

UDC 547.022.1

IRSTI 02.04.00

<https://doi.org/10.31643/2018/6445.40>Kompleksnoe Ispol'zovanie
Mineral'nogo Syr'a. №4.2018.EL-SAYED NEGIM^{1*}, L. BEKBAYEVA², K. OMURBEKOVA¹¹ Kazakh-British technical University, Almaty, Kazakhstan, *e-mail: elashmawi5@yahoo.com² Kazakh national technical University named after K. I. Satpayev, Almaty, Kazakhstan**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION ANTICORROSION EMULSION LATEXES FOR METAL**

Received: 29 April 2018 / Peer reviewed 15 September 2018 / Accepted 09 October 2018

Abstract. Copolymer emulsion latexes based on styrene; (St), and 2-ethylhexyl acrylate; (2- EHA), were prepared via emulsion polymerization with different compositions ratios (80:20 %, and 50:50 %). The polymerizations were carried out at 80 °C using ammonium persulfate (APS) as initiator technique system in presence of sodium dodecyl benzene sulfate (DBS) as surfactant. The copolymers lattices were characterized by FT-IR, ¹HNMR, TGA, and DSC. Copolymer latexes were high solid content and used as binder in anticorrosive coating for metal. The presence of a new absorption peak in the infrared region of C-H stretching and C-H out of plane bending of polystyrene at 3027 and 696 cm⁻¹ and the chemical shift of ¹H NMR at 1.5-1.7 ppm due to presence of -CH₂- in copolymer shows indicating that the polymerization has taken place. The thermogravimetric analysis (TGA) illustrated higher thermal stability that obtained by decomposition temperature. These copolymers have a single glass transition temperature indicating that these copolymers can form a homogenous phase. However, with increasing the ratio of 2-ethylhexyl acrylate in the copolymer, glass transition temperature increased. The obtained copolymers showed excellent adhesion properties on the metal. Also, the results showed that copolymer latex has good anti-corrosively, UV light stability, and direct application as metal anti-corrosive. However, increasing the ratio of 2-EHA enhanced anticorrosion properties of the metal.

Keywords: copolymer, emulsion, 2-EHA, anticorrosion

Introduction. Metals are used in a wide range of industrial application areas due to high strength and mechanical properties. However, metals corrode when they are exposed to a corrosive environment and lose its protective properties [1]. The anticorrosion coatings are playing a role as a physical barrier layer to separate the surface of metal from corrosive environment. Typical advantages of organic systems: they are mechanically flexible and tough. But the disadvantage consists of having poor abrasion and thermal resistance [2-6]. Anticorrosion coating is fast-drying and made of pigments suspended in acrylic binder [7-10]. Urban et al prepared acrylic binder based on styrene-acrylic in a reactor. The obtained copolymers were used for the preparation of two component polyurethane coatings for corrosion protection. The results showed that the acrylic copolymers enhanced the protection metal from corrosion [3]. Yixiang et al [6] modified poly (styrene-co-acrylic) with hydroxyl phosphate and exhibits a good performance and corrosion resistance due to the increasing adhesion between coating and metal. In our laboratory [11-17], it is of particular interest to synthesizing different kinds of acrylic binder by different methods including emulsion, solution, grafting and blending polymerization. This

article describes the preparation of copolymer binders based on styrene; (St), and 2-ethylhexyl acrylate; (2- EHA), via emulsion polymerization. The obtained copolymers enhanced anticorrosion properties of metal with increasing the ratio of 2-EHA in the copolymer.

Materials and methods. Materials: Details of chemicals used in the study are listed in Table 1.

Table 1 - Chemicals used in this study

Chemical	Shorthand notation	Source
Styrene	St	Sigma, USA
2-Ethylhexyl acrylate	2-EHA	Sigma, USA
Sodium dodecyl benzene sulfate	DBS	Sigma, USA
Ammonium per sulfate	APS	Sigma, USA
Sodium chloride		Sigma, USA
Methanol		Sigma, USA
Acetone		Sigma, USA

Synthesis of the emulsion latexes. Copolymerization of St and 2-EHA were carried out by the technique of semi continuous emulsion polymerization processes with various ratios of

monomers. One type of emulsifier, namely, DBS (1 g) was independently used in the emulsion polymerization processes. The emulsifier was dissolved in 50 g of distilled water and charged into a 500 ml three-necked flask. The free radical initiation system of APS (0.2 g) was added to the flask during mechanical stirring at 250 - 300 rpm. The monomers (50 g) (St/2-EHA) monomers were added dropwise (about 12 ml/h) during the stirring process at 65 °C using an automatically controlled water bath under nitrogen atmosphere for a period of 2 h followed by another 1 h at 80 °C. The design of experimental as shown in Table 2.

Table 2 - The experimental design

copolymer	St	2-EHA	DBS	APS	Water
M1	40 g	10 g	1 g	0.2 g	50 g
M2	25 g	25 g	1 g	0.2 g	50 g

Characterization of emulsion latexes. The prepared copolymers were characterized by Fourier Transform Infra-Red (FT-IR) spectroscopy. Fourier Transform Infra-red (FT-IR) spectroscopy data was used to identify the functional groups. The FT-IR spectrum of prepared copolymers were obtained using (4000 - 400 cm^{-1}) in KBr were recorded using Perkin Elmer 2000 FTIR system, and the Nuclear Magnetic Resonance (NMR). The prepared copolymers were performed by using nuclear magnetic resonance (Bruker Avance 300 and 400, Switzerland). Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimeter (DSC) were utilized to study the thermal properties. The per-dried copolymers were tested using Perkin Elmer thermogravimetric Analyzer (TGA/SDTA851^e, METTLER TOLEDO, Switzerland). TGA sample

weight in the range of 10-15 mg was heated at 20 °C/min room temperature to 895 °C with nitrogen atmosphere. Sample weight in the range of 5- 10 mg was heated at 20 °C/min in the range of 30 – 250 °C with nitrogen atmosphere.

Results and discussions. The structure of prepared copolymers with different composition of styrene, St and 2-ethylhexyl acrylate 2- EHA [M1, (80:20) and M2, (50:50) wt. %, was confirmed by FT- IR and ¹H NMR.

FT-IR spectra of the prepared polymers. FT-IR spectra of prepared copolymer with different ratios are shown in Figures 1 and 2. The absorption bands at 3027 and 696 cm^{-1} are characteristics of C-H stretching and C-H out of plane bending of polystyrene. The C-H stretching occurs above 3000 cm^{-1} and is typically exhibited as a multiplicity of weak-to-moderate bands, compared with the aliphatic C-H stretch. The number and positions of the C-H bonds around the ring, which in turn are related to the nature and number of other substituents on the ring, define the structure of the bands. The bands at 1638 and 1493 cm^{-1} results of aryl-substituted C=C bond and the C-C stretching vibration of benzene ring. The other most important set of bands are the aromatic ring vibrations centered around 1600 and 1500 cm^{-1} , which usually appear as a pair of band structures, often with some splitting. The appearance and ratio of these band structures is strongly dependent on the position and nature of substituents on the ring. The absorption bands at 3349 and 1452 cm^{-1} show C-H aromatic stretch and C=C-C aromatic ring stretch of polystyrene. The absorption bands at 2927, 2853, 1727 and 1156 cm^{-1} are the characteristics of stretching methylene C-H, methoxy group O-CH₃, ester C=O and C-O-C alkyl-substituted ether C-O stretch, respectively.

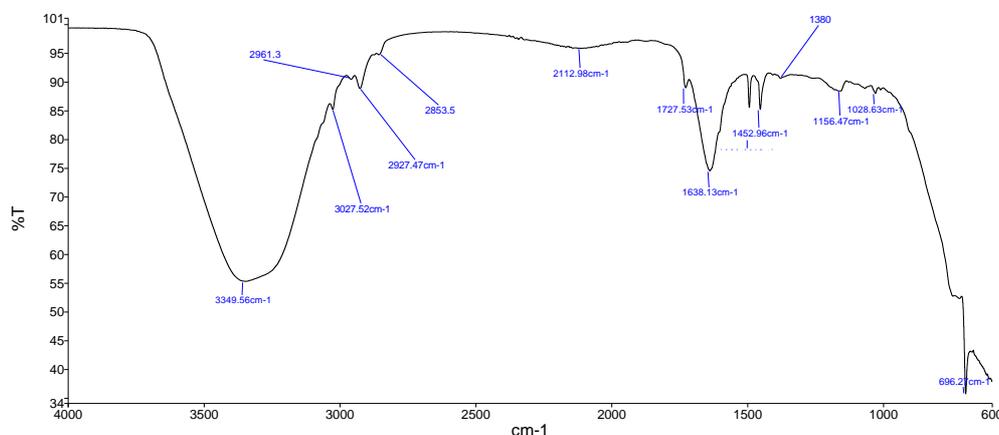


Figure 1- FT-IR spectra of copolymer poly [St-co-2-EHA] with ratios M1

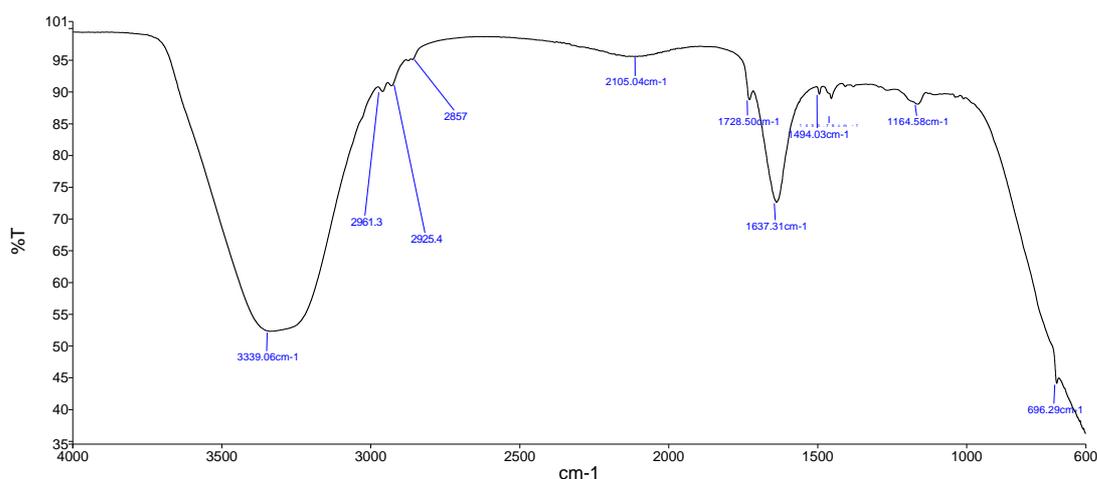


Figure 2- FT-IR spectra of copolymer poly [St-co-2-EHA] with ratios M2

¹H NMR. The ¹H NMR spectrum provides more evidence for the structure of the prepared copolymers. The typical spectral for ¹H NMR is shown in Figures 3 & 4 and Table 2. The chemical shift at $\delta = 0.88 - 92$ ppm is a result of protons in CH₃ groups, δ at range 1.2-1.4 ppm for proton attached to C-2 and $\delta = 1.5 - 1.7$ ppm for proton in C-3 on the ethylhexyl group. The signals at δ 1.98 ppm are assigned to proton attached to C-4. The δ observed at 2.35 ppm is assigned to protons in C-5 and 4.3 – 4.5-ppm protons in C-7 groups attached to the COO side group of 2- EHA. The signals at δ 2.5 ppm are assigned to proton attached to C-6 and 7.2-7.3 ppm to protons in benzene ring. Table 3 shows that there are characteristic peaks of the prepared copolymers. The prepared copolymer is expected to have the following structure according the above characteristics as shown in figure 3.

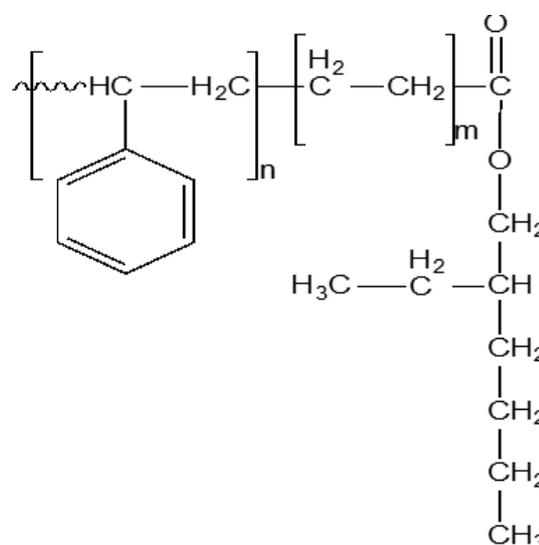


Figure 3- Structure of emulsion latexe

Table 3 - ¹H NMR Chemical shifts of the prepared tri-polymers

Resonance Signal (ppm)	Proton	Assignment
7.1-7.3 4.3-4.9 2.5	H [C-8] CH ₂ [C-7] CH [C-6]	
2.35	CH ₂ [C-5]	
1.9	CH [C-4]	
1.5-1.7	CH ₂ [C-3]	
1.2-1.4	CH ₂ [C-2]	
0.88-92	CH ₃ [C-1]	

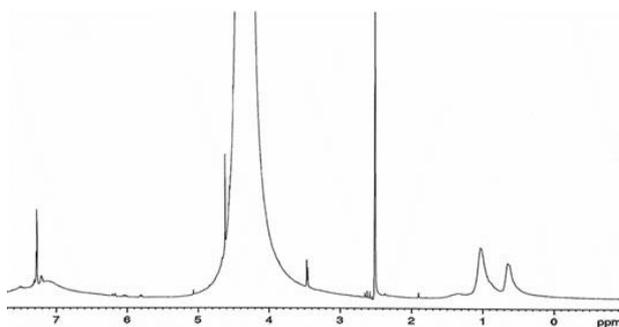


Figure 4 - ¹H spectra of prepared copolymer M1 in DMSO-D₆

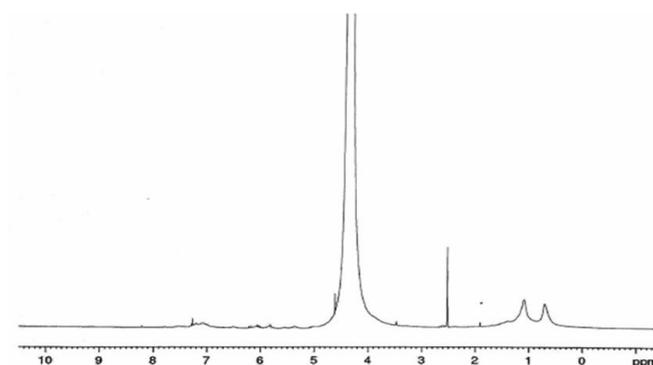


Figure 5 - ¹H spectra of prepared copolymer M2 in DMSO-D₆

Differential scanning calorimetry (DSC). Differential scanning calorimetry is a conventional technique to judge the miscibility of a copolymer. A miscible copolymer exhibits one T_g , while an

immiscible copolymer displays two T_g 's, which correspond to the pure components. Generally, the observation of a single glass transition temperature (T_g) for a copolymer pair, between those of the homopolymers, is regarded as decisive evidence of an unique environment and of polymer miscibility, although different methods of measuring T_g are sensitive to different scales of homogeneity [18]. Differential scanning calorimetry (DSC) was used to assess the extent of copolymerization of St and 2-EHA. Figures 5 & 6 and Table 4 show DSC analysis of obtained copolymer M1 and M2 with different compositions. The copolymer M1 and M2 exhibit two T_g at 61.1 °C, & 154.2 °C and 71.3 °C & 154.3 °C respectively. From Figures 3.6 & 3.7, it is clear that, T_g of the copolymer increases with increasing the ratio of 2-EHA from 20 to 50 %. Furthermore, glass transition of M2 is higher than that of M1, meaning that the M2 is more homogeneous at the molecular scale than the M1.

Table 4 - Thermal properties of copolymers

Copolymers	PDT _{max}	Tg ¹	Tg ²
M1	420	61.1 °C	154.2 °C
M2	410	71.3 °C	154.3 °C

Tg: Determined from DSC curves.
PDT_{max}: Determined from TGA curves.

