындарын қысқартуға, сондай-ақ қалдықтарды қайта өңдеу кезіндегі экологиялық жүктемені төмендетуге мүмкіндік береді.

1 Металлургиялық мырыш қалдықтары және оларды қайта өңдеу мәселелері

Қазіргі заманғы түсті металлургияның даму жағдайында металлургиялық қалдықтардағы мырыштың қалдық мөлшері мәселесі ерекше өзектілікке ие болып отыр. Мырыштың елеулі шығындары оны өндіру, байыту және металлургиялық қайта өңдеудің әртүрлі сатыларында байқалады, соның нәтижесінде құрамында осы металдың айтарлықтай мөлшері бар техногендік өнімдер мен қалдықтар түзіледі [1]. Мұндай қалдықтарға шлактар, шандар, шламдар, клинкерлер және басқа да промөнімдер жатады, оларды тиімді қайта өңдеу технологиялары болмаған жағдайда үйінділерде жинақталып, бір жағынан екінші реттік шикізат базасын, ал екінші жағынан экологиялық қауіпті көзді қалыптастырады.

Металлургиялық қалдықтардағы мырыштың қалдық мөлшері бастапқы шикізаттың минералогиялық құрамының ерекшеліктерімен де, қолданылатын технологиялық процестердің шектеулерімен де байланысты. Мырыш концентраттарын пирометаллургиялық сұлбалар бойынша қайта өңдеу кезінде мырыштың бір бөлігі міндетті түрде сульфидтер, ферриттер және мырыш силикаттары сияқты қиын еритін қосылыстар түрінде қатты қалдықтарға өтеді. Бұл қосылыстар жоғары термодинамикалық тұрақтылығымен және төмен реакциялық қабілетімен сипатталады, бұл оларды дәстүрлі әдістермен кейінгі бөліп алуды едәуір қиындатады [2].

Мырышқұрамды қалдықтардың ішінде клинкер — мырыш концентраттарын пирометаллургиялық өңдеу барысында тотықсыздандыру және күйдіру процестерінде түзілетін өнім — ерекше орын алады. Мырышқұрамды клинкер оксидті, сульфидті, силикатты және ферритті фазаларды, сондай-ақ бос жыныстардың және темір, кальций, кремний, қорғасын, кадмий сияқты ілеспе элементтердің елеулі мөлшерін қамтитын күрделі көпкомпонентті жүйе болып табылады [3]. Клинкердегі мырыш мөлшері кең ауқымда өзгеруі мүмкін және кей жағдайларда 5–15 %-ға дейін жетеді, бұл бағалы металдың айтарлықтай шығынға ұшырайтынын көрсетеді.

Мырышқұрамды клинкерді қайта өңдеудегі негізгі мәселе — оны қайталама өңдеудің дәстүрлі пирометаллургиялық әдістерінің төмен тиімділігі. Клинкердің жоғары балқу температурасы, фазалық құрамының күрделілігі және қиын балқитын қосылыстардың болуы пирометаллургиялық өңдеуді энергия сыйымдылығы жоғары әрі экономикалық тұрғыдан тиімсіз етеді, әсіресе мырыш мөлшері салыстырмалы түрде төмен болған жағдайда [1, 3]. Сонымен қатар мұндай процестер шаң мен газ тәрізді өнімдердің елеулі шығарындыларымен қатар жүріп, экологиялық жүктемені күшейтеді.

Клинкерлерді қайта өңдеудің гидрometаллургиялық әдістері неғұрлым перспективалы деп қарастырылғанымен, олар да бірқатар маңызды шектеулерге тап болады. Қышқылды шаймалау кезінде мырыштың едәуір бөлігі қатты фазада қалып қояды, бұл қиын еритін қосылыстардың болуымен және бөлшектер бетінде пассивтендіруші қабаттардың түзілуімен түсіндіріледі. Мұндай қабаттар,

әдетте, кальций мен темір сульфаттарынан, сондай-ақ екіншілік оксидті фазалардан тұрады және реагенттің мырышқұрамды минералдармен әрі қарай жанасуына кедергі келтіреді [4].

Осылайша, клинкердегі мырыштың қалдық мөлшері минералогиялық, термодинамикалық және кинетикалық факторлардың жиынтық әсерінің нәтижесі болып табылады. Бір жағынан, сульфидті және ферритті фазалардың жоғары тұрақтылығы олардың ерігіштігін шектейді, ал екінші жағынан, массалмасудың жеткіліксіз қарқындылығы мен диффузиялық шектеулер шаймалау реакцияларының жүруін баяулатады. Соның салдарынан, тіпті ұзақ өңдеу уақытында да мырышты алу дәрежесі жеткіліксіз деңгейде қалады [4, 5].

Клинкерлер мен басқа да металлургиялық қалдықтарда мырыштың елеулі мөлшерінің сақталуы айтарлықтай экологиялық тәуекелдер туындатады. Мырыш және ілеспе ауыр металдардың қосылыстары қоршаған ортаға көшіп, топырақтар мен су объектілерін ластауы мүмкін. Сонымен қатар клинкерлерді ұзақ уақыт сақтау металлургиялық айналымға қайта тартуға болатын әлеуетті құнды екінші реттік шикізаттың жоғалуына әкеледі [2].

Осыған байланысты мырышқұрамды клинкерлерді қайта өңдеу процестерін интенсификациялауға және қатты қалдықтардағы мырыштың қалдық мөлшерін азайтуға бағытталған әдістерді әзірлеу ерекше маңызға ие. Перспективалы бағыттардың бірі — микротолқынды сәулелену және ультрадыбыстық әсер сияқты физикалық белсендіру әдістерін қолдану. Бұл тәсілдер клинкердің құрылымдық-фазалық күйін өзгертуге, мырышқұрамды фазалардың реакциялық қабілетін арттыруға және диффузиялық шектеулерді жоюға мүмкіндік беріп, мырышты неғұрлым толық бөліп алуға жағдай жасайды [5, 6].

Осылайша, металлургиялық қалдықтардағы, соның ішінде клинкерлердегі мырыштың қалдық мөлшері мәселесі кешенді ғылыми-техникалық міндет болып табылады және оны шешу инновациялық қайта өңдеу технологияларын енгізуді талап етеді. Алдын ала физикалық белсендіру мен кейінгі гидрометаллургиялық бөліп алуға негізделген комбинацияланған әдістерді қолдану мырыш шығындарын едәуір қысқартуға және түсті металлургияның техногендік ресурстарын пайдаланудың тиімділігін арттыруға кең мүмкіндіктер ашады [5–7].

1.1 Мырышқұрамды клинкерді қайта өңдеудің өзектілігі және процестерді интенсификациялау бағыттары

Мырыш қазіргі заманғы өнеркәсіптің дамуы үшін шешуші маңызға ие стратегиялық түсті металдардың қатарына жатады. Ол жоғары коррозияға төзімділігі, жақсы құйылғыштық қасиеттері және қолайлы электрохимиялық сипаттамаларының арқасында машина жасау, құрылыс, химия және электротехника салаларында, сондай-ақ қорғаныш жабындар мен легирленген қорытпалар өндірісінде кеңінен қолданылады [8, 9]. Инфрақұрылымның, көлік жүйелерінің және жоғары технологиялық өндірістердің дамуына байланысты

мырышты әлемдік тұтынудың тұрақты өсуі бай кен орындарының біртіндеп сарқылуымен және минералдық шикізат сапасының төмендеуімен қатар жүруде. Осы жағдайларда құрамында мырыш бар қайталама және техногендік материалдарды, соның ішінде пирометаллургиялық процестердің қалдықтарын қайта өңдеу мәселесі барған сайын өзекті бола түсуде [10].

Осындай техногендік қалдықтардың бірі — мырышқұрамды клинкер, яғни мырыш концентраттарын пирометаллургиялық жолмен өңдеу барысында түзілетін қатты қалдық өнім. Бұл материал мырыштың салыстырмалы түрде төмен мөлшерімен, күрделі фазалық-минералогиялық құрамымен, қиын еритін қосылыстардың болуымен, сондай-ақ ілеспе компоненттер мен бос жыныстардың едәуір көлемімен сипатталады [11]. Аталған ерекшеліктерге байланысты мырышқұрамды клинкер қиын өңделетін шикізат түріне жатады және әдетте металлургиялық кәсіпорындардың үйінділерінде жинақталып, қоршаған ортаға қосымша экологиялық жүктеме түсіреді әрі бағалы компоненттердің қайтымсыз жоғалуына әкеледі [12].

Қазіргі уақытта мырышқұрамды қалдықтарды қайта өңдеу көп жағдайда күйдіру мен тотықсыздандырып балқытуды қамтитын пирометаллургиялық әдістерді қолдану арқылы жүзеге асырылады. Технологиялық тұрғыдан игерілгеніне қарамастан, бұл әдістер жоғары энергия шығынымен, тотықсыздандығыштардың жоғары қажеттілігімен, елеулі капиталдық шығындармен және, әдетте, мырыш мөлшері төмен клинкерлерді өңдеу кезінде металды алу дәрежесінің төмендігімен ерекшеленеді [13]. Сонымен қатар пирометаллургиялық процестер клинкер құрамындағы барлық компоненттерді кешенді пайдалануды әрдайым қамтамасыз ете бермейді, бұл пайдалы элементтердің жоғалуына және өндірістік қалдықтар көлемінің артуына әкеледі [14].

Пирометаллургиялық технологияларға балама ретінде гидрометаллургиялық әдістер, ең алдымен қышқылды шаймалау әдісі қарастырылады. Бұл тәсіл мырышқұрамды фазаларды ерітіндіге өткізіп, кейінгі электролиттік бөліп алуға жарамды мырыш сульфатын алуға мүмкіндік береді [15]. Гидрометаллургиялық процестер төмен температуралық режимдерімен және экологиялық жүктеменің салыстырмалы түрде аздығымен сипатталады. Алайда мырышқұрамды клинкерлерді өңдеу кезінде олардың тиімділігі қатты фазаның төмен реакциялық қабілетімен, бөлшектер бетінде пассивтендіруші қабаттардың түзілуімен, сондай-ақ «қатты дене – ерітінді» жүйесінде массалмасу процесінің баяу жүруімен айтарлықтай шектеледі [16].

Осыған байланысты соңғы жылдары энергиясы жоғары физикалық өрістерді қолдану арқылы гидрометаллургиялық процестерді қарқындату әдістерін әзірлеуге ерекше назар аударылуда. Болашағы зор бағыттардың бірі — минералдық шикізатты алдын ала белсендіру үшін микротолқынды сәулеленуді пайдалану. Микротолқынды сәулелену күрделі құрамды қиын ашылатын мырыш құрамдас шикізаттың құрылымына айтарлықтай өзгерістер әкеледі, жергілікті температуралық градиенттердің пайда болуына, микрожарықтардың және кристалдық тор ақауларының түзілуіне, сондай-ақ қиын еритін

қосылыстардың реакциялық қабілеті жоғары фазаларға, фазалық түрленуін интенсификациялауға әкеледі [17–19]. Эксперименттік зерттеулер нәтижелері Микротолқынды сәулелену материалдың кеуектілігін арттырып, шаймалау реагенттерінің әсерін жақсартатынын, соның нәтижесінде мырышты алу кинетикасының айтарлықтай жеделдейтінін көрсетеді [20].

Шаймалау процестерін қарқындатудың қосымша тиімді құралы ретінде ультрадыбыстық әсер ету қарастырылады. Ультрадыбыстың әсерінен сұйық фазада акустикалық кавитация құбылысы іске асып, жоғары температуралар мен қысымдарға ие жергілікті аймақтар түзіледі, турбуленттілік күшейеді және қатты бөлшектердің бетінде түзілетін пассивтендіруші қабаттар бұзылады [21]. Бұл реакциялық беттің жаңаруына, массалмасудың интенсификациясына және химиялық реакциялар жылдамдығының артуына ықпал етеді. Қазіргі заманғы зерттеулер ультрадыбысты қолдану кезінде дәстүрлі әдістермен салыстырғанда мырышты алу дәрежесінің едәуір өсетінін және шаймалау ұзақтығының қысқаратынын дәлелдейді [22].

Ең үлкен ғылыми - тәжірибелік қызығушылық алдын ала микротолқынды өңдеуді және кейінгі ультрадыбыстық шаймалауды біріктіріп қолдануға бағытталған, бұл шикізатты құрылымдық-фазалық белсендіру мен сұйық фазадағы қарқынды массалмасуды үйлестіру арқылы синергетикалық әсерді іске асыруға мүмкіндік береді [23]. Алайда микротолқынды және ультрадыбыстық әсерлерді гидрометаллургияда қолдануға арналған жекелеген жарияланымдардың болуына қарамастан, оларды мырышқұрамды клинкерлерді қайта өңдеуде кешенді пайдалану мәселелері әлі де жеткілікті деңгейде зерттелмеген. Атап айтқанда микротолқынды өңдеудің клинкердің фазалық құрамына әсері, ультрадыбыстық шаймалаудың кинетикалық заңдылықтары және процестің оңтайлы технологиялық параметрлері жөнінде жүйеленген деректер жетіспейді [24].

Қазақстан Республикасының түсті металлургия кәсіпорындары мен тау-кен өндірісі дамыған басқа да елдер жағдайында мырышқұрамды техногендік қалдықтарды қайта өңдеу мәселесі ерекше өзектілікке ие. Мырышты алу дәрежесін арттыруды және жинақталған қалдықтар көлемін азайтуды қамтамасыз ететін ресурсты үнемдейтін әрі экологиялық қауіпсіз технологияларды әзірлеу маңызды ғылыми - тәжірибелік міндет болып табылады [25].

Осыған байланысты аталған диссертациялық зерттеу алдын ала микротолқынды өңдеуді және кейінгі ультрадыбыстық шаймалауды қолдану арқылы мырышқұрамды техногендік шикізатты қайта өңдеудің комбинирленген технологиясын әзірлеуге және ғылыми тұрғыдан негіздеуге бағытталған. Ұсынылып отырған тәсілді іске асыру мырышты алудың тиімділігін арттыруға, процестің кинетикасын интенсификациялауға және қоршаған ортаға түсетін экологиялық жүктемені төмендетуге мүмкіндік береді. Алынған нәтижелер мырышқұрамды клинкерлерді және түсті металлургияның басқа да техногендік қалдықтарын қайта өңдеудің заманауи технологиялық сұлбаларын әзірлеуде қолданылуы мүмкін [23–25].

1.2 Мырышқұрамды клинкерді қайта өңдеу мәселесінің қазіргі жағдайын талдау

Қазіргі заманғы металлургиялық өндірістің даму жағдайы минералдық шикізатты қайта өңдеудің әртүрлі сатыларында түзілетін техногендік қалдықтар көлемінің тұрақты өсуімен сипатталады. Түсті металлургия саласында қалдықтардың елеулі үлесін мырыш концентраттары мен аралық өнімдерді, пирометаллургиялық өңдеу барысында түзілетін мырышқұрамды клинкерлер құрайды. Клинкерлердің кәсіпорын үйінділерінде жиналуы мырыш пен ілеспе элементтердің қайтымсыз жоғалуына ғана емес, сонымен қатар өнеркәсіптік аймақтардағы экологиялық жағдайдың нашарлауына да әкеледі [10].

Мырышқұрамды клинкер күрделі фазалық-минералогиялық құрамға ие көпкомпонентті жүйе болып табылады. Оның құрылымында, әдетте, мырыштың оксидті, сульфидті және ферритті фазалары, темір, кремний, кальций және алюминий қосылыстары, сондай-ақ аморфты құрамдас бөліктің едәуір мөлшері кездеседі [26]. Клинкерге тән ерекшелік — химиялық белсенділігі төмен, қиын еритін мырыш ферриттері мен күрделі силикаттар сияқты қосылыстардың болуы. Бұл жағдай дәстүрлі әдістермен мырышты бөліп алуды айтарлықтай қиындатып, арнайы технологиялық тәсілдерді қолдануды талап етеді [27].

Мырышқұрамды клинкерлерді қайта өңдеудің қолданыстағы технологияларын талдау өндірістік тәжірибеде әлі де пирометаллургиялық әдістердің басым екенін көрсетеді. Оларға қалпына келтіру балқытпасы, күйдіру мен кейінгі өңдеу, сондай-ақ біріктірілген жоғары температуралы процестер жатады [28]. Пирометаллургиялық технологиялардың негізгі артықшылықтары — олардың технологиялық тұрғыдан игерілуі және әртүрлі түйіршік құрамындағы материалдарды өңдеу мүмкіндігі. Алайда мырыш мөлшері төмен клинкерлерді қайта өңдеу кезінде бұл әдістер жоғары энергия және тотықсыздандырғыштың шығынымен, газ тәрізді ластаушы заттардың шығарылуының артуымен және мақсатты металды алу дәрежесінің салыстырмалы түрде төмендігімен сипатталады [8].

Сонымен қатар пирометаллургиялық процестер клинкер құрамындағы компоненттерді кешенді пайдалануды көп жағдайда қамтамасыз ете алмайды. Нәтижесінде мырыштың және ілеспе элементтердің бір бөлігі шлактармен және газ шығарындыларымен бірге жоғалады, бұл қайта өңдеудің техико-экономикалық тиімділігін төмендетіп, газ тазалау және шлак шығару жүйелеріне түсетін жүктемені арттырады [29]. Аталған факторлар экологиялық талаптардың қатаюы және энергия ресурстары құнының өсуі жағдайында мырышқұрамды клинкерлерді қайта өңдеуде пирометаллургиялық әдістерді кеңінен қолдану мүмкіндігін шектейді.

Соңғы онжылдықтарда мырышқұрамды материалдарды қайта өңдеуде гидрometаллургиялық әдістерге деген қызығушылық арта түсуде. Қышқылды шаймалау, негізінен күкірт қышқылын қолдану арқылы, мырышты алудың ең

перспективалы тәсілдерінің бірі ретінде қарастырылады, себебі ол оксидті және ішінара сульфидті фазаларды ерітіндіге өткізіп, кейінгі электролиттік өңдеуге жарамды мырыш сульфатын алуға мүмкіндік береді [29]. Пирометаллургиямен салыстырғанда гидрометаллургиялық процестер төмен температуралық режимдермен, зиянды заттар шығарындыларының аздығымен және мақсатты металлға қатысты селективтіліктің жоғары болу мүмкіндігімен ерекшеленеді [30].

Сонымен бірге мырышқұрамды клинкерді қайта өңдеудің дәстүрлі гидрометаллургиялық сұлбалары бірқатар шектеулерге ие. Олардың негізгілері — қиын еритін фазалардың еріу жылдамдығының төмендігі, бөлшектер бетінде пассивтендіруші қабаттардың түзілуі, сондай-ақ реагенттер мен реакция өнімдерінің массалмасуы кезінде диффузиялық кедергілердің болуы [31]. Әсіресе мырыш ферриттері шаймалауға аса төзімді болып табылады, оларды бұзу үшін көбінесе жоғары температуралар, шоғырланған реагенттер немесе ұзақ өңдеу уақыты қажет, бұл процестің экономикалық тиімділігін төмендетеді [32].

ТМД елдерінде қазіргі уақытта клинкер негізінен мыс қорыту зауыттарында шахталық балқыту әдісімен қайта өңделеді [32-35]. 1990 жылға дейін клинкерді қайта өңдеудің негізгі тәсілі құрамында мыс бар шикізатпен бірге түйіршіктелмеген клинкерді шахталық балқыту әдісі болды. Аталған технология Қарабаш мыс қорыту зауытында (жылына 180 мың т-ға дейін), Медногор мыс-күкірт комбинатында (жылына 110 мың т-ға дейін) және Өскемен қорғасын-мырыш комбинатында (жылына 90 мың т-ға дейін) кеңінен қолданылды [35].

Соңғы жағдайда агломерациялау процесі барысында клинкер құрамындағы қатты көміртек пен металдық темір мақсатсыз күйіп кетеді. Шахталық балқыту кезінде осы аралық өнімнің қалдықтарын балқыту үшін қымбат отын — кокс жұмсалады.

«Шикі» клинкерді шахталық пеште балқыту кезінде пештің жоғарғы аймақтарында түзілетін шығатын газдардың CO_2 бойынша құрамы клинкердегі металдық темір мен ұсақ ұнтақталған көміртекке қатысты тотықтырғыш сипатқа ие болады. Бұл жағдайда клинкердің қалпына келтіруші және энергетикалық мүмкіндіктері де пайдаланылмайды.

Айта кету қажет, құрамында мыс мөлшері салыстырмалы түрде аз клинкерді осылайша тікелей қайта өңдеу шлак түзілуін арттырады, соның салдарынан металдардың жалпы шығыны көбейеді.

Сонымен қатар аталған зауыттарда енгізілген клинкерді балқыту технологиясы қазіргі заманғы экологиялық талаптарға сәйкес келмеді, оның қайта өңдеу тиімділігі мен көлемін төмендетті. Мұның негізгі себептері мыналар болды:

- клинкерді оқускалау (түйіршіктеу) сатыларының болмауы, бұл шаңның көп мөлшерде ұшып кетуіне, пештердің технологиялық режимінің бұзылуына және олардың өнімділігінің төмендеуіне әкелді;

- тиімсіз сульфатизаторлардың (пиритті кендердің) көп мөлшерін қолдану жағдайында клинкердің металданған темір бөлігінің тотығуы мен шлакқа айналу процесінің күрделілігі.

Клинкер мысқа салыстырмалы түрде кедей сульфидті шикізат болып табылады, оның құрамына кокс енгізілген, сондай-ақ металдық темір де кездеседі. Балқыту процесіндегі негізгі міндет — металдық темірдің жеткілікті дәрежеде терең тотығуын және шлакқа өтуін қамтамасыз ету. Бұл шахталық пештердің ішкі және сыртқы горндарында штейннің металдық темірмен артық қанығуын және металданған настильдердің түзілуін болдырмау мақсатында жүзеге асырылады [36].

Клинкердің аздаған мөлшері сульфидті мыс концентраттарын балқыту кезінде шағылдырмалы пештерде өңделеді, сондай-ақ мыс шлактарын қалпына келтіру-сульфидтеу кешендерімен кедейлету кезінде шихта құрамына қосылады [37].

Көпфазалы композиция болып табылатын, мырыш өндірісінің техногендік шикізаты саналатын клинкер қазіргі уақытта АГМК-да өте шектеулі көлемде қайта өңделуде. Бұл жағдайда клинкер концентратпен және флюостермен бірге шихтаға енгізіліп, асыл металдар мен мысты штейн құрамына көшіру мақсатында шағылдырмалы пешке жүктеледі [37]. Алайда мұндай тәсілде құрамында 20–28 % көміртек және 15–25 % металдық темір бар клинкердің қалпына келтіруші қасиеттері пайдаланылмайды.

Ванюков пеші клинкерді қайта өңдеуге арналған тиімді агрегат болып табылады, себебі ол барботажды ванна жағдайында көміртекті жағуға және металданған фазаны тотықтыруға мүмкіндік береді. Алынған штейнді кейінгі өңдеу әртүрлі біріктірілген әдістермен жүзеге асырылуы мүмкін: сульфаттандыра күйдіру және кейінгі шаймалау, тотықсыздандыра балқыту, флотациялық-гидрометаллургиялық тәсілдер. Пиритті подшихталау кезінде құрамында мыс мөлшері 0,14–0,24 % болатын отвальды шлактар алу қамтамасыз етіледі [35].

Зерттеулердің бірінде мырыш өнеркәсібінің қалдығы болып табылатын клинкерді қайта өңдеу технологиясы әзірленіп, нәтижесінде ферроқорытпа және түсті металдардың возгондары алынған. Мырыш өндірісінің қалдықтарын ферросилиций және түсті металдардың ұжымдық возгондары түріндегі тауарлық өнім алу үшін шикізат ретінде пайдалану мүмкіндігі қарастырылған. Бұл ретте кремнийдің ферроқорытпаға өту дәрежесі 96 %-ға дейін, темірдікі — 97 %-ға дейін, ал мырыштың возгонға өту дәрежесі 99,6 %, қорғасындікі — 99 % құраған [38].

Әдеби деректерге негізделген пирометаллургиялық әдістерді талдау клинкерді қайта өңдеудің пирометаллургиялық тәсілдерге негізделген технологияларының бірқатар кемшіліктері бар екенін көрсетеді. Ең алдымен олардың жоғары энергия сыйымдылығын атап өткен жөн, яғни клинкер массасының барлығын 1000–1200 °C температурада балқыту үшін едәуір энергия шығындарын талап етеді. Сонымен қатар мұндай процестер қоршаған

ортаның шаң-газ шығарындыларымен және шлак үйінділерімен ластануына әкеледі [39].

Мырышқұрамды клинкерді қайта өңдеу мәселесінің қазіргі жай-күйін талдау дәстүрлі пирометаллургиялық және гидрометаллургиялық әдістердің бұл техногендік шикізат түрін өңдеу кезінде мырышты талап етілетін деңгейде алуды қамтамасыз етпейтінін және елеулі энергетикалық әрі экологиялық шығындармен қатар жүретінін көрсетеді [31].

1.3 Мырыш клинкерін қайта өңдеудің дәстүрлі технологиялары

Мырыш клинкері – мырыш концентраттарын пирометаллургиялық өңдеу барысында түзілетін техногендік өнім болып табылады және оның құрамында мырыштың әртүрлі қосылыстары, темір, кальций, кремний, сондай-ақ басқа да ілеспе элементтер кездеседі. Дәстүрлі технологиялар бойынша мырыш клинкерін қайта өңдеу негізінен пирометаллургиялық және гидрометаллургиялық әдістерге сүйенеді, ал кейбір жағдайларда олардың комбинациясы қолданылады. Аталған технологиялар ұзақ уақыт бойы өндірісте пайдаланылып келгенімен, қазіргі таңда олардың тиімділігі мен экологиялық қауіпсіздігіне қатысты бірқатар мәселелер туындауда.

Мырыш клинкерін қайта өңдеудің дәстүрлі тәсілдерінің бірі – пирометаллургиялық әдістер. Бұл әдістер жоғары температурада жүргізілетін процестерге негізделген және мырышты тотықсыздандыру немесе қайта балқыту арқылы алу мақсатында қолданылады. Пирометаллургиялық қайта өңдеуде клинкер құрамындағы мырыш көбінесе ұшпа қосылыс ретінде газ фазасына өтеді, кейіннен конденсацияланып немесе шаң-газ ұстау жүйелерінде жиналады.

Алайда пирометаллургиялық технологиялардың негізгі кемшіліктеріне жоғары энергия шығыны, күрделі газтазалау жүйелерінің қажеттілігі және экологиялық жүктеменің жоғары болуы жатады. Сонымен қатар, клинкер құрамындағы мырыштың едәуір бөлігі темір-силикатты немесе ферритті фазалармен берік байланыста болғандықтан, оны толық көлемде бөліп алу қиынға соғады. Бұл өз кезегінде мырыштың айтарлықтай бөлігінің қатты қалдықтарда қалуына алып келеді.

Гидрометаллургиялық әдістер мырыш клинкерін қайта өңдеудің анағұрлым жұмсақ және энергия үнемдейтін тәсілдері ретінде қарастырылады. Бұл әдістер негізінен қышқылды немесе сілтілі ерітінділерде мырышты ерітуге негізделген. Көбінесе күкірт қышқылды ерітінділер қолданылады, себебі мырыш оксидтері мен кейбір басқа қосылыстары қышқыл ортада салыстырмалы түрде жақсы ериді.

Дәстүрлі гидрометаллургиялық қайта өңдеу схемаларында клинкер ұнтақталып, белгілі температура мен уақыт аралығында ерітіндімен өңделеді. Нәтижесінде мырыш ерітіндіге өтеді, ал ерімейтін қалдықтар сүзу арқылы бөлінеді. Алайда бұл әдістің де шектеулері бар. Клинкер құрамындағы қиын еритін сульфидті, ферритті және силикатты фазалар мырыштың толық еруіне

кедергі келтіреді. Сонымен қатар, процесс барысында қатты бөлшектердің бетінде пассивтендіруші қабаттардың түзілуі байқалады, бұл еріту кинетикасын айтарлықтай баяулатады.

Кейбір өндірістік схемаларда пирометаллургиялық және гидрометаллургиялық әдістердің комбинациясы қолданылады. Мұндай технологияларда клинкер алдын ала термиялық өңдеуден өткізіліп, кейіннен гидрометаллургиялық еріту кезеңіне жіберіледі. Бұл тәсіл белгілі бір дәрежеде мырыштың ерігіштігін арттыруға мүмкіндік береді, алайда технологиялық тізбектің күрделенуіне және өндірістік шығындардың өсуіне алып келеді.

Комбинацияланған дәстүрлі технологиялардың басты кемшілігі – процестердің көпсатылы болуы, жоғары капиталдық және эксплуатациялық шығындар, сондай-ақ экологиялық талаптардың толық орындалмауы. Осы себепті мұндай әдістер қазіргі таңда тек шектеулі жағдайларда ғана қолданылады.

Мырыш клинкерін қайта өңдеудің дәстүрлі технологияларын талдау олардың бірқатар ортақ кемшіліктерін айқындайды. Оларға мынадай факторлар жатады:

- мырыштың қатты қалдықтарда айтарлықтай мөлшерде қалуы;
- жоғары энергия және реагент шығындары;
- технологиялық процестердің төмен селективтілігі;
- экологиялық жүктеменің жоғары болуы;
- техногендік қалдықтардың жиналуы.

Аталған кемшіліктер мырыш клинкерін қайта өңдеудің дәстүрлі технологиялары қазіргі заманғы талаптарға толық сәйкес келмейтінін көрсетеді және оларды жетілдіру немесе баламалы инновациялық әдістерді енгізу қажеттілігін негіздейді. Негізгі қиындық мырыштың төмен мөлшерімен, күрделі фазалық-минералогиялық құрамымен, темір мен кремнеземнің жоғары үлесімен, сондай-ақ мырыштың қиын еритін қосылыстарының, ең алдымен ферриттер мен силикаттардың болуымен түсіндіріледі [8, 27]. Осыған байланысты өнеркәсіптік тәжірибеде қолданылатын дәстүрлі технологиялар саны шектеулі болып, олардың тиімділігі көптеген жағдайларда жеткіліксіз күйінде қалып отыр.

Мырыш клинкерін қайта өңдеудің ең кең таралған әдістер тобына пирометаллургиялық технологиялар жатады. Оларға тотықсыздандыра балқыту, шахталық балқыту, шағылдырмалы пештерде балқыту, сондай-ақ вельц-процесс кіреді. Аталған әдістер материалды көміртеққұрамды тотықсыздандырғыштарды қолдана отырып жоғары температураларда (1100–1300 °C) өңдеуге негізделген, соның нәтижесінде мырыш газ фазасына өтіп, возгондар түрінде ұсталып алынады [40]. Пирометаллургиялық процестердің басты артықшылығы — олардың технологиялық тұрғыдан толық игерілуі және әртүрлі түйіршік құрамындағы материалдарды қайта өңдеу мүмкіндігі.

Алайда мырыш клинкерін қайта өңдеу кезінде пирометаллургиялық әдістер бірқатар елеулі кемшіліктермен сипатталады. Процестердің жоғары энергия сыйымдылығы, қомақты капиталдық және пайдалану шығындары, тотықсыздандырғыштар мен флюстердің үлкен мөлшерін қолдану қажеттілігі,

сондай-ақ шлактар мен газ тәрізді шығарындылардың едәуір көлемде түзілуі олардың экономикалық тиімділігін айтарлықтай төмендетеді [10]. Сонымен қатар мырыш қосылыстарының ұшқыштығы оның ішінара жоғалуына әкеледі, ал клинкерден мырышты алу дәрежесі, әдетте, 70–85 % деңгейінен аспайды, бұл кедей техногендік шикізатты қайта өңдеу үшін жеткіліксіз болып табылады [41].

Айта кету керек, пирометаллургиялық әдістер клинкер құрамындағы барлық бағалы компоненттерді кешенді пайдалануды қамтамасыз етпейді. Алтын мен күміс сияқты асыл металдар, әдетте, шлактарда немесе қалдық өнімдерде шоғырланады, бұл оларды алу үшін қосымша операцияларды талап етеді. Нәтижесінде технологиялық сұлбалар күрделеніп, соңғы өнімнің өзіндік құны артады [14].

Баламалы бағыт ретінде мырыш клинкерін қайта өңдеудің гидрометаллургиялық технологиялары қарастырылады, олар қышқылды немесе сілтілі шаймалау процестеріне негізделген. Ең кең таралған әдіс — күкіртқышқылды шаймалау, ол мырыштың оксидті және ішінара сульфидті формаларын ерітіндіге өткізіп, кейінгі электролиттік бөліп алуға жарамды мырыш сульфатын алуға мүмкіндік береді [42]. Гидрометаллургиялық әдістер пирометаллургиялық процестермен салыстырғанда жұмсақ температуралық жағдайларымен, төмен энергия сыйымдылығымен және экологиялық жүктеменің ықтимал аздығымен ерекшеленеді.

Сонымен бірге мырыш клинкерін қайта өңдеудің дәстүрлі гидрометаллургиялық сұлбалары да елеулі шектеулерге ие. Негізгі мәселе — қиын еритін фазалардың, ең алдымен сұйытылған қышқылдарға төзімді мырыш ферриттерінің ($ZnO \cdot Fe_2O_3$) төмен реакциялық қабілеті [43]. Оларды бұзу үшін не жоғары температуралар мен реагенттердің жоғары концентрациялары, не ұзақ шаймалау уақыты қажет, бұл процестің технико-экономикалық тиімділігін төмендетеді. Бұдан бөлек, шаймалау барысында бөлшектер бетінде пассивтендіруші қабаттар түзіліп, массалмасуды баяулатады және мырышты алу дәрежесін азайтады [31].

Сілтілі шаймалау әдістері (NaOH, аммиакты ерітінділер) мырышқа қатысты селективтілігі және ерітінділердің коррозиялық белсенділігінің төмендігі сияқты бірқатар артықшылықтарға ие балама тәсіл ретінде қарастырылады [44]. Алайда бұл әдістер пульпаның жоғары тұтқырлығымен, реагенттерді регенерациялаудың күрделілігімен және, әдетте, мақсатты металл мөлшері төмен клинкерлерді қайта өңдеу кезінде мырышты алудың жеткіліксіз дәрежесімен сипатталады [45].

Осылайша, мырыш клинкерін қайта өңдеудің дәстүрлі технологияларын талдау пирометаллургиялық та, классикалық гидрометаллургиялық та әдістердің бұл техногендік шикізат түрін өңдеу кезінде мырышты талап етілетін деңгейде алуды қамтамасыз етпейтінін көрсетеді. Жоғары энергия сыйымдылығы, елеулі экологиялық шығындар, төмен алу дәрежесі және бағалы компоненттерді кешенді пайдаланудың болмауы олардың қазіргі жағдайларда қолданылу мүмкіндіктерін шектейді [46]. Аталған кемшіліктер мырыш клинкерін қайта өңдеу процестерін интенсификациялауға, соның ішінде шикізатты физикалық

белсендіру әдістерін қолдануға бағытталған жаңа технологиялық тәсілдерді әзірлеу мен енгізудің қажеттілігін айқындайды.

1.4 Металлургиялық процестерді қарқындату әдістері

Қазіргі заманғы металлургия саласының дамуы өндірістік процестердің тиімділігін арттыру, энергия шығындарын азайту, шикізатты кешенді пайдалану және қоршаған ортаға түсетін жүктемені төмендету міндеттерімен тығыз байланысты. Осыған орай металлургиялық процестерді қарқындату әдістерін әзірлеу және енгізу өзекті ғылыми-техникалық бағыттардың бірі болып табылады. Процестерді қарқындату деп металдарды алу немесе қайта өңдеу кезінде технологиялық операциялардың жылдамдығын арттыруды, өнім шығымын көбейтуді және ресурстарды ұтымды пайдалануды қамтамасыз ететін әдістер жиынтығы түсініледі. Металлургиялық процестерді қарқындату физика-химиялық реакциялардың жүру жылдамдығын арттыруға, мақсатты компоненттерді алу дәрежесін ұлғайтуға, энергия шығындарын төмендетуге және экологиялық жүктемені барынша азайтуға бағытталған [47]. Бұл әдістердің ерекше өзектілігі қиын ашылатын шикізатты қайта өңдеу кезінде байқалады, мұндай шикізатқа мырышқұрамды клинкер жатады.

Жоғары температуралар мен ұзақ өңдеу уақытына негізделген дәстүрлі металлургиялық процестер күрделі техногендік материалдарды қайта өңдеу кезінде көбіне тиімсіз болып шығады. Бұл олардың фазалық құрамының тұрақтылығымен, қиын еритін қосылыстардың болуымен және фазалар шекарасында туындайтын диффузиялық шектеулермен байланысты [10]. Осыған байланысты ғылыми және өндірістік тәжірибеде физикалық, физика-химиялық және біріктірілген әсерлерді қолдануға негізделген қарқындату әдістері белсенді түрде әзірленуде.

Интенсификацияның дәстүрлі тәсілдеріне механикалық ұнтақтау, температура мен қысымды арттыру, реагенттер концентрациясын көбейту және араластыруды күшейту жатады. Ұсақ ұнтақтау бөлшектердің меншікті бетін ұлғайтып, диффузиялық жолдардың қысқаруына ықпал етеді, алайда бұл елеулі энергия шығындарымен және жабдықтардың тозуының артуымен қатар жүреді [14]. Температура мен реагенттер концентрациясын арттыру реакциялар кинетикасын жылдамдатқанымен, көбіне ортаның коррозиялық белсенділігінің өсуіне және процестердің экологиялық көрсеткіштерінің нашарлауына әкеледі [48].

Неғұрлым перспективалы бағыт ретінде өңделетін шикізаттың құрылымы мен фазалық құрамына мақсатты түрде әсер етуге мүмкіндік беретін энергияға қанық физикалық өрістерді қолдану қарастырылады. Мұндай әдістерге микротолқынды сәулелену, ультрадыбыстық әсер, электромагниттік өрістер, плазмалық және электрохимиялық әдістер жатады [49]. Оларды қолдану температура мен қысымды айтарлықтай арттырмай-ақ процестерді қарқындатуға

мүмкіндік береді, бұл техногендік қалдықтарды қайта өңдеу үшін ерекше маңызды.

Микротолқынды әсер диэлектрлік шығындар құбылысына негізделген, мұнда электромагниттік энергия материалдың көлемінде тікелей жылулық энергияға айналады. Дәстүрлі қыздырудан айырмашылығы, Микротолқынды өңдеу жекелеген минералдық фазалардың көлемдік және селективті қызуын қамтамасыз етеді, бұл жергілікті температуралық градиенттер мен термиялық кернеулердің пайда болуына әкеледі [50]. Нәтижесінде микрожарықтардың түзілуі, кристалдық тордың бұзылуы және қиын еритін қосылыстардың реакциялық қабілеті жоғары формаларға фазалық түрленуі жүзеге асады [51].

Микротолқынды әсерді гидрометаллургиялық процестер алдындағы алдын ала өңдеу ретінде қолдану ерекше қызығушылық тудырады. Эксперименттік зерттеулер Микротолқынды белсендіру материалдың кеуектілігін айтарлықтай арттырып, реагенттердің енуін жеңілдететінін және бағалы компоненттерді шаймалау кинетикасын жақсартатынын көрсетеді [52]. Бұл ретте процестердің ұзақтығы қысқарып, химиялық реагенттердің шығыны азаяды, соның нәтижесінде технологияның технико-экономикалық көрсеткіштері жақсарады.

Металлургиялық процестерді қарқындатудың тағы бір тиімді әдісі — ультрадыбыстық әсер. Ультрадыбыс сұйық орталарда акустикалық кавитация құбылысын туындатып, микрокөпіршіктердің түзілуі мен олардың кейінгі схлопы арқылы жүзеге асады. Нәтижесінде жергілікті аймақтарда температура мен қысымның экстремалды мәндері, сондай-ақ қарқынды микроструялар мен соққы толқындары пайда болады [21]. Бұл әсерлер қатты бөлшектер бетінде түзілетін пассивтендіруші қабаттардың бұзылуына, реакциялық беттің жаңаруына және массалмасудың едәуір күшеюіне әкеледі.

Гидрометаллургиялық процестерде ультрадыбысты қолдану, әсіресе қиын ашылатын материалдарды қайта өңдеу кезінде, минералдардың еру жылдамдығын және металдарды алу дәрежесін айтарлықтай арттыруға мүмкіндік береді [22]. Сонымен қатар ультрадыбыстық әсер бөлшектердің диспергирленуіне ықпал етіп, олардың агломерациялануын болдырмайды, бұл химиялық реакциялардың жүру шарттарын қосымша жақсартады.

Металлургиялық процестерді қарқындатудың ең перспективалы бағыты әртүрлі физикалық әсерлерді біріктіріп қолдану болып табылады. Қатты шикізатты алдын ала Микротолқынды өңдеу мен шаймалау процесінде ультрадыбыстық әсерді үйлестіру құрылымдық-фазалық белсендіруді сұйық фазадағы қарқынды массалмасумен ұштастыратын синергетикалық әсерді іске асыруға мүмкіндік береді [53]. Мұндай тәсіл энергетикалық және уақыттық шығындарды бір мезгілде төмендете отырып, бағалы компоненттерді алу дәрежесін едәуір арттыруды қамтамасыз етеді.

Осылайша, металлургиялық процестерді қарқындату әдістерін талдау микротолқынды және ультрадыбыстық әсерлерді қоса алғанда, физикалық өрістерді қолдану мырышқұрамды клинкерді қайта өңдеу технологияларын дамытудың перспективалы бағыты екенін көрсетеді. Бұл әдістер дәстүрлі

технологиялардың шектеулерін еңсеруге мүмкіндік беріп, қиын ашылатын техногендік шикізатты қайта өңдеудің тиімді, ресурсты үнемдейтін және экологиялық қауіпсіз сұлбаларын әзірлеуге алғышарттар жасайды [54].

2 Тәжірибелік бөлім

2.1 Зерттеу бағытын таңдау

Осы зерттеу бағытын таңдау пирометаллургиялық мырыш өндірісі процесінде түзілетін, қиын ашылатын мырышқұрамды техногендік шикізатты, атап айтқанда металлургиялық клинкерді қайта өңдеудің тиімді әрі ресурсты үнемдейтін технологияларын әзірлеу қажеттілігімен негізделеді. Ұқсас материалдарды қайта өңдеудің қазіргі жағдайын талдау олардың күрделі минералогиялық құрамына, бос жыныстардың жоғары үлесіне және мырыш пен ілеспе металдарды алудың дәстүрлі технологияларының төмен тиімділігіне байланысты металлургиялық кәсіпорындардың үйінділерінде елеулі көлемде жинақталатынын көрсетеді.

Мырышқұрамды клинкер сульфидті, оксидті және ферритті фазаларды, сондай-ақ темірдің, көміртектің және қоспа элементтердің едәуір мөлшерін камтитын күрделі көпкомпонентті жүйе болып табылады. Түсті металдармен қатар клинкер құрамында алтын мен күміс сияқты асыл металдардың болуы оны екінші реттік шикізат ресурсы ретінде қосымша құнды етеді. Сонымен бірге клинкерді қайта өңдеудің дәстүрлі пирометаллургиялық әдістері жоғары энергия сыйымдылығымен, елеулі шығарындылармен және бағалы компоненттерді алудың жеткіліксіз дәрежесімен сипатталады, бұл экологиялық талаптардың қатаюы жағдайында олардың қолданылуын шектейді.

Қазіргі уақытта мырышқұрамды клинкерлерді қайта өңдеудің гидрометаллургиялық әдістері шектеулі түрде қолданылады, бұл негізінен мырышқұрамды негізгі фазалардың, ең алдымен сфалериттің, төмен реакциялық қабілетімен және шаймалау барысында тұрақты пассивтендіруші қабаттардың түзілуімен байланысты. Аталған факторлар еріту кинетикасының баяулауына әкеліп, қышқылды немесе сілтілі шаймалаудың дәстүрлі жағдайларында мырышты алу дәрежесін шектейді.

Осыған байланысты шикізатты физикалық белсендіру әдістерін қолдану перспективалы бағыт болып табылады, олардың мақсаты — қиын балқитын минералдық матрицаны бұзу және мырышқұрамды қосылыстарды реакциялық қабілеті жоғары формаларға көшіру. Әдеби және эксперименттік деректерді талдау микротолқынды сәулеленудің клинкерде құрылымдық-фазалық түрленулерді туындататынын, олардың микрожарықтардың түзілуімен, кеуектіліктің артуымен және сульфидті фазалардың кейінгі қышқылды шаймалау үшін неғұрлым қолайлы мырыш оксидтеріне дейін тотығуымен қатар жүретінін көрсетеді.

Гидрометаллургиялық процестерді қосымша интенсификациялау акустикалық кавитация құбылысына негізделген ультрадыбыстық әсерді қолдану арқылы жүзеге асырылуы мүмкін. Ультрадыбыс пассивтендіруші қабаттардың бұзылуына, массалмасудың күшеюіне және бөлшектердің реакциялық бетінің жаңаруына ықпал етеді, бұл ұсақ дисперсті және қиын

еритін техногендік материалдарды қайта өңдеу кезінде ерекше маңызды. Микротолқынды өңдеу мен ультрадыбыстық шаймалауды біріктіріп қолдану дәстүрлі тәсілдермен салыстырғанда мырышты алу дәрежесінің едәуір артуын қамтамасыз ететін синергетикалық әсерді іске асыруға мүмкіндік береді.

2.2 Ғылыми зерттеулер жүргізу әдістері

Қойылған мақсатқа қол жеткізу және диссертациялық жұмыстың міндеттерін шешу үшін мырышқұрамды клинкердің физика-химиялық қасиеттерін және оны қайта өңдеу процестерін жан-жақты зерттеуді қамтамасыз ететін заманауи эксперименттік және аналитикалық әдістердің кешені қолданылды. Зерттеудің әдіснамалық негізін физикалық химияның, гидрометаллургияның және түсті металлургияның негізгі қағидалары құрады.

Бастапқы техногендік шикізаттың және оны қайта өңдеу өнімдерінің физика-химиялық және элементтік құрамы рентгенфлуоресценттік талдау, химиялық талдау және индуктивті байланысқан плазмалы атомдық-эмиссиялық спектрометрия әдістерін қолдану арқылы анықталды. Қатты және сұйық фазалардағы мырыштың, мыстың, темірдің және басқа элементтердің сандық мөлшері индуктивті байланысқан плазмалы атомдық-эмиссиялық спектрометр мен атомдық-абсорбциялық спектрометр көмегімен өлшенді, бұл алынған нәтижелердің жоғары дәлдігі мен қайталанымдылығын қамтамасыз етті.

Клинкердің минералогиялық және фазалық құрамы рентгенфазалық талдау және оптикалық микроскопия әдістері арқылы зерттелді. Рентгенфазалық талдау Микротолқынды сәулелену мен ультрадыбыстық әсерге дейін және кейін кристалдық фазаларды сәйкестендіру және олардың сандық арақатынасын бағалау мақсатында жүргізілді. Минералдардың микроструктуралық ерекшеліктері мен морфологиясы оптикалық және электрондық микроскопия көмегімен зерттеліп, мырышқұрамды фазалардың таралу сипатын, микрожарықтардың болуын және физикалық белсендіру нәтижесінде материал құрылымындағы өзгерістерді анықтауға мүмкіндік берді.

Клинкерді Микротолқынды өңдеу сәулеленудің белгіленген жиілігі мен қуатында, температура мен әсер ету уақытының өзгеруі жағдайында арнайы микротолқынды қондырғыда жүргізілді. Бұл микротолқынды өңдеу параметрлерінің мырышқұрамды қосылыстардың фазалық түрленулеріне әсерін зерттеуге және мырыштың сульфидті фазаларын оксидті формаға көшірудің оңтайлы жағдайларын анықтауға мүмкіндік берді. Ультрадыбыстық әсер белгілі бір қуат пен жиілікке ие ультрадыбыстық генератор арқылы жүзеге асырылып, шаймалау процесінде тұрақты кавитациялық аймақтардың түзілуі қамтамасыз етілді.

Мырыштың және ілеспе металдардың шаймалау кинетикалық заңдылықтары алдын ала өңделген клинкердің қышқылды және сілтілі

ерітінділермен әрекеттесуі барысында зерттелді. Шаймалау процестері температура, уақыт, қатты және сұйық фазалардың арақатынасы, сондай-ақ реагенттер концентрациясы қатаң бақыланатын жағдайларда жүргізілді. Эксперименттік деректерді талдау үшін кинетикалық және регрессиялық талдау әдістері қолданылып, мырышты алу дәрежесіне жекелеген факторлардың әсері анықталды және процестің лимиттеуші сатылары белгіленді.

Алынған нәтижелердің сенімділігі тексерілген өлшеу құралдарын, сертификатталған талдау әдістемелерін қолдану және эксперименттердің көп мәрте қайталануы арқылы қамтамасыз етілді. Эксперименттік деректерді өңдеу математикалық статистика әдістерін қолдану арқылы жүзеге асырылып, Микротолқынды өңдеу және ультрадыбыстық әсер жағдайында мырышқұрамды техногендік шикізатты қайта өңдеудің заңдылықтары жөнінде негізделген қорытындылар жасауға мүмкіндік берді.

Ғылыми жұмысқа дайындық және зертханалық экспериментті жүргізу алынатын нәтижелердің дәлдігін, қайта өндірілуін және ғылыми маңыздылығын айқындайтын зерттеудің аса маңызды кезеңі болып табылады. Микротолқынды өңдеу мен ультрадыбыстық шаймалауды қолдану арқылы мырышқұрамды клинкерлерді қайта өңдеуге арналған зерттеулерде дайындық кезеңі бастапқы шикізаттың күрделі фазалық құрамына, процестердің көпфакторлы сипатына және эксперименттік параметрлерді қатаң бақылау қажеттілігіне байланысты ерекше маңызға ие.

Дайындықтың алғашқы кезеңінде мырышқұрамды техногендік материалдарды қайта өңдеу мәселесінің қазіргі жағдайын талдау негізінде ғылыми мәселе нақты қойылып, зерттеу гипотезасы қалыптастырылды. Әдеби дереккөздерді талдау мырышқұрамды фазалардың пирометаллургиялық және гидрометаллургиялық өңдеу кезіндегі мінез-құлқының негізгі заңдылықтарын анықтауға, сондай-ақ микротолқынды сәулелену мен ультрадыбыс сияқты физикалық интенсификация әдістерін қолданудың перспективалылығын негіздеуге мүмкіндік берді. Осы негізде эксперименттік зерттеулердің жоспары жасалып, зерттелетін негізгі параметрлер айқындалды.

Келесі кезеңде зерттеу объектісі таңдалып, сипатталды. Объект ретінде мырыш концентраттарын пирометаллургиялық өңдеу барысында түзілетін мырышқұрамды клинкер алынды. Эксперименттерді бастар алдында клинкер алдын ала дайындықтан өтті, оған ұсату, ұнтақтау және ірілігі бойынша жіктеу операциялары кірді. Бұл кезең сынамалардың біртектілігін қамтамасыз ету және түйіршік өлшемінің шаймалау нәтижелеріне әсерін болдырмау үшін қажет болды.

Сынамаларды іріктеу мен дайындауға ерекше назар аударылды. Сынама алу репрезентативтілік талаптарына сәйкес жүргізіліп, кейіннен орташа үлгі алу және зертханалық ауқымға дейін қысқарту жүзеге асырылды. Алынған үлгілер эксперименттер басталғанға дейін тотығуды және химиялық құрамның өзгеруін болдырмау мақсатында герметикалық ыдыстарда сақталды. Дайындалған сынамалар химиялық, минералогиялық және фазалық

талдауларға пайдаланылып, олардың нәтижелері микротолқынды өңдеу мен шаймалау режимдерін жоспарлауға бастапқы деректер ретінде қолданылды].

Зертханалық экспериментке дайындық барысында эксперименттік жабдықты таңдау және баптау жүргізілді. Микротолқынды өңдеу үшін қуаты реттелетін, температура мен әсер ету уақытын бақылауға мүмкіндік беретін арнайы микротолқынды қондырғы қолданылды. Ультрадыбыстық шаймалау үшін берілген жиілік пен қуатта жұмыс істейтін, пульпа көлемінде кавитациялық әсердің тұрақты жағдайларын қамтамасыз ететін ультрадыбыстық генератор пайдаланылды. Эксперименттерді бастар алдында жабдықтардың жұмысқа жарамдылығы тексеріліп, калибрлеу жүргізілді, бұл өлшеулердің дұрыстығы мен нәтижелердің қайта өндірілуін қамтамасыз етті.

Маңызды дайындық элементтерінің бірі эксперименттерді жүргізу әдістемесін әзірлеу болды. Әдістеме операциялардың орындалу ретін, параметрлердің өзгеру диапозондарын (микротолқынды сәулелену қуаты, өңдеу температурасы мен уақыты, қышқыл концентрациясы, қатты және сұйық фазалардың қатынасы, ультрадыбыс параметрлері), сондай-ақ шаймалау процесінде сынама алу тәртібін қамтыды. Әдістеме микротолқынды өңдеу мен ультрадыбыстық әсердің мырыштың еру процестеріне жеке және бірлескен ықпалын бағалауға мүмкіндік беретіндей етіп әзірленді.

Эксперименттерді аналитикалық сүйемелдеуге де ерекше көңіл бөлінді. Қатты және сұйық фазалардағы мырыш пен ілеспе элементтердің мөлшерін сандық анықтау үшін химиялық талдау, атомдық-эмиссиялық және атомдық-абсорбциялық спектрометрия әдістері таңдалды. Минералогиялық және фазалық құрам рентгенфазалық талдау және микроскопиялық әдістер арқылы зерттелді. Аналитикалық әдістерді таңдау фазалық түрленулер мен шаймалау кинетикасы туралы сенімді деректер алу қажеттілігімен негізделді.

Экспериментке дайындық аясында қауіпсіздік техникасы мен еңбекті қорғау факторларына алдын ала баға берілді. Қышқылдармен, микротолқынды және ультрадыбыстық жабдықтармен жұмыс істеу қауіпсіздік талаптарын қатаң сақтауды қажет етеді. Эксперименттерді қауіпсіз жүргізу, жеке қорғаныс құралдарын пайдалану және қалдықтарды кәдеге жарату бойынша нұсқаулықтар әзірленіп, зертханада қауіпсіз еңбек жағдайлары қамтамасыз етілді.

Дайындықтың соңғы кезеңінде эксперименттік деректерді өңдеу және талдау жүйесі қалыптастырылды. Шаймалаудың кинетикалық заңдылықтарын және жеке факторлардың әсерін бағалау үшін математикалық статистика, регрессиялық талдау және модельдеу әдістері қолданылды. Бұл процестердің тиімділігін бағалау критерийлерін алдын ала анықтауға және алынған нәтижелерді дұрыс интерпретациялауға мүмкіндік берді.

Осылайша ғылыми жұмысқа және зертханалық экспериментке кешенді әрі жүйелі дайындық мырышқұрамды клинкерлерді қайта өңдеу процестерін сенімді және қайта өндіруге болатын зерттеулер жүргізу үшін қажетті жағдайларды қамтамасыз етті. Дайындық кезеңдерінің нақты ұйымдастырылуы, әдістемелер мен жабдықтарды негізді таңдау, сондай-ақ

эксперименттік параметрлерді қатаң бақылау алынған нәтижелердің ғылыми негізділігі мен практикалық маңыздылығын қамтамасыз етті.