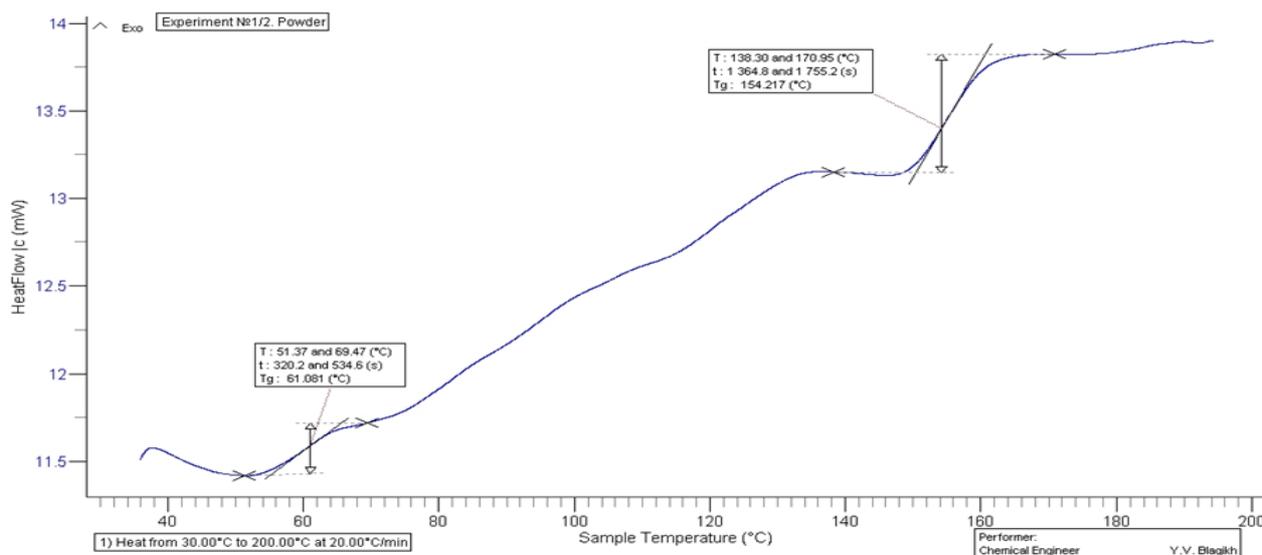


Figure 6 -DSC analysis results of copolymer M1

Thermogravimetric analysis (TGA). Thermogravimetric analysis (TGA) was employed to investigate the thermal stabilities, and the influence of different ratios of St and 2-EHA on the loss of weight in the copolymer. Figures 7 & 8 summarize the TGA results of the copolymers M1 and M2. These TGA's were performed from 0 °C to 900 °C at 20 °C/min in air. TGA measurements of copolymers (M1, M2) indicate that thermal degradation temperature is higher than 420 °C and 410 respectively, which is above the highest rheological measurements employed in this study, as shown in the Figures 7 and 8. It is evident that the thermal degradation process for M1 sample proceeds in four steps as shown in Figure 7. The first weight loss occurs between 29 and 150 °C, which corresponds to

the removal of water. The second, third and fourth weight loss occurs between 150 and 900 °C correspond to 2-EHA decomposition with loss of CO₂. The maximum polymer degradation temperature (PDTmax) corresponds to the temperature at which the maximum rate of weight loss occurred and appeared at 410 °C for copolymers M1 and M2. This behavior is in good agreement with the results obtained by other authors [17-20] for thermal degradation of methylcellulose, according to whom the mechanism of MC degradation includes the parallel processes of dehydration and demethoxylation (—OCH₃, —CH₂OCH₃). In addition, thermal stabilities of copolymer M2 is decomposing in one step.

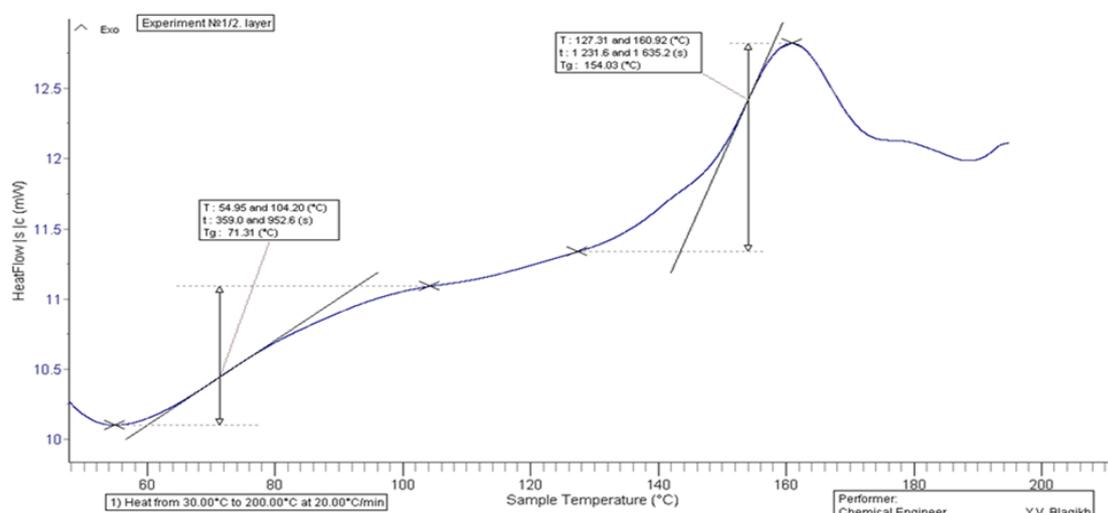


Figure 7 - DSC analysis results of copolymer M2

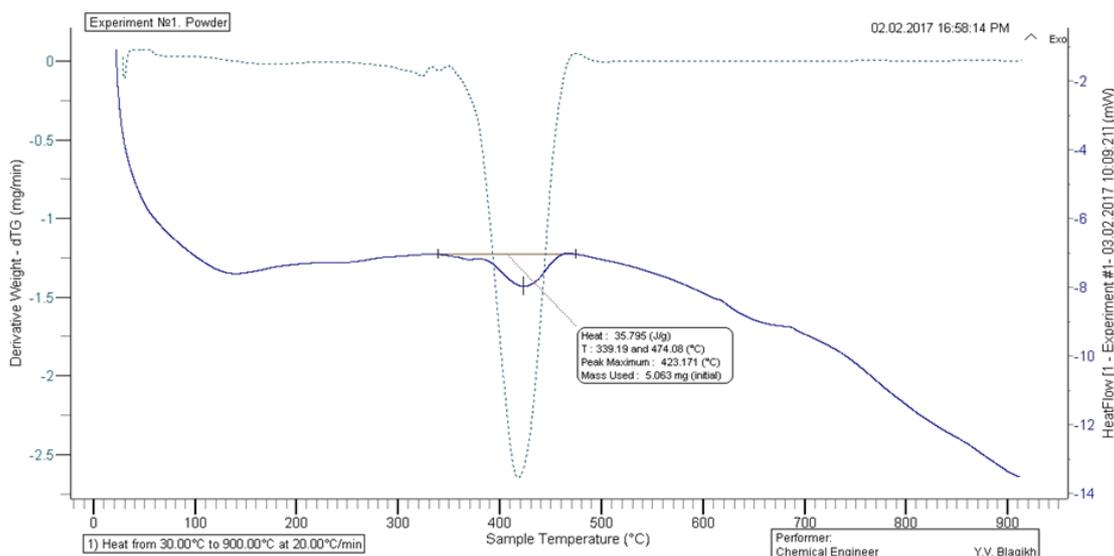


Figure 8 - TGA analysis results of copolymer with ratio M1

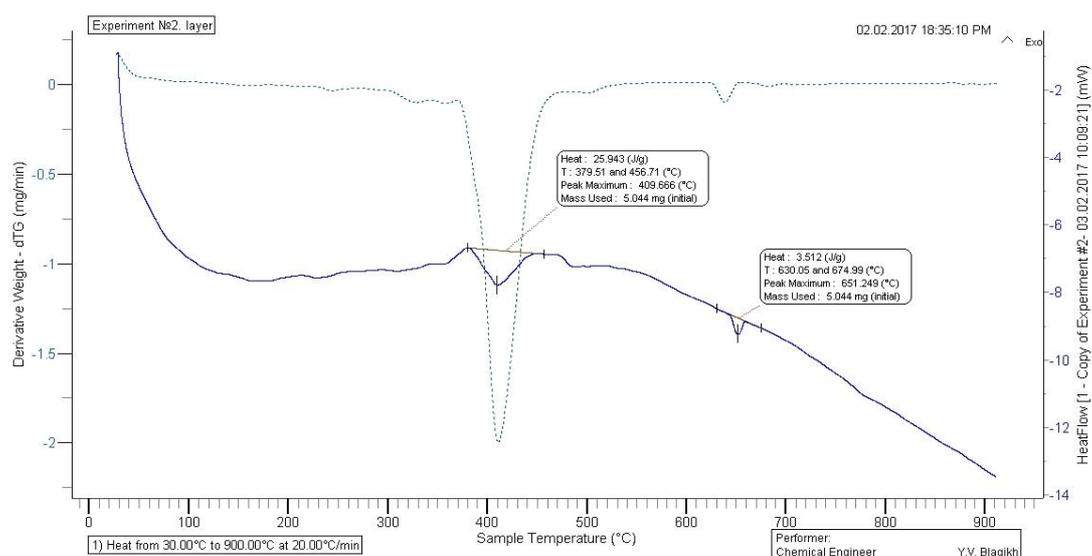


Figure 9 - TGA analysis results of copolymer with ratio M2

Conclusions. In this study, a series of concrete admixtures, copolymers $[(St)_n - (2-EHA)_m]$ was synthesized in various compositions of 80 and 50 % w/w respectively, and characterized in relation to FT-IR, 1H NMR, TGA and DSC. The physical-mechanical properties and miscibility behavior of copolymer have been studied by several techniques. Differential scanning calorimetry was the main experimental technique used to study the thermal behavior of the copolymers. Through the measurement of glass transition temperature of copolymer was determined. For copolymers with well-determined glass transition temperature T_g , immiscibility of the copolymer was proved by DSC. All the copolymers exhibit two T_g and increased with increasing 2-EHA from 20% to 80%. Copolymer samples show good thermal stability. The obtained copolymer latexes enhanced anticorrosion properties of film coating. Acknowledgments. The work was financially supported by Ministry of Science and Education of the Republic of Kazakhstan (program-targeted financing).

REFERENCES

- 1 Mark J. Mechanical Properties, *Physical Properties of Polymers Handbook 2nd Edition*, American Institute of Physics, Woodbury, New York, **1996**. 256. (in Eng.).
- 2 Park H.S., Yang I.M., Wu J.P., Kim M.S., Hahm H.S., Kim S.K., Rhee H.W. Synthesis of silicone-acrylic resins and their applications to superweatherable coatings. *Journal of Applied Polymer Science*. **2001**. *81*(7). 1614-1623. (in Eng.).
- 3 Urban E., Klemen B., Franci M., Skale S., Bogdan Z., Boris K., Peter V. The effect of a styrene-acrylic copolymer synthesized in a high-pressure reactor

on the improved corrosion protection of a two-component polyurethane coating. *Materials and technology*. **2013**. *47*(6). 707-714. (in Eng.).

4 Arindam, A., Rajshekhar, K., Radha, S., Shammi, K.S., Mutthukannan, R., Gahininath, B., Vijayan, M. Corrosion resistant hydrophobic coating using modified conducting polyaniline. *High Performance Polymers*. **2017**. *30*(2). 181-191. (in Eng.).

5 Ke, Z., Xiaoruli, L., Haihua, W., Jingyi, L., Guiqiang, F. Electrochemical and anti-corrosion behaviors of water dispersible graphene/ acrylic modified alkyd resin latex composites coated carbon steel. *Applied Polymer*. **2017**. *134*(11). 1-12. (in Eng.).

6 Yixiang X., Qian Y., Tantung L., Huang Y., Lin Y., Zhenyang X., Hong Z. Synthesis of styrene-acrylic emulsion modified with hydroxyl phosphate and its corrosion properties. *Advanced Materials Research*. **2011**. 233-235. 1157-1161. (in Eng.).

7 Noha E., Maher M.S., Magdy K.Z. Novel anticorrosive emulsion-type paints containing organic/inorganic nanohybrid particles. *Progress in Organic Coatings*. **2014**. *77*. 548-556. (in Eng.).

8 Tallman, D.E., Spinks G., Dominis, A., Wallace G.G., Tallman D.E. Electroactive conducting polymers for corrosion control. Part 1. General introduction and review of non-ferrous metals. *J. Solid State Electrochem*. **2002**. *6* (2). 73-84.

9 Spinks G., Dominis A., Wallace G.G., Tallman D.E. Electroactive conducting polymers for corrosion control. Part 2. Ferrous metals. *J. Solid State Electrochem*. **2002**. *6*. 85-100.

10 Houbu L., Xuemin Z., Dongtao Q., Xuehua C., Nan D., Bin W., Guoquan Q. Failure analysis of the adhesive metal joint bonded on anticorrosion plastic alloy composite pipe. *Engineering Failure Analysis*, *47*, Part A. **2015**. 49-55.

11 Negim S.M., Ayoub M.M.H., Enany G.M., Mun G.A. Synthesis and Characterization of Styrene

Copolymer Lattices and its Application in Cement. *Eurasian ChemTech Journal*. **2006**. 8(3). 243-252. (in Eng.).

12 Negim E.S., Mahyuddin R. A., Saber E. M., Bahruddin S., and Muhammad Idris Saleh. Utilization of hydrophilic copolymers as superplasticizers for cement pastes Part I: Poly[acrylic acid-co-styrene]. *Middle-East Journal of Scientific Research*. **2010**. 6(2). 99-107. (in Eng.).

13 Negim E.S., Mahyuddin R., Saber E. M., Bahruddin S., and Muhammad I. Synthesis, Characterization, and Cement Application of maleic anhydride water-soluble grafted polymer. *J. World Applied Science*. **2010**. 10(4). 443-450. (in Eng.).

14 Negim E.S., Mahyuddin R., Bekbayeva L. Effects of Surfactants on the Properties of Styrene/Methacrylate –type Superplasticizer in Cement Paste. *J. Polymer-Plastics Technology and Engineering*. **2011**. 50. 941 – 946. (in Eng.).

15 Negim E.S.M., Nurpeissova Zh.A., Mangazbayeva R.A., Khatib J.M., Williams C., Mun G.A. Effect of pH on the physic-mechanical properties and miscibility of methyl cellulose/poly(acrylic acid) blends. *Carbohydrate Polymers*. **2014**. 101. 415 – 422. (in Eng.).

16 Ulantay N., Rakhmetullaeva R., Grigory A. M., Gulzhakhan Zh. Yeligbaeva, Aigul A. Amitova, Balgyn T., Erengayf M. S. , Merey E. Nursultanov. Synthesis of water soluble copolymers and their interpolymer complexes with poly(acrylic acid). *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. **2018**. 53(1). 83-87. (in Eng.).

17 Negim E.S., Galiya S. Irmukhametova, Bekbayeva L., Bekbayeva A. , Grigoriy A. M.. The Effect of Poly vinyl chloride-co-vinyl acetate Crosslinking Agent on Mechanical Properties of Acrylic Primer for Concrete Substrate Application. *Oriental Journal of Chemistry*. **2018**. 34(1). 234-239. (in Eng.).

18 Overney, R.M., Buenviaje, C., Luginbühl, R., Dineli, F. J. Glass and structural transitions measured as polymer surfaces on the nanoscale. *Thermal Analysis and Calorimetry*. **2000**. 59(1-2). 205-225. (in Eng.).

19 Dorozhkin S.V. Formation and development of epitaxial CaSO₄. 0.5H₂O coatings on the surface of khibiny fluorapatite crystals under conditions simulating production of wet-process phosphoric acid by the semihydrate. *J Appl Chem USSR*. **1991**. 64(9). 1666-1669. (in Eng.).

20 Sashina, E., Vnuchkin, A., Novoselov N. A study of the thermodynamics of chitosan interaction with polyvinyl alcohol and polyethylene oxide by differential scanning calorimetry. *Russian Journal of Applied Chemistry*. **2006**. 79(10). 1643-1646. (in Eng.).

ЛИТЕРАТУРА

1 Mark J. Mechanical Properties // Physical Properties of Polymers Handbook 2nd Edition, American Institute of Physics, Woodbury, New York, 1996. – P. 256.

2 Park H.S., Yang I.M., Wu J.P., Kim M.S., Hahm H.S., Kim S.K., Rhee H.W. Synthesis of silicone-acrylic resins and their applications to superweatherable coatings // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2001. – 81(7). – P. 1614-1623.

3 Urban E., Klemen B., Franci M., Skale S., Bogdan Z., Boris K., Peter V. The effect of a styrene-acrylic copolymer synthesized in a high-pressure reactor on the improved corrosion protection of a two-component polyurethane coating. // *Materials and technology*. 2013. – 47(6). – P. 707–714.

4 Arindam, A., Rajshekhar, K., Radha, S., Shammi, K.S., Mutthukannan, R., Gahininath, B., Vijayan, M. Corrosion resistant hydrophobic coating using modified conducting polyaniline. // *High Performance Polymers*. – 2017. – V. 30(2). – P. 181-191.

5 Ke, Z., Xiaoruli, L., Haihua, W., Jingyi, L., Guiqiang, F. Electrochemical and anti-corrosion behaviors of water dispersible grapheme / acrylic modified alkyd resin latex composites coated carbon steel. // *Applied Polymer*. – 2017. –V. 134(11), – P. 1-12.

6 Yixiang X., Qian Y., Tantung L., Huang Y., Lin Y., Zhenyang X., Hong Z. Synthesis of styrene-acrylic emulsion modified with hydroxyl phosphate and its corrosion properties. // *Advanced Materials Research*. – 2011. – V. 233-235. – P. 1157-1161.

7 Noha E., Maher M.S., Magdy K.Z. Novel anticorrosive emulsion-type paints containing organic/inorganic nanohybrid particles. // *Progress in Organic Coatings*. – 2014. – V. 77. – P. 548-556.

8 Tallman, D.E., Spinks G., Dominis, A., Wallace G.G., Electroactive conducting polymers for corrosion control. Part 1. General introduction and review of non-ferrous metals. // *J. Solid State Electrochem*. – 2002. – V. 6(2). – P. 73–84.

9 Spinks G., Dominis A., Wallace G.G., Tallman D.E. Electroactive conducting polymers for corrosion control. Part 2. Ferrous metals. // *J. Solid State Electrochem*. – 2002. – V.6. – P. 85–100.

10 Houbu L., Xuemin Z., Dongtao Q., Xuehua C., Nan D., Bin W., Guoquan Q. Failure analysis of the adhesive metal joint bonded on anticorrosion plastic alloy composite pipe. // *Engineering Failure Analysis*. – 2015. – V. 47, Part A. – P. 49-55.

11 Negim S.M., Ayoub M.M.H., Enany G.M., Mun G.A. Synthesis and Characterization of Styrene Copolymer Lattices and its Application in Cement. // *Eurasian ChemTech Journal*. – 2006. – V. 8(3). – P. 243-252.

12 Negim E.S., Mahyuddin R. A., Saber E. M., Bahruddin S., and Muhammad Idris Saleh. Utilization of hydrophilic copolymers as superplasticizers for cement pastes Part I: Poly[acrylic acid-co-styrene]. *Middle-East // Journal of Scientific Research*. – 2010. – V. 6(2). – P. 99-107.