2.3 Металлургиялық қайта өңдеу объектісі ретіндегі мырышқұрамды клинкерлер

ПиROMеталлургиялық өңдеу процесінде мырыш концентраттарын өңдеу барысында түзілетін мырышқұрамды клинкер көпкомпонентті химиялық және күрделі фазалық-минералогиялық құрамымен сипатталатын техногендік материал болып табылады. Бос жыныстар мен қиын еритін қосылыстардың жоғары мөлшеріне байланысты бұл қалдық түрі, әдетте, металлургиялық кәсіпорындардың үйінділерінде жинақталады. Сонымен қатар клинкер құрамында түсті, қара және асыл металдардың едәуір мөлшері бар, бұл оның жоғары ресурстық әлеуетін және қайта өңдеуге тартудың мақсаттылығын айқындайды.

Осы зерттеудің нысаны ретінде металдар мөлшері орташа деңгейдегі клинкерлер санатына жататын Өскемен металлургиялық кешенінің мырыш зауытының клинкері алынды.

Мырышқұрамды техногендік шикізаттың (клинкердің) элементтік және фазалық құрамы рентгенфлуоресценттік, химиялық және рентгенфазалық талдау әдістерін қолдану арқылы анықталды. Зерттеулер PANalytical фирмасының Venus 200 рентгенфлуоресценттік толқындық-дисперсиялық спектрометрі және Bruker фирмасының D8 Advance дифрактометрі (Cu K α сәулеленуі) көмегімен жүргізілді.

Ерітінділер мен қатты үлгілердегі мырыштың сандық концентрациялары индуктивті байланысқан плазмалы атомдық-эмиссиялық спектрометр Optima 8300DV (PerkinElmer, АҚШ) және атомдық-абсорбциялық спектрометр AA-7000 (Shimadzu, Жапония) арқылы өлшенді. Үлгінің химиялық талдауы стандартты әдістемелерге сәйкес орындалды. Зерттеу нәтижелері клинкердің негізгі элементтері ретінде темір, мырыш және мыс бар екенін, сондай-ақ асыл металдар — алтын мен күмістің кездесетінін көрсетті.

Темірдің мөлшері 37,53 %, мырыштікі — 1,22 %, мыстікі — 1,04 % құрайды, ал алтынның мөлшері 1,53 г/т, күмістікі — 71,81 г/т деңгейіне жетеді. Бұдан басқа, клинкер құрамында кальций, кремний, магний, күкірт және басқа элементтер аз мөлшерде кездеседі, бұл материалдың күрделі полиминералды сипатын дәлелдейді.

Өскемен металлургиялық кешенінің мырыш зауытының сынамасының химиялық құрамы негізгі элементтермен сипатталады: темір — 37,53 %, мырыш — 1,22 % және мыс — 1,04 %, сондай-ақ асыл металдардан алтын — 1,53 г/т және күміс — 71,81 г/т мөлшерінде анықталды.

Өскемен металлургиялық кешенінің мырыш зауыты клинкеріндегі металдар құрамын (металдардың орташа мөлшері бар шикізат) талдау нәтижелері 1-кестеде келтірілген.

Рентгенфлуоресценттік талдау нәтижелері клинкер құрамында темірдің (37,53 %), кальцийдің (3,81 %), кремнийдің (4,58 %), оттектің (41,644 %), мыстың (1,04 %), мырыштың (1,2 %-дан жоғары) және басқа элементтердің едәуір мөлшерде бар екенін көрсетті, бұл деректер 1-кестеде ұсынылған.

Кесте 1 – Құрамында мырыш бар техногендік шикізаттың (клинкердің) химиялық құрамы

Элементтердің құрамы, %											
O	Zn	Cl	Pb	Fe	Ca	Si	Cu	Ba	Mg	Cd	S
41,644	1,217	0,011	0,154	37,532	3,807	4,581	1,037	0,825	1,030	0,02	3,9
Sb	Na	Al	P	S	K	Ti	Cr	Mn	Ni	As	Mo
0,034	0,173	0,912	0,055	0,807	0,109	0,101	0,020	0,110	0,033	0,138	0,026

Минералогиялық талдау клинкер құрамында сульфидті де, оксидті де фазалардың бар екенін көрсетті. Негізгі кендік минералдар ретінде сфалерит (ZnS), халькопирит ($CuFeS_2$) және пирит (FeS_2) анықталды, олар көбіне ұсақ анхедралды түйірлер мен тығыз срастанымдар түрінде кездеседі. Сфалерит изотропты қасиетімен, орташа қаттылығымен сипатталады және шамамен 37 мкм мөлшеріндегі ұсақ түйірлер түрінде болады. Халькопиритке тән сипат — латунды-сары түс, ол жиі пирит және сфалеритпен бірге срастаным түзеді. Пирит салыстырмалы түрде ірі түйірлер түзеді, олардың өлшемі 200 мкм-ге дейін жетеді. Сонымен қатар клинкер құрамында темірдің гидроксидтері мен дұрыс емес пішінді жеке түйірлер түрінде кездесетін көміртекті зат анықталды. Клинкердің минералогиялық құрамы 1 - суретте көрсетілген.

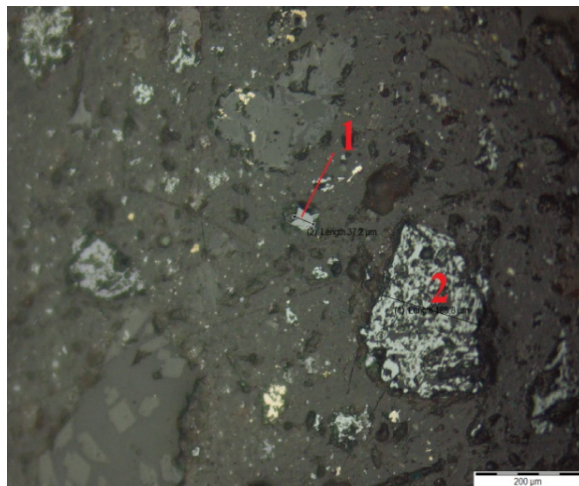
Бастапқы клинкердің фазалық құрамы 2-кестеде көрсетілген.

Кесте 2 – Бастапқы клинкердің фазалық құрамы

Атауы	Формуласы	Жартылай сандық құрамы, %
Гематит	Fe_2O_3	24,2
Магний және темір оксиді	$Mg_{1.55}Fe_{1.6}O_4$	18,2
Диопсид, ферриан	$Ca_{1.007}(Mg_{0.805}Fe_{0.214})((Si_{1.75}Fe_{0.241})O_6)$	16,50
Кальций-магний-темір-алюмосиликат	$Ca_2(Mg,Fe^{+3},Al)_6(Si,Al)_6O_{20}$	15,1
Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	12,2
Кварц	SiO_2	8,1
Альбит, калий	$(K_{0.22}Na_{0.78})(AlSi_3O_8)$	4,4
Сфалерит	ZnS	1,4



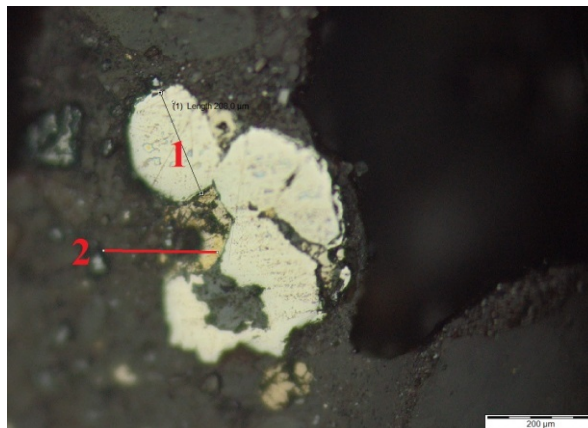
(а) Халькопирит (1) сфалеритпен (2)



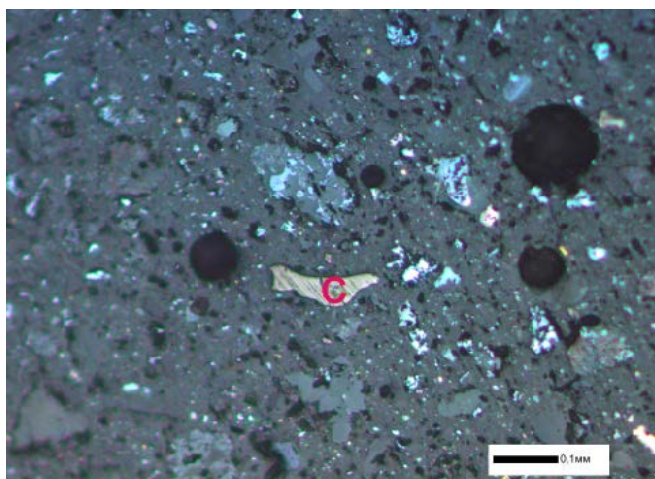
(б) Сфалерит (1), темір гидрооксиды (2)



(в) Темірдің гидрооксиды



(г) Пирит (1) халькопиритпен (2)

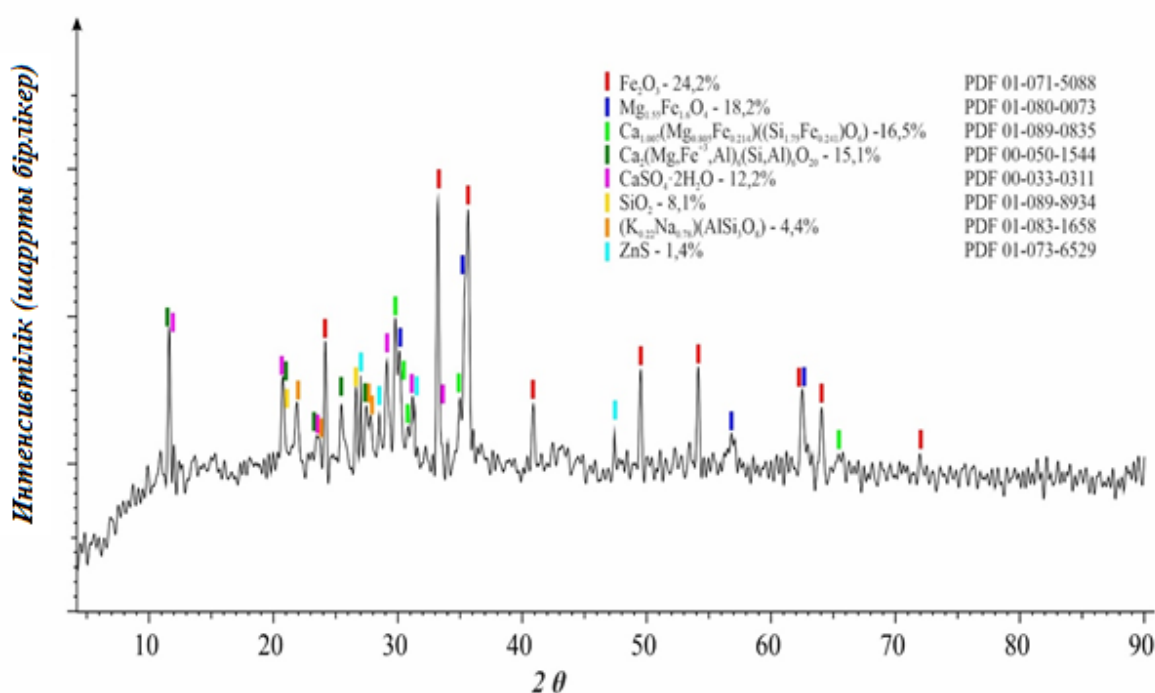


(д) Көміртекті зат (С). 1 - Сынама, 200 еселенген

1-сурет – Клинкердің минералогиялық құрамы

Рентгенфазалық талдау нәтижелері клинкер массасының негізгі бөлігін оксидті және силикатты фазалар құрайтынын көрсетті. Басым минералдар ретінде гематит (Fe_2O_3), магний мен темір оксидтері, кальций–магний–темір–алюмосиликаттар, диопсид және кварц анықталды. Өскемен металлургиялық кешенінің клинкеріндегі сфалериттің мөлшері шамамен 1,4 % құрайды, бұл мырышқұрамды фазалардың төмен концентрациясын растайды және аталған техногендік шикізаттың қиын ашылатын сипатын түсіндіреді. Заттың елеулі бөлігі рентгеноаморфты күйде болады, бұл оны дәстүрлі әдістермен қайта өңдеуді одан әрі күрделендіреді.

Клинкердің рентгенофазалық талдауы 2-суретте келтірілген.

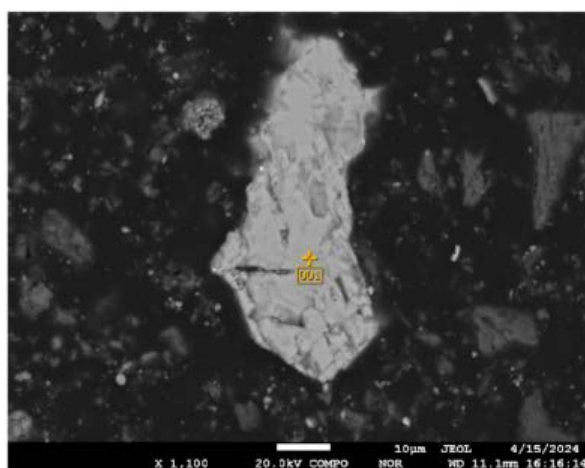


2-сурет – Клинкердің рентгенофазалық талдауы

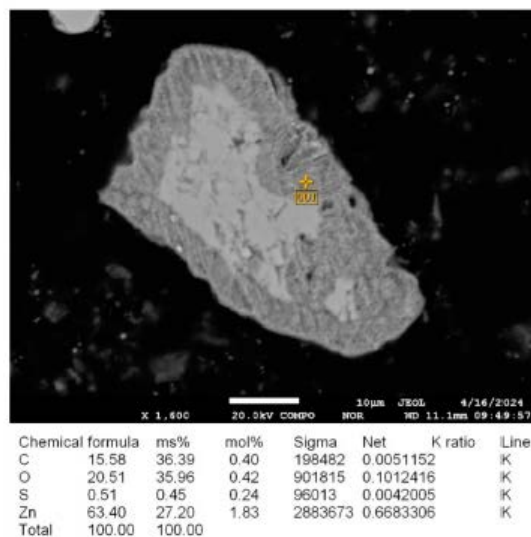
Осылайша, Өскемен металлургиялық кешенінің мырыш зауытының клинкері мырыштың төмен мөлшерімен, темір мен бос жыныстардың жоғары құрамымен, сондай-ақ қиын еритін және химиялық тұрғыдан тұрақты фазалардың болуымен сипатталатын күрделі металлургиялық қайта өңдеу нысаны болып табылады. Сонымен бірге клинкер құрамында түсті және асыл металдардың болуы оны тиімді белсендіру және алу процестерін интенсификациялау әдістері қолданылған жағдайда перспективалы екінші реттік шикізат көзі ретінде қарастыруға мүмкіндік береді. Анықталған физика-химиялық және минералогиялық ерекшеліктер клинкерді қайта өңдеуде алдын ала физикалық өрістермен әсер етуді және кейінгі гидрометаллургиялық операцияларды қамтитын біріктірілген технологияларды қолданудың қажеттілігін негіздейді.

2.4 Микортолқынды сәлелендіру арқылы өндеу кезінде клинкер құрылымының өзгеру механизмдері

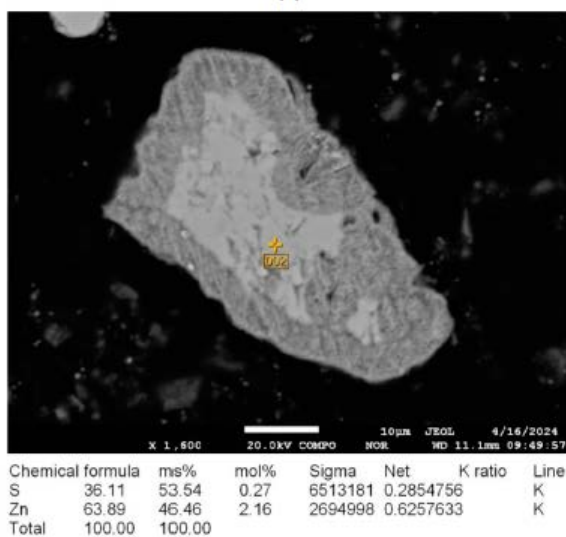
Мырышқұрамды клинкер әртүрлі диэлектрлік қасиеттерге ие оксидті, сульфидті және силикатты фазаларды қамтитын көпкомпонентті гетерогенді болып табылады. Микортолқынды сәулеленудің әсері кезінде материалда селективті диэлектрлік қыздыру механизмі жүзеге асады, оның барысында жекелеген минералогиялық фазалар әртүрлі жылдамдықпен қызады. Бұл фазалар шекараларында елеулі температуралық градиенттердің пайда болуына және ішкі термиялық кернеулердің қалыптасуына әкеледі, соның нәтижесінде микрожарықтар мен кристалдық тор ақаулары түзіледі. 3-суретте клинкер бөлшектерінің энергодисперстік микроталдау бейнелері көрсетілген.



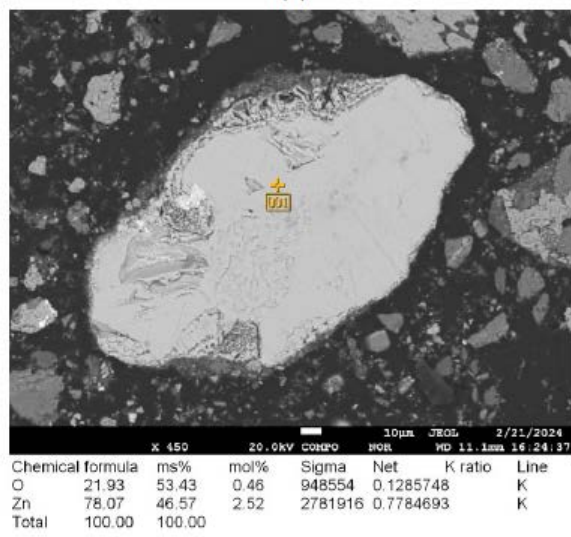
(a)



(b)



(c)



(d)

3-сурет – Клинкер бөлшектерінің энергодисперстік микроталдауы бейнелері

Рентгенфазалық талдау нәтижелері бастапқы клинкердің құрамында сфалерит (ZnS), мырыш ферриттері және силикатты қосылыстар сияқты қиын еритін фазалардың басым екенін көрсетеді. Шамамен 600 °С температурада жүргізілген Микортолқынды өндеуден кейін сфалериттің мырыш оксидіне қарқынды фазалық түрленуі байқалады, ол келесі реакциямен сипатталады:



3(a) - суретте 25 °С температурада микротолқынды сәулеленуге дейінгі бастапқы үлгінің микроструктурасы және сфалериттің энергодисперстік талдауы, 3(b, c) - суретте 600 °С температурада 3-4 минут бойы микротолқынды сәулеленуден кейінгі сфалериттің микроструктурасы және энергодисперстік талдауы және 3 (d) - суретте 600 °С температурада 5-7 минут бойы микротолқынды сәулеленуден кейінгі сфалериттің микроструктурасы және энергодисперстік талдауы көрсетілген. Аталған түрлену мырышқұрамды бөлшектер құрамындағы күкірт мөлшерінің төмендеуімен және оттек үлесінің артуымен расталады. Түзілетін ZnO қышқылды орталарда сульфидті формалармен салыстырғанда айтарлықтай жоғары ерігіштікке ие, бұл кейінгі гидрометаллургиялық қайта өңдеу сатысының тиімділігін түбегейлі арттырады.

Микроструктуралық зерттеулер Микортолқынды өндеудің клинкердің тығыз минералдық матрицасының бұзылуымен, кеуектіліктің өсуімен және бөлшектердің меншікті бетінің ұлғаюымен қатар жүретінін көрсетеді. SEM әдісі және ЭДС-микроталдауы арқылы алынған бөлшектердің кескіндерінде сфалерит түйірлерінің жарылуы мен дезинтеграциясының айқын дамуы байқалады, бұл шаймалау реагентінің бөлшектердің ішкі көлеміне терең енуі үшін қолайлы жағдайлар қалыптастырады.

2.5 Ультрадыбыстың шаймалау процесіне әсері

Соңғы онжылдықтарда ультрадыбыстық әсер минералдық және техногендік шикізаттан металдарды шаймалау үдерістерін қоса алғанда, гидрометаллургиялық процестерді интенсификациялаудың ең тиімді әдістерінің бірі ретінде қарастырылуда. Ультрадыбысты қолдану сұйық фазада ультрадыбыстық толқындардың әсерінен микрокөпіршіктердің түзілуі, өсуі және кейіннен схлопуы арқылы жүзеге асатын акустикалық кавитация құбылысына негізделген. Кавитациялық көпіршіктердің схлопуы жергілікті экстремалды жағдайлардың – жоғары температуралар, қысымдар және микропотоктардың үлкен жылдамдықтарының – пайда болуымен қатар жүреді, бұл «қатты–сұйықтық» жүйесіне қарқынды физикалық және химиялық әсер етеді.

Мырышқұрамды клинкерлерден мырышты шаймалау процесінде ультрадыбыс процестің бірнеше негізгі сатыларына бір мезгілде ықпал етеді. Оларға қатты фазаның беттік қабаттарының бұзылуы, массалмасу процестерінің қарқындатылуы, химиялық реакциялардың жеделдеуі және мырышқұрамды

қосылыстардың еру кинетикасының өзгеруі жатады. Бұл ультрадыбыстық әсерді дәстүрлі гидрометаллургиялық әдістер жеткіліксіз тиімді болатын қиын еритін техногендік материалдарды қайта өңдеу үшін аса перспективалы етеді.

Ультрадыбыстың шаймалау процесіне әсер етуінің негізгі механизмдерінің бірі массалмасу процестерін интенсификациялау болып табылады. Қалыпты қышқылды шаймалау жағдайында мырышқұрамды фазалардың еруі көбінесе реагенттің бөлшек бетіне диффузиясымен және Zn^{2+} иондарының қатты фазадан ерітінді көлеміне тасымалдануымен шектеледі. Ультрадыбыстық әсер кавитациялық микроструялар мен сұйықтықтың турбулентті пульсациялары есебінен диффузиялық шекаралық қабаттың қалыңдығын едәуір азайтады, бұл массалмасуға кедергіні төмендетіп, еру процесін жеделдетеді.

Сонымен қатар ультрадыбыс агломераттардың бұзылуына және қатты фазаның диспергирленуіне ықпал етеді, соның нәтижесінде клинкер мен шаймалау ерітіндісі арасындағы жанасу бетінің меншікті ауданы ұлғаяды. Бұл тығыз құрылымымен және реагенттің бөлшек ішіне енуіне кедергі келтіретін күйеженің тектелген құрылымдардың болуымен сипатталатын мырышқұрамды клинкерлер үшін ерекше маңызды.

Ультрадыбыстық әсер шаймалау барысында бөлшектер бетінде түзілетін пассивтендіруші қабаттарды бұзуда да елеулі рөл атқарады. Клинкерлерді қышқылды шаймалау кезінде қатты фазаның бетінде кальций мен темір сульфаттары, сондай-ақ екіншілік оксидті фазалар сияқты қиын еритін қосылыстардан тұратын қабаттар түзілуі мүмкін. Бұл қабаттар реакциялық бетті оқшаулап, мырыштың әрі қарай еруін едәуір баяулатады. Бөлшектер бетіне жақын аймақта кавитациялық көпіршіктердің схлопуы нәтижесінде пайда болатын микроструялар жоғары жергілікті энергияға ие болып, мұндай пассивтендіруші қабықшаларды тиімді түрде бұзады және реакциялық беттің үздіксіз жаңаруын қамтамасыз етеді.

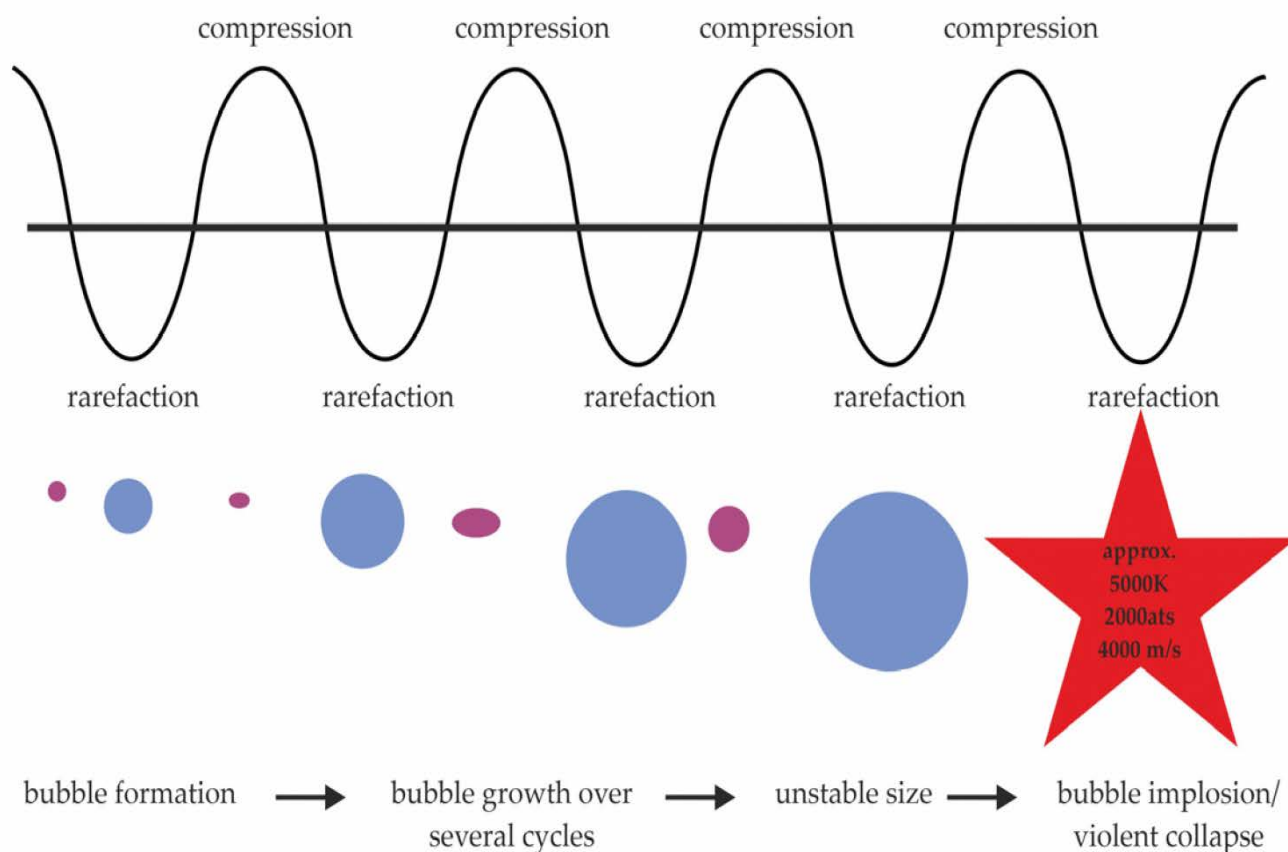
Ультрадыбыстық әсер нәтижесінде шаймалау процесінің лимиттеуші сатыларының сипаты өзгереді. Егер дәстүрлі жағдайларда клинкерден мырыштың еруі көбіне диффузиямен шектелетін режимде жүрсе, ультрадыбыстық әсер кезінде процесс химиялық реакция жылдамдығымен бақыланатын аймаққа ауысуы мүмкін. Бұл шаймалаудың кинетикалық қисықтарының пішінінің өзгеруімен және ультрадыбысты қолдану кезінде мырыштың бастапқы еру жылдамдығының артуымен расталады.

Ультрадыбыстық әсер мырышқұрамды қосылыстардың еруінің термодинамикалық және кинетикалық параметрлеріне де ықпал етеді. Кавитация аймағында пайда болатын жергілікті жоғары температуралар мен қысымдар беттік реакциялардың белсендірілуіне және шаймалау процесінің көрінерлік активтену энергиясының төмендеуіне ықпал етеді. Соның нәтижесінде салыстырмалы түрде төмен температуралар мен қышқыл концентрацияларында да мырыштың еру жылдамдығы артады, бұл энергия шығындарын және реагенттер расхо­дын азайтуға мүмкіндік береді.

Әдеби дереккөздерде келтірілген эксперименттік зерттеулер ультрадыбысты металлургиялық қалдықтардан мырышты шаймалау кезінде қолдану дәстүрлі жағдайлармен салыстырғанда мырышты алу дәрежесін 5–15 % арттыратынын және процестің ұзақтығын 1,5–2 есе қысқартатынын көрсетеді. Бұл әсер мырышқұрамды клинкерлер үшін олардың минералдық матрицасының жоғары тұрақтылығына байланысты ерекше маңызды болып табылады.

Айта кету керек, ультрадыбыстық әсердің тиімділігі ультрадыбыстың жиілігі мен қуаты, шаймалау ерітіндісінің температурасы мен құрамы, сондай-ақ қатты және сұйық фазалардың арақатынасы сияқты бірқатар параметрлерге тәуелді. Осы параметрлерді оңтайландыру ең аз энергетикалық шығындар кезінде максималды интенсификациялаушы әсерге қол жеткізуге мүмкіндік береді, бұл клинкерлерді қайта өңдеудің гидрометаллургиялық сұлбаларында ультрадыбыстық технологияларды практикалық енгізу үшін маңызды мәнге ие.

Ультрадыбыстық әсер 15 кГц жиілікте және 200 Вт қуатта жұмыс істейтін УЗДН-ЛУЧ-2 құрылғысының көмегімен жүзеге асырылды, бұл кавитациялық аймақтардың тұрақты түзілуін қамтамасыз етті. Ультрадыбыстық кавитация құбылысы және оның шаймалау процесіне әсері 4-суретте көрнекі түрде көрсетілген.



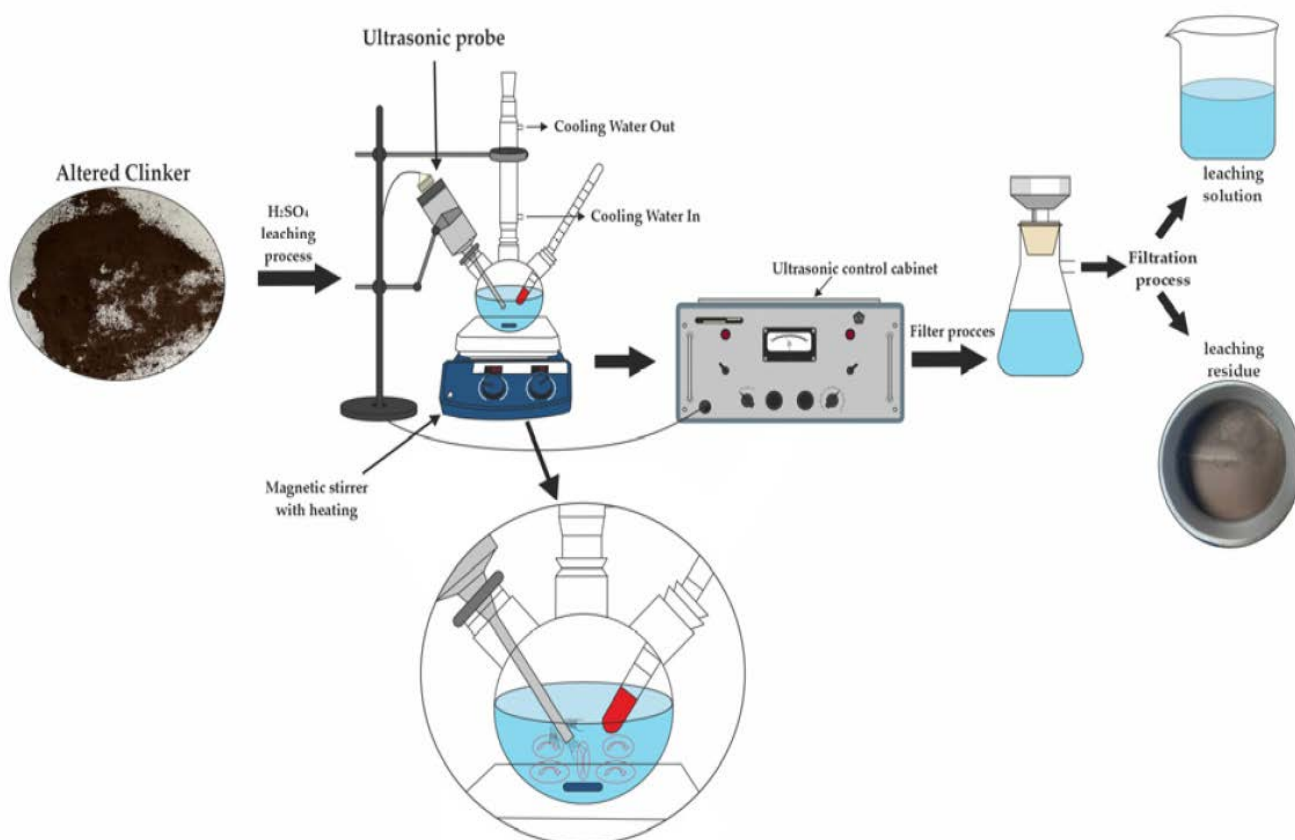
4-сурет – Ультрадыбыстық кавитация

Ультрадыбыстық кавитация шаймалау ерітіндісі мен минерал беті арасындағы жоғары белсенді өзара әрекеттесу аймағын қалыптастыру арқылы диффузиялық кедергіні едәуір төмендетеді. Кавитациялық көпіршіктердің

имплозиясы нәтижесінде локальды жоғары температуралар (5000 К-ге дейін) мен қысымдар (1000 атм-ға дейін) пайда болып, бөлшектер бетінде түзілетін пассивтендіруші қабаттар тиімді түрде жойылады. Осылайша жаңа, реакциялық қабілеті жоғары беттер ашылып, күкірт қышқылының мырышқұрамды минералдармен өзара әрекеттесуі күшейеді. Сонымен қатар микроструйлардың механикалық әсері агломерацияланған бөлшектердің ыдырауына ықпал етіп, реакцияға қатысатын беттік ауданның одан әрі ұлғаюына әкеледі.

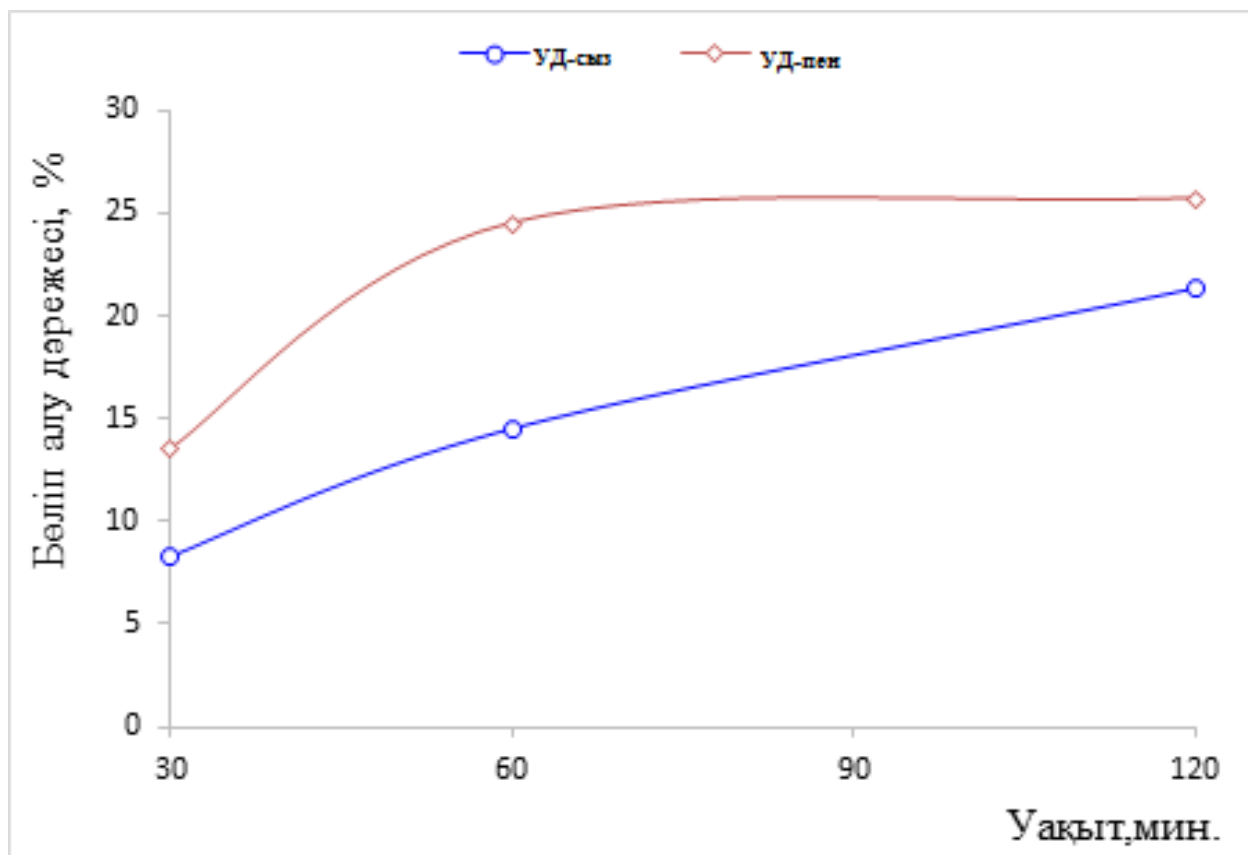
Ультрадыбыстық толқындармен индукцияланған кавитация жоғары қысымды микроструйлар мен соққы толқындарын туындатып, минерал бөлшектерін турбулентті қозғалысқа келтіреді және оларды әртүрлі бағыттағы қарқынды соққы күштерінің әсеріне ұшыратады. Мұндай динамикалық орта мырышты шаймалау тиімділігін арттыруда шешуші рөл атқарады.

5-суретте шаймалау процесін жүргізуге арналған эксперименттік қондырғының сұлбасы келтірілген. Суреттің төменгі бөлігінде ультрадыбыстық зонд және кавитация әсері көрсетілген: кавитациялық микрокөпіршіктердің схлопуы нәтижесінде жергілікті жоғары қысым мен температура аймақтары түзіліп, бұл шаймалау процесінің тиімділігін арттырады.



5-сурет – Шаймалау процесіне арналған эксперименттік қондырғының сұлбасы

Эксперименттік деректер ультрадыбысты қышқылды шаймалау кезінде қолдану мырышты алу дәрежесінің едәуір артуына және процестің ұзақтығының қысқаруына әкелетінін көрсетеді. Атап айтқанда, 6 - суретте келтірілген диаграммаға сәйкес ультрадыбыстық әсерді пайдалану мырыштың алынуын 21,6 %-дан 25,7 %-ға дейін арттыруға мүмкіндік беріп, шаймалау уақытын бір мезгілде 2 сағаттан 1 сағатқа дейін қысқартты.



6-сурет – Ультрадыбыстың клинкерді шаймалау процесіне әсері

2.5.1 Массалмасу процестерін қарқынлату

Мырышқұрамды клинкерлерден мырышты гидрометаллургиялық шаймалаудың тиімділігін айқындайтын негізгі факторлардың бірі — «қатты–сұйықтық» жүйесіндегі массалмасу процестері болып табылады. Тіпті еріту үшін термодинамикалық тұрғыдан қолайлы жағдайларда да мырышты алу жылдамдығы реагенттің қатты фазаның бетіне диффузиясымен және Zn^{2+} иондарының ерітінді көлеміне әкетілуімен елеулі түрде шектелуі мүмкін. Тығыз құрылымды және өткізгіштігі төмен клинкерлер үшін бұл шектеулер шешуші мәнге ие болады.

Дәстүрлі шаймалау жағдайларында заттың тасымалдануы негізінен молекулалық диффузия және пульпаны механикалық араластыру нәтижесінде туындайтын конвективтік ағындар арқылы жүзеге асады. Алайда мұндай

тасымалдың тиімділігі, әсіресе ұсақ дисперсті және агломерацияланған клинкер бөлшектерін өңдеу кезінде, көбінесе жеткіліксіз болып қалады. Нәтижесінде қатты фазаның бетінде тұрақты диффузиялық шекаралық қабат түзіледі. Бұл қабаттың қалыңдығы мырышқұрамды қосылыстардың еру жылдамдығына тікелей әсер етіп, процестің лимиттеуші факторы ретінде көрініс табуы мүмкін.

Ультрадыбыстық әсерді қолдану пульпадағы массалмасу сипатын сапалық тұрғыдан өзгертеді. Ультрадыбыстық толқындардың әсерінен сұйық ортада қарқынды микропотоктар, қысым пульсациялары және жергілікті турбулентті аймақтар түзіледі, бұл бөлшектер бетіне жақын аймақта ламинарлық ағын режимінің бұзылуына әкеледі. Соның нәтижесінде диффузиялық қабаттың қалыңдығы едәуір азайып, шаймалау реагентінің реакциялық бетке жеткізілуі жеңілдейді және реакция өнімдерінің ерітінді көлеміне тасымалдануы жеделдейді.

Массалмасуды интенсификациялау алдын ала микротолқынды белсендірілген клинкерді өңдеу кезінде ерекше маңызға ие болады. микротолқынды өңдеу микрожарықтардың және кеуекті құрылымның түзілуіне әкелгенімен, реагенттің тиімді тасымалы қамтамасыз етілмесе, бұл құрылымдық өзгерістер толық көлемде іске аспайды. Ультрадыбыстық әсер ерітіндінің кеуектер мен жарықшалар ішінде белсенді циркуляциясын қамтамасыз етіп, клинкер бөлшектерінің ішкі аймақтарына реагенттің енуіне және бұрын қолжетімсіз болған мырышқұрамды фазалардың реакцияға тартылуына жағдай жасайды.

Массалмасудың интенсификациясы қатты фазаның диспергирлену дәрежесінің артуы арқылы да байқалады. Ультрадыбыс шаймалау процесі барысында түзілетін екіншілік агломераттардың бұзылуына ықпал етіп, бөлшектердің реактор түбіне шөгуінің алдын алады. Бұл пульпа көлемінде қатты фазаның біркелкі таралуын және процестің уақыт бойынша тұрақты жүруін қамтамасыз етеді.

Кинетикалық тұрғыдан алғанда, массалмасудың күшеюі реакцияның жүру режимінің өзгеруіне әкеледі. Қарқынды ультрадыбыстық әсер жағдайында реагенттер мен реакция өнімдерінің диффузия жылдамдығы соншалықты артады, нәтижесінде шаймалау процесі сыртқы диффузиямен шектелмей қалады. Мұндай жағдайда беткі химиялық реакцияның рөлі артып, процестің көрінерлік жылдамдық константасының өсуімен және мырышты шаймалаудың кинетикалық қисықтарының пішінінің өзгеруімен сипатталады.

Эксперименттік деректер ультрадыбыстық әсер кезінде массалмасу коэффициенті дәстүрлі механикалық араластырумен салыстырғанда 1,5–3 есе артатынын көрсетеді, бұл әсіресе процестің бастапқы сатыларында айқын байқалады. Бұл температураны және реагенттер концентрациясын арттырмай-ақ шаймалау ұзақтығын едәуір қысқартуға және мырышты алу дәрежесін жоғарылатуға мүмкіндік береді.

Осылайша, ультрадыбыстық әсер нәтижесінде массалмасу процестерінің интенсификациялануы мырышқұрамды клинкерлерден мырышты шаймалаудың тиімділігін арттыратын негізгі факторлардың бірі болып табылады.

Диффузиялық және конвективтік ағындардың күшеюі, бөлшектердің ішкі бетінің реакцияға тартылуы және пульпаның гидродинамикалық режимінің тұрақтануы мырышты неғұрлым толық әрі жылдам алуға жағдай жасайды. Бұл алдын ала микротолқынды белсендірумен үйлестірілгенде процестің тиімділігін сапалық жаңа деңгейге көтеріп, техногендік мырышқұрамды материалдарды қайта өңдеудің комбинацияланған технологияларын әзірлеудің ғылыми негізін қалыптастырады.

2.5.2 Пассивтендіруші қабаттардың бұзылуы

Мырышқұрамды клинкерлерден мырышты гидрометаллургиялық шаймалаудың тиімділігінің төмен болуына әкелетін негізгі себептердің бірі — шаймалау ерітіндісімен әрекеттесу барысында қатты бөлшектердің бетінде пассивтендіруші қабаттардың түзілуі болып табылады. Бұл қабаттар клинкер компоненттері мен ерітінді арасындағы химиялық реакциялар нәтижесінде түзілетін екіншілік түзілімдер болып саналады және мырышқұрамды фазалардың әрі қарай еру процесін едәуір шектейді.

Пассивтендіруші қабаттар, әдетте, қиын еритін немесе нашар еритін қосылыстардан тұрады, олардың қатарына кальций мен темір сульфаттары, темірдің гидроксидтері мен оксидтері, сондай-ақ екіншілік силикатты фазалар жатады. Қышқылды шаймалау жағдайында бұл қосылыстар бөлшектердің бетінде тұнбаланып, тығыз әрі аз өткізгіш қабықша түзеді. Мұндай қабықша реагенттің реакциялық бетке диффузиясын қиындатып, реакция өнімдерінің ерітіндіге өтуін тежейді.

Пассивтендіруші қабаттардың түзілуі шаймалаудың кейінгі сатыларында мырыштың еру жылдамдығының күрт төмендеуіне әкеледі. Мырышқұрамды қосылыстардың еруі термодинамикалық тұрғыдан қолайлы болған жағдайда да, пассивтендіруші қабықшаның болуы диффузиялық кедергінің артуына себеп болып, процесті қатты фаза арқылы заттың тасымалдануымен шектелетін режимге ауыстырады. Нәтижесінде мырышты алу дәрежесі жеткіліксіз болып, процестің ұзақтығы айтарлықтай ұлғаяды.

Пассивтендіруші қабаттардың әсері кальций, темір және кремний мөлшері жоғары мырышқұрамды клинкерлерді қайта өңдеу кезінде ерекше айқын байқалады. Мұндай жүйелерде пассивтендіруші түзілімдер жоғары механикалық беріктікке және қышқылды ортада тұрақтылыққа ие болып, оларды дәстүрлі механикалық араластыру әдістерімен бұзу іс жүзінде мүмкін болмайды.

Ультрадыбыстық әсерді қолдану пассивтендіруші қабаттарды бұзудың және бөлшек бетінің реакциялық қабілетін қалпына келтірудің тиімді тәсілі болып табылады. Ультрадыбыс сұйық фазада қарқынды гидродинамикалық және механикалық әсерлер туындатып, фазалар шекарасында локальды соққылар мен ығысу кернеулерінің пайда болуына әкеледі. Бұл әсерлер пассивтендіруші қабықшалардың қабыршақтанып ажырауына және бұзылуына

ықпал етіп, шаймалау реагентінің белсенді мырышқұрамды фазаларға қол жеткізуін қамтамасыз етеді.

Пассивтендіруші қабаттарды бұзуда клинкерді алдын ала микротолқынды өңдеу де маңызды рөл атқарады. микротолқынды әсер клинкер құрылымында микрожарықтардың түзілуіне және әртүрлі минералогиялық фазалар арасындағы байланыстардың әлсіреуіне әкеледі. Соның нәтижесінде шаймалау кезінде түзілетін пассивтендіруші қабаттардың бөлшек бетіне адгезиясы төмендейді және олар ультрадыбыстық әсер кезінде оңайырақ бұзылады. Осылайша микротолқынды өңдеу гидрометаллургиялық кезеңде пассивтендіруші түзілімдерді тиімді жоюға алғышарттар жасайды.

Кинетикалық тұрғыдан алғанда, пассивтендіруші қабаттардың бұзылуы шаймалау процесінің жүру сипатының өзгеруіне әкеледі. Беттік кедергілер жойылған кезде фазалар шекарасындағы химиялық реакцияның жылдамдығы артып, процесс диффузиялық шектелген режимнен мырышқұрамды қосылыстардың еру жылдамдығымен анықталатын режимге ауысады. Бұл шаймалаудың бастапқы жылдамдығының артуымен және мырышты жалпы алу дәрежесінің өсуімен қатар жүреді.

Ғылыми әдебиеттерде келтірілген эксперименттік деректер ультрадыбыстық әсерді қолдану пассивтендіруші қабаттардың қалыңдығын бірнеше есе азайтып, олардың процесс барысында мерзімді түрде бұзылуын қамтамасыз ететінін көрсетеді. Соның нәтижесінде шаймалау реакциялық беттің үздіксіз жаңаруымен сипатталатын квазистационарлық сипатқа ие болады, бұл ультрадыбыстық өңдеуді дәстүрлі механикалық араластыру әдістерінен түбегейлі ерекшелейді.

Осылайша пассивтендіруші қабаттардың бұзылуы ультрадыбыстық әсерді қолдану кезінде мырышқұрамды клинкерлерден мырышты шаймалау тиімділігін арттыратын негізгі механизмдердің бірі болып табылады. Алдын ала микротолқынды белсендірумен үйлестіре отырып, бұл механизм беттік және диффузиялық шектеулерді жоюға, қиын еритін фазаларды процеске тартуға және техногендік материалдардан мырышты неғұрлым толық алуға жағдай жасайды.

Дәстүрлі қышқылды шаймалау процесі кезінде клинкер бөлшектерінің бетінде кальций мен темір сульфаттарынан, сондай-ақ қиын еритін оксидті қосылыстардан тұратын пассивтендіруші қабаттар түзіледі. Бұл қабаттар мырышқұрамды фазалардың әрі қарай еруін едәуір баяулатады.

Ультрадыбыстық кавитация микроструялар мен соққы толқындарының механикалық әсері арқылы осындай пассивтендіруші қабықшаларды тиімді түрде бұзады, соның нәтижесінде реакциялық бет үздіксіз жаңарып отырады. Аталған механизм 6-суретте сұлбалық түрде көрсетілген, онда кавитациялық көпіршіктердің имплозиясы минерал бетіне бағытталған әсермен қатар жүреді.

2.5.3 Процестің лимиттеуші сатыларының өзгеруі

Мырышқұрамды клинкерлерден мырышты гидрометаллургиялық шаймалаудың тиімділігі көбінесе процестің лимиттеуші сатыларының сипатына байланысты анықталады. Бұл сатылар қатты фазаның құрылымдық-фазалық күйіне және «қатты–сұйық» жүйесіндегі гидродинамикалық жағдайларға тәуелді. Қышқылды шаймалаудың дәстүрлі жағдайларында процесс, әдетте, диффузиялық құбылыстармен шектелетін режимде өтеді. Мұның себебі клинкердің тығыз минералдық матрицасы, пассивтендіруші қабаттардың болуы және қатты фазаның реагенттер үшін төмен өткізгіштігі болып табылады.

Шаймалаудың бастапқы сатысында, беткі кедергілер айқын байқалмаған кезде, процестің жылдамдығы мырышқұрамды фазалардың бетінде жүретін химиялық реакция жылдамдығымен анықталуы мүмкін. Алайда процесс дамыған сайын реакцияның екіншілік өнімдерінің түзілуі және беткі белсенді орталықтардың сарқылуы диффузиялық шектелген режимге тез ауысуға әкеледі. Мұндай жағдайда мырыштың әрі қарай еруі реагенттің диффузиялық шекаралық қабат арқылы және қатты фазаның кеуекті кеңістігімен тасымалдануымен бақыланады.

Клинкерді алдын ала микротолқынды өңдеу процестің лимиттеуші сатыларының өзгеруіне елеулі әсер етеді. микротолқынды әсер нәтижесінде тығыз минералдық құрылым бұзылып, микрожарықтар түзіледі және кеуектілік артады, бұл ішкі диффузиялық кедергілерді азайтады. Сонымен қатар микротолқынды қыздыру арқылы индукцияланатын мырышқұрамды қосылыстардың фазалық түрленулері мырыштың неғұрлым реакциялық қабілеті жоғары формаларының түзілуіне әкеліп, беткі химиялық реакцияның жылдамдығын арттырады.

Сонымен бірге алдын ала микротолқынды белсендіруге қарамастан, қосымша интенсификациялаушы әсерлер болмаған жағдайда шаймалау процесі, әсіресе кейінгі сатыларда, сыртқы диффузиямен шектелген күйде қалуы мүмкін. Бұл жағдайда процестің кинетикалық режимін сапалық тұрғыдан өзгертуде ультрадыбыстық әсер шешуші рөл атқарады.

Ультрадыбыстық әсер қарқынды микропотоктар мен жергілікті турбуленттілік арқылы диффузиялық шекаралық қабаттың қалыңдығын азайтып, массалмасуға кедергіні едәуір төмендетеді. Соның нәтижесінде реагенттің реакциялық бетке жеткізілу жылдамдығы және Zn^{2+} иондарының ерітіндіге әкетілуі артады, ал диффузиялық шектеулердің әсері әлсірейді. Бұл процестің лимиттеуші сатысының диффузиялық бақылаудан беткі химиялық реакциямен бақыланатын режимге ауысуына әкеледі.

Процестің лимиттеуші сатыларының өзгеруі шаймалаудың кинетикалық қисықтарының сипатына да әсер етеді. Дәстүрлі шаймалау кезінде бастапқы кезеңнен кейін процесс жылдамдығының күрт төмендеуі байқалады, бұл диффузиялық шектелген режимге өтуді көрсетеді. Ал микротолқынды өңдеу мен ультрадыбысты біріктіріп қолданғанда кинетикалық қисықтар жылдамдықтың бірқалыпты төмендеуімен және бастапқы еру жылдамдығының

жоғары мәндерімен сипатталады, бұл процестің басым бөлігінде химиялық сатының жетекші рөл атқаратынын дәлелдейді.

Сығылатын ядро, сығылатын қабат және диффузиялық бақылау модельдерін пайдалана отырып жүргізілген кинетикалық талдау комбинирленген әсер жағдайында шаймалау процесінің көрінерлік активтену энергиясының төмендейтінін көрсетеді. Бұл диффузиялық шектеулердің әлсіреуін және процестің химиялық реакция жылдамдығымен шектелетін режимге ауысуын растайды. Мұндай әсер мырышқұрамды клинкерлерді қайта өңдеу үшін аса маңызды, себебі процестің ұзақтығын едәуір қысқартуға және мырышты алу дәрежесін арттыруға мүмкіндік береді.

Осылайша процестің лимиттеуші сатыларының өзгеруі микротолқынды өңдеу мен ультрадыбыстық әсерді біріктіріп қолдану кезінде мырышты шаймалауды интенсификациялаудың негізгі механизмдерінің бірі болып табылады. Диффузиялық кедергілердің төмендеуі, мырышқұрамды фазалардың реакциялық қабілетінің артуы және химиялық бақыланатын режимге көшу қиын ашылатын техногендік материалдардан мырышты неғұрлым толық әрі тиімді алуға жағдай жасайды.

Микротолқынды өңдеу мен ультрадыбыстық шаймалауды біріктіріп қолдану мырыштың еру процесіндегі лимиттеуші сатылардың өзгеруіне әкеледі. Микротолқынды өңдеу минералдық матрицаның құрылымдық тұрақтылығын төмендетіп, мырышқұрамды фазалардың реакциялық қабілетін арттырады, ал ультрадыбыстық әсер диффузиялық шектеулерді жояды.

Кинетикалық қисықтар мен статистикалық модельдерді талдау біріктірілген әсер жағдайында шаймалау процесінің диффузиямен бақыланатын режимнен алдымен аралас режимге, ал кейіннен химиялық реакция жылдамдығымен шектелетін режимге ауысатынын көрсетеді.