13 Negim E.S., Mahyuddin R., Saber E. M., Bahruddin S., and Muhammad I. Synthesis, Characterization, and Cement Application of maleic anhydride water-soluble grafted polymer // *J. World Applied Science*. – 2010. –V. 10(4). – P. 443-450.

- 14 Negim E.S., Mahyuddin R., Bekbayeva L. Effects of Surfactants on the Properties of Styrene/Methacrylate –type Superplasticizer in Cement Paste. // J. Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2011. – V. 50. – P. 941 – 946.
- 15 Negim E.S.M., Nurpeissova Zh.A., Mangazbayeva R.A., Khatib J.M., Williams C., Mun G.A. Effect of pH on the physic-mechanical properties and miscibility of methyl cellulose/poly(acrylic acid) blends. // Carbohydrate Polymers. – 2014. – V. 101. – P. 415 – 422.
- 16 Ulantay N., Rakhmetullaeva R., Grigory A. M., Gulzhakhan Zh. Yelighaeva Aigul A. Amitova, Balgyn T., Erengayf M. S. , Merey E. Nursultanov. Synthesis of water soluble copolymers and their interpolymer complexes with poly(acrylic acid). // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2018. – V. 53(1). – P. 83-87.
- 17 Negim E.S., Galiya S. Irmukhametova, Bekbayeva L., Bekbayeva A. , Grigoriy A. M. The Effect of Poly vinyl chloride-co-vinyl acetate Crosslinking Agent on Mechanical Properties of Acrylic Primer for Concrete Substrate Application. // Oriental Journal of Chemistry. – 2018. – V. 34(1). – P. 234-239.
- 18 Overney, R.M., Buenviaje, C., Luginbühl, R., Dineli, F. J. Glass and structural transitions measured as polymer surfaces on the nanoscale. // Thermal Analysis and Calorimetry. – 2000. – V. 59(1-2). – P. 205-225.
- 19 Dorozhkin S.V. Formation and development of epitaxial CaSO₄·0.5H₂O coatings on the surface of khibiny fluorapatite crystals under conditions simulating production of wet-process phosphoric-acid by the semihydrate. // J Appl Chem USSR. – 1991. – V. 64(9). – P. 1666-1669.
- 20 Sashina, E., Vnuchkin, A., Novoselov N. A study of the thermodynamics of chitosan interaction with polyvinyl alcohol and polyethylene oxide by differential scanning calorimetry. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2006. – V. 79(10). – P. 1643-1646.

ЭЛЬ-САЙЕД НЕГИМ¹, Л. БЕКБАЕВА², Қ. ӨМІРБЕКОВА¹

¹Қазақстан-Британ техникалық университеті Алматы, Қазақстан, *e.mail: elashmawi5@yahoo.com

²Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан

МЕТАЛҒА АРНАЛҒАН КОРРОЗИЯҒА ТҰРАҚТЫ ЭМУЛЬСИЯЛЫҚ ЛАТЕКСТЕРДІҢ СИНТЕЗІ МЕН СИПАТТАМАСЫ

Түйіндеме. Әр түрлі құрамы болатын (80:20 % және 50:50 %) стирол негізіндегі (St) сополимерды эмульсиялық латекст және 2 – этилгексилакрилат (2-Эха) эмульсиялық полимерлеу арқылы алынды. Беттік-белсенді заттар сияқты сульфат додецилбензол натрий (DBS) ретінде және персульфат аммонийді бастамаушы ретінде (APS) пайдалану арқылы 80 °С температурасында полимерлеу үрдісі өткізілді. Сополимерлер торлары үшін FT-IR, ¹HNMR, TGA және DSC тән. Жаңа шарықтау шегіне сіңіру инфрақызыл облысының C-H созылу және C-H келген жазық иілу полистирол кезінде 3027 және 696 см⁻¹ және химиялық ығысу 1H ЯМР кезінде 1.5-1.7 ppm-қатысу - CH₂-сополимере көрсеткендей, полимерлеу үрдісі болатыны анықталды. Термогравиметриялық талдау (ТГА) кезінде ыдырау температурасында жоғарғы термиялық тұрақтылық көрсетілді. Бұл сополимерлерде жеке шыны өткелі температурасы болады, яғни сополимерлер біркелкі телімдерін қалыптастыра алады. Бірақ сополимерде 2-этилгексилакрилат арақатысы ұлғайған сайын шынылау температурасы өсе бастады. Нәтижесінде 2-Эха күшейтілген сайын жабынды қабықшалардың коррозияға тұрақтылығы артатыны көрсетілді. Алынған сополимерлер металда үздік адгезионды қасиеттерін көрсетті. Нәтижелер көрсеткендей, латекс сополимері тотығуға тұрақтылығын және ультракүлгін жарыққа жақсы көрсеткіштері бар екені және жемірілуге қарсы материал ретінде пайдаланылуы мүмкіншіліктері бар екені келтірілді. Сондай-ақ, 2-Эхо ұлғайту арақатынасы күшейткен сайын металдың коррозияға қарсылығы арта бастайды.

Түйін сөздер: сополимері, эмульсия, 2-Эхо, тотығу металлы

ЭЛЬ-САЙЕД НЕГИМ¹, Л. БЕКБАЕВА², К. ОМУРБЕКОВА¹

¹Институт Металлургии и обогащения, Алматы, Казахстан, *e.mail: elashmawi5@yahoo.com

²Казахско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА АНТИКОРРОЗИОННЫХ ЭМУЛЬСИОННЫХ ЛАТЕКСОВ ДЛЯ МЕТАЛЛА

Резюме. Сополимерные эмульсионные латексы на основе стирола (St) и 2-этилгексилакрилата, (2-Эха) получены эмульсионной полимеризацией с различными соотношениями составов (80:20% и 50:50 %). Полимеризацию проводили при температуре 80 °С с использованием персульфата аммония (APS) в качестве иницирующей системы в присутствии сульфата додецилбензола натрия (DBS) в качестве поверхностно-активного вещества. Для решеток сополимеров характерны FT-IR, ¹HNMR, TGA и DSC. Наличие нового пика поглощения в инфракрасной области C-H растяжения и C-H из плоского изгиба полистирола при 3027 и 696 см⁻¹ и химический

сдвиг 1H ЯМР при 1.5-1.7 ppm из-за присутствия $-\text{CH}_2-$ в сополимере показывает, что полимеризация имела место. Термогравиметрический анализ (ТГА) показал более высокую термическую стабильность, полученную при температуре разложения. Эти сополимеры имеют одиночную температуру стеклянного перехода, показывая, что эти сополимеры могут сформировать однородный участок. Однако с увеличением соотношения 2-этилгексилакрилата в сополимере повышалась температура стеклования. Результаты показали, что увеличение соотношения 2-Эха усиливает антикоррозионные свойства покрытых пленок. Полученные сополимеры показали отличные адгезионные свойства на металле. Результаты показали, что латекс сополимера имеет хорошую стабильность в коррозии, ультрафиолетового света, и может использоваться как антикоррозионный металл. Также увеличение соотношения 2-Эха усиливает антикоррозионные свойства металла.

Ключевые слова: сополимер, эмульсия, 2-Эха, антикоррозионные свойства

Поступила 29.04.2018

ПОЛУЧЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

УДК 666.1/5:666.9
МРНТИ 67.15.29; 67.15.33
<https://doi.org/10.31643/2018/6445.41>

Комплексное использование
минерального сырья. № 4. 2018.
ISSN 2616-6445 (Online), ISSN 2224-5243 (Print)

Е. И. КУЛЬДЕЕВ^{1,2}, И. В. БОНДАРЕНКО¹, С. С. ТЕМИРОВА^{1*}, Е. А. ТАСТАНОВ¹,
Р. Е. НУРЛЫБАЕВ²

¹Институт металлургии и обогащения, Алматы, Казахстан, *e-mail: stemirova@mail.ru

²Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

СОСТАВ И СВОЙСТВА ДИАТОМИТОВОГО СЫРЬЯ КАЗАХСТАНА И СИНТЕЗ НА ЕГО ОСНОВЕ СИЛИКАЛЬЦИТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ

Received: 31 July 2018 / Peer reviewed: 27 September 2018 / Accepted: 11 October 2018

Резюме. Обзор современных исследований и технологий по применению диатомитов в качестве силикатных добавок в строительные материалы показал, что работы в данном направлении активно проводятся в промышленно развитых странах, часть из них находится на стадии практической реализации. В статье также представлены результаты собственных исследований авторов по синтезу силикальцитов и гидратированных форм ферросиликальцитов с использованием в качестве основного силикатного компонента различных разновидностей казахстанских диатомитов месторождения Жалпак (Актюбинская область). Исследованы основные топологические и физико-механические характеристики природных диатомитов. Установлено, что использование термически активированного диатомита в смеси с пластификатором повышает прочность при сжатии и марочность строительных изделий, снижает их водопоглощение и удельный вес. Отмечено резкое повышение прочности изделий при использовании термически активированного высокожелезистого диатомита (20-30 % Fe₂O₃). Рентгенофазовый анализ образцов кубиков полученных композиций, прошедших полусухое прессование с термически активированным железистым диатомитом и последующую паровую обработку, показал наличие в их составе хеденбергита – Ca(Fe,Mg)Si₂O₆ и хлоритоида A – FeAl₂SiO₅(OH)₂ в количестве до 1 мас. %. Технические характеристики кубиков композиций, полученных с использованием термически активированного диатомита, особенно его высокожелезистых форм, полностью соответствуют и превосходят нормативные показатели межгосударственного стандарта ГОСТ 379–95, предъявляемые к силикатным камням и кирпичам. В дальнейшем технология получения синтезируемых материалов может стать основой для создания новых и совершенствования действующих промышленных производств сухих строительных смесей и прочного силикатного кирпича в Казахстане.

Ключевые слова: диатомит, силикальциты, активация, соединения железа, сухие строительные смеси, силикатный кирпич

Введение. Современная индустрия производства строительных изделий и материалов в значительной степени основана на использовании цементных и гипсовых композиций. Однако в последнее время другие химические композиции или варианты совместного применения традиционных и новых веществ находят все большее применение.

Диатомит, являющийся природным гидратированным силикатом, привлекает все большее внимание ученых и строительной промышленности во всем мире. Рядом ученых

выполнены исследования по применению диатомитов в качестве пуццолановой добавки и замены части цемента в бетонных растворах. Китайскими исследователями [1] для экономии энергоресурсов предлагается создание известковой композиции из диатомита и порошка отходов кладки в качестве заполнителя при приготовлении растворов. Диатомит использовали в количестве 0, 10 и 20 % от массы оксида кальция, а растворы были приготовлены с различными соотношениями связующего вещества и воды (масса/объем). Физические и

механические свойства, такие, как замораживание и оттаивание, а также кислотность и сульфатостойкость в растворах были испытаны после 14, 28 и 90 дней после приготовления композиций. Введение диатомита уменьшило плотность растворов, а также сократило общее количество используемого сырья, особенно извести, при получении того же объема растворов. Замена части извести на диатомит повышала прочность на сжатие и изгиб гидравлических растворов. Усиление в основном происходило после 14 дней обработки, когда эффект пуццолана был заметным. Процент замещения диатомитом влиял на пористость, компактность и прочность растворов. Установлен оптимальный процент замещения диатомита и w/b для растворов для достижения наибольшей прочности. Введение диатомита значительно улучшило кислотную и сульфатную стойкость растворов. Все изученные гидравлические растворы повышали прочность в условиях замораживания и оттаивания.

Английскими учеными отмечено [2] улучшение качества цементов и других строительных изделий при введении добавок диатомита.

Специалистами Dumlupinar University (Турция) были выполнены работы по использованию необработанного и кальцинированного диатомита, имеющего аморфную и пористую природу, при производстве цемента [3]. Проведены физические, химические, минералогические, микроструктурные и механические исследования растворов, приготовленных путем смешивания портландцементных клинкеров с 5, 10 и 20 % сырого и кальцинированного диатомита и гипса. Согласно результатам испытаний смешанные цементы на основе сырого диатомита показали сопоставимые значения прочности по отношению к эталонному цементу (ОПС) до введения 10 % добавки; дальнейшее ее увеличение привело к снижению прочности из-за более высокого поглощения воды, связанного с пористостью материала, в то время как значения Блейна и реактивного содержания SiO_2 возросли. Кальцинирование изменило пористую структуру диатомита и облегчило его измельчение, а также обеспечило его более эффективное использование в качестве добавки цемента.

В Университете Тебриза (Иран) выполнен комплекс исследований по изучению свойств цементных растворов, содержащих большой объем необработанного диатомитового порошка

в качестве замены цемента [4]. Полученные результаты показывают резкое удешевление цемента и стоимости производства бетона на его основе, а также снижение степени загрязнения окружающей среды, вызванное выбросом CO_2 на цементных заводах. В исследованиях рассмотрены цементные растворы, содержащие 0, 15, 30 и 40 мас. % диатомитовой добавки от общего веса цементного материала. Растворы обладали хорошей текучестью при заливке кубиков. Прочность на сжатие и растяжение измерялись через 3, 7, 28 и 91 суток с определением прочностных характеристик. Были выполнены сравнительные исследования по водопоглощению бетонов и расчеты экономической эффективности при частичной замене цемента диатомитом. Результаты испытаний показали, что порошок диатомита может использоваться в качестве замены цемента до 40 % без существенных потерь в прочности на сжатие при этом улучшается прочность на растяжение и продлевается срок транспортировки цементных растворов на объекты строительства. Экологическая оценка показывает значительное снижение вредных выбросов при частичной замене цемента бентонитом.

Полезные свойства диатомита отмечены и при производстве пористого силикатного кирпича термическим способом. Смесь диатомита и отработанную фильтрующую смесь при производстве сахара формовали в кирпичи и обжигали от 700 до 900 °С. Установлено, что на физико-механические свойства кирпича влияют температура спекания и введенная доля материала сахарного фильтра. Образцы пористого кирпича после спекания имеют приемлемые прочность и пористость. Лучшая комбинация механических и физических свойств достигнута для смеси 70 мас.% диатомита, 20 мас. % фильтровальной смеси с добавками 6 мас.% доломита и 4 мас.%, пербората натрия, полученной путем спекания при 800 °С. Явная пористость составляла 50,39 %, объемная плотность – 1,25 г/см³, прочность на изгиб – 10,05 МПа [5].

В работе [6] для оценки эффективности применения активированного диатомита были проведены сравнительные исследования строительно-технологических характеристик сухих строительных смесей с различными природными и техногенными активными минеральными добавками. Данные исследования имеют практическую ценность только для сухих

строительных смесей на основе портландцементных вяжущих.

В вышеприведенных исследованиях используются такие ценные качества диатомита, как высокая пористость и значительное содержание активного частично гидратированного SiO_2 , повышающие пуццолановое число и снижающие вес цемента.

Диатомиты в композициях с известью могут выступать как самостоятельные компоненты при получении известковых растворов и продуктов. Цикл исследований российских ученых посвящен применению диатомитов в создании рецептур сухих строительных смесей с использованием различных модифицирующих добавок.

В работе [7] показано, что прочностные показатели известково-диатомитовых растворов зависят от тонкости помола компонентов. На динамику набора прочности существенным образом влияет соотношение извести и активированного диатомита. Максимальное значение ранней прочности достигается при соотношении известь - диатомит, составляющем 1:3,5. При увеличении содержания извести прочность возрастает в более длительные сроки. При правильном подборе компонентов прочность затвердевших растворов на основе известково-диатомитового вяжущего достигает 7,5 МПа. Приводятся результаты, полученные при испытании штукатурных смесей и шпаклевок на основе известково-диатомитового вяжущего. Исследованы свойства сухих строительных смесей с применением активированного диатомита при использовании в их составе наиболее распространенных модифицирующих добавок: эфиров целлюлозы, диспергируемых полимерных порошков, эфиров крахмала. Определено положительное влияние полуводного гипса на набор прочности в ранние сроки и его оптимальная дозировка. Рассмотрено влияние температуры на скорость нарастания прочности и эксплуатационные характеристики затвердевших растворов. На основании проведенных исследований рекомендованы наиболее рациональные области применения активированного диатомита в составах сухих строительных смесей.

Сухие строительные смеси находят все большее применение при выполнении отделочных работ. Известно, что активность диатомита определяется содержанием в диатомитах веществ в химически активной форме. Помимо кремнезема в состав диатомита входят кристаллы солей кальция, натрия, железа,

алюминия, органические вещества (до 9 %). Предложено несколько способов активации диатомита [8 - 10].

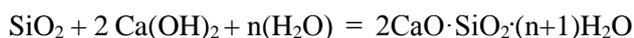
Для активации диатомита предложено осуществлять модификацию его поверхности путем его обработки гидроксидом натрия и кальцинированной содой. Выявлено, что активация диатомита щелочью приводит к значительному увеличению прочности при сжатии известково-диатомитовых композитов. Так, прочность при сжатии контрольного состава (без активации диатомита) в возрасте 28 суток воздушно-сухого твердения составляет $R_{сж}$ 1,82 МПа, а с использованием активированного гидроксидом натрия NaOH – 3,6-6,24 МПа.

Авторами работы [11] с применением модифицированного диатомита разработаны составы известковой теплоизоляционной сухой строительной смеси, предназначенной для отделки стен зданий. Покрытия на основе разработанной смеси характеризуются хорошей наносимостью, высокой прочностью сцепления, составляющей 1,4-1,6 МПа. Установлено, что при применении в качестве штукатурки разработанного известково-диатомитового состава наблюдается смещение нулевой изотермы на 4-9 мм в сторону пониженных температур.

В работе [12] исследована возможность применения диатомовых отложений региона Инза в качестве компонента сухих известковых смесей. Для повышения реактивности диатомита использовались способы активации, направленные на изменение поверхностной активности диатомита и его химического состава. Диатомит активировали термически путем нагрева при различных температурах и химически – обработкой кремниевой кислотой. Модификация диатомита золем кремниевой кислоты увеличивает содержание кремнезема, способствует повышению гидрофильных свойств его поверхности, уменьшает размеры пор, увеличивает его активность в качестве минеральной добавки. Активированный диатомит смешивали с известью в массовых пропорциях известь: диатомит 1: 4.

В основу работ ученых АО «Институт металлургии и обогащения» (г. Алматы) положены теоретические исследования, выполненные под руководством эстонского ученого Й.А. Хинта по синтезу силикальцитов [13].

Химическое взаимодействие кремнезема и гидроксида кальция протекает по следующей реакции:



Скорость и полнота протекания данной реакции в основном зависят от активности ее компонентов. Для активации кварцевого песка предлагается осуществлять его дезинтеграцию до крупности в несколько нанометров и осуществлять взаимодействие путем сильного сжатия и желателно в паровой атмосфере в автоклавах. Й.А. Хинтом с сотрудниками были разработаны конструкции дезинтеграторов для измельчения речного песка до размеров нескольких нанометров.

Казахстан входит в число стран, обладающих значительными запасами диатомитового сырья, приблизительно оцениваемого в 200 млн. тонн, из них около 80 % находятся в Муголжарском районе Актюбинской области [14]. Из группы казахстанских диатомитовых месторождений, выделяется месторождение Жалпак, характеризующееся поверхностным залеганием и близостью расположения к крупной железнодорожной станции г. Эмба. Поэтому диатомиты данного месторождения представляют собой важный объект изучения как в научном, так и в практическом плане для получения на их основе целого спектра промышленных материалов, в том числе высококачественной силикатной строительной продукции. Целью данной работы являлось исследование состава и свойств казахстанского диатомитового сырья и синтез силикальцитов и ферросиликальцитов с использованием в качестве основного силикатного компонента диатомитов месторождения Жалпак.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. *Изучение состава и свойств*

диатомита. Исследованы основные физико-химические, физико-механические характеристики, химический и минералогический состав различных видов природных казахстанских диатомитов месторождения Жалпак. В таблице 1 приведены результаты рентгенофлуоресцентного анализа диатомитовых разновидностей месторождения Жалпак.

Пробы диатомитовых руд отличаются значительным варьированием химического состава. Содержание SiO_2 изменяется от 25,845 % в желтых (охроподобных) до 73,087 % в белых разновидностях руды. Содержание Fe_2O_3 меняется от 2,356 % до 27,440 %. Условно различные образцы диатомитовых руд могут быть разделены на мало- (2-5 % Fe_2O_3), средне- (10-12 % Fe_2O_3) и высокожелезистые (20-30 % Fe_2O_3) разновидности. Изменение содержания второстепенных компонентов (Na_2O , MgO , Al_2O_3 , K_2O , CaO и т.д.) не так значительно. Отмечено несколько повышенное содержание соединений ванадия, рубидия и стронция в количествах, превышающих относительные кларковые значения, однако не представляющих интерес для их целевого извлечения в качестве концентратов. Для изучения минерального состава диатомитовых руд был выполнен рентгенофазовый анализ на дифрактометре D8 Advance (BRUKER), излучение $\alpha\text{-Cu}$. Было установлено, что основной фазой во всех образцах диатомитовых руд является кварц и мусковит (рисунки 1 и 2). В высокожелезистой разновидности диатомита (опоки) (рисунок 2) отмечается достаточно высокое содержание серы, которая связана с железом в виде железистого ярозита

Таблица 1 – Результаты рентгенофлуоресцентного анализа диатомитовых руд месторождения Жалпак

№ пробы	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	S_2O_3	K_2O	CaO	TiO_2	V_2O_5	Cr_2O_3	MnO	Fe_2O_3	NiO	ZnO	Rb_2O	SrO	Cl^-
1	0,738	1,147	8,593	73,087	0,028	0,056	0,837	0,320	0,549	0,055	0,019	0,014	2,356	0,011	0,014	0,004	0,007	1,123
2	0,948	0,910	8,382	67,065	0,019	0,174	0,833	0,314	0,632	0,044	0,013	0,012	3,573	0,010	0,011	0,005	0,007	0,510
3	1,017	1,238	7,834	69,140	0,021	0,388	0,847	0,200	0,626	0,048	0,012	0,018	2,992	0,09	0,007	0,005	0,006	0,943
4	0,703	1,091	8,482	72,965	0,026	0,098	0,837	0,284	0,554	0,037	0,021	0,010	2,425	0,006	0,011	0,005	0,006	0,846
5	0,543	0,416	3,785	25,845	0,558	3,658	1,349	0,217	0,299	0,139	0,024	0,046	27,440	0,017	0,022	0,007	0,066	0,062
6	1,047	1,256	7,923	66,195	0,030	0,263	0,831	0,284	0,465	0,041	0,015	0,015	3,48	0,017	0,009	0,005	0,07	1,424
7	0,803	0,961	8,032	66,98	0,152	0,575	0,816	0,350	0,483	0,053	0,018	0,024	10,296	0,013	0,010	0,005	0,009	0,423
8 (опоки)	0,660	0,58	6,316	46,41	0,563	4,46	2,127	0,336	0,483	0,171	0,020	0,037	30,405	0,017	0,015	0,006	0,006	0,009

Получение неорганических материалов из минерального сырья

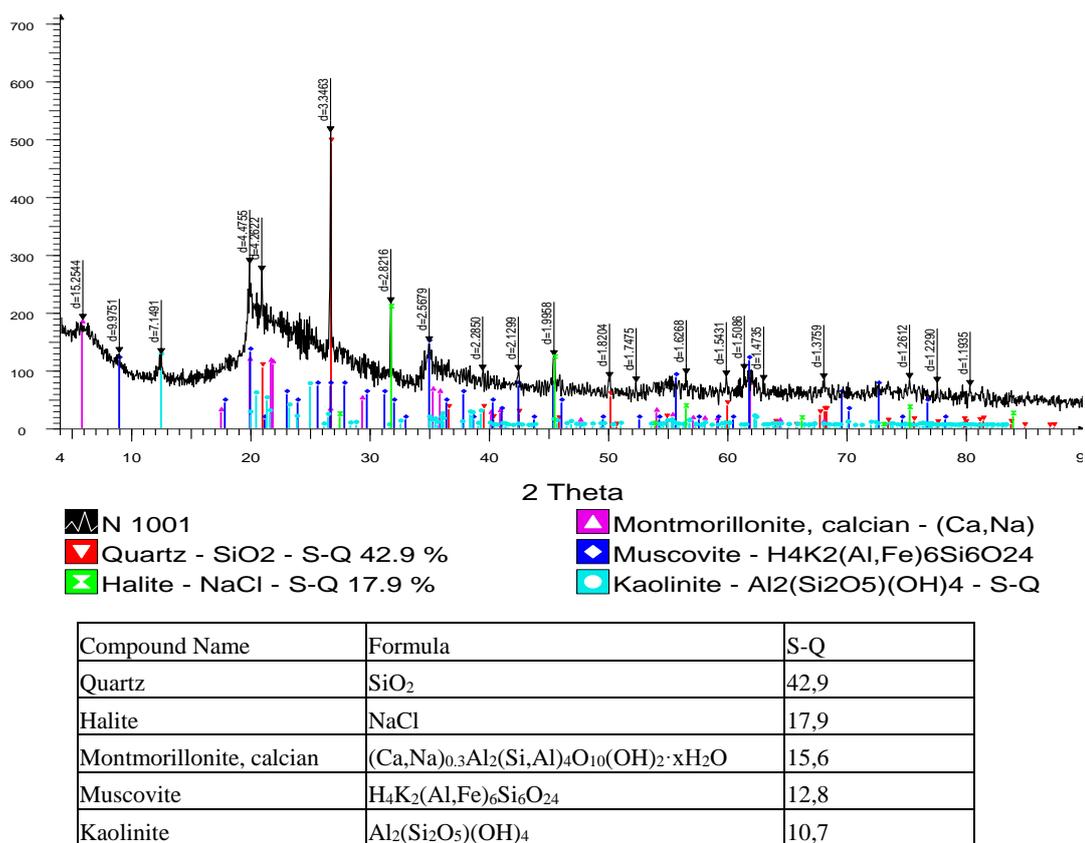


Рисунок 1 – Рентгенофазовый анализ диатомитовой руды с низким содержанием железа (низкожелезистая разновидность)

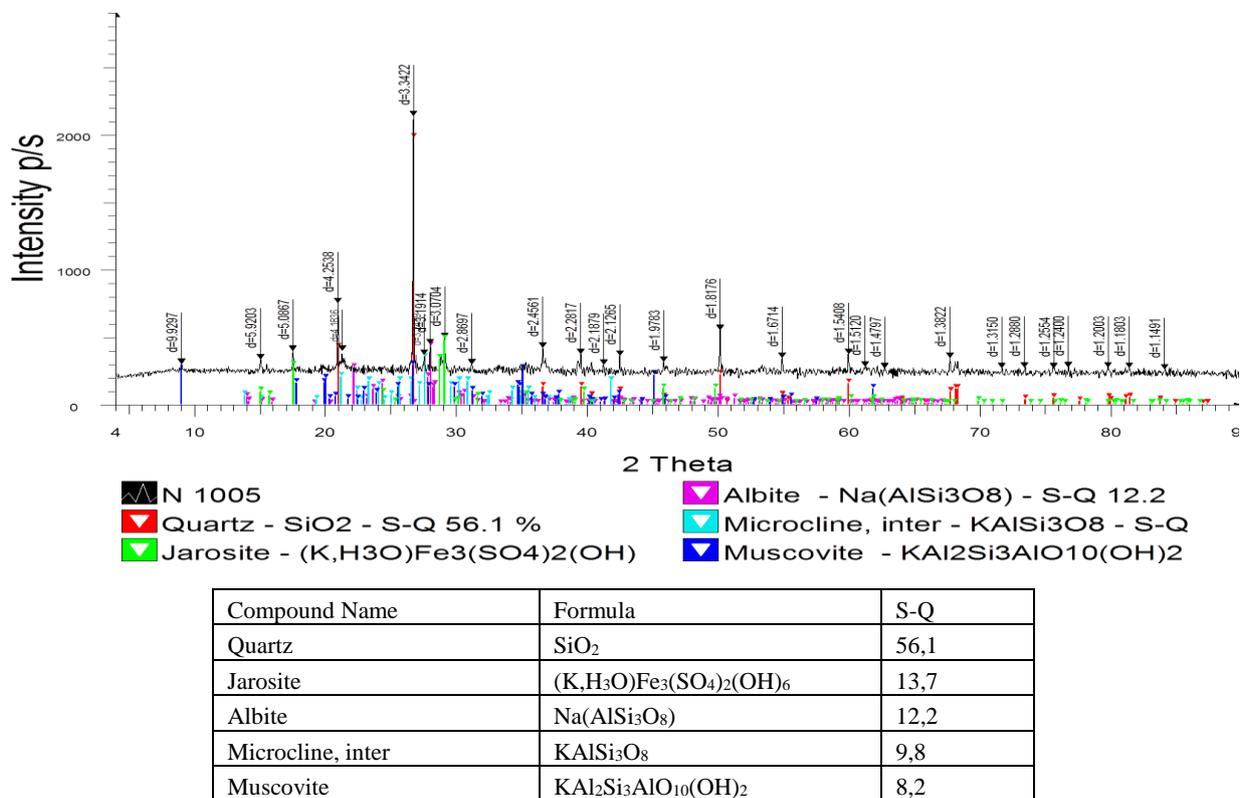


Рисунок 2 – Рентгенофазовый анализ диатомитовой руды с высоким содержанием железа (высокожелезистая разновидность)

Исследованы основные топологические и физико-механические характеристики природных диатомитов (таблица 2).

Таблица 2 – Основные топологические и физико-механические характеристики природных диатомитов

Наименование характеристики	Место-рождение Жалпак
Истинная плотность, кг/м ³	2200
Насыпная плотность, кг/м ³	250-400
Пористость, %	82-89
Влажность, %	5
Органогенные примеси и влага, %	9
Крупность частиц, мкм	0,260-0,504
Координационное число	2,7-3,2
Фрактальная размерность структурных неоднородностей, D_s	2,78
Линейные размеры структурных неоднородностей поверхности частиц. R_1 НМ	3,9
Удельная поверхность, м ² /г	10

Исследования, выполненные на инфракрасном Фурье-спектрометре «ИнфраЛЮМ ФТ-02», показали, что образцы диатомитов месторождения Жалпак представляют собой легкие пористые осадочные породы, состоящие главным образом из кремнезема различной степени гидратированности – $mSiO_2 \cdot nH_2O$. Диаметр частиц колеблется от 0,260 до 0,500 мкм, а содержание SiO_2 – от 25 до 75 %. Частицы SiO_2 , в зависимости от условий формирования, имеют значительный разброс линейных размеров, пористости, структурных неоднородностей. Отдельные сферические частицы диоксида кремния крупностью в среднем 225 нм и друзы частиц размером 20-40 нм имеют внутреннюю субструктуру, представленную первичными частицами 5-10 нм, из которых формируется конгломерат размером 300-500 нм. Таким образом, частицы дисперсного микрокремнезема субмикрометровых размеров имеют поровую структуру с линейными размерами пустот 1,1-16,5 нм. На самом деле, максимальное значение диаметров пор, вероятно, выше из-за дефектов упаковки частиц и отклонений формы первичных и вторичных частиц от сферической.

Синтез силикальцитов. Для активации диатомита выполнены исследования по помолу диатомита в истирателе ИВ-3 в течение 60 мин. и термической активации железистых разновидностей (опок) в лабораторной печи при температуре 600 °С в течение 1 ч с последующим помолом в истирателе ИВ-3 в течение 60 мин.

Механический помол в истирателе позволил достичь средней эффективной крупности частиц 70-80 мкм, истирание обожженного железистого диатомита привело к крупности частиц 5-10 нкм. Для оценки эффективности применения активированного диатомита были проведены сравнительные исследования строительно-технологических характеристик полученных материалов по требованиям СТ РК ИСО/МЭК 17025-2007 к строительным лабораториям [15].

Оксид кальция марки «ч» в течение 10 мин. измельчали в истирателе ИВ-3 до крупности 30-40 нм. Сырой и активированный диатомит смешивали с известью в массовых пропорциях известь : диатомит = 1:4. Смесь затворяли водой при Ж:Т = 1:5 и заливали в строительные кубики 5x5x5. В некоторых опытах в качестве пластификатора добавляли гипс марки «ч» в количестве до 5 мас. %.

Полученные кубики разделили на 3 партии, которые выдерживали в различных условиях: подвергали прессованию в полусухом состоянии (10 мас. % воды) на гидравлическом строительном прессе WPP 50M (Германия) с усилием 50 т; выдерживали в атмосферных условиях в течение 7, 14 и 28 сут.; обрабатывали паром в автоклавах при температуре 160 °С в течение 26 ч.

После выдержки кубиков при заданных условиях исследований проводилось их раздавливание на лабораторном строительном прессе МИП 25Р с расчетом среднеарифметических значений прочности. Результаты исследований даны в таблице 3.

Рентгенофазовый анализ образцов кубиков, прошедших полусухое прессование с термически активированным железистым диатомитом и последующую паровую обработку, показал наличие в их составе хеденбергита – $Ca(Fe,Mg)Si_2O_6$ и хлоритоида А – $FeAl_2SiO_5(OH)_2$ в количестве до 1 мас. %. Из литературы [16] известно, что феррокальцитовые соединения применяются в качестве связующего, повышающего прочность железорудных окатышей. Нужно отметить, что использование железистых диатомитов несколько увеличивает массу тестовых кубиков, по-видимому, из-за добавок оксида железа.

Анализ полученных результатов и их сравнение с нормативами, приведенными на силикатные кирпичи и камни в Межгосударственном стандарте ГОСТ 379-95 [17], показали, что использование диатомита в качестве силикатного компонента позволяет достичь марки строительных изделий М 70 даже без применения автоклавных условий.

Таблица 3 – Результаты по прочности кубиков композиций, полученных при разных условиях обработки

№ опыта	Метод получения	Прочность при сжатии (28 сут), МПа	Водопоглощение, %	Масса, кг/дм ³	Цвет
1	Смешение с сырым диатомитом и заливка в формы	7,0	9,0	2,0	белый
2	Смешение с сырым диатомитом и пластификатором (гипс) и заливка в формы	6,8	6,0	1,95	белый
3	Смешение с термически активированным диатомитом и заливка в формы	8,5	6,0	1,75	белый
4	Смешение с термически активированным железистым диатомитом и заливка в формы	12,3	5,5	2,12	розовый
5	Смешение, полусухое прессование с сырым диатомитом	11,5	7,2	2,0	белый
6	Смешение, полусухое прессование с сырым диатомитом. Автоклавная паровая обработка	18,4	6,0	1,88	белый
7	Смешение, полусухое прессование с термически активированным диатомитом. Автоклавная паровая обработка	20,0	5,0	1,7	белый
8	Смешение, полусухое прессование с термически активированным железистым диатомитом. Автоклавная паровая обработка	25,2	4,3	2,10	красный

Выводы. Использование термически активированного диатомита в смеси с пластификатором позволяет существенно снизить водопоглощение полученных композиций. Полусухое прессование с последующей автоклавной паровой обработкой образцов кубиков резко повышает прочность при сжатии и марочность строительных изделий, снижает их удельный вес. Отмечено резкое повышение прочности образцов при использовании термически активированного высокожелезистого диатомита (20-30 % Fe₂O₃), что связано с частичным образованием гидратированных форм феррокальцитов, причем их количество возрастает при автоклавной паровой обработке материала.

Технические характеристики образцов, полученных с использованием термически активированного диатомита, особенно его высокожелезистых форм, соответствуют или несколько превышают нормативные показатели ГОСТ 379–95, предъявляемые к силикатным камням и кирпичам

Работа выполнена при финансовой поддержке КН МОН РК по гранту AP05131028 «Разработка технологии переработки казахстанских диатомитов с получением на их основе высококачественной силикатной строительной продукции».