2.6 Комбинацияланған микротолқынды өңдеу және ультрадыбыстық шаймалаудың теориялық негіздемесі

Техногендік мырышқұрамды шикізатты қайта өңдеудің гидрометаллургиялық технологияларының қазіргі даму деңгейі дәстүрлі бірсатылы әдістерден әртүрлі физикалық және химиялық әсерлерді үйлестіретін кешенді әрі интенсификацияланған сұлбаларға көшуді талап етеді. Микротолқынды өңдеу мен ультрадыбыстық шаймалауды біріктіріп қолдану шикізаттың құрылымдық-фазалық күйіне және мырышқұрамды қосылыстардың еру кинетикасына бір мезгілде әсер етуге бағытталған ғылыми негізделген тәсіл болып табылады.

Теориялық тұрғыдан алғанда, комбинирленген технологияның тиімділігі микротолқынды және ультрадыбыстық әсерлердің табиғаты мен әсер ету бағытының әртүрлілігімен түсіндіріледі. микротолқынды өңдеу қатты фазаны алдын ала физика-термиялық белсендіру әдістеріне жатады және негізінен материалдың ішкі құрылымын өзгертуге бағытталған. Ал ультрадыбыстық әсер

гидрометаллургиялық кезеңде іске асырылады және «қатты–сұйық» фазалар шекарасында, сондай-ақ пульпа көлемінде жүретін процестерге басым түрде ықпал етеді.

Микротолқынды сәулелену айнымалы электромагниттік өрісте дипольдердің поляризациясы мен зарядтардың миграциясына байланысты диэлектрлік шығындар арқылы затпен өзара әрекеттеседі. Мырышқұрамды клинкерлер сияқты көпфазалы жүйелерде бұл әртүрлі диэлектрлік қасиеттерге ие минералдық фазалардың селективті қызуына әкеледі. Соның нәтижесінде материал ішінде жергілікті температуралық біртексіздіктер мен термиялық кернеулер пайда болып, микрожарықтардың түзілуіне, кеуектіліктің артуына және минералдық матрицаның беріктігінің төмендеуіне себеп болады.

Термодинамикалық тұрғыдан микротолқынды өңдеу мырышқұрамды қосылыстардың кейінгі еруі үшін неғұрлым қолайлы жағдайлар қалыптастырады. Мырыштың сульфидтік және ферриттік формаларының оксидтік фазаларға ауысуы қышқылды ортадағы еру реакциясының Гиббс энергиясының төмендеуімен қатар жүреді, бұл шаймалау процесін термодинамикалық тұрғыдан тиімді етеді. Осылайша микротолқынды өңдеу процестің энергетикалық тосқауылын төмендетіп, мырышты алудың әлеуетті дәрежесін арттырады.

Алайда термодинамикалық тұрғыдан қолайлы жағдайлардың өзінде шаймалау тиімділігі кинетикалық факторлармен, ең алдымен массалмасу процестерімен және беткі реакциялық қабілетпен шектелуі мүмкін. Дәл осы кезеңде ультрадыбыстық шаймалаудың әсері жүзеге асады. Ультрадыбыс пульпадағы гидродинамикалық жағдайларды қарқындатып, реагенттер мен реакция өнімдерінің тасымалдануына кедергіні азайтады, сондай-ақ бөлшектердің бұрын қолжетімсіз ішкі беттерін реакцияға тартуға мүмкіндік береді.

Химиялық кинетика теориясы тұрғысынан микротолқынды өңдеу мен ультрадыбысты біріктіріп қолдану процестің лимиттеуші сатыларының өзгеруіне әкеледі. Алдын ала микротолқынды белсендіру мырышқұрамды қосылыстардың құрылымдық және фазалық тұрақтылығын төмендетіп, беткі химиялық реакцияның жылдамдығын арттырады. Ал ультрадыбыстық әсер диффузиялық шектеулерді барынша азайтып, процестің жылдамдығы негізінен химиялық реакциямен анықталатын жағдайларды қамтамасыз етеді.

Комбинирленген технологияның синергетикалық әсері мырышты алу дәрежесінің жалпы өсуі әрбір әдісті жеке-жеке қолдану нәтижелерінің аддитивтік қосындысынан жоғары болуымен сипатталады. Бұл микротолқынды өңдеудің материалды реагентпен қарқынды өзара әрекеттесуге дайындауы және ультрадыбыстың осы әлеуетті массалмасуды интенсификациялау мен реакциялық бетті жаңарту арқылы толық іске асыруымен түсіндіріледі. Нәтижесінде белсендірілген фазалардың неғұрлым толық пайдаланылуы және шаймалау уақытының қысқаруы қамтамасыз етіледі.

Жүйелік тәсіл тұрғысынан микротолқынды-ультрадыбыстық комбинирленген технологияны құрылымдық, термодинамикалық және

кинетикалық деңгейлерді қамтитын көпдеңгейлі интенсификация сұлбасы ретінде қарастыруға болады. Құрылымдық деңгейде минералдық матрицаның деструкциясы мен кеуектіліктің артуы, термодинамикалық деңгейде – еруі жеңіл фазалардың түзілуі, ал кинетикалық деңгейде – диффузиялық және беткі шектеулердің жойылуы жүзеге асады. Мұндай факторлардың үйлесуі мырышқұрамды клинкерлер мен басқа да техногендік материалдарды қайта өңдеу тиімділігінің тұрақты артуын қамтамасыз етеді.

Осылайша микротолқынды өңдеу мен ультрадыбыстық шаймалауды біріктіріп қолданудың теориялық негіздемесі қиын ашылатын мырышқұрамды шикізатты қайта өңдеу үшін бұл тәсілдің ғылыми тұрғыдан негізді әрі мақсатқа сай екенін растайды. Синергетикалық әсерді іске асыру қатты қалдықтардағы мырыштың қалдық мөлшерін едәуір азайтуға, энергия шығындарын төмендетуге және түсті металлургияда ресурсты үнемдейтін әрі экологиялық қауіпсіз технологияларды енгізуге алғышарттар қалыптастырады. Комбинацияланған микротолқынды өңдеудің және ультрадыбыстық шаймалаудың теориялық негіздемесі термиялық, құрылымдық және гидродинамикалық әсерлердің синергетикалық үйлесуіне негізделеді.

Микротолқынды сәулелену мырышқұрамды минералдардың селективті қызуын және фазалық түрленулерін қамтамасыз етіп, олардың химиялық белсенділігін арттырады, ал ультрадыбыстық әсер массалмасу процестерін қарқындатып, бөлшектер бетінде туындайтын шектеулерді жояды.

Синергетикалық әсердің мәні мырышты алу дәрежесінің комбинацияланған ықпал кезінде жеке-жеке қолданылған әрбір әдістің әсерінен жоғары болуымен сипатталады. Бұл құбылыс мырышты алу диаграммаларында келтірілген эксперименттік деректермен дәлелденген.

3 Зерттеу нәтижелері және оларды талқылау

Жүргізілген эксперименттік зерттеулер барысында микротолқынды термиялық өңдеу мен ультрадыбыстық әсердің техногендік мырышқұрамды клинкерден мырышты фазалық түрленулер мен шаймалау процестеріне ықпалына кешенді баға берілді. Алынған нәтижелер гидрометаллургиялық жолмен мырышты алуды интенсификациялау заңдылықтарын анықтауға және процестің оңтайлы технологиялық параметрлерін белгілеуге мүмкіндік берді.

3.1 Бастапқы клинкердің минералогиялық-фазалық ерекшеліктері

Минералогиялық талдау зерттелетін клинкердің күрделі полиминералды құрамымен және жоғары отқа төзімділігімен сипатталатынын көрсетті. Негізгі фазалар ретінде гематит (Fe_2O_3), магний-темірлі оксидтер, кальций мен магнийдің силикатты қосылыстары, сондай-ақ ұсақ вкрапленген күйде кездесетін мырыш сульфидінің (ZnS) аз мөлшері анықталды. Мырышқұрамды фазалардың мұндай таралуы пассивтендіруші қабаттардың түзілуі мен реакциялық беттің төмен қолжетімділігіне байланысты тікелей қышқылды шаймалау процестерін едәуір қиындатады.

Цинктің негізінен темір және силикатты фазалар матрицасында оқшауланған сфалерит түрінде болуы дәстүрлі гидрометаллургиялық әдістер кезінде алыну көрсеткіштерінің төмен болуына әкеледі және материалды алдын ала белсендірудің қажеттілігін растайды.

3.2 Клинкердің фазалық түрленулеріне микротолқынды өңдеудің әсері

Эксперименттік деректер шамамен 600 °C температурада 5-7 минут жүргізілген микротолқынды өңдеу клинкерде қарқынды фазалық түрленулер туындататынын көрсетті. Микротолқынды өңдеу нәтижесінде сфалериттің мырыш оксидін түзе отырып дерлік толық тотығуы байқалады.

Электронды-зондтық және рентгенфазалық талдау нәтижелері мырышқұрамды фазалардағы күкірт мөлшерінің күрт төмендеуін және оттегінің пайда болуын көрсетті, бұл химиялық тұрғыдан белсенді ZnO түзілуін дәлелдейді. Сонымен қатар әртүрлі электрофизикалық қасиеттері бар фазалардың селективті диэлектрлік қызуына байланысты микрожарықтар мен кристалдық тор ақауларының дамуы байқалады.

Осылайша, микротолқынды өңдеу клинкердің фазалық құрамын өзгертумен қатар оның реакциялық қабілетін едәуір арттырып, мырышты кейінгі қышқылды шаймалау үшін қолайлы жағдайлар қалыптастырады.

Қышқылды шаймалау заңдылықтары және нәтижелерді статистикалық өңдеу

Зерттеудің келесі кезеңінде микротолқынды белсендірілген клинкерден мырышты күкіртқышқылды ортада шаймалаудың кинетикалық заңдылықтары зерттелді. Өзгермелі параметрлер ретінде процесс температурасы, H_2SO_4 концентрациясы, пульпа тығыздығы және шаймалау ұзақтығы қарастырылды.

Жауап беті әдісі мен орталық композициялық жоспарды қолдану мырышты алу дәрежесіне негізгі факторлардың әсерін сипаттайтын адекватты квадратикалық регрессиялық модель құруға мүмкіндік берді. Статистикалық талдау модельдің мәнді екенін көрсетті, ал процестің тиімділігіне ең үлкен әсер ететін фактор – температура, одан кейін шаймалау уақыты, қышқыл концентрациясы және пульпа тығыздығы екені анықталды.

Температураны $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ -қа дейін арттыру мырыш оксидінің еруі мен массалмасу процестерін едәуір жеделдететіні, ал күкірт қышқылы концентрациясының шамадан тыс өсуі қанығу әсерін туындатып, алынудың пропорционалды артуына әкелмейтіні белгіленді. Процестің оңтайлы параметрлері мырышты шамамен 25,7 % деңгейінде алуды қамтамасыз ететіні модельдік есептеулерді эксперименттік тексеру арқылы расталды.

3.3 Ультрадыбыстық әсер кезіндегі шаймалаудың интенсификациясы

Процестің тиімділігін одан әрі арттыру мақсатында жүйеге ультрадыбыстық әсер енгізілді. Ультрадыбыстық кавитация шаймалау процесіне айқын интенсификациялаушы әсер ететіні анықталды. Кавитациялық көпіршіктердің коллапсы жергілікті жоғары температура мен қысым аймақтарының пайда болуымен қатар жүріп, пассивтендіруші қабаттардың бұзылуына, қатты бөлшектер бетінің жаңаруына және диффузиялық кедергілердің азаюына әкеледі.

Эксперименттік түрде ультрадыбысты қолдану мырышты алу дәрежесін 25,7 %-ға дейін арттыруға мүмкіндік беретінін және процестің ұзақтығын ультрадыбысты қолданбаған дәстүрлі қышқылды шаймалаумен салыстырғанда шамамен екі есе қысқартатынын көрсетті. Бұл микротолқынды өңдеу мен ультрадыбыстық әсерді біріктірудің айқын синергетикалық әсерін дәлелдейді.

3.4 Алынған нәтижелерді талқылау

Алынған деректерді салыстырмалы талдау микротолқынды белсендіру мен ультрадыбыстық шаймалауды кешенді қолдану отқа төзімді клинкерден мырышты алу механизмін түбегейлі өзгертетінін көрсетеді. Микротолқынды өңдеу қиын еритін қосылыстардың фазалық түрленуін және ақаулы құрылымның қалыптасуын қамтамасыз етсе, ультрадыбыс кавитациялық әсерлер мен күшейтілген массалмасу арқылы химиялық өзара әрекеттесуді интенсификациялайды.

Қол жеткізілген мырышты алу көрсеткіштері дәстүрлі гидрометаллургиялық сұлбалар нәтижелерінен айтарлықтай жоғары және ұсынылған тәсілдің техногендік мырышқұрамды қалдықтарды қайта өңдеу үшін перспективалы екенін растайды. Алынған нәтижелер ғылыми жаңалығымен қатар практикалық маңызға ие болып, клинкерді өнеркәсіптік жағдайларда қайта өңдеуге арналған энергия мен ресурсты үнемдейтін технологияларды әзірлеуге негіз қалайды.

4 Зерттеулерді жүргізуге кеткен шығындарды есептеу

Ғылыми зерттеулер жүргізуге кететін шығындар келесі формула бойынша есептелінеді [55]:

$$З = З_1 + З_2 + З_3 + З_4 + З_5, \quad (2)$$

мұндағы $З$ – зерттеулер жүргізуге кететін жалпы шығындар;

$З_1$ – негізгі және көмекші материалдарға кететін шығындар;

$З_2$ – электр энергиясына кететін шығындар;

$З_3$ – салқын суға кететін шығындар;

$З_4$ - еңбекақы;

$З_5$ - амортизациялық аударымдар.

Негізгі және қосалқы материалдарға кететін шығындар 3-кестеде көрсетілген. Олардың қатарына – зерттеулер жүргізу үшін қажет болатын химиялық реактивтерге, химиялық ыдыс-аяққа және шығын материалдарға кететін шығындар жатады. Осы магистрлік диссертацияда келесі шығын материалдары пайдаланылды: сүзгі қағазы, рН-метрияға арналған индикаторлы қағаз, қондырғыны құрастыруға арналған силиконды қосқыш түтіктер, сынамаларды орауға арналған кеңсе қағазы және латекс қолғаптар.

Кесте 3 – Негізгі және қосалқы материалдарға кететін шығындар

Материалдардың атауы	Материалдардың шығыны	Бірлік бағасы, тг	Жалпы құны, тг
Химиялық ыдыс			
Өлшегіш колба (500 мл), дана.	2	1000	2000
Өлшегіш колба (1000 мл), дана.	1	1500	1500
Конус тәрізді колба (50 мл), дана.	20	700	1400
Конус тәрізді колба (100 мл), дана.	20	1000	20000
Стақан (600 мл), дана.	2	1000	2000
Стақан (400 мл), дана.	5	800	4000
Стақан (50 мл), дана.	5	400	2000
Титрлеуге арналған бюретка (25 мл), дана.	1	5000	5000
Бөтелке (1000 мл), дана.	2	700	1400
Бөтелке (5000 мл), дана.	2	1200	2400
Шыны таяқша, дана.	4	50	200
Конус тәрізді шұңғылша, дана.	5	500	2500
Мензурка (50 мл), дана.	4	800	3200
Мензурка (100 мл), дана.	4	1000	4000
Мензурка (500 мл), дана.	1	1300	1300
Мензурка (1000 мл), дана.	1	2000	2000
Мора пипеткасы (1 мл), дана.	2	400	800
Мора пипеткасы (2 мл), дана.	2	500	1000
Мора пипеткасы (5 мл), дана.	2	700	1400
Мора пипеткасы (10 мл), дана.	2	800	1600

Материалдардың атауы	Материалдардың шығыны	Бірлік бағасы, тг	Жалпы құны, тг
<i>Химиялық ыдыстардың жалпы сомасы:</i>			54 700
Химиялық реактивтер			
рН-метрияға арналған буферлік ұнтақтар жинағы (жинақта 15 ұнтақ) (рН = 4,00, рН = 6,86, рН = 9,18)	1	2500	2500
Күкірт қышқылы, л	1	42000	42000
<i>Химиялық реактивтердің жалпы сомасы</i>			42 000
Материалдар шығыны			
Сүзгі қағазы (қызыл лента, D = 125 мм), қапт.	2	1700	3400
Сүзгі қағазы (қызыл лента, D = 55 мм), қапт.	2	2950	5900
рН-метрияға арналған индикаторлы қағаз, қапт.	1	1030	1030
Кеңсе қағазы, қапт.	1	2600	2600
Нитрил қолғаптар (қаптамада 50 дана), қапт.	1	3070	3070
<i>Материалдар шығынының жалпы сомасы</i>			15 000
Барлығы З ₁ :			111 700

Электр энергиясына жұмсалатын шығындарды есептеу. Осы жұмыста электр энергиясын қатты материалдарды ұсақтағыш, механикалық араластырғыш, сорғы, аквадистиллятор, рН-метр, елеуіш машина және электронды таразы тұтынады. Жұмыс күндізгі уақытта орындалғандықтан, жарықтандыруға электр энергиясы жұмсалмаған. Электр энергиясына кеткен шығындар 4-кестеде келтірілген.

Кесте 4 – Электр энергиясына кеткен шығындар

Техникалық жабдықтың атауы	Қуаты, кВт/сағ	Жұмыс уақыты, сағ	Жұмсалған электр энергиясының мөлшері, кВт	Электр энергиясының тарифы, тг	Электр энергиясына кеткен шығындар, тг
Қатты материалдарды ұсақтағыш	1,5	20	30	32,73	981,9
Механикалық араластырғыш	0,5	70	35		1145,5
Аквадистил-лятор	1,0	100	100		3272,9
рН-метр	0,01	40	0,4		13,1
Елеуіш құрылғы	1,0	20	20		654,5

Электронды таразы	0,01	40	0,4	32,73	13,1
Ультрадыбыстық қондырғы	1,5	35	52,5		1706,25
Барлығы 32:					7 787,25

Салқын су шығыны. Химиялық ыдысты жуу және ерітінділерді дайындау үшін жұмсалған су мөлшері 25 м³-ті құрады. Салқын су мен кәріз жүйесіне тариф 201,82 теңгені құрайды, сондықтан кәрізге кететін шығындарды есепке ала отырып, салқын суды тұтыну мөлшері келесідей болады:

$$З_3 = 25 \cdot 201,82 = 5045,5 \text{ тг.} \quad (3)$$

Амортизациялық аударымдарды есептеу. Норманы (H_a) жабдықтың қызмет ету мерзіміне сәйкес төмендегі формула бойынша анықтайды [56, 57]:

$$H_a = 100/B, \quad (4)$$

мұндағы B – жабдықтың қызмет ету мерзімі.

Жабдықтың құны мен амортизациялық аударымдарды есептеу 5-кестеде көрсетілген.

Кесте 5 – Жабдыққа арналған амортизациялық аударымдар ($З_4$)

Жабдық атауы	Қызмет ету мерзімі, жыл	Саны	Бағасы, мың. тг	Жылдық құны, тг	H_a , %	Жылдық амортизация сомасы (A), тг
Қатты материалдарды ұсақтағыш	10	1	93500	93500	10	9350
Механикалық араластырғыш	10	1	89500	89500	10	8950
Аквадистиллятор	10	1	360000	360000	10	36000
pH-метр	10	1	245000	245000	10	24500
Электронды таразы	10	1	157000	157000	10	15700
Елеуіш құрылғы	10	1	250000	250000	10	25000
Жылдық жиыны:				1 495 000		149 500

Жұмыс 8 ай ішінде орындалғандықтан, осы мерзімге амортизациялық аударымдар мөлшері келесідей болды:

$$149\,500:12*8 = 99\,666 \text{ теңге.} \quad (5)$$

Диссертациялық жұмыстың ғылыми жетекшісіне арналған жалақы мен әлеуметтік аударымдардың есебі 6-кестеде көрсетілген.

Зерттеуге кеткен жалпы шығындар (2)-формула бойынша есептеліп 7-суретте көрсетілген.

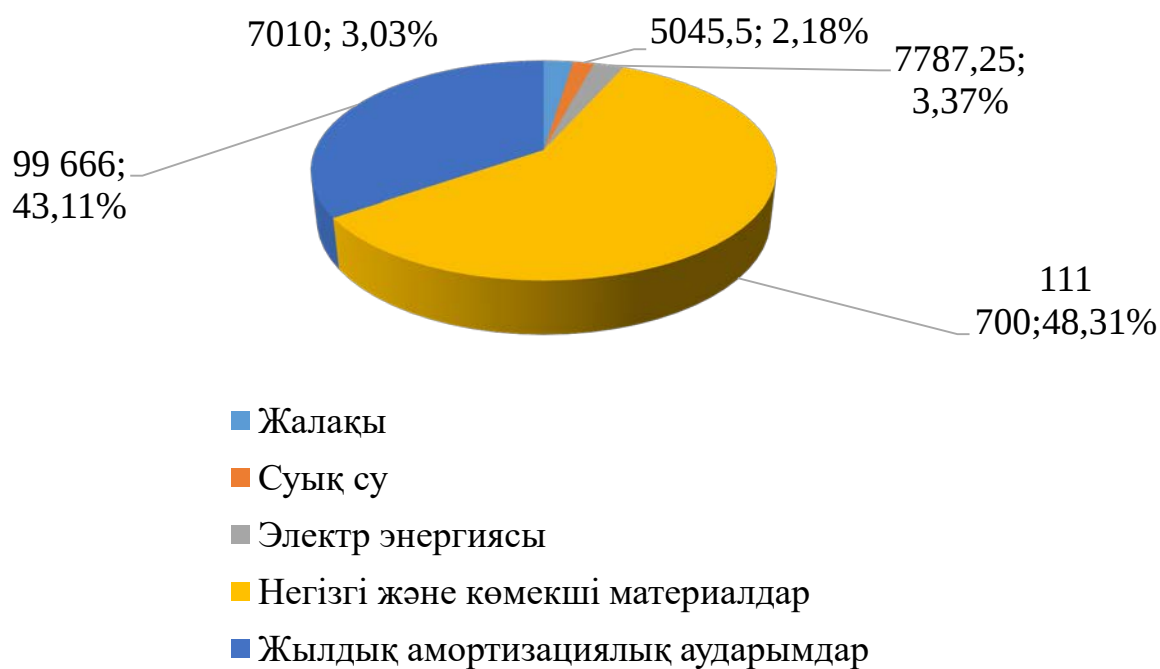
Кесте 6 – Айлық аударымдарға кеткен шығындар (3₅)

Жұмысшылар саны	1 магистрлік диссертацияға арналған жалақы, тг	Әлеуметтік аударымдар (21 %), тг	Жұмыспен қамту қорына аударымдар (2 %), тг	Барлығы, тг
2	5700,0	1197,0	114,0	7010,0

Кесте 7 – Ғылыми-зерттеу жұмысына кеткен жалпы шығындар

Шығындардың атауы	Шығын сомасы, тг	Шығындар үлесі, %
Негізгі және көмекші материалдар (3 ₁)	111 700	48,31
Электр энергиясы (3 ₂)	7 787,25	3,37
Салқын су мен кәріз жүйесі (3 ₃)	5045,5	2,18
8 айлық жұмыс үшін амортизациялық аударымдар (3 ₄)	99 666	43,11
Жалақы (3 ₅)	7010,00	3,03
Барлық шығындар (3):	231 208,75	100

7-суретте – Магистрлік диссертация тақырыбы бойынша зерттеулер жүргізуге кеткен шығындар көрсетілген.



7-сурет – Магистрлік диссертация тақырыбы бойынша зерттеулер жүргізуге кеткен шығындар

Келтірілген есептеулерге сәйкес, магистрлік диссертация аясында зерттеу жұмыстарын жүргізуге кеткен шығындардың негізгі бөлігін – 111 700 теңге, яғни жалпы соманың 48,31%-ын – негізгі және көмекші материалдарға жұмсалған шығындар құрайды.

5 Қауіпсіздік және еңбекті қорғау

5.1 Зертханадағы жұмыс қауіпсіздігін қамтамасыз ету

Магистрлік диссертация Тау-кен металлургия институтының «Б.Б. Бейсембаев атындағы гидрометаллургияның арнайы әдістері» зертханасында орындалды және Химиялық және физикалық талдаулар институтының «Аналитикалық химия зертханасы және Физикалық әдіспен талдау зертханасы» зертханасында орындалды. Зерттеулерді орындау барысында Қазақстан Республикасының Еңбек кодексінің талаптары мен еңбекті қорғау және қауіпсіздік техникасы жөніндегі нормативтік базаның шарттары толықтай сақталды [58].

Жұмыс орындалған зертхана барлық қауіпсіздік талаптарына сәйкес келеді. Зертханада кіріс-шығыс желдеткіші орнатылған, күндізгі жарықтандыру терезе арқылы қамтамасыз етіледі, ал кешкі уақытта жеткілікті мөлшердегі люминесцентті шамдар арқылы жарықтандырылады, бұл зерттеу жұмыстарын толық көлемде жүргізуге мүмкіндік береді. «Металлургия және кен байыту» институтының зертханасы заманауи аналитикалық құрылғылармен жабдықталған, реагенттермен жұмыс істеуге арналған тартпа шкафтар қарастырылған. Зертханалардағы жабдықтар жарамды күйде және өздерінің функционалдық мақсаты бойынша магистрлік диссертация тақырыбына толық сәйкес келеді.

Зерттеулерді орындау алдында студенттер мен қызметкерлер еңбекті қорғау бойынша кіріспе және ағымдағы нұсқаулықтан өтеді, нұсқаулықтан өткені арнайы журналдарға тіркеледі. Тек содан кейін ғана олар электр тогымен, химиялық реактивтермен, электрмен қыздырылатын жабдықтармен жұмыс істеуге жіберіледі. Осы магистрлік диссертацияны орындау барысында келесі жеке қорғаныс құралдары пайдаланылды: жұмыс киімі мен теріге химиялық реактивтердің түсуінен қорғау үшін мақта-мата халат, қол терісін қорғауға арналған резеңке қолғаптар, су ерітінділерінен сынама алу үшін резеңке алмұрттар, қыздырылған заттармен жұмыс істеуге арналған қысқыштар, сондай-ақ концентрленген қышқылдармен ерітінділер дайындау және ұнтақ тәрізді қатты заттармен жұмыс істеу кезінде қажет болатын қорғаныс көзілдіріктері. [59].

5.2 Қауіпті және зиянды өндірістік факторларды талдау

Бұл жұмысты орындау барысында келесі өндірістік жарақаттар туындауы мүмкін: қышқыл ерітінділерімен жұмыс істеу кезінде химиялық күйіктер мен уланулар, сондай-ақ ақаулы электр жабдықтарымен жұмыс істеу нәтижесінде электр тогымен зақымдану.

Кәсіби аурулардың алдын алуда зиянды заттардың шекті рұқсат етілген концентрацияларын белгілеу үлкен маңызға ие. Зиянды заттардың жұмыс

аймағы ауасындағы шекті рұқсат етілген концентрациялары ГОСТ 12.1.005–2004 стандартына сәйкес, жұмыс істейтін адамның тұрақты тұратын орны орналасқан деңгейден 2 метр биіктікке дейінгі кеңістік жұмыс аймағы болып саналатын ауа көлемінде анықталады [60]. Жұмыста қолданылатын химиялық реактивтердің сипаттамасы мен олардың шекті рұқсат етілген концентрацияларын көрсеткіштері 8 - кестеде келтірілген [60, 61, 62].