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Shuqiang Xuab, Julin Wangab, Qinglin Mac, Xin Zhaod, Tao Zhange. Study on the lightweight hydraulic mortars designed by the use of diatomite as partial replacement of natural hydraulic lime and masonry waste as aggregate // Construction and Building Materials. – 2014. – V. 73. – P. 33-40. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.09.062.
- 2 Flower R.J. Diatom methods. Diatomites: Their Formation, Distribution, and Uses. Encyclopedia of Quaternary Science (Second Edition). – London: University College London, 2013. – P. 501-506.
- 3 Bülent Yılmaz, Nezahat Ediz. The use of raw and calcined diatomite in cement production // Cement and Concrete Composites. – 2008. – V. 30. – № 3. – P. 202-211. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2007.08.003.
- 4 Zahra Ahmadi, Jamshid Esmaeili, Jamil Kasaei, Robab Hajialioghli. Properties of sustainable cement mortars containing high volume of raw diatomite // Sustainable Materials and Technologies. – 2018. – V. 16. – P. 47-53. DOI: 10.1016/j.susmat.2018.05.001.
- 5 Jianzong Man, Wenyuan Gao, Shuang Yan, Guishan Liu, Hongshun Hao. Preparation of porous brick from diatomite and sugar filter mud at lower temperature // Construction and Building Materials. – 2017. – V. 156. – P. 1035-1042. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.09.021.
- 6 Пустовгар А. Эффективность применения активированных диатомитов в сухих строительных смесях // Строительные материалы. – 2006. – №10. – С. 62-64.
- 7 Логанина В.И., Давыдова О.А., Симонов Е.Е. Влияние активации диатомита на свойства

известковых композиций // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2011. – № 3. – С. 20-23.

8 Никифоров Е.А., Логанина В.И., Давыдова О.А., Симонов Е.Е. Особенности структурообразования известковых композитов с применением модифицированного диатомита // Региональная архитектура и строительство. – 2011. – № 2. – С. 4-8.

9 Логанина В.И., Давыдова О.А., Симонов Е.Е. Исследования закономерностей влияния золя кремниевой кислоты на структуру и свойства диатомита // Строительные материалы. – 2011. – № 12. – С. 62-65.

10 Черкасов В.Д., Бузулуков В.И., Емельянов А.И., Киселев Е.В., Черкасов Д.В. Активная минеральная добавка на основе химически модифицированного диатомита // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2011. – № 12. – С. 50 - 55.

11 Карпова О.В., Логанина В.И., Симонов Е.Е. Эффективность применения известково-диатомитовой декоративной штукатурки для отделки ограждающих конструкций // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2012. – № 5. – С. 44 - 47.

12 Loganina V., Simonov E., Ezerskij V., Malashkevich D. Application of activated diatomite for dry lime mixes // Construction and Building Materials. – 2014. – V. 65. – P. 29-37. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.04.098.

13 Хинт Й.А. Силикальцит – новый строительный материал. – Таллин: Эстонское гос. изд., 1957. – 46 с.

14 Обзор рынка диатомита в СНГ (отчет экспертов ООО «ИГ «Инфолайн»). М., 2016. - 171 с.

15 Бирюкова А.А., Тихонова Т.А., Меркибаев Е.С., Хабас Т.А., Погребенков В.М. Синтез кордиеритомуллитовой керамики с заданным фазовым составом на основе сырья Казахстана // Комплексное использование минерального сырья. – 2016. – № 2. – С. 88-94.

16 Бондаренко И.В., Тастанов Е.А., Садыков Н.М.-К. Получение инновационного теплоизоляционного материала из шлаков феррохрома // Экология и промышленность Казахстана. – 2018. – №1(57). – С.32-35.

17 ГОСТ 379–95. Межгосударственный стандарт, кирпич и камень силикатные. Технические условия. – М.: Стройиздат. 01.07.1996. – 12 с.

REFERENCES

1 Shuqiang Xuab, Julin Wangab, Qinglin Mac, Xin Zhaod, Tao Zhange. Study on the lightweight hydraulic mortars designed by the use of diatomite as partial replacement of natural hydraulic lime and masonry waste as aggregate. *Construction and Building Materials*. **2014**. 73. 33-40. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.09.062 (in Eng.)

2 Flower R.J. Diatom methods. Diatomites: Their Formation, Distribution, and Uses. *Encyclopedia of Quaternary Science (Second Edition)*. London: University 156

College London, **2013**. 501-506. ISBN-13:978-0444536433 (in Eng.)

3 Bülent Yılmaz, Nezahat Ediz. The use of raw and calcined diatomite in cement production. *Cement and Concrete Composites*. **2008**. 30. 3. 202-211. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2007.08.003 (in Eng.)

4 Zahra Ahmadi, Jamshid Esmaeili, Jamil Kasaei, Robab Hajjialioghli. Properties of sustainable cement mortars containing high volume of raw diatomite. *Sustainable Materials and Technologies*. **2018**. 16. 47-53. DOI: 10.1016/j.susmat.2018.05.001 (in Eng.)

5 Jianzong Man, Wenyuan Gao, Shuang Yan, Guishan Liu, Hongshun Hao. Preparation of porous brick from diatomite and sugar filter mud at lower temperature. *Construction and Building Materials*. **2017**. 156. 1035-1042. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.09.021 (in Eng.)

6 Pustovgar A. *Effektivnost' primeneniya aktivirovannyh diatomitov v suhikh stroitel'nyh smesyah* (Effectiveness activated diatomites use in dry construction mixtures). *Stroitel'nye materialy = Building materials*. **2006**. 10. 62-64. (in Russ.)

7 Loganina V.I., Davydova O.A., Simonov E.E. *Vliyanie aktivacii diatomita na svoystva izvestkovykh kompozitsij* (Effect of diatomite activation on the properties of calcareous compositions). *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Stroitel'stvo = News of Higher Schools. Building*. **2011**. 3. 20-23. (in Russ.)

8 Nikiforov E.A., Loganina V.I., Davydova O.A., Simonov E.E. *Osobennosti strukturoobrazovaniya izvestkovykh kompozitov s primeneniem modifitsirovannogo diatomita* (Features of the structure formation of calcareous composites with modified diatomite) *Regional'naya arkhitektura i stroitel'stvo = Regional architecture and building*. **2011**. 2. 4-8. (in Russ.)

9 Loganina V.I., Davydova O.A., Simonov E.E. *Issledovaniya zakonmernostej vliyaniya zolya kremnievoj kisloty na strukturu i svoystva diatomita* (Studies of the regularities of the effect of silica sol on the structure and properties of diatomite). *Stroitel'nye materialy = Building materials*. **2011**. 12. 62-65. (in Russ.)

10 Cherkasov V.D., Buzulukov V.I., Emel'yanov A.I., Kiselev E.V., Cherkasov D.V. *Aktivnaya mineral'naya dobavka na osnove khimicheski modifitsirovannogo diatomita* (Active mineral supplement based on chemically modified diatomite). *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Stroitel'stvo = News of Higher Schools. Building*. **2011**. 12. 50 - 55. (in Russ.)

11 Karpova O.V., Loganina V.I., Simonov E.E. *Ehffektivnost' primeneniya izvestkovo-diatomitovoj dekorativnoj shtukaturki dlya odelki ograzhdayushchikh konstrukcij* (Efficiency of using lime-diatomite decorative plaster for finishing of enclosing structures). *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Stroitel'stvo = News of Higher Schools. Building*. **2012**. 5. 44 - 47. (in Russ.)

12 Loganina V., Simonov E., Ezerskij V., Malashkevich D. Application of activated diatomite for dry lime mixes. *Construction and Building Materials*. **2014**. 65. 29 - 37. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.04.098 (in Eng.)

13 Hint J.A. *Silikal'cit – novyy stroitel'nyj material*. (Silicalcite is a new building material) Tallin: Estonian State Press. **1957**. 46. (in Russ.)

14 *Obzor ryinka diatomita v SNG* (otchet ekspertov OO «Infomayn»). M., **2016**. 171. (in Russ.)

15. Biryukova A.A., Tikhonova T.A., Merkibaev E.S., Habas T.A., Pogrebenkov V.M. *Sintez kordieritomullitovoj keramiki s zadannym fazovym sostavom na osnove syr'ya Kazakhstana* (Synthesis of mullite cordierite ceramics with given phase composition on the basis of Kazakhstani minerals). *Kompleksnoe ispolzovanie mineralnogo syr'ya = Complex use of mineral resources*. **2016**. 2. 88-94. (in Russ.)

16 Bondarenko I.V., Tastanov E.A., Sadykov N.M.-K. *Poluchenie innovatsionnogo teploizolyatsionnogo materiala iz shlakov ferrokhroma* (Obtaining an innovative thermal insulation material from ferrochrome slags). *Ehkologiya i promyshlennost Kazakhstana = Ecology and industry of Kazakhstan*. **2018**. 1(57). 32-35. (in Russ.)

17 GOST 379–95. *Mezhhgosudarstvennyj standart. kirpich i kamen' silikatnye. Tekhnicheskie usloviya* (Interstate standard, silicate brick and stone. Technical specifications) Moscow: Strojizdat. 01.07.**1996**. (in Russ.)

Е. И. КӨЛДЕЕВ^{1,2}, *И. В. БОНДАРЕНКО*¹, *С. С. ТЕМИРОВА*^{1*}, *Е. А. ТАСТАНОВ*, *Р. Е. НҮРЛЫБАЕВ*²

¹Металлургия және кен байыту институты, Алматы, Қазақстан, *e-mail: stemirova@mail.ru

²Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

ҚАЗАҚСТАНДЫҚ ДИАТОМИТТІ ШИКЗАТТЫҢ ҚҰРАМЫ МЕН ҚАСИЕТІ ЖӘНЕ ОНЫҢ НЕГІЗІНДЕ ҚҰРЫЛЫС ӨНІМДЕРІН АЛУ ҮШІН СИЛИКАЛЬЦИТТЕРДІ СИНТЕЗДЕУ

Түйіндеме. Құрылыс материалдарына силикатты қоспалар түрінде қолданылатын диатомиттерді пайдалану бойынша заманауи зерттеулер мен технологияларға жасалған шолу, осы бағыт бойынша өнеркәсібі дамыған елдерде жұмыстар белсенді жүргізіліп жатқанын және олардың біразы іс жүзінде жүзеге асырылуға аз қалғанын көрсетеді. Сонымен қатар мақалада Жалпақ кенорнында (Ақтөбе облысы) негізгі силикаттық компонент ретінде қолданылатын қазақстандық диатомиттердің әртүрлі түрлерінен силикальциттер мен ферросиликальциттердің гидратталған түрлерін синтездеу бойынша жүргізілген авторлардың жеке зерттеу нәтижелері келтірілген. Табиғи диатомиттердің негізгі топологиялық және физика-механикалық сипаттамалары зерттелді. Термиялық белсендірілген диатомитті пластификатормен қосып пайдаланғанда құрылыс бұйымдарының сығылған кездегі беріктігі және маркалығы артатыны, олардың су сіңіргіштігі және меншікті салмағы азаятыны көрсетілген. Термиялық белсендірілген жоғары темірлі диатомитті (20-30 % Fe₂O₃) пайдаланғанда бұйымдардың беріктігі күрт артатыны байқалады. Термиялық белсендірілген темірлі диатомитпен жартылай құрғақ сығымдалып, одан кейін будың өңдеуімен алынған композициялардың текшелерінің кубик үлгілеріне рентгенфазалық талдау жүргізу, олардың құрамында хеденбергиттің – Ca(Fe,Mg)Si₂O₆ және хлоритидтің А – FeAl₂SiO₅(OH)₂ 1 массалық % мөлшерінде болатынын көрсетті. Термиялық белсендірілген диатомит, әсіресе олардың жоғары темірлі түрлері қолданылып алынған композициялардың текшелері (кубиктері) мемлекет аралық ГОСТ 379–95 стандарт нормативтік көрсеткіштеріне толық сәйкес келеді және олардан асып түседі. Бұдан былай синтезделген материалдарды алу технологиясы Қазақстандағы құрғақ құрылыс қоспаларын және берік силикатты кірпіштерді өндіретін жаңа өнеркәсіпті құру және істеп тұрғандарды жетілдіру үшін негіз болады.

Түйін сөздер: диатомит, силикальциттер, белсендіру, темірдің қосылыстары, құрғақ құрылыс қоспалары, силикатты кірпіш

*Y. E. I. KULDEYEV*¹, *I. V. BONDARENKO*¹, *S. S. TEMIROVA*¹, *Y. E. A. TASTANOV*¹, *R. YE. NURLYBAYEV*²

¹Institute of Metallurgy and Ore beneficiation, Almaty, Kazakhstan, *e-mail: stemirova@mail.ru

²Kazakh National Satpayev Research and Technology University, Almaty, Kazakhstan

COMPOSITION AND PROPERTIES OF KAZAKHSTANI DIATOMACEOUS MINERALS AND SYNTHESIS ON THEIR BASE CALCIUM SILICATES FOR BUILDING PRODUCTION

Abstract. The review covers existing modern technologies and researches on applying diatomaceous minerals as silicate additives to building materials. Specialists of industrially developed countries actively work in this direction and there are some of the works on the stage of implementation now. The article also describes researches of the authors on synthesis of calcium silicate and hydrated forms of ferro-calcium silicates using different kinds of Kazakhstani diatomaceous minerals from Zhalkpak deposit (Aktobe region) as main siliceous component. Main topological and physical-and-mechanical characteristics of natural diatomaceous minerals were studied. It was found out that using thermally activated diatomite mixed with a plasticizing agent enlarges strength under compression and raises the brand of building materials while lowering water absorption and specific weight. It was observed that use of thermally activated highly ferriferous diatomite (20-30 % of Fe₂O₃) increases the strength of building materials dramatically. X-ray phase analysis of the samples of cubes from obtained composites exposed to semi-dry pressing with thermally activated ferrous diatomite followed by steam tempering showed that there were Ca(Fe, Mg)Si₂ and FeAl₂SiO₅(OH)₂ in their composition in the amount up to 1 mas. %. The technical characteristics of cubes of composition obtained with the use of thermally activated diatomite, in particular its highly ferriferous forms, are completely meet requirements of inter-state standards GOST 379–95 to siliceous stones and bricks and sometimes overcome this norms. In future, the technology for obtaining the synthesized materials can become a base to organize new and to improve the existing industries producing dry building mixtures and strong silicate bricks in Kazakhstan.

Key words: diatomite, calcium silicate, activation, iron compounds, dry building mixtures, silicate bricks

Поступила 31.07.2018

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

УДК 669-027/.33
МРНТИ 53.01.91
<https://doi.org/10.31643/2018/6445.42>

Комплексное использование
минерального сырья. № 4. 2018.
ISSN 2616-6445 (Online), ISSN 2224-5243 (Print)

И. В. БОНДАРЕНКО^{1*}, Е. А. ТАСТАНОВ^{1,2}, Н. М.-К. САДЫКОВ¹, М. Ш. ИСМАГУЛОВА²

¹Институт Металлургии и Обогащения, Алматы, Казахстан, e-mail: igor1957@mail.ru

²Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

ПЕРЕРАБОТКА МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ШЛАКОВ РАФИНИРОВАННОГО ФЕРРОХРОМА С ПОЛУЧЕНИЕМ ГРАНУЛИРОВАННОГО ПОРИСТОГО ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Received: 11 September 2018 / Peer reviewed: 16 September 2018 / Accepted: 15 October 2018

Аннотация. В отвалах Актюбинского завода ферросплавов складированы более 12 млн. тонн шлак рафинированного феррохрома. Шлак в значительных количествах содержит корольки металла, а пылевидная минеральная часть шлака рафинированного феррохрома, представлена в основном двухкальциевым силикатом, загрязненный ядовитыми соединениями шестивалентного хрома. Металл может быть отделен от минеральной части пневмосепарацией и рассевом на ситах, а минеральная часть шлака эффективно переработана путем ее смешивания с железистым казахстанским диатомитом (опока), жидким стеклом и термической обработкой гранул с получением пористого стеклоподобного теплоизоляционного материала. Двухкальциевый силикат взаимодействуя с мелкодисперсным гидроксидом железа и гидратированным кремнеземом при нагреве до $t \geq 1000$ °С образует пористую стеклофазу, представленную ферро-силикокальциевыми соединениями, придающими обожженным гранулам высокую механическую прочность. Установлено, что оптимальными условиями получения окатышей являются: соотношение диатомитовой руды к минеральной части шлака рафинированного феррохрома 2:1, так как при других соотношениях практически не наблюдается образование обволакивающей окатыш стеклофазы; температура обработки 1050 °С, так как при более низких температурах практически не наблюдается образование стеклофазы. Соединения шестивалентного хрома при этом разрушаются при нагреве и растворяются в стекломассе с переходом в нерастворимую форму. Показано, что минеральная часть шлаков рафинированного феррохрома благодаря сравнительно высокому содержанию оксидов кальция и кремния является ценным сырьем для получения гранулированного пористого теплоизоляционного материала. Предлагаемая технология позволяет извлекать высокоценную металлическую составляющую шлаков рафинированного феррохрома в виде дорогостоящего металлоконцентрата рафинированного феррохрома и получать пористые окатыши-наполнители для железобетонных изделий.

Ключевые слова: шлак, феррохром, хром, стеклофаза, диатомит, ферритно-кальциевое флюосовязующее, окатыши

Введение. По технологии производства рафинированного феррохрома отвальным продуктом является шлак (далее шлак РФХ), имеющий средний состав, % вес.: Cr_{общ}-3,5-15; CaO-38-41; Si-7,2-8,4; Al₂O₃-3,0-4,0; MgO-7,0-10,5; Fe_{общ}-0,8-1,3. Шлаки РФХ являются саморассыпающимся пылевидным продуктом с включением корольков металла [1] и содержат ядовитый водорастворимый шестивалентный хром [2, 3]. Отвалы шлаков РФХ являются одним из основных экологических загрязнителей воды и почвы по шестивалентному хрому.