Кесте 8 – Жұмыста қолданылатын химиялық реактивтердің токсикологиялық сипаттамасы

Заттың атауы, оның сипаттамасы	Қауіптілік класы	Ағзаға әсер ету сипаттамасы	Агрегаттық күйі	ШРК, мг/м ³
Күкірт қышқылы (H ₂ SO ₄)	2	Тыныс алу жолдарын тітіркендіреді, тері жабындарына және ауыз бен мұрынның шырышты қабықтарына күйік келтіреді	Сұйық	1

5.3 Зертханалық жұмыстарды орындау кезіндегі қауіпсіздікті қамтамасыз ету

Зертханада өрт қауіпсіздігін қамтамасыз ету үшін қажетті барлық құралдар қарастырылған: өрт сөндіргіштер, құм және арнайы инвентарь. Су көздеріне және өртке қарсы жабдықтарға еркін қол жеткізу қамтамасыз етілген. Ұйымдастырушылық өртке қарсы іс-шаралар ретінде ашық отты пайдалануға және темекі шегуге тыйым салынған, эвакуациялау жоспарлары әзірленген, персонал өрт қауіпсіздігі талаптарына оқытылған.

Өрт туындаған жағдайда желдету және электр құралдарын сөндіру, жанғыш газдар мен оттегінің берілуін тоқтату, жанғыш материалдарды қауіпсіз жерге шығару, өртке қарсы қызметке хабарлау (101) және өрт сөндірушілер келгенге дейін қолда бар құралдармен өртті сөндіру шараларын қабылдау қажет.

Зертханалық жұмыстарды орындау барысында химиялық реагенттер мен электр құрылғыларымен жұмыс істеу кезінде қауіпсіздік талаптарын қатаң сақтау міндетті. Улы заттардың ағзаға тыныс алу жолдары, ас қорыту жүйесі және тері арқылы ену мүмкіндігі ескеріледі. Химиялық заттармен жұмыс тек желдеткіші қосулы тартпа шкафтарда жүргізіледі, күйдіргіш ерітінділер мен қалдықтар арнайы ыдыстарда бейтараптандырылады, ал қышқылдар мен сілтілермен жұмыс істеу кезінде арнайы пипеткалық құралдар қолданылады.

Электр құрылғыларымен жұмыс істеу Электр қондырғыларын орнату қағидаларына сәйкес жүзеге асырылады. Тек өнеркәсіптік мақсаттағы жарамды жабдықтарды пайдалануға рұқсат етіледі, қолдан жасалған құрылғыларды қолдануға тыйым салынады. Электрмен жұмыс кезінде

жабдықтарды міндетті түрде жерге қосу, кернеу мәндерін сақтау, барлық ток өткізгіш бөліктерді оқшаулау және құрылғыларды жанғыш материалдардан алыс орналастыру талап етіледі.

Ақаулы құрылғыларды пайдалануға, қосулы күйдегі жабдықтарды тасымалдауға, оларды қараусыз қалдыруға және ылғалды қолмен жанасуға қатаң тыйым салынады. Құрылғыларды іске қоспас бұрын кернеудің сәйкестігі тексеріледі, ал жұмыстар аяқталғаннан кейін барлық жабдықтар электр желісінен ажыратылып, қауіпсіз күйге келтіріледі.

ҚОРЫТЫНДЫ

Бұл зерттеу микротолқынды термиялық өңдеу мен ультрадыбыстық шаймалауды біріктіретін тәсілдің қиын ашылатын клинкерден мырышты алуды арттырудағы тиімділігін көрсетеді. Эксперименттік нәтижелер күкірт қышқылының концентрациясы, температура, тұнба тығыздығы және шаймалау уақыты сияқты негізгі технологиялық параметрлерді оңтайландыруға мүмкіндік берді, сондай-ақ микротолқынды өңдеу мен ультрадыбыстық кавитацияның еру жылдамдығына әсері бағаланды.

Температураның шаймалау тиімділігінде шешуші рөл атқаратыны, ал микротолқынды өңдеу мен ультрадыбыстық кавитацияның өзара әсері мырышты алу дәрежесін арттыратыны көрсетілді. Модель эксперименттік деректер шегінде қанағаттанарлық болжау қабілетін көрсеткенімен, оның дәлдігін арттыру және өнеркәсіптік жағдайларда қолданылуын растау үшін кеңейтілген деректер базасымен қосымша зерттеулер қажет.

Микротолқынды өңдеу мырыштың ерігіштігін арттыратын фазалық түрленулерді қамтамасыз етсе, ультрадыбыстық кавитация пассивтендіруші қабаттарды бұзып, массалмасу процестерін қарқындатты, нәтижесінде шаймалау тиімділігі жоғарылап, процестің ұзақтығы қысқарды. Оңтайландырылған жағдайларда мырышты алу дәрежесі 25,7 %-ға жетіп, ұсынылған тәсілдің қиын ашылатын материалдарды гидрометаллургиялық өңдеу үшін әлеуетін растады.

Алдағы зерттеулер бұл әдістің өнеркәсіптік жағдайларда экономикалық орындылығын бағалауға, энергия тиімділігін талдауға және мырышты алуды одан әрі арттыру үшін баламалы еріткіш жүйелерін зерттеуге бағытталуы тиіс. Сонымен қатар дәстүрлі шаймалау тәсілдерімен салыстырмалы зерттеулер жүргізу және жетілдірілген технологиялық модельдеу әдістерін қолдану аталған технологияның масштабталу мүмкіндіктерін тереңірек түсінуге мүмкіндік береді.

ҚОЛДАНЫЛҒАН ҚЫСҚАРТУЛАР МЕН ТЕРМИНДЕР ТІЗІМІ

Қолданылған белгілер мен қысқартулар тізімі:

- Z – зерттеулер жүргізуге кеткен шығындар;
- H_a – амортизация нормасы.
- $t, ^\circ\text{C}$ – температура Цельсий градусымен;
- $t_{\text{Ст}}$ – Стьюдент критерийі;
- T, K – Температура Кельвин шкаласымен.

Терминдер тізімі:

– гидрометаллургия – бұл металдарды $300\text{ }^\circ\text{C}$ -тан аспайтын салыстырмалы түрде төмен температураларда кендерден, концентраттардан және әртүрлі өндіріс қалдықтарынан олардың қосылыстары түрінде су ерітінділері арқылы химиялық реагенттерді қолдану арқылы ерітіп, кейін осы ерітінділерден бөліп алу процесі;

– шаймалау – алынатын компонентті су ерітіндісі немесе концентрат түрінде алу мақсатында кен материалының таңдаулы түрде еру процесі;

– шаймалау жылдамдығы – бұл бірлік уақытта ерітіндіге өтетін зат мөлшері немесе бірлік уақыттағы реагенттің шығыны.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Sinclair R.J. The Extractive Metallurgy of Zinc. – Carlton: Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 2005. – 312 p.
- 2 Binnemans K., Jones P.T. Hydrometallurgical processes for the recovery of metals from secondary resources // Journal of Sustainable Metallurgy. – 2020. – Vol. 6. – P. 1-25.
- 3 Копкова Е.К. Гидрометаллургическая переработка цинкового клинкера // Цветные металлы. – 2016. – № 5. – С. 45-50.
- 4 Исламов К.Б. Технология переработки отходов цинкового производства: дис. ... канд. техн. наук. – Алматы: Satbayev University, 2020. – 145 с.
- 5 Kenzhaliyev B.K., et al. Microwave-assisted processing of zinc-containing metallurgical waste // Metals. – 2024. – Vol. 14. – Article 246.
- 6 Eskizeybek V., et al. Ultrasonic-assisted leaching of metals from industrial wastes // Ultrasonics Sonochemistry. – 2023. – Vol. 95. – 106386.
- 7 Zhang Y., et al. Synergistic effects of microwave and ultrasonic treatment on metal leaching // Metals. – 2024. – Vol. 14. – Article 389.
- 8 Habashi F. Handbook of Extractive Metallurgy. – Wiley-VCH, 1997.
- 9 Sinclair R. Zinc: Its extraction and applications. – Elsevier, 2013.
- 10 Gupta C.K., Mukherjee T.K. Hydrometallurgy in Extraction Processes. – CRC Press, 1990.
- 11 Zhang Y. et al. Processing of zinc-bearing metallurgical wastes // Journal of Cleaner Production, 2019.
- 12 Пак В.М., Кенжалиев Б.К. Переработка техногенных отходов цветной металлургии. – Алматы, 2018.
- 13 Davenport W.G. et al. Extractive Metallurgy of Zinc. – Pergamon Press, 2002.
- 14 Wills B.A., Finch J. Mineral Processing Technology. – Butterworth-Heinemann, 2016.
- 15 Habashi F. Principles of hydrometallurgy // Métallurgie Extractive, 2010.
- 16 Кенжалиев Б.К. Гидрометаллургические процессы переработки сложных руд. – Алматы, 2015.
- 17 Jones D.A. et al. Microwave heating applications in minerals processing // Resources, Conservation & Recycling, 2002.
- 18 Kingman S.W. Microwave processing of minerals // Minerals Engineering, 2006.
- 19 Walkiewicz J.W. Microwave-assisted mineral processing // Hydrometallurgy, 2018.
- 20 Liu X. et al. Effect of microwave pretreatment on zinc leaching // MDPI Processes, 2021.
- 21 Mason T.J. Ultrasound in Chemical Processing. – Ellis Horwood, 1990.
- 22 Chemat F., Khan M.K. Applications of ultrasound in hydrometallurgy // Ultrasonics Sonochemistry, 2011.

- 23 Li Y. et al. Synergistic effects of microwave and ultrasound in leaching // MDPI Metals, 2022.
- 24 Wang S. et al. Kinetics of ultrasonic leaching of zinc-bearing materials // Hydrometallurgy, 2020.
- 25 Кенжалиев Б.К., Абдуалиев А.А. Экологически безопасные технологии переработки техногенных отходов. – Алматы, 2020.
- 26 Zhang Y. et al. Mineralogical characteristics of zinc clinker // Minerals Engineering, 2018.
- 27 Sinclair R. Extractive Metallurgy of Zinc. – Elsevier, 2013.
- 28 Davenport W.G. et al. Extractive Metallurgy of Non-Ferrous Metals. – Pergamon Press, 2002.
- 29 Biswas A.K., Davenport W.G. Extractive Metallurgy of Copper and Zinc. – Pergamon Press, 1994.
- 30 Liu W. et al. Hydrometallurgical processing of zinc wastes // Hydrometallurgy, 2019.
- 31 Кенжалиев Б.К. Гидрометаллургия сложных техногенных материалов. – Алматы, 2016.
- 32 Крысенко Н.Я., Ясонов Ф.Д. Об интенсификации процесса плавки клинкера в шахтной печи. //Бюл. ЦИИН Цветная металлургия. – 1976. – №7. – С. 45-48.
- 33 Фельдман Р.И. Автогенная шахтная плавка клинкера. // Цветные металлы. – 1991. – №4. – С. 10-13.
- 34 Кажохметов С.Н., Омарова А.С., Чокаев М.Т. Автогенная переработка медного клинкера с использованием боратовой руды. // Цветные металлы. – 1999. – №4. – С.8-11
- 35 Кляйн С.Э., Козлов П.А., Набойченко С.С. Извлечение цинка из рудного сырья. – Екатеринбург. УГТУ-УПИ. – 2009. – 492 с.
- 36 Панышин А.М. Комплексная переработка клинкера ОАО «Электроцинк» // Материалы симпозиума «Недели горняка-2008» – МГТУ. – 2009. – С. 298-302.
- 37 Юсупходжаев А.А. Разработка рациональной технологии получения меди из шлаков медного производства.: Автореф. дис д.т. наук - Ташкент: 2002. Институт общей и неорганической химии АН РУ. – 45с.
- 38 Кривоносов Ю.С., Видуцкий М.Г., Габдулхаев Р.Л. Клягин В.В. «Технология обогащения клинкера в ОАО «Электроцинк»». Горный журнал 2007. – №12. – С. 84-85.
- 39 Тошкодирова Р.Э. Разработка эффективной технологии переработки клинкера цинкового производства.: Дисс.док. философии (PhD) по техн.наукам – Навои 2020. – 118 с.
- 40 Davenport W.G., King M., Schlesinger M., Biswas A.K. Extractive Metallurgy of Copper and Zinc. – Pergamon Press, 2002.
- 41 Filippou D., Demopoulos G.P. Zinc ferrite processing // Hydrometallurgy, 2003.

- 42 Biswas A.K., Davenport W.G. Principles of Extractive Metallurgy. – Pergamon Press, 1994.
- 43 Zhang Y. et al. Processing of zinc-bearing metallurgical residues // Minerals Engineering, 2018.
- 44 Sole K.C., Hiskey J.B. Ammoniacal leaching of zinc // Hydrometallurgy, 1992.
- 45 Liu W. et al. Alkaline leaching of zinc residues // Hydrometallurgy, 2019.
- 46 Li Y. et al. Challenges in processing zinc metallurgical wastes // Journal of Cleaner Production, 2020.
- 47 Habashi F. Principles of Extractive Metallurgy. – Gordon and Breach, 1980.
- 48 Davenport W.G. Extractive Metallurgy of Non-Ferrous Metals. – Pergamon Press, 2002.
- 49 Kholmogorov A.G. Intensification methods in metallurgy // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2015.
- 50 Jones D.A. et al. Microwave heating applications in mineral processing // Resources, Conservation & Recycling, 2002.
- 51 Kingman S.W., Rowson N.A. Microwave treatment of minerals // Minerals Engineering, 2006.
- 52 Walkiewicz J.W. Microwave-assisted leaching of minerals // Hydrometallurgy, 2018.
- 53 Li Y. et al. Synergistic effects of microwave and ultrasound in metal extraction // Metals, 2022.
- 54 Kenzhaliev B.K. Innovative technologies for processing technogenic raw materials. – Almaty, 2020.
- 55 Чернышева Ю.Г., Чернышев Э.А. Анализ финансово-хозяйственной деятельности предприятия. – Ростов на Дону: Экономика, 2003. – 304 с.
- 56 Немцев В.Н. Экономический анализ эффективности промышленного предприятия. – Магнитогорск: Наука, 2004.
- 57 Прусакова М. Ю. Оценка финансового состояния предприятия. Методики и приемы. – М.: Вершина, 2008. – 80 с.
- 58 Закон «О промышленной безопасности на опасных производственных объектах» от 03 апреля 2002 г. // Электронная версия на сайте <http://www.government.kz> Обращение к сайту 06.01.2025.
- 59 Горшкова С.И. Производственная эргономика. – М.: Медицина. – 1979. – 312 с.
- 60 Об утверждении Гигиенических нормативов к атмосферному воздуху в городских и сельских населенных пунктах, на территориях промышленных организаций / Приказ Министра здравоохранения Республики Казахстан от 2 августа 2022 года № ҚР ДСМ-70. Зарегистрирован в Министерстве юстиции Республики Казахстан 3 августа 2022 года № 29011. // Электронная версия на сайте: <https://adilet.zan.kz/rus/docs/V2200029011> Обращение к сайту 08.01.2025.
- 61 SAF-ACID // Электронная версия на сайте:

<https://docs.yandex.kz/docs/view?tm=1749449092&tld=kz&lang=ru&name=SAF-ACID-msds.pdf> Обращение к сайту 08.01.2025.

62 Онлайн справочник веществ // Электронная версия на сайте: <https://arsenalsystems.ru/spravochnik-pdk/> Обращение к сайту 09.01.2025.

62 Закон «О пожарной безопасности» от 26 мая 2008 г. // Электронная версия на сайте: <http://www.government.kz> Обращение к сайту 09.01.25

Article

Investigation of Phase Transformations in Technogenic Raw Materials Under Microwave Treatment for Enhanced Zinc Leaching

Bagdaulet Kenzhaliyev ¹, Ainur Berkinbayeva ¹, Zhazira Baltabekova ¹, Gulnara Moldabayeva ² ,
Kenzhegali Smailov ^{1,*} , Shynar Saulebekkyzy ¹ , Nazerke Tolegenova ¹, Diana Karim ¹ and
Tursynkul Omirbek ^{1,*} 

¹ The Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, Satbayev University, Almaty 050013, Kazakhstan; bagdaulet_k@satbayev.university (B.K.); a.n.berkinbayeva@satbayev.university (A.B.); zh.baltabekova@satbayev.university (Z.B.); sh.saulebekkyzy@satbayev.university (S.S.); 000219600614-m@stud.satbayev.university (N.T.); d.karim@satbayev.university (D.K.)

² Department of Metallurgy and Mineral Processing, Mining and Metallurgical Institute named after O. A. Baykonurov, Satbayev University, Almaty 050013, Kazakhstan; gulnara.moldabayeva@satbayev.university

* Correspondence: k.smailov@satbayev.university (K.S.); 971202400632-m@stud.satbayev.university (T.O.); Tel.: +7-747-6536293 (K.S.); +7-747-6287095 (T.O.)

Abstract: This study presents the results of an investigation into the effectiveness of microwave (MW) treatment (1) as a preconditioning method for technogenic raw materials (2) to enhance zinc (3) leaching (4) efficiency. Selective dielectric heating facilitates phase transformations (5), converting sphalerite (ZnS) into zinc oxide (ZnO), which exhibits significantly improved acid leachability. The response surface methodology (RSM) was utilized to evaluate critical operational variables, encompassing sulfuric acid concentration, leaching period, slurry density, and thermal conditions. The obtained results confirm the potential of MW treatment in hydrometallurgical processes, offering a sustainable and energy-efficient alternative for processing technogenic raw materials.

Keywords: microwave treatment; technogenic raw materials; zinc; phase transformation; leaching



Academic Editor: Laurence Dyer

Received: 4 March 2025

Revised: 26 March 2025

Accepted: 3 April 2025

Published: 6 April 2025

Citation: Kenzhaliyev, B.;

Berkinbayeva, A.; Baltabekova, Z.;

Moldabayeva, G.; Smailov, K.;

Saulebekkyzy, S.; Tolegenova, N.;

Karim, D.; Omirbek, T. Investigation of

Phase Transformations in Technogenic

Raw Materials Under Microwave

Treatment for Enhanced Zinc Leaching.

Processes **2025**, *13*, 1099. [https://](https://doi.org/10.3390/pr13041099)

doi.org/10.3390/pr13041099

Copyright: © 2025 by the authors.

Licensee MDPI, Basel, Switzerland.

This article is an open access article

distributed under the terms and

conditions of the Creative Commons

Attribution (CC BY) license

([https://creativecommons.org/](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

[licenses/by/4.0/](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)).

1. Introduction

The depletion of high-grade ores and the growing need for sustainable resource management have driven extensive research into alternative sources of metals. In response, modern metallurgical practices have increasingly focused on processing industrial waste, low-grade ores, and unconventional mineral resources. Industrialized nations have achieved utilization rates of industrial waste as high as 70–80%, whereas countries like Kazakhstan, despite being rich in mineral resources, face challenges in efficiently processing technogenic raw materials due to limited technologies and specialized equipment [1–5].

One of the most pressing concerns in the mining and metallurgical sectors is the vast accumulation of industrial waste, including technogenic stockpiles, tailings, and byproducts such as clinker from zinc production. These materials contain valuable elements, including rare earth metals, gold, silver, copper, and zinc, which are of significant economic and industrial importance [6–10]. Recent advancements in pyrometallurgical and hydrometallurgical techniques have enabled the extraction of these valuable metals, yet challenges such as high energy consumption, carbon emissions, and processing inefficiencies persist [11–15].

A notable trend in metallurgical innovation is the exploration of seabed mineral deposits and deep-sea mining for critical metals, including cobalt, nickel, and rare earth elements. Researchers have investigated solid-state metallization and ammonium sulfate roasting to selectively recover metals from oceanic crusts and polymetallic nodules [16–19]. These approaches hold promise for reducing dependence on terrestrial mining while addressing the increasing demand for strategic materials.

In the Commonwealth of Independent States (CIS), annual mineral extraction surpasses 3.5 billion cubic meters, with waste generation reaching 1.5 billion cubic meters. In light of diminishing ore quality and the increasing prevalence of intractable raw materials, adopting thorough processing strategies for low-grade and intricate mineral deposits has emerged as both an economic necessity and a scientific priority [20–24].

Among the most significant technogenic waste materials, zinc-bearing clinker warrants particular attention due to its potential for valuable metal recovery. Pyrometallurgical processes such as the Waelz process, which operates at 1100–1300 °C using carbonaceous reducing agents, remain a dominant method for processing these materials. However, these processes produce substantial CO₂ emissions and have high operational costs, making them less viable for high-silica zinc-bearing raw materials [25–29].

In response to these challenges, novel processing techniques have been developed, including the use of microwave irradiation as a pre-treatment method. This technology leverages selective dielectric heating to enhance the reactivity and extractability of target elements, leading to improved leaching kinetics and overall process efficiency. Studies have demonstrated that microwave-assisted processing significantly enhances metal recovery rates while reducing energy consumption and environmental impact [30–34].

The integration of advanced processing technologies, including sorption techniques for niobium extraction, acid leaching for tailings processing, and hydrometallurgical methods for deep-sea mineral extraction, offers a promising path toward more sustainable and economically viable metal recovery [35–39]. These innovations not only enhance resource efficiency but also play a pivotal role in diminishing the buildup of industrial waste and mitigating the ecological impact of mining and metallurgical activities.

Given the urgent need for improved waste management and metal recovery, further research into innovative extraction technologies, including hybrid approaches combining pyrometallurgical and hydrometallurgical processes, is crucial. By leveraging emerging techniques and optimizing existing methods, the metallurgical industry can achieve greater efficiency, sustainability, and economic resilience in the face of depleting high-grade ore reserves.

The primary aim of this investigation is to explore the effects of microwave (MW) treatment on phase transition dynamics and zinc extraction from technogenic raw materials. Particular attention is devoted to examining the structural modifications in these substances triggered by selective dielectric heating, which augments the metal's solubility.

The study concentrates on refining the parameters of the leaching process through the application of response surface methodology (RSM) to determine the optimal conditions for enhancing zinc recovery. The findings derived from this research could provide a foundation for devising energy-efficient and ecologically sound techniques for the treatment of technogenic raw materials.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

The subject of this investigation was technogenic raw material, specifically zinc production residue in the form of clinker. Throughout the research, the distinctive structural features and particle size distribution of the constituent minerals within the clinker were

elucidated (Figure 1). Several prominent minerals were pinpointed, including sphalerite (ZnS), present as scarce fine-grained entities, chalcocopyrite (CuFeS₂), frequently co-occurring with pyrite (FeS₂) and sphalerite, alongside hematite (Fe₂O₃) and carbonaceous inclusions exhibiting diverse sizes and morphological characteristics.

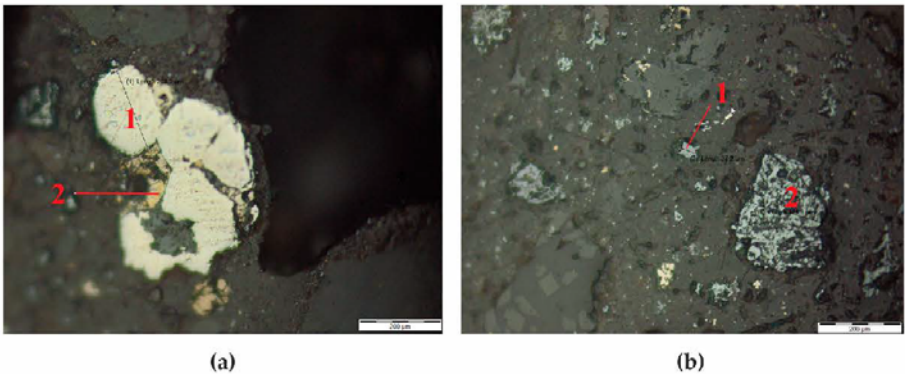


Figure 1. (a) Pyrite (1) and Chalcocopyrite (2); (b) Sphalerite (1) and hematite (2).

X-ray fluorescence (XRF) examination of the clinker disclosed a substantial presence of iron (37.53%), calcium (3.81%), silicon (4.58%), oxygen (41.64%), copper (1.04%), and zinc (exceeding 1.2%), along with various additional elements, as outlined in Table 1. Moreover, X-ray diffraction (XRD) analysis discerned hematite (Fe₂O₃—24.2%) and magnesium iron oxide (Mg_{1.55}Fe_{1.6}O₄—18.2%) as the predominant phase constituents within the clinker. Additional phase compositions are elaborated in Table 2 and depicted in Figure 2.

Table 1. Elemental Composition of Clinker via XRF Analysis. (reprinted for Ref. [40]).

Elemental Composition, %											
O	S	Mg	P	Si	Al	Na	Zr	Mn	Ca	Sb	Cr
41.644	0.807	1.030	0.055	4.581	0.912	0.173	0.012	0.110	3.807	0.034	0.020
K	Fe	Pb	Cu	As	Zn	Sr	Cl	Mo	Ti	Ba	Ni
0.109	37.532	0.154	1.037	0.138	1.217	0.043	0.011	0.026	0.101	0.825	0.033

Table 2. Findings from the X-ray phase characterization of the clinker.

Mineralogical Composition	Chemical Formula	Phase Abundance, %
Hematite	Fe ₂ O ₃	24.2
Magnesium iron oxide	Mg _{1.55} Fe _{1.6} O ₄	18.2
Diopside, ferrian	Ca _{1.007} (Mg _{0.805} Fe _{0.214})(Si _{1.75} Fe _{0.241})O ₆	16.5
Calcium Magnesium Iron Aluminum Silicate	Ca ₂ (Mg,Fe ³⁺ ,Al) ₆ (Si,Al) ₆ O ₂₀	15.1
Gypsum	CaSO ₄ ·2H ₂ O	12.2
Quartz	SiO ₂	8.1
Albite, potassian	(K _{0.22} Na _{0.78})(AlSi ₃ O ₈)	4.4
Sphalerite	ZnS	1.4

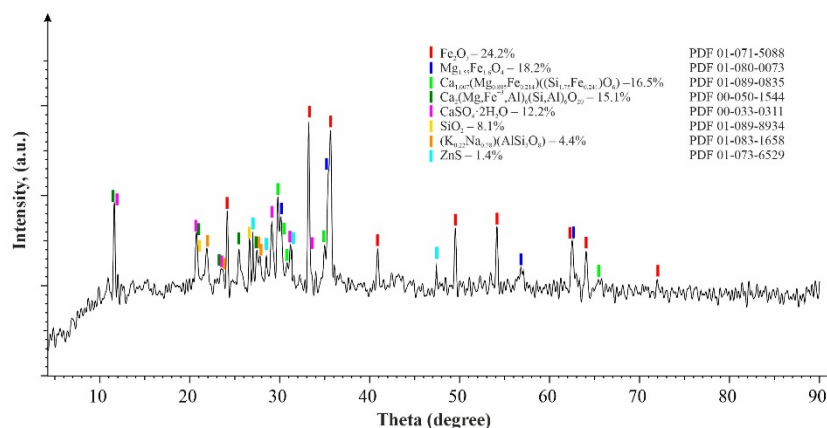


Figure 2. X-ray diffraction pattern of the clinker (reprinted from Ref. [40]).

An in-depth investigation of the clinker's composition facilitates a deeper comprehension of its chemical properties, which is crucial for determining the most effective processing methodologies. The outcomes of X-ray fluorescence (XRF) analysis provided the foundation for subsequent experimental studies, concentrating on the effects of microwave (MW) irradiation on the structural and phase transformations within the clinker, the infiltration of reagents into its framework, and the significant enhancement of leaching and extraction efficiency for valuable constituents.

2.2. Analytical Methodologies

This investigation utilizes sophisticated analytical methodologies to assess the phase composition of clinker and to clarify the mechanisms underlying its phase transitions. Mineralogical analysis was performed using an OLYMPUS BX51 optical microscope (Olympus, Tokyo, Japan), a high-resolution research-grade instrument designed for petrographic investigations. This microscope is equipped with an advanced UIS2 optical system, enabling high-contrast imaging and multiple observation modes, including brightfield, polarized light, and differential interference contrast (DIC). These capabilities facilitate the precise identification of mineral phases, grain morphology, and textural relationships within the clinker samples. The phase constitution of the specimens was analyzed employing a Bruker D8 Advance X-ray diffractometer (Bruker, Ettlingen, Germany), which provides high-resolution diffraction data for accurate phase identification and structural analysis of the material. The elemental makeup of the specimens was evaluated utilizing an Axios 1 kW wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometer (PANalytical, Almelo, The Netherlands), which enables precise quantitative and qualitative determination of elemental content in various materials through high-sensitivity spectral analysis. Data analysis and interpretation were performed using SuperQ5 software (Omnian 37), which guarantees precise calibration, quantification, and evaluation of elemental profiles through the implementation of sophisticated correction algorithms and extensive spectral modeling. The surface microstructure of the specimens was scrutinized employing a JXA-8230 electron probe microanalyzer (JEOL, Tokyo, Japan), which enables high-accuracy elemental mapping and quantitative microanalysis of materials by harnessing an electron beam to produce characteristic X-rays. The elemental composition of the samples was analyzed using an Optima 8300DV inductively coupled plasma optical emission spectrometer (PerkinElmer, Inc., Waltham, MA, USA), which provides high sensitivity and accuracy for multi-element detection through advanced plasma technology and dual-view capability.

2.3. Optimal Experimental Design

To optimize the retrieval of zinc from clinker, this investigation employed an advanced statistical approach, specifically response surface methodology (RSM) coupled with a central composite design (CCD). The principal factors explored included thermal conditions, sulfuric acid strength, extraction time, and slurry consistency (liquid-to-solid proportion). The equation is expressed as follows:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k b_{ij} x_i x_j \quad (1)$$

where y signifies the anticipated zinc recovery, b_0 represents the intercept term, b_i denotes the coefficients for linear effects, b_{ii} indicates the coefficients for quadratic effects, b_{ij} reflects the coefficients for interaction effects among variables, and k corresponds to the total number of parameters.

To streamline the experimental framework and data assessment, Design Expert 7.0 (Stat-Ease, Inc., Minneapolis, MN, USA) was employed. This tool enabled the meticulous construction of a second-order polynomial model, guaranteeing exceptional predictive precision and statistical robustness.

The most advantageous process conditions were discerned via regression analysis, with an emphasis on thermal conditions, acid strength, extraction duration, and slurry density. The coded values and their associated experimental ranges for the central composite design (CCD) are presented below (Table 3):

Table 3. Factor Levels and Codes for the Central Composite Design (CCD).

Factors	Symbol	Coding Levels		
		−1	0	1
Duration (min)	A	30	195	360
Concentration of H ₂ SO ₄ (g/dm ³)	B	20	90	160
Slurry Density (%)	C	20	25	35
Thermal Condition (°C)	D	20	50	80

Note: Pulp density values in percentages (20%, 25%, 35%) correspond to 200 g/L, 250 g/L, and 350 g/L, respectively, calculated based on the volume of the acid solution with an assumed density of 1 g/cm³.

By implementing this experimental strategy, the study successfully refined the process parameters, leading to a more efficient and reproducible approach for maximizing zinc extraction from clinker.

2.4. Experimental Method

The process of extracting zinc from clinker encompasses three primary phases: pulverization of the clinker to attain 90% of particles finer than 0.071 mm, microwave-facilitated phase alteration, and subsequent leaching. This methodology comprises multiple intricate steps, as outlined in Figure 3. The procedure commences with specimen preparation, succeeded by roasting of the clinker within a high-temperature microwave reactor, specifically the “ENERGY K-50” system (Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan), which operates at 915 MHz with a capacity of 25 kW. This apparatus is distinguished by its substantial power output, operational consistency, and superior efficiency [41,42]. Following microwave processing, the clinker is subjected to the leaching phase, as illustrated in Figure 4.

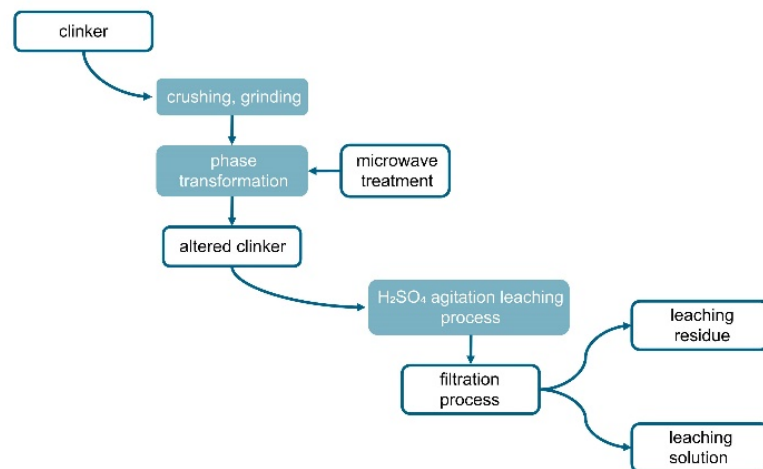


Figure 3. A schematic representation of the experimental procedure.

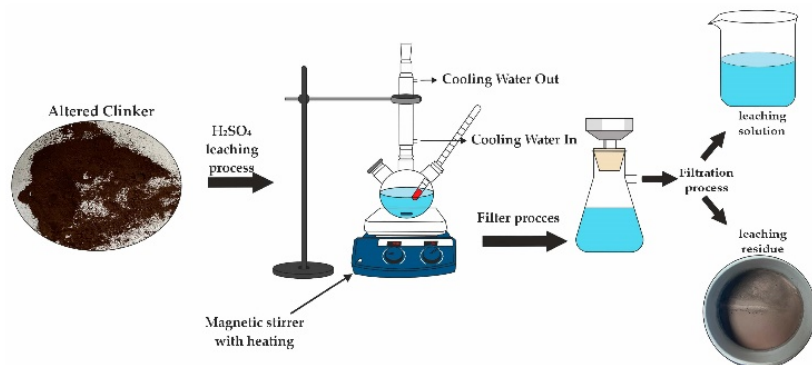


Figure 4. A schematic representation of the leaching process experimental setup.

In our experiments, the microwave generator was set to a power of 20 kW, which ensured stable heating of the clinker to 600 °C within 5–7 min. This power setting was selected based on a series of preliminary trials, which confirmed its effectiveness in achieving uniform and rapid heating with minimal thermal gradients. The total volume of the processed material was 0.001 m³ (1 L), and the system's throughput for dry powder reached 300 kg/h with a final material moisture content of no more than 0.5%.

To evaluate the energy efficiency, we calculated the specific energy consumption. The total energy consumption of the “ENERGY K-50” system at 20 kW over 5–7 min (an average of 6 min, or 360 s) was as follows:

$$E = P \cdot t = 20 \times 10^3 \text{ W} \cdot 360 \text{ s} = 7.2 \times 10^6 \text{ J} = 7.2 \text{ MJ}$$

The mass of the processed clinker per cycle (with a volume of 0.001 m³ and a clinker density of 4100 kg/m³) was as follows:

$$m = \rho \cdot V = \frac{4100 \text{ kg}}{\text{m}^3} \cdot 0.001 \text{ m}^3 = 4.1 \text{ kg}$$

Thus, the specific energy consumption per 1 kg of clinker was as follows:

$$E_{specific} = \frac{E}{m} = \frac{7.2 \times 10^6}{4.1} \approx 1.76 \times \frac{10^6 \text{ J}}{\text{kg}} = 1.76 \text{ MJ/kg}$$

This value is lower than that of conventional pyrometallurgical methods, such as the Waelz process (typically 3–5 MJ/kg), confirming the energy efficiency of microwave treatment.

Additionally, the “ENERGY K-50” system is equipped with a waveguide and a rotating dielectric retort, ensuring uniform microwave distribution via the “traveling wave” method. The control system automatically adjusted the process parameters, including power and temperature, to maintain stable heating conditions.

In the course of the experimentation, Origin Pro 9.8.0.200 software was utilized for generating graphical representations and conducting data evaluation. The efficiency of zinc leaching was determined using the following equation:

$$\eta_{Zn} = \left(\frac{(w_{clkr.} \times m_{clkr.}) - (w_{res} \times m_{res})}{w_{clkr.} \times m_{clkr.}} \right) \times 100\% \quad (2)$$

where η_{Zn} denotes the zinc leaching efficiency (%); $w_{clkr.}$ represents the zinc proportion in the original clinker (%); w_{res} indicates the zinc proportion in the post-leaching residue (%); $m_{clkr.}$ signifies the mass of the initial clinker (g); and m_{res} corresponds to the mass of the residue after leaching (g).

Throughout the trials, critical operational variables such as reaction temperature, sulfuric acid strength, extraction duration, and slurry density were meticulously observed. Four experimental series were conducted under consistent conditions, as indicated by an asterisk in Table 4. To ensure the robustness of the findings, each test was replicated a minimum of three times, with the mean values of the acquired data employed for subsequent analysis.

Table 4. Experimental Parameters and Their Ranges for Leaching Studies.

Parameter	Values
Duration (min)	30, 60 *, 120, 240, 300, 360
Concentration of H ₂ SO ₄ (g/dm ³)	20, 40, 60, 80, 100 *, 120, 140, 160
Slurry Density (%)	20 *, 25, 35
Thermal Condition (°C)	20, 40, 60 *, 80

* Indicates parameters held constant.

3. Results and Discussion

3.1. Phase Alteration Induced by Microwave Irradiation

Drawing upon insights from our prior investigation [43], where we thoroughly assessed phase transitions in clinker across a range of temperatures, we established the optimal parameters for microwave roasting: a temperature of 600 °C sustained for 5–7 min. These conditions facilitate the most effective conversion of zinc-bearing phases into zinc oxide (ZnO), as governed by the reaction:



In the present research, these parameters were implemented for clinker processing. Microwave roasting at 600 °C for a duration of 5–7 min proficiently transforms sphalerite into zinc oxide, as depicted in Figure 5.

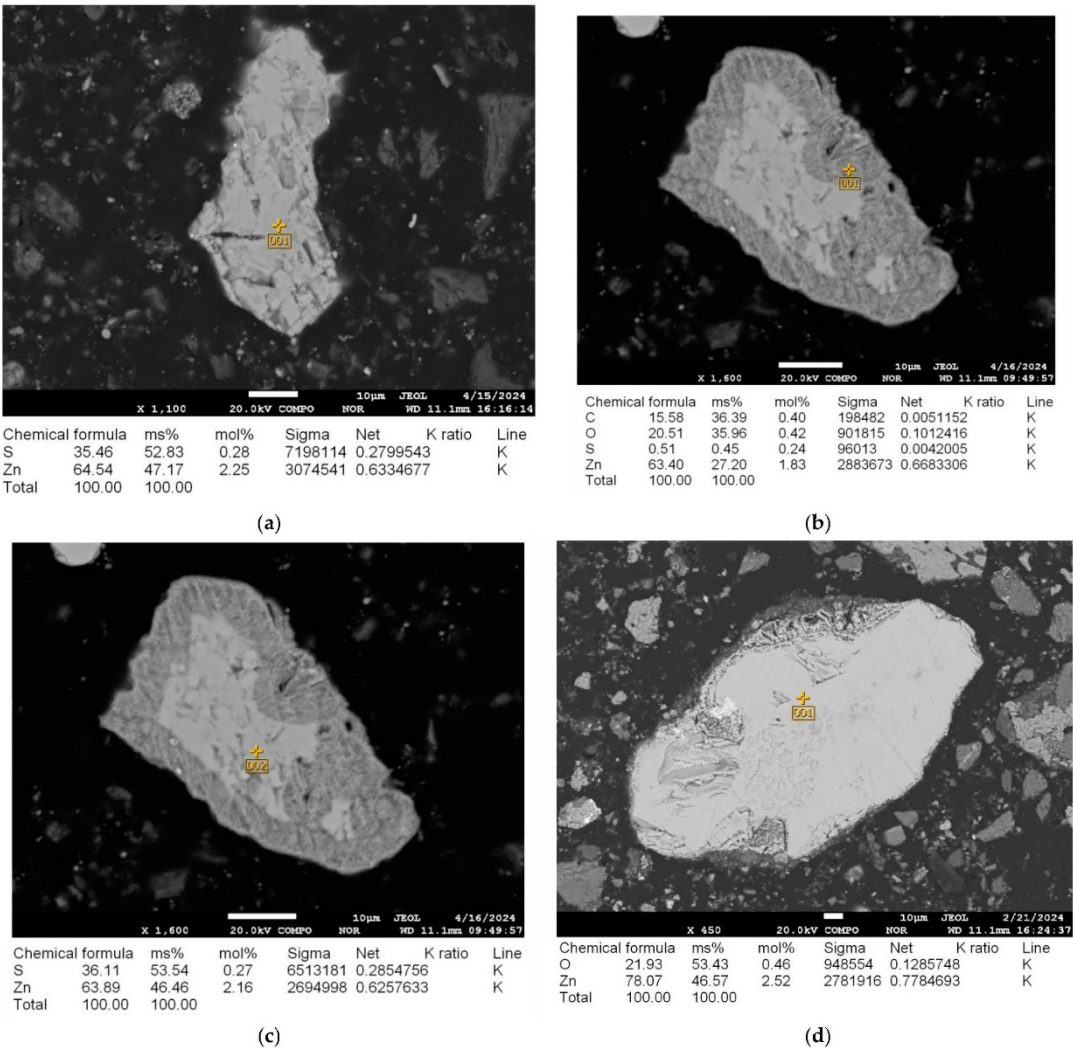


Figure 5. (a) Microstructure of the initial sample and energy-dispersive analysis of sphalerite prior to microwave irradiation at 25 °C; (b,c) Microstructure and energy-dispersive analysis of sphalerite after microwave irradiation at 600 °C for 3–4 min; (d) Microstructure and energy-dispersive analysis of sphalerite after microwave irradiation at 600 °C for 5–7 min.

The microwave roasting procedure elicits profound alterations in both the chemical composition and microstructural properties of sphalerite. In its pristine condition, before exposure to microwave irradiation (Figure 5a), sphalerite comprises 35.46% sulfur and 64.54% zinc. Following thermal treatment at 600 °C for 3–4 min (Figure 5b), the sulfur proportion on the external surface diminishes to 0.51%, whereas the zinc proportion stabilizes at 63.40%. Simultaneously, the appearance of oxygen (20.51%) indicates the onset of oxidation processes and the partial transformation of sphalerite into zinc oxide (ZnO). However, the analysis of the internal region of the same sample (Figure 5c) reveals a higher sulfur content (36.11%) and zinc content (63.89%), which closely corresponds to the original composition (Figure 5a). This indicates that the material’s transformation remains partial

at this point. However, in the specimen processed with microwave heating at 600 °C for a duration of 5–7 min (as shown in Figure 5d), a nearly complete shift in sphalerite to zinc oxide is apparent. This is corroborated by an increased oxygen presence of 21.93% and a zinc concentration elevated to 78.07%.

To further confirm the phase transformations, a comparative analysis of the elemental and phase composition of the clinker before and after microwave treatment was conducted. XRF analysis before treatment (see Table 1) showed a sulfur (S) content of 0.807%, zinc (Zn) content of 1.217%, and oxygen (O) content of 41.644%. After microwave treatment at 600 °C for 5–7 min, the sulfur content decreased to 0.112% (due to the oxidation of ZnS to ZnO with the release of SO₂), the zinc content increased to 1.392% (due to the concentration of zinc in the form of ZnO), and the oxygen content increased to 43.215% (due to the formation of oxides). XRD analysis before treatment (see Table 2) indicated that sphalerite (ZnS) constituted 1.4% of the clinker's phase composition. After treatment, the sphalerite content decreased to 0.2%, while the zincite (ZnO) content increased to 1.3%. Additionally, a reduction in gypsum (CaSO₄·2H₂O) content from 12.2% to 10.8% was observed due to dehydration (CaSO₄·2H₂O → CaSO₄ + 2H₂O). The contents of other phases, such as hematite (Fe₂O₃) and quartz (SiO₂), remained nearly unchanged (24.2% to 24.0% and 8.1% to 8.0%, respectively), confirming the selectivity of microwave heating, which primarily affects sulfide minerals like sphalerite due to their higher ϵ'' values.

The findings substantiate that the most favorable conditions for microwave roasting (600 °C, sustained for 5–7 min) facilitate the complete transformation of sphalerite into zinc oxide, a pivotal element for optimizing the treatment of this substance. These alterations align with the principles of selective dielectric heating, whereby sulfide minerals exhibiting elevated dielectric loss factors (ϵ'') undergo preferential conversion, thereby improving subsequent hydrometallurgical operations. The observed carbon inclusions result from carbon accumulation induced by the electron beam during electron probe microanalysis, with the carbon originating from the adhesive carbon tape employed in preparing the samples.

3.2. Statistical Evaluation

Table 5 presents the outcomes of the analysis of variance (ANOVA) applied to the response surface model for the zinc leaching procedure from clinker.

Analysis of variance (ANOVA) is a fundamental statistical method used to evaluate the significance of factors and their interactions within a response model. In this study, ANOVA was applied to a quadratic response surface model to assess the influence of technological parameters—time, concentration, pulp density, and temperature—on zinc extraction. The statistical assessment incorporated essential metrics, including the sum of squares, degrees of freedom (df), mean square, F-value, and *p*-value. This evaluation sought to identify the factors exerting a substantial influence on the process and to assess the extent to which the model accurately represents the experimental observations.

The results confirmed the statistical significance of the model, as indicated by the F-value of 4.39 and a *p*-value of less than 0.0001. These values suggest a high reliability of the model, with a probability of obtaining such results by chance being less than 0.1%. The quadratic term A² (*p* = 0.0013) demonstrated a nonlinear influence of time on zinc extraction, emphasizing the need to consider second-order effects. Among the primary factors, only temperature (D) was statistically significant (*p* = 0.0319), while significant interactions were observed for AD (*p* = 0.0029), BD (*p* = 0.0380), and CD (*p* = 0.0476), suggesting synergistic effects between these parameters.

To further refine the model, insignificant variables were eliminated, resulting in a simplified regression equation with a 95% confidence level. The derived equation accounts for the key influencing factors, demonstrating their individual and interactive effects on

zinc leaching efficiency. Diagnostic plots were used to evaluate the model's adequacy, revealing that most experimental data points align along the diagonal axis, indicating minimal deviations and strong predictive accuracy. Additionally, an analysis of residuals confirmed that they follow a normal distribution, further validating the model's robustness.

Table 5. ANOVA Results for the Quadratic Response Surface Model.

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-Value Prob > F	
Model	5466.47	14	390.46	4.39	0.0037	Significant
A- duration	9.91	1	9.91	0.11	0.7432	
B- concentration of H ₂ SO ₄	63.10	1	63.10	0.71	0.4130	
C- Slurry Density	10.00	1	10.00	0.11	0.7421	
D- thermal condition	497.65	1	497.65	5.59	0.0319	
AB	23.38	1	23.38	0.26	0.6158	
AC	332.41	1	332.41	3.74	0.0724	
AD	1122.80	1	1122.80	12.62	0.0029	
BC	109.54	1	109.54	1.23	0.2847	
BD	460.63	1	460.63	5.18	0.0380	
CD	414.24	1	414.24	4.65	0.0476	
A ²	1389.91	1	1389.91	15.62	0.0013	
B ²	6.13	1	6.13	0.069	0.7965	
C ²	46.03	1	46.03	0.52	0.4831	
D ²	346.96	1	346.96	3.90	0.0670	
Residual	1334.90	15	88.99			
Lack of Fit	1290.90	10	129.09		0.1661	significant
Pure Error	44.00	5	8.80			
Cor Total	6801.37	29	390.46			

An assessment of the model's lack of fit resulted in a *p*-value of 0.1661, suggesting an acceptable level of model misfit and confirming its adequacy for response prediction. The limited scatter of residuals near zero in diagnostic visualizations further reinforces the dependability of the quadratic model in representing the empirical findings. These results suggest that the model proficiently elucidates the interplay among critical operational variables and zinc recovery efficiency, rendering it an instrumental resource for predictive analysis and process enhancement.

To enhance confidence in the results obtained using RSM and ANOVA, the model was validated using two approaches.

- (1) Comparison of Predicted vs. Actual Values: The "Predicted vs. Actual Values" plot (see Figure 6d) shows that the predicted zinc recovery values closely correlate with the actual values, as the data points are positioned near the diagonal line. To quantify the model's accuracy, the coefficient of determination (*R*²) was calculated as 0.803, indicating a high degree of fit between the model and experimental data. Additionally, the Mean Absolute Percentage Error (MAPE) was computed:

$$MAPE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_{actual,i} - y_{predicted,i}}{y_{actual,i}} \right| \times 100\%$$

where (*n*) is the number of observations, and *y_{actual,i}* and *y_{predicted,i}* are the experimental and predicted values of zinc recovery, respectively. For our dataset, the MAPE was 4.8%, confirming the high predictive accuracy of the model.

- (2) Cross-Validation: For further validation, the Leave-One-Out Cross-Validation (LOOCV) method was applied using Design Expert 7.0 software. In this method, each

experimental result was sequentially excluded from the dataset, and the model was retrained on the remaining data to predict the excluded value. The average prediction error from LOOCV was 5.2%, which is consistent with the MAPE and supports the model's reliability. Additionally, the adjusted $R^2_{adj} = 0.765$ was calculated, which accounts for the number of predictors in the model and confirms its generalizability.

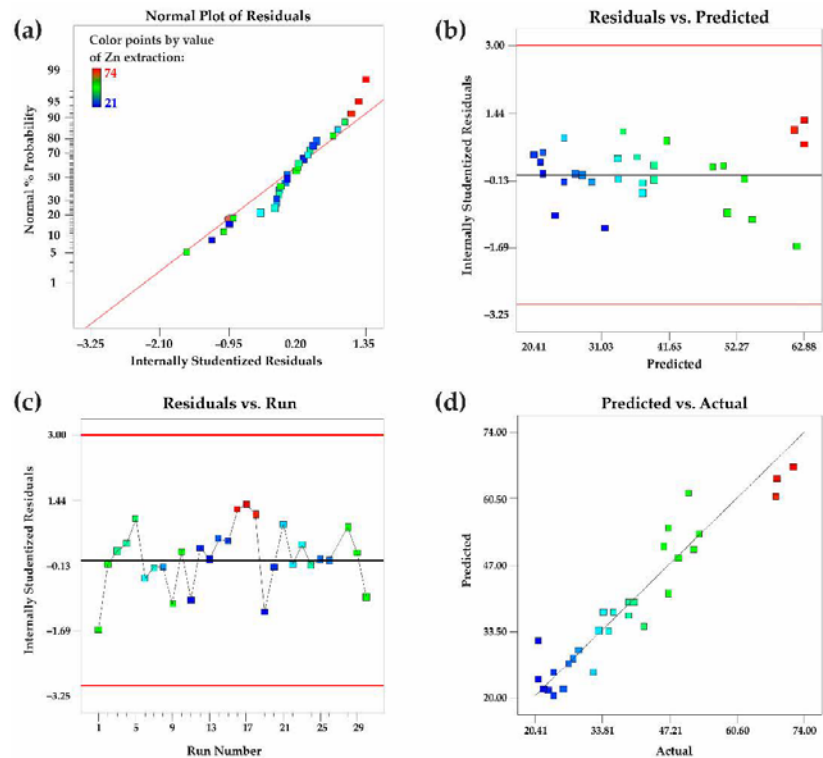


Figure 6. (a) Normal probability distribution of internally studentized residuals; (b) graphical representation of internally studentized residuals versus predicted outcomes; (c) depiction of internally studentized residuals in relation to experimental run sequence; (d) juxtaposition of forecasted outcomes alongside observed values.

Additionally, the model's credibility was substantiated through empirical validation by implementing the optimal conditions forecasted by RSM. The model anticipated a zinc recovery rate of 74.0% under the ideal parameters, which included a sulfuric acid strength of 140 g/dm³, a slurry density of 20%, an extraction period of 2 h, and a thermal setting of 80 °C. Experimental confirmation produced an actual zinc recovery of 72.6%, differing from the projected figure by a mere 1.4%, a discrepancy well within the acceptable experimental error threshold of less than 2%. These outcomes affirm the resilience and precision of the formulated model, underscoring its practical utility in real-world applications.

The residual analysis of the quadratic response surface model for zinc extraction confirms its adequacy and reliability. The normal probability plot (a) indicates that residuals follow a normal distribution. The residuals vs. predicted values plot (b) suggests homoscedasticity, showing no systematic variance trends. The residuals vs. run number plot (c) confirms the independence of residuals, indicating no time-related bias. The predicted vs. actual values plot (d) demonstrates strong model accuracy, as data points align closely

with the reference line. These findings validate the model's suitability for predicting zinc extraction efficiency.

The assessment of how experimental factors influence zinc recovery efficiency (A: Duration; B: Concentration of H_2SO_4 ; C: Slurry Density; D: Thermal Condition) is depicted in Figure 7, underscoring significant trends. All four parameters substantially affect the zinc leaching process from clinker, with Thermal Condition proving to be the most critical factor.

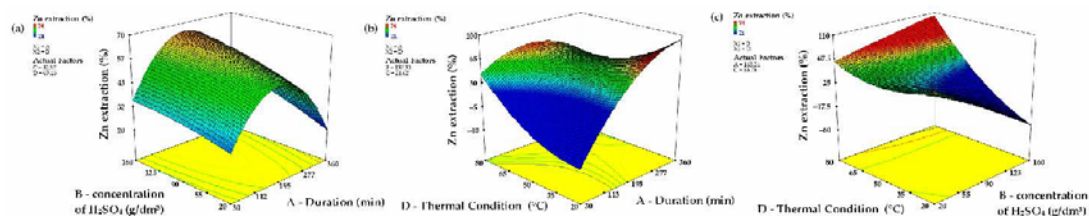


Figure 7. Three-dimensional response surfaces (with other parameters maintained at their central levels), illustrating the combined effects of B and A (a); D and A (b); D and B (c) (A—leaching duration, B—sulfuric acid concentration, D—temperature).

Interaction Among Variables

The regression model-derived coefficients for variables A, B, C, and D provide a quantitative measure of their influence on zinc recovery. The evaluation indicates that, aside from thermal condition, all other factors negatively impact the leaching efficiency. The order of significance among these operational parameters is delineated as follows:

Thermal Condition (D) > Duration (A) > Concentration of H_2SO_4 (B) > Slurry Density (C).

Three-dimensional response surface representations, constructed using the quadratic model, yield critical insights into the interactions among these pivotal factors and their effects on zinc recovery.

Figure 7a portrays the interplay between Duration (A) and Concentration of H_2SO_4 (B), revealing that an increase in both factors improves zinc retrieval. However, at higher H_2SO_4 concentrations, a saturation threshold is reached, leading to a leveling off of the response. Contour diagrams substantiate that Duration plays a commanding role, particularly in the early reaction phases, underscoring its substantial effect on process kinetics.

Figure 7b delineates the association between Duration (A) and Thermal Condition (D). The response surface representation confirms that Thermal Condition has the most significant impact on zinc recovery. A notable enhancement in extraction efficiency is observed with rising thermal levels, especially during prolonged durations. Even at shorter time spans, elevated thermal conditions markedly improve the process, emphasizing their crucial role in boosting leaching performance.

Figure 7c investigates the joint effect of Concentration of H_2SO_4 (B) and Thermal Condition (D). The response surface illustrations disclose a synergistic relationship, where concurrent increases in both variables result in higher zinc recovery rates. Nevertheless, Thermal Condition remains the dominant factor, as evidenced by the steeper gradient along its axis.

These findings affirm that Thermal Condition (D) is the primary determinant of leaching efficiency, followed by Duration (A) and Concentration of H_2SO_4 (B). Based on F-values and significant interactions, the hierarchy of factor influence is established as follows: AD > AC > BD > AB.

The optimal operational parameters were established by evaluating the boundary values of each interacting variable, enabling the identification of the most efficient conditions for zinc extraction. Employing Design Expert software for modeling and optimization,

the optimal settings were determined to be a sulfuric acid strength of 140 g/dm³, a slurry density of 20%, an extraction duration of 2 h, and a thermal condition of 80 °C.

Under these refined conditions, the forecasted zinc recovery rate stands at 74.0%, with the model's desirability index reaching 0.967, which underscores its exceptional precision and dependability.