АО «Актюбинский завод ферросплавов» не единственный производитель рафинированного феррохрома на территориях бывшего Советского Союза, по подобным

технологиям работают Челябинский электрометаллургический комбинат (ЧЭМК) и Запорожский ферросплавный завод, также с образованием значительных объемов шлака РФХ.

Предыдущие исследования казахстанских ученых и специалистов были направлены на стабилизацию структуры шлаков соединениями бора [3] и на доизвлечение из них металлоконцентрата [4], однако они не решали проблему утилизации их минеральной составляющей.

Разделение металлоконцентрата и минеральной части шлака может осуществляться сухими гравитационными методами- пневмосепарация, сухая пневматическая

отсадка, сепарация в «кипящем» слое [4, 5]. Соединения бора в шлаковом расплаве стабилизируют структуру шлаков при охлаждении [6] для исключения разрушения структуры шлака, пыления и организации возможности хранения шлака РФХ. В исследовании посвященном переработке минеральной части на строительную продукцию не уделено должного внимания проблеме шестивалентного хрома [7]. В другом исследовании предлагается использовать минеральную часть шлаков РФХ при известковании кислых почв в центральных областях России. [8]. Однако в данном случае, вполне вероятно экологическое загрязнение почв шестивалентным хромом, тем более такая «утилизация» неприемлема для Казахстана, где почвы имеют выраженный щелочной состав. Минеральная часть представлена в основном двухкальциевым силикатом, обладающим слабвяжущими свойствами. Предлагается использовать определенное количество минеральной части шлака РФХ после операции кислотного восстановления шестивалентного хрома в трехвалентный, в качестве сульфатизирующей добавки в цементный клинкер. Количество такой добавки в составе цементного клинкера может достигать 30 %, но учитывая перспективные объемы потребления цемента Актобинской областью утилизация шлака РФХ не может быть решена в полном объеме. [9]. Причем химические методы нейтрализации водорастворимых соединений шестивалентного хрома не дают полной гарантии их полного восстановления до безвредного трехвалентного состояния. Хотя требования предельно допустимых концентраций по СанПиН для соединений шестивалентного хрома как в России, так и в Казахстане достаточно жесткие н.б. 0,15 мг/м³.

Научная новизна предлагаемой нами технологии заключается в получении на основе минеральной части шлаков РФХ гранулированного пористого стеклообразного материала-наполнителя теплобетонных изделий. Более ста лет известно применение искусственных гранулированных пористых наполнителей в производстве бетонных изделий (керамзит, шлаки металлургических производств), позволяющие получать теплобетонные изделия с низкой теплопроводностью.

Известно, что стекла варят с использованием кварца, известняка и

соединений щелочных металлов. Однако в процессе получения стекла важно соблюдать соотношения данных компонентов. Оксид кальция при варке стекол ведет себя разнообразно. Так известно, что при низких температурах он повышает вязкость стекла, при высоких температурах в небольших количествах (до 8-10 %) снижает вязкость, а в больших количествах (около 20 %) увеличивает ее. Минеральная часть шлаков РФХ является источником, как оксида кальция, так и кремнезема в производстве стекол, причем они находятся в мелкодисперсном и равномерно распределенном состоянии. При производстве изделий из стекла вязкость стекломассы довольно высокая - 11 Па·с по сравнению с вязкостью других расплавов. Поэтому требуется достижение высокой температуры при варке 1480 – 1500 °С для производства литой стеклопродукции. Однако для производства гранулированного наполнителя нет необходимости в высокой пластичности для разлива. Наоборот требуется температура только для размягчения массы, протекания реакций взаимодействия, пенообразования и получения отдельных не слипшихся гранул. Температура размягчения и вязкость стекломассы может быть существенно снижена при использовании в качестве источника кремнезема диатомитов и пластификатора и связующего смеси-разбавленного жидкого стекла плотностью 1,30-1,35 г/см³ [10] т.е. интервал температур обжига гранул и получения пеностекла существенно снижается и находится в интервале 1000-1200 °С.

В последние годы применение диатомита в производстве стекол и силикатсодержащих строительных материалов находят все большее распространение в мире [11-17]. Причем необходим не чистый марочный диатомит, а диатомит с высоким содержанием оксидов железа (опоки). Это необходимо для того, чтобы при температурной обработке компонентов смеси образовывались легкоплавкие феррокальцитовые стекла, обладающие низкой температурой размягчения и высокой механической прочностью гранул [18]. В России, на предприятиях выпускающих железорудные окатыши, все большее распространение находит технология связывания окатышей, основанная на получении в качестве склеивающей массы-ферритно-кальциевого флюосвязующего (ФФС). Это обусловлено отсутствием эксплуатируемых

месторождений качественного бентонита в России. Замена бентонита органическим «Перидуром» ограничивается отсутствием его производства в России, а следовательно и достаточно высокой стоимостью реагента. Кроме того, «Перидур» не подошел для производства многих видов окатышей, в т.ч. хромитовых окатышей Донского ГОКа.

Проведенные опытно-промышленные испытания ФФС на обогатительных фабриках Оскольский электрометаллургический комбинат (ОМЭК) и Михайловский ГОК (МГОК), показали повышение прочности окатышей до 391 кг/окатыш, повышение содержания железа и основности в обожженной продукции. В качестве источника феррокальцитового связующего использовалась келловейская глина [19].

Важнейшим фактором является поведение соединений шестивалентного хрома при получении термическим способом гранул пеностекла. Известно, что практически все предприятия стекольной промышленности мира используют силикатную краску на основе оксида хрома для получения прозрачных стекол [10]. Бихромат кальция разрушается при нагреве до трехвалентного хромата и растворяется в силикатном расплаве, образуя водонерастворимые соединения. Аналогично ведут себя и другие соединения хрома, в т.ч. шестивалентного образуя нерастворимые силикаты. Тем самым, примеси опасного водорастворимого шестивалентного хрома в минеральной части шлаков РФХ превращается в безвредную стекломассу.

Экспериментальная часть. Для лабораторных исследований был взят шлак РФХ АО «Актюбинский завод ферросплавов» (таблица 1), железистый диатомит месторождения Жалпак (Муголжарский район, Актюбинская область) (таблица 2) и жидкое стекло натриевое для строительных целей производства ТОО «Фонд 2» ($\rho=1,35 \text{ г/см}^3$).

Шлак РФХ представляет собой сухую пылевидную массу с металлическими включениями. Поэтому он без дополнительного измельчения был подвергнут просеиванию на лабораторном вибрационном сите +0,1 мм. Выделен металлоконцентрат в количестве

11,2 % от исходного веса шлака и получена обезметалленая минеральная часть шлака с остаточным содержанием Cr_2O_3 -1,78 %, в том числе оксид хрома в виде хромата кальция -1,22 %. Железистый диатомит подвергнут измельчению на лабораторном измельчителе в течении 2 минут и рассеву 0,25мм.

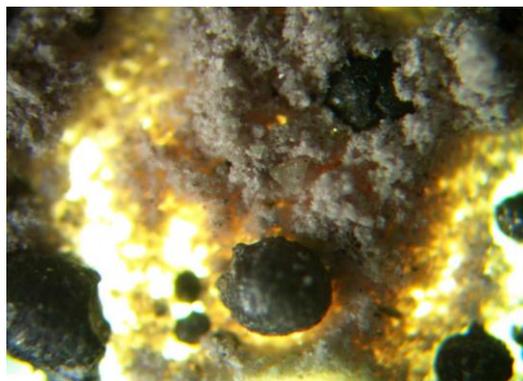


Рисунок 1 - Фотография шлака РФХ (x10)

К 100 г. молотой диатомитовой руды добавлялась минеральная часть шлаков РФХ в весовом соотношении 2-1:1. Смесь тщательно перемешивалась и добавлялось разбавленное в три раза жидкое стекло в количестве 30-40 мл. Проведенными ранее исследованиями известно, что добавки жидкого стекла способствуют увеличению прочности гранул перед термической обработкой [20]. Из пасты на лабораторном чашевом грануляторе накатаны окатыши крупностью 6-8 мм. Сырые окатыши выдержаны при комнатной температуре в течении 24 часов. Достигнутая прочность сырых окатышей 15 кг/окатыш. Окатыши подвергнуты прокатке в лабораторной муфельной печи «Nabertherm» при скорости нагрева 15 °С/мин. до 1000, 1050 и 1100 °С. Время выдержки при достигнутой заданной температуре 1 час. Полученные обожженные окатыши охлаждены и подвергнуты раздавливанию на ручном строительном прессе МИП -25Р с замером прочности. Среднеарифметическая прочность окатышей рассчитывалась по 7 определениям. Был определен средний насыпной вес полученных окатышей при разных температурах прокатки.

Таблица 1 – Химический состав шлака РФХ содержание, вес %.

Cr_2O_3	Fe	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	K_2O	MnO	Ni+Co	S	TiO_2
15,11	3,17	24,0	40,3	8,07	3,89	0,16	0,23	0,04	0,12	0,19

Таблица 2 – Химический состав железистого диатомита содержание, вес %.

Проба №	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃
1005	0,54	0,416	3,785	25,85	3,658	1,349	0,217	0,299	0,139	0,024	0,046	27,440

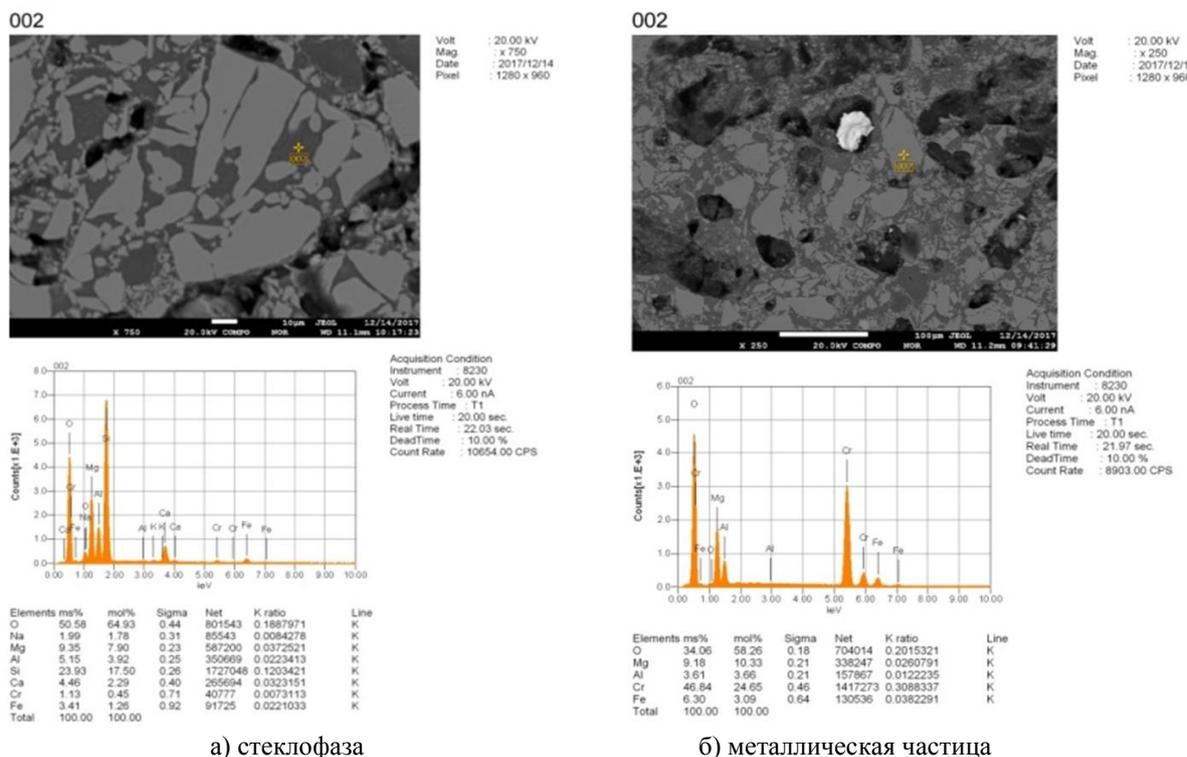


Рисунок 2 - Результаты элементного микроанализа на растровом электронном микроскопе JEOLJXA-8230.

Для исследования содержания остаточного водорастворимого хрома, 100 грамм окатышей были помещены в емкость с 1000 мл. дистиллированной водой на 48 часов при комнатной температуре. По окончании опыта окатыши отфильтрованы от воды и в воде определялось содержание водорастворимого хрома. Хрома в воде не обнаружено, так как по-видимому, водорастворимый шестивалентный хром перешел в трехвалентное состояние и сплавлен в виде стеклофазы. Остаточный металлический хром, невыделенный просеиванием в процессе термического спекания окатышей не претерпевает существенных изменений о чем свидетельствуют результаты микрозондирования на элементный микроанализ шлифа окатыша, выполненные на растровом электронном микроскопе JEOLJXA-8230. Результаты анализа приведены на рисунке 2.

Таблица 3 – Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа окатыша

Наименование	Формула	Содержание, %
Кварц	SiO ₂	55
Магнезиальный хеденбергит	Ca(Fe,Mg)Si ₂ O ₆	10
Парагонит -2M1	NaAl ₂ (AlSi ₃)O ₁₀ (OH) ₂	9
Периклаз	MgO	4
Хлоритид-А	FeAl ₂ Si ₅ (OH) ₂	3

Результаты рентгенофазового анализа окатыша, прокаленного при температуре 1050 °С приведены в таблице 3. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре D8 Advance (BRUKER), излучение α-Cu.

Обсуждение результатов. Результаты исследований свидетельствуют о том, что:

- получены окатыши, обладающие выраженной стеклоподобной структурой;

- наилучшим соотношением диатомитовой руды к минеральной части шлака РФХ является 2:1, так как при других соотношениях практически не наблюдается образование обволакивающей окатыш стеклофазы, окатыши получают тяжелыми и непористыми из-за значительного количества CaO;

- оптимальной является температура 1050 °С, так как при более низких температурах практически не наблюдается образование стеклофазы, а при более высокой (1100 °С) происходит частичное прилипание окатышей к стенкам алундового стакана; при температуре 1050 °С насыпная плотность окатышей составляет 0,75 кг/дм³, что близко насыпной плотности керамзита (0,5-0,8 кг/дм³) и уступает соответствующему показателю для пеностекла (0,18-0,24 кг/дм³), однако нужно учитывать очень высокое содержание в окатышах оксидов кальция и магния, которые резко увеличивают плотность стекла;

- достигнутая прочность при температуре 1050 °С составила 352 кг/окатыш, что является очень высоким показателем для пеностекол, но, например, не достигает лучших показателей на прочность для керамзитовых гранул (250-500 кг/окатыш);

- при водной обработке прокаленных окатышей перехода шестивалентного хрома в водную вытяжку не обнаружено, так как происходит его остеклование.

Выводы. Исследования показали, что минеральная часть шлаков РФХ благодаря сравнительно высокому содержанию оксидов кальция и кремния является ценным сырьем для получением гранулированного пористого теплоизоляционного материала. Железистый диатомит казахстанского месторождения Жалпак в смеси с минеральной частью шлаков РФХ при термической прокатке позволяет получить пористые прочные стеклоподобные структуры. Высокая прочность окатышей объясняется образованием при прокатке магнезиального хеденбергита и хлоритоида-А. Плотность и пористость, а следовательно теплоизоляционные свойства окатышей зависят от содержания, в первую очередь, оксида кальция, но в будущем они могут быть существенно улучшены путем увеличения пористости за счет добавок пористообразующих веществ, например, отсевов Шубаркольского угля [21].

Предлагаемая технология является комплексной, что позволяет извлекать

высокоценную металлическую составляющую шлаков РФХ в виде дорогостоящего металлоконцентрата рафинированного феррохрома и получать пористые окатыш-наполнители для железобетонных изделий. За счет извлечения металлоконцентрата, рационального использования отхода производства-минеральной части шлаков РФХ проект экологичен и экономически выгоден.

Работа выполнена при финансовой поддержке КН МОН РК по гранту AP05130665 «Разработка комплексной безотходной технологии переработки шлаков рафинированного феррохрома АО «Актюбинский завод ферросплавов» с получением металлоконцентрата и строительной продукции».

ЛИТЕРАТУРА

1 Рысс М.А. Производство ферросплавов. М.: Металлургия. 1985. – 380с.

2 Республиканская ассоциация горнодобывающих и горно-металлургических предприятий. ERG будет перерабатывать лежалый шлак Актюбинского завода ферросплавов. // Газета Курсив kz. 13.11.2014.

3 Иманкулов Ж.И., Гончарова Т.Г., Яковлева Н.А., Лимешкина Е.С., Альмуразаева С.И. Результаты исследований содержания хрома в атмосферном воздухе, воде, почве, растениях Актюбинской области // Материалы VI Международная научно-практическая конференция «Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде». Т. 1. г. Семей. 2010. – С. 10-20.

4 Отчет о результатах исследования лежалых шлаков рафинированного феррохрома. Energo project industrijaa. d.Beograd август 2014. Белград. Сербия. 83с.

5 Патент 2347622 РФ Способ переработки отвального распадающегося шлака. / Привалов О.Е., Разин А.Б., Петлюх П.С., Есенжулов А.Б., Карманов Р.Т., Демин Б.Л., Грабеклис А.А.. Опубл. 27.02.2009. Бюл. № 4.

6 Совершенствование силикотермического процесса выплавки низкоуглеродистого феррохрома. Авторы: Кучер А.Г., Новиков Н.В., Таджибаев Н.Т // Сталь. –1995. – №4. – С. 31-33.

7 Смирнов Л.А. Грабеклис А.А., Демин Б.Л. Переработка шлаков ферросплавного производства. // Труды ОАО Уральский институт металлов. 2005. «УралИнфо» Информационное агенство www.urm.ru. (Дата обращения: 17.09.2017).

8 Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник. Том 1. М.: Металлургия. 1979. – С. 194-196.

9 [Электрон. ресурс] В Актюбинской области возможно снижение себестоимости строительства за

счет строительства цементного завода// www.krn.kz (Дата обращения: 31.10.2017).

10 Казеннова Е.П. Общая технология стекла и стеклянных изделий. М.: Стройиздат. 1989. 144 с.

11 Маневич В.Е. Субботин Р.К. Никифоров Е.А. Диатомит-кремнесодержащий материал для стекольной промышленности. // Стекло и керамика. – 2012. – № 5. – С. 34-39.

12 Shuqiang Xuab, Julin Wangab, Qinglin Mac Xin Zhaod Tao Zhange Study on the lightweight hydraulic mortars designed by the use of diatomite as partial replacement of natural hydraulic lime and masonry waste as aggregate // Construction and Building Materials. – 2014. – V 73. – P. 33-40. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.01.069>.

13 R.J. Flower (University College London, London, UK) Diatom methods | Diatomites: Their Formation, Distribution, and Uses / Encyclopedia of Quaternary Science (Second Edition). 2013, – P. 501-506.

14 Properties of sustainable cement mortars containing high volume of raw diatomite // Sustainable Materials and Technologies. – 2018. – V. 16. – P. 47-53.

15 Jianzong Man, Wenyuan Gao, Shuang Yan, Guishan Liu, Hongshun Hao. Preparation of porous brick from diatomite and sugar filter mud at lower temperature // Construction and Building Materials. – 2017. – V. 156. – P. 1035-1042. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.021>.

16 Пустовгар А. Эффективность применения активированных диатомитов в сухих строительных смесях. // Строительные материалы. – 2006. – № 78. – С. 52-57.

17 Кульдеев Е.И. Бондаренко И.В. Орынбеков Р.Е. Применение активированного диатомита в сухих строительных смесях. // Вестник КазНУ. – 2018. – №5. – С. 404-407.

18 Бондаренко И.В. Тастанов Е.А. Садыков Н. М-К. Получение инновационного теплоизоляционного материала из шлаков феррохрома. // Экология и промышленность Казахстана. – 2018. – №1. – С. 32-35.

19 [Электрон. ресурс] Карпенко Р.А., Громов А.С. Хайдуков В.П. Ферритно-кальциевый флюосо-связующий для железорудных окатышей. (ЛГТУ, г. Липецк) Сайт <http://komane.ru/>. (Дата обращения: 06.09.2018).

20 Ковзаленко В.А., Сарсенбай Г., Садыков Н.М.К., Абдувалиев Р.А. Комплексная переработка каолиновых глин с получением промышленных продуктов. // Комплексное использование минерального сырья. – 2018. – № 1. – С. 26 - 34.

21 Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Высокопористый теплоизоляционный материал на основе жидкого стекла. // Физика и химия стекла. – 2017. – Т 43. – №2. – С. 17-21.

REFERENCES

1 Ryss M.A. *Proizvodstvo ferrosplavov.* (Production of ferroalloys) M.: Metallurgiya. **1985.** 380. (in Russ.).

2 *Respublikanskaya assotsiatsiya gornodobyvayushchikh i gorno-metallurgicheskikh predpriyatiy. ERG budet pererabatyvat lezhalye shlak Aktyubinskogo zavoda ferrosplavov.* (Republican Association of Mining and Metallurgical Enterprises. ERG will process the slag of Aktyubinsk Ferroalloys Plant) gazeta Kursiv kz.=Newspaper Kursiv kz. 13.11.2014. (in Russ.).

3 Imankulov Zh.I., Goncharova T.G., Yakovleva N.A., Limeshkina E.S., Almurzayeva S.I. *Rezultaty issledovaniy soderzhaniya khroma v atmosfernom vozdukh. vode. pochve. rasteniyakh Aktyubinskoy oblasti* (The results of studies of chromium content in atmospheric air, water, soil, plants of the Aktobe region) // Materialy VI Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya «Tyazhelye metallu i radionukleidy v okruzhayushchey srede».(Materials VI International Scientific and Practical Conference "Heavy Metal and Radionuclides in the Environment) T. 1. g. Semey. **2010.** (in Russ.).

4 *Otchet o rezultatakh issledovaniya lezhalykh shlakov rafinirovannogo ferrokhroma.* (Report on the results of the investigation of the slag of slag refined ferrochromium) Energo project industrijaa. d.Beograd Belgrad. Serbiya. **2014.** 83. (in Eng.).

5 Patent 2347622 RF *Sposob pererabotki otvalnogo raspadayushchegosya shlaka.* (Method for processing the waste disintegrating slag). Privalov O.E., Razin A.B., Petlyukh P.S., Esenzhulov A.B., Karmanov R.T., Demin B.L., Grabeklis A.A. Opubl. 27.02.2009. Byul. № 4. (in Russ.).

6 Kucher A.G., Novikov N.V., Tadzhibayev N.T. *Sovershenstvovaniye silikotermicheskogo protsessa vylavki nizkouglerodistogo ferrokhroma.* (Improvement of the silicothermic process of smelting low-carbon ferrochromium.) Stal=Steel. **1995.** 4. 31-33. (in Russ.).

7 Smirnov L.A., Grabeklis A.A., Demin B.L. *Pererabotka shlakov ferrosplavnogo proizvodstva.* (Processing of slag ferroalloy production.). Trudy OAO Uralskiy institut metallov. (Proceedings of the Ural Institute of Metals) 2005. «UralInfo» Informatsionnoye agentstvo www.urm.ru. (access date: 17.09.2017).

8 Timonin A.S. *Inzhenerno-ekologicheskiy spravochnik.* (Engineering and environmental reference book) Tom 1. M.: Metallurgiya. (Metallurgy). **1979.** 194-196.

9 *V Aktyubinskoy oblasti vozmozhno snizheniye sebestoimosti stroitelstva za schet stroitelstva tsementnogo zavoda* (In Aktyubinsk region, it is possible to reduce the cost of construction through the construction of a cement plant) www.krn.kz (access date: 31.10.2017).

10 Kazennova E.P. *Obshchaya tekhnologiya stekla i steklyannykh izdeliy*. (General technology of glass and glassware). M.:Stroyizdat. **1989**. 144. (in Russ.).

11 Manevich V.E., Subbotin R.K., Nikiforov E.A. *Diatomit-kremnesoderzhashchiy material dlya stekolnoy promyshlennosti*. (Diatomite-siliceous material for the glass industry). **2012**. 35-42. (in Russ.).

12 Shuqiang Xuab. Julin Wangab. Qinglin Mac Xin Zhaod Tao Zhange Study on the lightweight hydraulic mortars designed by the use of diatomite as partial replacement of natural hydraulic lime and masonry waste as aggregate. *Construction and Building Materials*. **2014**. 73. 33-40. (in Eng). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.01.069>

13 Flower R.J. (University College London. London. UK) Diatom methods | Diatomites: Their Formation, Distribution, and Uses. *Encyclopedia of Quaternary Science (Second Edition)*. **2013**. 501-506. in Eng).

14 Properties of sustainable cement mortars containing high volume of raw diatomite // *Sustainable Materials and Technologies*. **2018**. 16. 47-53. (in Eng.).

15 Jianzong Man. Wenyuan Gao. Shuang Yan. Guishan Liu. Hongshun Hao. Preparation of porous brick from diatomite and sugar filter mud at lower temperature. *Construction and Building Materials*. **2017**. 156. 1035–1042. (<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.021>) (in Eng.).

16 Pustovgar A. *Effektivnost primeneniya aktivirovannykh diatomitov v sukhikh stroitelnykh smesyakh*. (The effectiveness of the use of activated

diatomites in dry building mixtures). *Stroitelnyye materialy=Construction Materials*. **2006**. 52-57. (in Russ.).

17 Kuldeyev E.I. Bondarenko I.V. Orynbekov R.E. *Primeneniye aktivirovannogo diatomita v sukhikh stroitelnykh smesyakh*. (The use of activated diatomite in dry building mixtures). *Vestnik KazNITU (Bulletin of KazNRU)*. **2018**. 5. 404-407. (in Russ.).

18 Bondarenko I.V. Tastanov E.A. Sadykov N.M-K. *Polucheniye innovatsionnogo teploizolyatsionnogo materiala iz shlakov ferrokroma*. (Obtaining an innovative thermal insulation material from ferrochrome slags). *Ekologiya i promyshlennost Kazakhstana.=Ecology and Industry of Kazakhstan*. **2018**. 1. 32-35. (in Russ.).

19 Karpenko R.A.. Gromov A.S. Khaydukov V.P. *Ferritno-kaltsiyevyy flyusosvyazuyushchiy dlya zhelezorudnykh okatyshey*. (Ferritic-calcium flux-bonding for iron ore pellets) LGTU . g. Lipetsk. Site: <http://komane.ru>. (access date: 06.09.2018).

20 Kovzalenko V.A.. Sarsenbay G.. Sadykov N.M.K.. Abdulvaliyev R.A. *Kompleksnaya pererabotka kaolinitovykh glin s polucheniyem promyshlennykh produktov*. (Complex processing of kaolinite clays to produce industrial products). *Kompleksnoye ispolzovaniye mineralnogo Syria (Complex Use of Mineral Resources)*. **2018**. 1. 26 - 34.

21 Abdrakhimova E.S.. Abdrakhimov V.Z. *Vysokoporistyy teploizolyatsionnyy material na osnovе zhidkogo stekla.*(High-porosity heat-insulating material based on liquid glass) *Fizika i khimiya stekla= Physics and Chemistry of Glass*. **2017**. 43, 2. 17-21. (in Russ.).

И. В. БОНДАРЕНКО ^{1*}, Е. А. ТАСТАНОВ ^{1,2}, Н. М-К САДЫҚОВ. ¹, М. Ш. ИСМАҒУЛОВА ²

¹ Металлургия және кен байыту институты, Алматы, Қазақстан. e-mail: igor1957@mail.ru

² Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан

ТҮЙІРШІКТЕЛГЕН КЕУЕКТІ ӘЙНЕККЕҰҚСАС ЖЫЛУОҚШАУЛАҒЫШ МАТЕРИАЛДЫ АЛУ ҮШІН ТАЗАРТЫЛҒАН ФЕРРОХРОМ ШЛАКЫНЫҢ МИНЕРАЛДЫ БӨЛІГІН ҚАЙТА ӨңДЕУ.

Түйіндеме. «Ақтобе ферроқорытпа зауыты» АҚ тазартылған феррохром шлактарының (қождары) 12 млн. тоннадан астамы, үйінді қалдықтарға жөнелтеді. Шлақтың (қождын) біршама мөлшері металдан турады, ал тазартылған феррохром шлакының (қожын) шаңтектес минералды бөлігі, ласты, улы алты валентті хромның бөлігі, ласты, улы алты валентті хромның екі кальцийлі силикатымен негізделген. Минерал бөлігіндегі, металды пневмосеперация және елегіште елеу арқылы бөліп алуға болады. Ал Шлақтың минералды бөлігінің тиімді өңдеу жолмен, яғни түйіршіктелген кеуеті, әйнеккеұқсас жылуоқшаланғыш материалды алу үшін, қазақстандық темірлі диатомит (кремнилі тау жынысымен) пен сұйық шыны және қоспаның термиялық өңдеумен оларды араластырып алуға болады. Екі кальцийлі силикат, майдадисперсті темір гидрототығымен және гидратталған кремниймен 1000 °С дейін өзара әрекеттеседі де, кеуеті әрекеттесфаза түзеді. Пеллет өндірісінің оңтайлы шарттары: диатомитті кеннің рафинадталған феррохром шлагының минералды бөлігіне қатынасы 2:1 болғандықтан, басқа коэффициенттерде жылжымалы шыны фазалық таблеткалардың пайда болуы байқалады, өңдеу температурасы 1050 °С, себебі төменгі температурада шыны фаза қалыптаспайды. Демек, ферро – силикокальцийлі қосылыстардың күйдірілген қоспасының механикалық беріктігі анағұрлым жоғары. Алтывалентті хром қосылысы, әйнектімассада ериді және белсенсіз түрге айналады. Рафинадталған феррохром шлактарының кальций мен кремний оксидтерінің салыстырмалы түрде жоғары құрамына байланысты минералды бөлігі түйіршікті кеуеті жылу оқшаулағыш материалдарды өндіру үшін құнды шикізат болып табылады. Ұсынылып отырған технология тазартылған феррохромның қымбат тұратын металл концентрат түрінде рафинадталған феррохром шлактарының жоғары құнды металл құрамдас бөлігін алуға және темірбетон бұйымдары үшін кеуеті пеллет толтырғыштар алуға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: қож (шлак), хромның қосылыәйнекті фаза, диатомит, кальций ферритті – кальцийлі флюсты біріктіргіш, беріктігі.

I. V. BONDARENKO^{1*}, *Y. A. TASTANOV*^{1,2}, *N. M-K SADYKOV*¹, *M. S. ISMAGULOVA*²

¹*Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, Almaty, Kazakhstan, *e.mail: igor1957@mail.ru*

²*Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev, Almaty, Kazakhstan*

PROCESSING OF MINERAL PART OF REFINED FERROCHROME SLAGS TO OBTAIN PELLETTED POROUS HEAT INSULATOR

Annotation. In the wastes of the joint stock Aktobe Ferro-alloy plant, there are over 12 mln ton of refined ferrochrome slags that contain significant amounts of the metal dorebead. Dust-like mineral part of the slag of refined ferrochrome mainly consists of di-calcium silicate contaminated with poisonous compounds of hexatomic chrome. The metal can be separated from the mineral part by air separation and screen sizing, while the mineral part of the slag can be very efficiently mixed with Kazakhstani ferri-ferrous diatomite (opoka) and fluid glass and thermally processed to obtain glass-like heat insulating material. Being heated up to $t \geq 1000^\circ\text{C}$ Di-calcium silicate interacts with finely divided ferrum dioxide and hydrated silica to form porous glass phase of ferro-silica-calcium compounds that strengthen the heat-processed pellets against any mechanical influence. It was found that the optimum conditions for pellet production are: the ratio of diatomite ore to the mineral part of the RFX slag 2: 1, because at other ratios, the formation of a rolling glass-phase pellet is observed, the processing temperature is 1050°C , because at lower temperatures there is practically no formation of a glass phase. The compounds of hexatomic chrome are destroyed at heating and dissolve in the glass mass where they become insoluble.

It is shown that the mineral part of RFX slags due to the relatively high content of calcium and silicon oxides is a valuable raw material for the production of granular porous heat-insulating material. The proposed technology makes it possible to extract a high-value metal component of RFX slags in the form of an expensive metal concentrate of refined ferrochromium and to obtain porous pellet fillers for reinforced concrete products.

Keywords: slag, ferrochrome, chrome, glass phase, diatomite, ferritic-calcium flux-bonding, pellets

Поступила 11.09.2018

УДК 622.772

МРНТИ 52.45.23

<https://doi.org/10.31643/2018/6445.43>Комплексное использование
минерального сырья. № 4. 2018.С. М. ИСАБАЕВ¹, Х. М. КУЗГИБЕКОВА¹, Е. В. ЖИНОВА¹, И. М. ЖИЛИНА¹, А. Т. ЖАМУХАМЕТОВА²¹Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан,

* e-mail: lab-isabaev@rambler.ru

²Карагандинский государственный технический университет, Караганда, Казахстан

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕКОНДИЦИОННОГО МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ ПРОДУКТОВ

Received: 11 September 2018 / Peer reviewed: 16 September 2018 / Accepted: 15 October 2018

Аннотация. Производство ферросплавов занимает ведущее положение в экономике Республики Казахстан. С истощением богатых по содержанию исходного марганцевого сырья возникла проблема необходимости вовлечения техногенных продуктов, т.е. бедных некондиционных руд и отходов производства ферросплавов. С точки зрения охраны окружающей среды регионов производства марганцевых сплавов, актуальными задачами являются: внедрение новых эффективных процессов пылеулавливания; вопросы очистки отходящих газов и шламов; нейтрализация и утилизация отходов. Создание рациональных технологических схем утилизации дисперсных материалов, содержащих целевой элемент выплавляемого ферросплава, является экономически выгодным и экологически обоснованным мероприятием для повышения рентабельности производства. Сернокислотное выщелачивание является головной операцией большинства схем гидрометаллургической переработки марганецсодержащего сырья. В качестве восстановителя применяют пероксид водорода, металлическое железо, пиритный концентрат, сернистый газ, сульфит-бисульфитные растворы. В статье приведены результаты гидрометаллургической переработки марганцевых пылей производства силикомарганца Аксуского завода ферросплавов. Для перевода в раствор псиломелана ($MnOMnO_2$) - оксидного соединения, в виде которого марганец представлен в пыли производства силикомарганца, необходимо присутствие восстановителя в сернокислом растворе, в качестве которого использован пиритный концентрат. Исследовано влияние пирита на восстановление диоксида марганца при выщелачивании серной кислотой путем математического планирования эксперимента вероятностно-детерминированным методом. Определяющими факторами процесса выщелачивания являются: температура, продолжительность процесса, количество добавляемого пирита, концентрация серной кислоты. На основе значимых уравнений частной зависимости составлена математическая модель выщелачивания марганцевой пыли серной кислотой в присутствии пирита в виде обобщенного уравнения:

$$Y_{расч} = 3,7 \cdot 10^{-6} (0,9399x_1 + 5,1847)(-13,761x_2^2 + 62,507x_2 + 23,402) (-0,7429x_3^2 + 14,143x_3 + 23,4) (-00071x_4^2 + 1,466x_4 + 18,323)$$

На основании полученного уравнения выбраны оптимальные условия выщелачивания марганца в сернокислый раствор: температура 70 °С, продолжительность 3 часа, концентрация серной кислоты 5 %, добавка пиритного концентрата 90 % от веса пыли. Степень извлечения марганца составила 95,8 %.