Experimental validation conducted under these optimal conditions demonstrated that microwave (MW) treatment significantly enhances zinc extraction during clinker leaching. As shown in Figure 8, zinc recovery with MW treatment reaches 72.6%, whereas without MW treatment, the recovery rate is only 41.7%. The figure also illustrates a substantial increase in zinc recovery with MW treatment compared to the non-treated sample. In contrast, without MW treatment, zinc extraction remains low and increases only marginally.

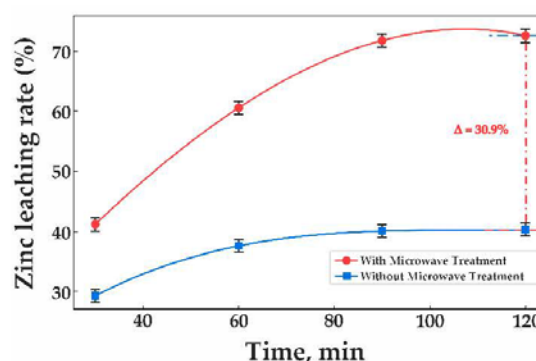


Figure 8. Effect of microwave roasting on clinker leaching.

4. Conclusions

This investigation has showcased the efficacy of microwave-assisted thermal processing as a novel strategy for improving the leaching efficiency of zinc from technogenic raw materials. The application of microwave irradiation has been shown to induce selective phase transformations, significantly improving the solubility of zinc-bearing compounds in acidic solutions. The experimental results confirm that optimizing key parameters such as sulfuric acid concentration, temperature, pulp density, and leaching duration allows for a more efficient and sustainable hydrometallurgical process.

By employing response surface methodology (RSM) alongside a central composite design (CCD), this research has delivered an in-depth comprehension of the interrelationships among operational variables. Statistical evaluation substantiates that thermal condition is a critical determinant in enhancing leaching performance, while microwave processing augments zinc retrieval by altering the structural characteristics of the raw material. The formulated predictive model has exhibited exceptional precision, reinforcing its suitability for large-scale industrial applications.

Furthermore, microwave treatment enables targeted phase modifications that enhance reagent penetration, reduce processing time, and lower energy consumption compared to conventional thermal treatment methods. The refined conditions established in this research have resulted in a substantial enhancement of zinc retrieval, achieving a rate of 72.6%, which underscores the promise of this method for treating refractory raw materials.

Subsequent studies should focus on conducting a thorough techno-economic evaluation of microwave-assisted processing, considering both cost-efficiency and industrial feasibility. Exploring alternative reagents and further refining leaching parameters could additionally elevate metal recovery efficiencies. Moreover, integrating machine learning

algorithms for process optimization and conducting life cycle assessments will provide a deeper understanding of the sustainability and industrial applicability of this technology.

Author Contributions: Conceptualization, B.K., K.S. and A.B.; methodology, K.S. and S.S.; software, G.M., K.S. and N.T.; validation, Z.B. and A.B.; formal analysis, D.K., S.S. and N.T.; investigation, B.K. and D.K.; resources, B.K., K.S. and T.O.; data curation, D.K., Z.B. and A.B.; writing—original draft preparation, Z.B. and S.S.; writing—review and editing, Z.B., B.K., A.B. and D.K.; visualization, D.K., T.O. and Z.B.; supervision, Z.B. and S.S.; project administration, B.K.; funding acquisition, B.K. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This study was supported financially by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan under Grant No. AR 19675985.

Data Availability Statement: The original contributions presented in this study are included in the article. Further inquiries can be directed to the corresponding authors.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

1. Krishnan, S.; Zulkapli, N.S.; Kamyab, H.; Taib, S.M.; Din, M.F.M.; Majid, Z.A.; Chaiprapat, S.; Kenzo, I.; Ichikawa, Y.; Nasrullah, M.; et al. Current Technologies for Recovery of Metals from Industrial Wastes: An Overview. *Environ. Technol. Innov.* **2021**, *22*, 101525. [\[CrossRef\]](#)
2. Ultarakova, A.A.; Yessengazyev, A.M.; Kuldeyev, E.I.; Kassymzhanov, K.K.; Uldakhanov, O.K. Processing of Titanium Production Sludge with the Extraction of Titanium Dioxide. *Metalurgija* **2021**, *60*, 411–414.
3. Panichkin, A.; Wieleba, W.; Kenzhegulov, A.; Uskenbayeva, A.; Mamaeva, A.; Imbarova, A.; Kvyatkovskii, S.; Kasenova, B. Effect of thermal treatment of chromium iron melts on the structure and properties of castings. *Mater. Res. Express* **2023**, *10*, 086502. [\[CrossRef\]](#)
4. Ospanov, K.; Smailov, K.; Nuruly, Y. Patterns of Non-Traditional Thermodynamic Functions $\Delta rG_0/n$ and ΔfG_0 (Averaged) Changes for Cobalt Minerals. *Chem. Bull. Kazakh Natl. Univ.* **2020**, *96*, 22–30. [\[CrossRef\]](#)
5. Kenzhaliyev, B.K.; Tussupbayev, N.K.; Abdykirova, G.Z.; Koizhanova, A.K.; Fischer, D.Y.; Baltabekova, Z.A.; Samenova, N.O. Evaluation of the Efficiency of Using an Oxidizer in the Leaching Process of Gold-Containing Concentrate. *Processes* **2024**, *12*, 973. [\[CrossRef\]](#)
6. Ju, J.; Feng, Y.; Li, H.; Ma, R.; Li, Y.; Zhao, H.; Wang, H.; Jiang, S. An Innovative Method for the Efficient and Selective Extraction of Co, Ni, Cu, and Mn from Oceanic Cobalt-Rich Crusts by Ammonium Sulfate Roasting: Behavior, Roasting Kinetics and Mechanism. *Miner. Eng.* **2024**, *207*, 108543. [\[CrossRef\]](#)
7. Zhao, F.; Jiang, X.; Wang, S.; Feng, L.; Li, D. The Recovery of Valuable Metals from Ocean Polymetallic Nodules Using Solid-State Metalized Reduction Technology. *Minerals* **2019**, *10*, 20. [\[CrossRef\]](#)
8. Sakellariadou, F.; González, F.J.; Hein, J.R.; Rincón-Tomás, B.; Arvanitidis, N.; Kuhn, T. Seabed Mining and Blue Growth: Exploring the Potential of Marine Mineral Deposits as a Sustainable Source of Rare Earth Elements (MaREEs) (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2022**, *94*, 329–351. [\[CrossRef\]](#)
9. Wegerer, S.; Semel, M.D.; Weixler, L. Vertical Exploration Approach for Seafloor Massive Sulfide Deposits. In *Offshore Technology Conference*; OTC: Columbus, OH, USA, 2023; ISBN 978-1-61399-974-5. [\[CrossRef\]](#)
10. Balaram, V. Deep-Sea Mineral Deposits as a Future Source of Critical Metals, and Environmental Issues—A Brief Review. *Miner. Mater.* **2023**, *2*, 5. [\[CrossRef\]](#)
11. Nath, S.; Singh, K.K.; Tangjang, S.; Das, S. Industrial Solid Wastes and Environment: An Overview on Global Generation, Implications, and Available Management Options. In *Springer Water*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2024; pp. 221–246. [\[CrossRef\]](#)
12. Varjani, S. Trends in Mitigation of Industrial Waste: Global Health Hazards, Environmental Implications and Waste Derived Economy for Environmental Sustainability. *Sci. Total Environ.* **2022**, *811*, 152357. [\[CrossRef\]](#)
13. Bazarbayeva, S.M. Dataset on Industrial Waste Compositions in West Kazakhstan and Conditions for Processing Them into Construction Materials. *Data Brief* **2024**, *54*, 110265. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
14. Kenzhaliyev, B.; Surkova, T.; Berkinbayeva, A.; Amanzholova, L.; Mishra, B.; Abdikerim, B.; Yessimova, D. Modification of Natural Minerals with Technogenic Raw Materials. *Metals* **2022**, *12*, 1907. [\[CrossRef\]](#)
15. Dosmukhamedov, N.; Zholdasbay, E.; Argyn, A. Integrated Chlorination Technology for Producing Alumina and Silica from Ash-Slag Waste of the TPP of Kazakhstan. *J. Mater. Res. Technol.* **2022**, *23*, 1435–1446. [\[CrossRef\]](#)

16. Zhanikulov, N.N.; Sapargaliyeva, B.; Agabekova, A.B.; Alfereva, Y.O.; Syrlybekkyzy, S.; Nurshakhanova, L.K.; Nurbayeva, F.K.; Sabyrbaeva, G.S.; Kozlov, P.T.; Kolesnikova, O.G. Studies of Utilization of Technogenic Raw Materials in the Synthesis of Cement Clinker from It and Further Production of Portland Cement. *J. Compos. Sci.* **2023**, *7*, 226. [\[CrossRef\]](#)
17. Jandieri, G. Increasing the Efficiency of Secondary Resources in the Mining and Metallurgical Industry. *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.* **2023**, *123*, 1–8. [\[CrossRef\]](#)
18. Kolesnikov, A.; Fediuk, R.; Kolesnikova, O.; Zhanikulov, N.; Zhakipbayev, B.; Kuraev, R.; Akhmetova, E.; Shal, A. Processing of Waste from Enrichment with the Production of Cement Clinker and the Extraction of Zinc. *Materials* **2022**, *15*, 324. [\[CrossRef\]](#)
19. Rahmati, S.; Adavodi, R.; Hosseini, M.R.; Veglio, F. Efficient Metal Extraction from Dilute Solutions: A Review of Novel Selective Separation Methods and Their Applications. *Metals* **2024**, *14*, 605. [\[CrossRef\]](#)
20. Utlarkova, A.; Karshyga, Z.; Lokhova, N.; Yessengazyev, A.; Kassymzhanov, K.; Mukangaliyeva, A. Studies of Niobium Sorption from Chloride Solutions with the Use of Anion-Exchange Resins. *Processes* **2023**, *11*, 1288. [\[CrossRef\]](#)
21. Utlarkova, A.; Karshyga, Z.; Lokhova, N.; Yessengazyev, A.; Kassymzhanov, K.; Mukangaliyeva, A. Studies on the Processing of Fine Dusts from the Electric Smelting of Ilmenite Concentrates to Obtain Titanium Dioxide. *Materials* **2022**, *15*, 8314. [\[CrossRef\]](#)
22. Abdulvaliev, R.A.; Surkova, T.Y.; Baltabekova, Z.A.; Yessimova, D.M.; Stachowicz, M.; Smailov, K.M.; Dossymbayeva, Z.D.; Ainur, B. Effect of Amino Acids on the Extraction of Copper from Sub-Conditional Raw Materials. *Kompleks. Ispolz. Miner. Syra Complex Use Miner. Resour.* **2024**, *335*, 50–58. [\[CrossRef\]](#)
23. Walke, S.; Mandake, M.B. Optimization of Chemical Engineering Processes in the Mining and Metal Industry: A Review. *J. Mines Met. Fuels* **2024**, *2023*, 240–251. [\[CrossRef\]](#)
24. Kuandykova, A.; Taimasov, B.; Potapova, E.; Sarsenbaev, B.; Kolesnikov, A.; Begentayev, M.; Kuldeyev, E.; Dauletayarov, M.; Zhanikulov, N.; Amiraliyev, B.; et al. Production of Composite Cement Clinker Based on Industrial Waste. *J. Compos. Sci.* **2024**, *8*, 257. [\[CrossRef\]](#)
25. Toshkodirova, R.E.; Abdurakhmonov, S. Processing of Clinker—Technogenic Waste of Zinc Production. *Univers. Tech. Sci.* **2020**, *11*, 78–81.
26. Trebukhov, S.; Volodin, V.; Nitsenko, A.; Burabaeva, N.; Ruzakhunova, G. Recovery of Zinc from the Concentrate of Domestic Waste Processing by Vacuum Distillation. *Metals* **2022**, *12*, 703. [\[CrossRef\]](#)
27. Lobanov, V.G.; Kolmachikhina, O.B.; Polygalov, S.E.; Khabibulina, R.E.; Sokolov, L.V. Features of the Presence of Precious Metals in the Zinc Production Clinker. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* **2022**, *63*, 594–598.
28. Kiprono, N.R.; Kawalec, A.; Klis, B.; Smolinski, T.; Rogowski, M.; Kalbarczyk, P.; Samczynski, Z.; Norenberg, M.; Ostachowicz, B.; Adamowska, M.; et al. Radiation Techniques for Tracking the Progress of the Hydrometallurgical Leaching Process: A Case Study of Mn and Zn. *Metals* **2024**, *14*, 744. [\[CrossRef\]](#)
29. Maltrana, V.; Morales, J. The Use of Acid Leaching to Recover Metals from Tailings: A Review. *Metals* **2023**, *13*, 1862. [\[CrossRef\]](#)
30. Wang, S.; Gao, F.; Li, B.; Liu, Y.; Deng, T.; Zhang, Y.; Chen, W. Clinkerization of Carbonatable Belite–Melilite Clinker Using Solid Waste at Low Temperature. *Constr. Build. Mater.* **2024**, *418*, 135357. [\[CrossRef\]](#)
31. Zhidibekkyzy, A.; Temerbulatova, Z.; Amangeldiyeva, B.; Sakhariyeva, A. Towards a Circular Economy: An Analysis of Kazakhstan Case. *J. Econ. Res. Bus. Adm.* **2023**, *143*, 16–32. [\[CrossRef\]](#)
32. Qiao, Y.; Wang, G. Recent Status of Production, Administration Policies, and Low-Carbon Technology Development of China's Steel Industry. *Metals* **2024**, *14*, 480. [\[CrossRef\]](#)
33. Diaz, F.; Sommerfeld, M.; Hovestadt, G.; Latacz, D.; Friedrich, B. Lessons Learned from Attempts at Minimising CO₂ Emissions in Process Metallurgy—Pyrolysed Secondary Raw Materials, Bio-Coke, and Hydrogen as Alternative Reducing Agents. *Proceedings* **2024**. [\[CrossRef\]](#)
34. Harvey, J.-P.; Courchesne, W.; Vo, M.D.; Oishi, K.; Robelin, C.; Mahue, U.; Leclerc, P.; Al-Haiek, A. Greener Reactants, Renewable Energies and Environmental Impact Mitigation Strategies in Pyrometallurgical Processes: A Review. *MRS Energy Sustain.* **2022**, *9*, 212–247. [\[CrossRef\]](#)
35. Hamidi, A.; Nazari, P.; Shakibania, S.; Rashchi, F. Microwave Irradiation for the Recovery Enhancement of Fly Ash Components: Thermodynamic and Kinetic Aspects. *Chem. Eng. Process.* **2023**, *191*, 109472. [\[CrossRef\]](#)
36. Lin, S.; Li, K.; Yang, Y.; Gao, L.; Omran, M.; Guo, S.; Chen, J.; Chen, G. Microwave-Assisted Method Investigation for the Selective and Enhanced Leaching of Manganese from Low-Grade Pyrolusite Using Pyrite as the Reducing Agent. *Chem. Eng. Process.* **2021**, *159*, 108209. [\[CrossRef\]](#)
37. Al-Harashsheh, M.; Kingman, S.W. Microwave-Assisted Leaching—A Review. *Hydrometallurgy* **2004**, *73*, 189–203. [\[CrossRef\]](#)
38. Stojković, M.; Ristić, M.; Dolić, M.; Perić Grujić, A.; Onjia, A. Recovery of Rare Earth Elements from Coal Fly and Bottom Ashes by Ultrasonic Roasting Followed by Microwave Leaching. *Metals* **2024**, *14*, 371. [\[CrossRef\]](#)
39. Fang, X.; Peng, Z.; Yin, T.; Rao, M.; Li, G. Microwave Treatment of Copper–Nickel Sulfide Ore for Promotion of Grinding and Flotation. *Metals* **2024**, *14*, 565. [\[CrossRef\]](#)
40. Kenzhaliyev, B.; Surkova, T.; Berkinbayeva, A.; Baltabekova, Z.; Smailov, K. Harnessing Microwave Technology for Enhanced Recovery of Zinc from Industrial Clinker. *Metals* **2024**, *14*, 699. [\[CrossRef\]](#)

41. Ye, L.; Peng, Z.; Tian, R.; Tang, H.; Zhang, J.; Rao, M.; Li, G. A novel process for highly efficient separation of boron and iron from ludwigite ore based on low-temperature microwave roasting. *Powder Technol.* **2022**, *410*, 117848. [[CrossRef](#)]
42. Ma, A.; Zheng, X.; Gao, L.; Li, K.; Omran, M.; Chen, G. Enhanced Leaching of Zinc from Zinc-Containing Metallurgical Residues via Microwave Calcium Activation Pretreatment. *Metals* **2021**, *11*, 1922. [[CrossRef](#)]
43. Liu, J.; Li, S.; Zhang, L.; Yang, K. Application of the Microwave and Ultrasonic Combined Technique in the Extraction of Refractory Complex Zinc Ore. *Superalloys* **2023**, *13*, 356.

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

РЕЦЕНЗИЯ

7M07204 – Metallургия және пайдалы қазбаларды байыту
білім беру бағдарламасы бойынша орындалған
Өмірбек Тұрсынқұл Серікбекқызының
магистрлік диссертациясына

Тақырыбы: Микротолқынды сәулелендірумен кейінгі ультрадыбыстық
шаймалауды қолдану арқылы құрамында мырыш бар шикізатты
өңдеу үдерістерін зерттеу

Орындалды:

а) Графикалық бөлім 16 парақтарда
б) түсіндірме жазба 76 беттерінде

Ұсынылып отырған магистрлік диссертациялық жұмыс мырышқұрамды техногендік шикізатты, атап айтқанда пирометаллургиялық процестер нәтижесінде түзілетін клинкерді қайта өңдеудің өзекті ғылыми-тәжірибелік мәселесіне арналған. Зерттеу тақырыбы түсті металлургия саласының қазіргі даму үрдістеріне, ресурстарды кешенді пайдалану, энергияны үнемдеу және қоршаған ортаға түсетін техногендік жүктемені азайту талаптарына толық сәйкес келеді.

Диссертациялық жұмыстың өзектілігі бай табиғи кен қорларының сарқылуы, мырыш өндірісінің техногендік қалдықтарының көлемінің артуы және дәстүрлі пирометаллургиялық әрі гидрометаллургиялық әдістердің тиімділігінің жеткіліксіздігімен негізделген. Автор мырышқұрамды клинкерді қайта өңдеудің қазіргі жағдайын жан-жақты талдап, қолданыстағы технологиялардың негізгі кемшіліктерін ғылыми тұрғыдан негізді түрде көрсеткен.

Жұмыстың бірінші тарауында мырыш клинкерін қайта өңдеу мәселесінің қазіргі күйі терең әдеби шолу негізінде қарастырылған. Пирометаллургиялық және гидрометаллургиялық әдістердің артықшылықтары мен шектеулері салыстырмалы түрде талданып, қиын еритін фазалардың, әсіресе мырыш ферриттерінің технологиялық кедергі ретіндегі рөлі нақты ашып көрсетілген. Әдеби деректерді талдау логикалық тұрғыдан жүйелі, ғылыми деңгейі жоғары және зерттеу бағытын негіздеуге жеткілікті.

Екінші тарау тәжірибелік зерттеулерге арналған және жұмыстың негізгі ғылыми мазмұнын құрайды. Автор зерттеу нысаны ретінде Өскемен металлургиялық кешенінің мырыш зауытының клинкерін таңдап, оның элементтік, фазалық және минералогиялық құрамын заманауи физика-химиялық талдау әдістерін (рентгенфлуоресценттік, рентгенфазалық, атомдық-эмиссиялық және атомдық-абсорбциялық спектроскопия, микроскопиялық зерттеулер) қолдану арқылы жан-жақты сипаттаған. Алынған эксперименттік деректердің нақтылығы мен сенімділігі қолданылған әдістердің дұрыстығымен және эксперименттердің көп мәрте қайталануымен қамтамасыз етілген.

Диссертациялық жұмыстың ғылыми жаңалығы мырышқұрамды клинкерді қайта өңдеуде алдын ала микротолқынды өңдеу мен кейінгі ультрадыбыстық шаймалауды біріктіріп қолдану арқылы процесті интенсификациялаудың ғылыми негізделуінде көрініс табады. Микротолқынды сәулеленудің әсерінен клинкер құрылымында жүретін фазалық және микроструктуралық өзгерістер, сфалериттің мырыш оксидіне түрлену механизмдері егжей-тегжейлі зерттелген. Ультрадыбыстық әсердің шаймалау кинетикасына ықпалы ғылыми тұрғыдан дәлелденіп, процестің лимиттеуші сатылары анықталған.

Жұмыстың практикалық маңыздылығы мырышты алу дәрежесін арттыруға, шаймалау уақыты мен энергия шығындарын қысқартуға, сондай-ақ техногендік қалдықтарды қайта өңдеу кезінде экологиялық жүктемені төмендетуге мүмкіндік беретін

технологиялық шешімдер ұсынуымен сипатталады. Алынған нәтижелерді мырышқұрамды клинкерлерді және басқа да түсті металлургия қалдықтарын қайта өңдеудің өндірістік технологиялық сұлбаларын жетілдіруде қолдануға болады.

Диссертациялық жұмыстың мазмұны қойылған мақсат пен міндеттерге толық сәйкес келеді, тараулар өзара логикалық тұрғыдан байланысқан, қорытындылар алынған эксперименттік деректерге негізделген. Жұмыс жоғары ғылыми-теориялық және әдістемелік деңгейде орындалған. Материалды баяндау стилі ғылыми талаптарға сай, кестелер мен суреттер мазмұнды және түсінікті түрде рәсімделген.

ЖҰМЫСҚА ЕСКЕРТУЛЕР

Ескерту ретінде ұсақ редакциялық сипаттағы кейбір терминологиялық бірізділікті күшейтуге болатын тұстарды атауға болады, алайда бұл ескертулер жұмыстың жалпы сапасына және ғылыми құндылығына айтарлықтай әсер етпейді.

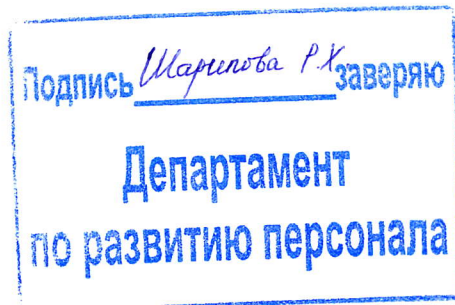
Жұмысты бағалау

Қорытындылай келе, ұсынылған магистрлік диссертация аяқталған, дербес орындалған ғылыми-біліктілік жұмыс болып табылады және магистрлік диссертацияларға қойылатын барлық талаптарға толық сәйкес келеді. Жұмыстың авторы тиісті білім беру бағдарламасы бойынша магистр дәрежесін алуға лайық, ал диссертациялық жұмыс қорғауға жіберіліп, 98 % («өте жақсы») бағаға лайық деп есептеймін.

Рецензент

PhD д-ры, «Қазақстан-Британ техникалық университеті» АҚ «Материалтану және жасыл технологиялар» мектебінің «Перспективті материалдар және технологиялар» зертханасының басшысы

Шәріпов Р.Х.
«14» _____ 2026 ж.



ҒЫЛЫМИ ЖЕТЕКШІНІҢ ПІКІРІ

7M07204 – Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту
білім беру бағдарламасы бойынша орындалған
Өмірбек Тұрсынқұл Серікбекқызының
магистрлік диссертациясына

Тақырыбы: Микротолқынды сәулелендірумен кейінгі ультрадыбыстық
шаймалауды қолдану арқылы құрамында мырыш бар шикізатты
өндеу үдерістерін зерттеу

Берілген магистрлік диссертацияда зерттеу тақырыбы өзекті және практикалық мәні жоғары болып табылады. Құрамында мырыш бар техногендік шикізатты қайта өңдеудің дәстүрлі пирометаллургиялық әдістері тиімділігі төмен және энергия шығыны көп, экологиялық талаптарға сәйкес келмейтіндіктен, зерттеуші жаңа технологиялық тәсілдерді – микротолқынды сәулелендіру мен ультрадыбыстық шаймалауды біріктіріп қолдануды ұсынады.

Диссертацияның ғылыми жаңалығы мырышқұрамды клинкердің физика-химиялық және минералогиялық қасиеттерін микротолқынды өңдеудің фазалық түрленулерге әсері мен ультрадыбыстық шаймалаудың массалмасу процестерін қарқындатуына байланысты зерттеуде көрініс табады. Автордың жүргізген эксперименттері мырыштың еру дәрежесін 76,5 %-ға дейін арттыруға мүмкіндік беретін синергетикалық әсерді дәлелдеді, бұл қиын еритін техногендік материалдарды гидрометаллургиялық өндеуде жаңа перспективалы бағытты көрсетеді.

Диссертациялық жұмыстың құрылымы логикалық тұрғыдан дұрыс құрылған: кіріспе, әдебиетке шолу, тәжірибелік бөлім, экономикалық есеп, еңбек қауіпсіздігі, қорытынды және әдебиеттер тізімі. Әр бөлім ғылыми талаптарға сай, эксперименттік нәтижелер мен талдау жүйелі түрде берілген. Қолданылған әдістер кешені – рентгенфлуоресценттік, рентгенфазалық талдау, оптикалық және электрондық микроскопия, атомдық-эмиссиялық және атомдық-абсорбциялық спекторметрия – зерттеудің сенімділігін қамтамасыз етеді.

Экономикалық бөлімде зерттеу жүргізу шығындары есептелген, еңбек қауіпсіздігі бөлімі зертхана жағдайындағы қауіптер мен зиянды факторларды толық сипаттайды, бұл диссертацияның қолданбалы мәнін арттырады.

Қорытындысында автор нәтижелерді ғылыми тұрғыдан негіздеп, ұсынылған технологияның практикалық және экономикалық тиімділігін көрсетті, сондай-ақ болашақ зерттеулердің бағыттарын айқындады.

Қорытындылай келе, ұсынылған магистрлік диссертация толық аяқталған, автордың дербес атқарған ғылыми-біліктілік жұмысы болып табылады және магистрлік диссертацияларға қойылатын барлық талаптарға толық сай келеді. Жұмыс авторы тиісті білім беру бағдарламасы бойынша магистр дәрежесін алуға лайық деп танылып, диссертациялық жұмыс қорғауға ұсынылып, 98 % («өте жақсы») бағаға лайықты деп есептеймін.

Ғылыми жетекші
техн. ғыл. канд., қауым. профессор

 – Молдабаева Г.Ж.

«15» қаңтар 2026 ж.

Протокол

о проверке на наличие неавторизованных заимствований (плагиата)

Автор: Өмірбек Тұрсынқұл Серікбекқызы

Соавтор (если имеется):

Тип работы: Магистерская диссертация

Название работы: Микротолқынды сәулелендірумен кейінгі ультрадыбыстық шаймалауды қолдану арқылы құрамында мырыш бар шикізатты өңдеу үдерістерін зерттеу

Научный руководитель: Гульнар Молдабаева

Коэффициент Подобия 1: 5.7

Коэффициент Подобия 2: 5.4

Микропробелы: 0

Знаки из других алфавитов: 3

Интервалы: 0

Белые Знаки: 0

После проверки Отчета Подобия было сделано следующее заключение:

☒ Заимствования, выявленные в работе, является законным и не является плагиатом. Уровень подобия не превышает допустимого предела. Таким образом работа независима и принимается.

☐ Заимствование не является плагиатом, но превышено пороговое значение уровня подобия. Таким образом работа возвращается на доработку.

☐ Выявлены заимствования и плагиат или преднамеренные текстовые искажения (манипуляции), как предполагаемые попытки укрытия плагиата, которые делают работу противоречащей требованиям приложения 5 приказа 595 МОН РК, закону об авторских и смежных правах РК, а также кодексу этики и процедурам. Таким образом работа не принимается.

☐ Обоснование:

2026-01-15

Дата

Заведующий кафедрой

Бермешев М.Б.