Ключевые слова: марганцевые пыли, сернокислотное выщелачивание, пиритный концентрат, оптимальный режим, степень извлечения, гидрометаллургическая переработка, диоксид марганца.

Введение. В настоящее время проводятся обширные исследования по гидрометаллургической переработке марганецсодержащего сырья.

Предложено несколько гидрометаллургических способов получения марганца из низкокачественных руд, которые могут конкурировать с выплавкой ферромарганца из руд высокого качества [1-21].

Одной из отрицательных характеристик марганцеворудного сырья является повышенное содержание фосфора, что снижает его металлургическую ценность. В связи с чем в последнее время уделяется внимание

использованию СВЧ энергии для дефосфорации марганцевых окисленных и карбонатных концентратов в процессе их термической обработки [22, 23].

Основанием для проведения исследований по гидрохимической переработке пылей производства силикомарганца послужила идентичность химического и фазового состава исходного сырья с окисленными марганцевыми концентратами и рудами различных месторождений.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. Для работы представлены пробы пыли сухой газоочистки и шлам, качественная и

количественная оценка которых необходима для выбора дальнейших приемов переработки сырья с целью извлечения ценных компонентов. В таблице 1 приведены результаты атомно-эмиссионного анализа продуктов, в таблице 2 представлены данные химического анализа.

Таблица 1 - Результаты атомно-эмиссионного анализа

Компоненты	Продукт	
	Пыль	Шлам
Sc, г/т	10	5
P, %	0,05	0,05
Mn, %	20,0	25
Ti, %	0,1	0,1
Zr, %	0,006	0,005
As, %	0,002	0,01
Ga, г/т	15	15
Cr, %	0,05	0,15
Ni, %	0,012	0,012
Ba, %	0,3	0,25
Be, г/т	4	0,8
Pb, %	0,8	0,8
Nb, г/т	3	3
Mo, г/т	6	5
Sn, г/т	2	2
V, %	0,05	0,05
Zn, %	0,5	0,6
Ag, г/т	0,3	0,3
Co, г/т	15	10
Sr, %	0,03	0,03
Tl, %	0,01	0,01
Na ₂ O+K ₂ O	5,5	2,5

Таблица 2 - Результаты химического анализа

Продукт	Пыль	Шлам
Mn, %	20,0	25,0
CaO, %	0,4	0,6
Fe _{об} , %	1,9	2,8
SiO ₂ , %	31,9	18,2
Al ₂ O ₃ , %	8,2	3,3
MgO, %	4,2	7,9
C, %	4,39	8,8
S, %	0,3	0,6
K ₂ CO ₃ , %	7,4	8,2
Na ₂ CO ₃ , %	1,8	1,6

По данным рентгенофазового анализа марганец в пыли представлен псиломеланом, в шламе – манганокальцитом, железо в виде магнетита и гематита, а также показано наличие

в них кварца, полевого шпата, муллита.

Химический и фазовый состав пыли и шлама показывают, что представленные материалы фактически идентичны и могут быть к ним применены химические методы переработки.

Для перевода в раствор псиломелана (MnOMnO₂) - оксидного соединения, в виде которого марганец представлен в пыли производства силикомарганца необходимо присутствие восстановителя в сернокислом растворе. В качестве восстановителя и катализатора использован пиритный концентрат. Пирит в данном случае выступает вероятнее всего как катализатор, именно за счет искажений в структуре флотационного пирита, о чем свидетельствуют данные мессбауэровского анализа. Исследовано влияние пирита на восстановление диоксида марганца при выщелачивании серной кислотой путем математического планирования эксперимента вероятностно-детерминированным методом [24].

Использовали пиритный концентрат с содержанием основного вещества 96 %, 0,3-0,5 % халькопирита, 0,5 % сфалерита, незначительное количество галенита, ковеллина и сульфата железа.

Экспериментальная установка состояла из термостатируемого стакана емкостью 500 мл, снабженного обратным холодильником, мешалки, ось которой проходила через холодильник и термостата У-1. Точность в поддержании температуры составляла ±2 °С. Скорость перемешивания подбиралась таким образом, чтобы материал все время находился во взвешенном состоянии.

В таблице 3 приведены факторы, от которых зависит степень извлечения марганца в раствор при выщелачивании.

Таблица 3 - Диапазон изменения факторов

Фактор	1	2	3	4	5
X ₁ t опыта, °С	25	50	70	80	90
X ₂ τ опыта, час	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0
X ₃ С кислоты, %	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5
X ₄ вес пирита, %	30	50	70	90	100

На основании экспериментальных данных построены точечные графики частных зависимостей извлечения марганца от изучаемых факторов (рисунок 1). Частные зависимости аппроксимированы уравнениями, которые приведены на каждом графике рисунок

1.

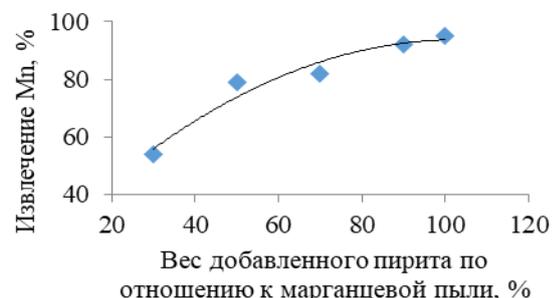
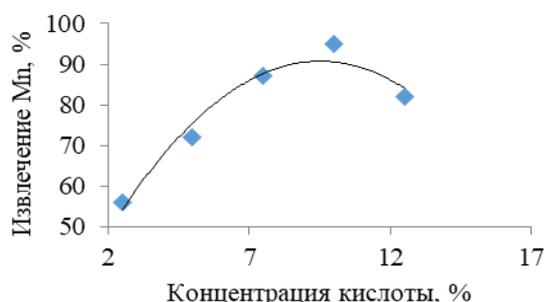
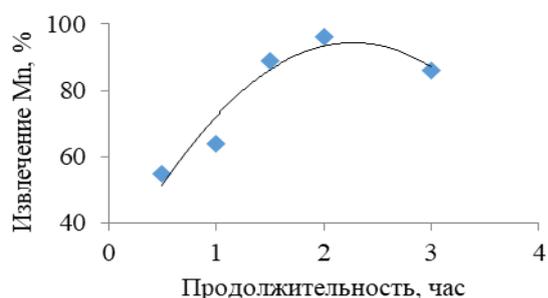
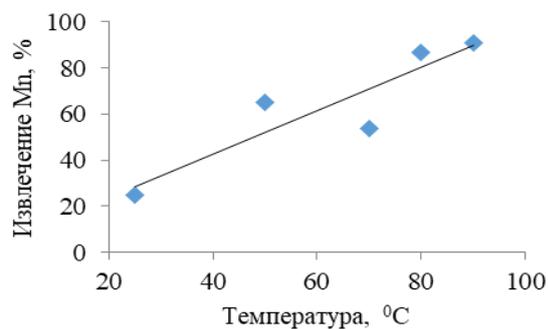


Рисунок 1 - Частные зависимости извлечения марганца в сернокислый раствор от температуры (а), продолжительности (б), концентрации кислоты (в), количества добавленного пирита по отношению к марганцевой пыли (г)

Определяющими факторами процесса выщелачивания являются: температура,

продолжительность процесса, количество добавляемого пирита, концентрация серной кислоты.

На основе значимых уравнений частной зависимости составлена математическая модель выщелачивания марганцевой пыли серной кислотой в присутствии пирита в виде обобщенного уравнения:

$$Y_{расч} = 3,7 \cdot 10^{-6}(0,9399x_1 + 5,1847)(-13,761x_2^2 + 62,507x_2 + 23,402) (-0,7429x_3^2 + 14,143x_3 + 23,4)(-00071x_4^2 + 1,466x_4 + 18,323)$$

На основании полученной математической модели выбраны оптимальные условия выщелачивания марганца в сернокислый раствор: температура 70 °С, продолжительность 3 часа, концентрация серной кислоты 5 %, добавка пиритного концентрата 90 % от веса пыли. Степень извлечения марганца составила 95,8 %.

Растворы сульфата марганца всех опытов были объединены и очистка путем добавления прокаленного оксида кальция при pH=4 при нагреве до температуры 80 °С позволила получить кек, содержащий 6,8 % SiO₂. Свинец остается в кеке в виде сульфата. Цинк концентрируется в кеке в виде кристаллогидрата ZnSO₄·Na₂SO₄·4H₂O.

Выводы. Из очищенных марганецсодержащих растворов возможно осаждением выделить карбонат или гидрат закиси марганца (при pH 8-10) и после прокаливания (t=700-800 °С) получить марганцевый концентрат, приемлемый для металлургических целей.

Таким образом, на основе лабораторных исследований, предлагается гидрометаллургическая схема переработки марганцевых пылей производства силикомарганца, которая позволит вовлечь в переработку низкокачественное марганцевое техногенное сырье.

Работа выполнена в рамках программы: «Научно-технологическое обоснование расширения сырьевой базы ферросплавной отрасли за счет вовлечения в технологические процессы слабококующихся энергетических углей и техногенных отходов с целью получения новых материалов многоцелевого назначения», по теме: "Разработка гидрометаллургической технологии получения высококачественной марганцевой продукции из марганцево-железных руд месторождения "Ушкатын-III" (2018-2020 гг.).

ЛИТЕРАТУРА

1 Белоглазов И.Н. Использование органических восстановителей в гидromеталлургической переработке оксидных марганецсодержащих материалов // Записки Горного института. – 2006. – Т. 169. – С. 69-70.

2 Токаева З.М. О сернокислотном выщелачивании окисленных марганцевых руд // Горный журнал. – 2000. – № 11-12. – С. 92-94.

3 Теляков Н.М. Влияние специфики состава железомарганцевых конкреций Тихого океана и Балтийского моря на технологические показатели извлечения ценных компонентов // Цветные металлы. – 2016. – № 12. – С. 40–45.

4 Скопов С.В. Особенности восстановительного выщелачивания марганцевых руд // Цветные металлы. – 2004. – № 8. – С. 23-26.

5 Нагуман П.Н. Определение режима прохождения реакции выщелачивания марганца // Обогащение руд. – 2008. – № 4. – С. 33-34.

6 Пат. 2223340 РФ. Способ переработки марганецсодержащего сырья / Малов Е.И., Катков А.Л., Свенцицкий А.Т. Оpubл. 06.05.2002.

7 Дзюба О.И. Комбинированная схема переработки марганцевых руд пирролюзит-псиломеланового состава // Обогащение руд. – 2003. – № 1. – С. 18-22.

8 Пат. 2171305 РФ. Способ извлечения марганца / Ларин В.К., Литвиненко В.Г., Сазанов Н.П., Литвиненко Л.Г., Горбунов В.А. Оpubл. 27.07.2001.

9 Нагуман П.Н. Использование пероксида водорода в качестве восстановителя при выщелачивании диоксида марганца // Обогащение руд. – 2007. – № 5. – С. 23-26.

10 Пат. 2280089 РФ. Способ переработки марганецсодержащих материалов / Павлов А.И., Шишова И.В. Оpubл. 23.10.2003.

11 Нагуман П.Н. Кинетические особенности процесса выщелачивания марганца // Обогащение руд. – 2007. – № 4. – С. 26-28.

12 Пат. 2296174 РФ. Раствор для выщелачивания оксидно-марганцевых руд / Невская Е.Ю., Горичев И.Г. и др. Оpubл. 04.07.2005.

13 Пат. 2222624 РФ. Способ переработки марганцевых карбонатных руд / Хисматуллин С.Г., Шаповалов В.Д. и др. Оpubл. 04.02.2002.

14 Пат. 2213155 РФ. Способ переработки бедных марганцевых руд, шламов и пыли ферросплавных печей / Малов Е. И., Катков А.Л., Свенцицкий А.Т. Оpubл. 03.01.2002.

15 Пат. 2176679 РФ. Способ извлечения марганца из марганцевых руд / Абдрашитов Я.М., Дмитриев Ю.К., Захарова Н.В. и др. Оpubл. 10.12.2001.

16 Пат. 2172358 РФ. Способ переработки марганецсодержащих материалов / Сирина Т.П., Мизин В.Г., Гайдт Д.Д. Оpubл. 20.08.2001.

17 Бектурганов Н.С., Абдыкирова Г.Ж., Танекеева М.Ш., Сукуров Б.М., Ибраева Г.М., Абишева А.Е. Исследование выщелачивания марганца из техногенного сырья - шламов руды месторождения Восточный Камыс // Современные ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы: матер. II-й Междунар. науч.-практ. конф. 1 – 5 октября 2012г. - Одесса, 2012. - С. 17-25.

18 Танекеева М.Ш., Абдыкирова Г.Ж., Тусупбаев Н.К., Кшибеков Б.Д. Переработка марганецсодержащего шлама с применением восстановительного выщелачивания // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: тр. Междунар. науч.-практ. конф. 18-19 апреля 2012г. – Екатеринбург: ГОУ ВПО «Уральский государственный горный университет», 2012. – С. 128-130.

19 Танекеева М.Ш., Абдыкирова Г.Ж., Кшибеков Б.Д., Нурахметова Г.Б. Исследование гидromеталлургической переработки техногенного марганецсодержащего сырья // Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов утилизации техногенных образований: матер. Междун. конгр. 13-15 июня 2012г. – Екатеринбург: ИМЕТ УрО РАН, 2012. – С. 57-62.

20 Танекеева М.Ш., Абдыкирова Г.Ж., Сукуров Б.М., Ибраева Г.М., Исследование физико-химических закономерностей при сернокислотном выщелачивании марганца из техногенного сырья // Современные методы технологической минералогии в процессах комплексной и глубокой переработки минерального сырья: матер. Междун. совещ. 10-14 сентября 2012г. - Петрозаводск, 2012. – С. 301-303.

21 Танекеева М.Ш. Исследование химического обогащения техногенного марганецсодержащего сырья // Комплексное использование минерального сырья. – 2012. – № 1. – С. 78-89.

22 Jiaqing Yin, Xuewei Lv. Dephosphorization of iron ore bearing high phosphorous by carbothermic reduction assisted with microwave and magnetic separation // ISIJ International. – 2012. – V. 52, № 9. – P. 1579-1584.

23 Hongliang Han, Dongping Duan. Innovative method for seprsrting phosphorus and iron from high-phosphorus oolitic hematite by iron nugget process // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2014. – V. 45, – № 5. – P. 1634.

24 Малышев В.П. К определению ошибки эксперимента, адекватности и доверительного интервала аппроксимирующих функций // Вестник НАН РК. – 2000. – № 4. – С. 22-30.

REFERENCES

1 Beloglazov I.N. *Ispolzovaniye organicheskikh vosstanoviteley v gidrometallurgicheskoy pererabotke oksidnykh marganetssoderzhashchikh materialov* (Use of organic reducers in hydrometallurgical processing of the oxidic materials containing manganese). *Zapiski Gornogo instituta*. 2006. 169. 69-70 (In Russ.).

2 Tokayeva Z.M. *O sernokislotnom vyshchelachivanii oksislennykh margantsevykh rud* (About vitriolic leaching of the oxidized manganese ores). *Gornyy zhurnal*. **2000**. 11-12. 92-94 (In Russ.).

3 Telyakov N.M. *Vliyaniye spetsifiki sostava zhelezomargantsevykh konkretykh Tikhogo okeana i Baltiyskogo morya na tekhnologicheskiye pokazateli izvlecheniya tsennykh komponentov* (Influence of specifics of composition of the concretions of the Pacific Ocean and the Baltic Sea containing iron and manganese on technological indicators of extraction of valuable components). *Tsvetnyye metally=Non-ferrous metals*. **2016**. 12. 40 – 45 (In Russ.).

4 Skopov S.V. *Osobennosti vosstanovitel'nogo vyshchelachivaniya margantsevykh rud* (Features of recovery leaching of manganese ores). *Tsvetnyye metally= Non-ferrous metals*. **2004**. 8. 23-26 (In Russ.).

5 Naguman P.N. *Opredeleyeniye rezhima prokhozhdeniya reaktivnykh vyshchelachivaniya margantsa* (Definition of the mode of passing of reaction of leaching of manganese). *Obogashcheniye rud=Ore dressing*. **2008**. 4. 33-34 (In Russ.).

6 Patent 2223340 RU. *Sposob pererabotki marganetssoedershashchikh materialov* (Way of processing of the raw materials containing manganese). Malov E.I., Katkov A.L., Svetsitskiy A.T. Opubl. 06.05.2002. (In Russ.).

7 Dzyuba O.I. *Kombinirovannaya skhema pererabotki margantsevykh rud pirolizit-psilomelanovogo sostava* (The combined scheme of processing of manganese ores structure manganous peroxide-psilomelan). *Obogashcheniye rud*. **2003**. 1. 18-22 (In Russ.).

8 Patent 2171305 RU. *Sposob izvlecheniya margantsa* (Way of extraction of manganese). Larin V.K., Litvinenko V.G., Sazanov N.P., Litvinenko L.G., Gorbunov V.A. Opubl. 27.07.2001. (In Russ.).

9 Naguman P.N. *Ispolzovaniye peroksida vodoroda v kachestve vosstanovatelya pri vyshchelachivanii dioksida margantsa* (Use of hydrogen peroxide as reducer at manganese dioxide leaching). *Obogashcheniye rud*. **2007**. 5. 23-26 (In Russ.).

10 Patent 2280089 RF. *Sposob pererabotki marganetssoedershashchikh materialov* (Way of processing of the materials containing manganese). Pavlov A.I., Shishova I.V. Opubl. 23.10.2003. (In Russ.).

11 Naguman P.N. *Kineticheskiye osobennosti protsessov vyshchelachivaniya margantsa* (Kinetic features of process of leaching of manganese). *Obogashcheniye rud*. **2007**. 4. 26-28 (In Russ.).

12 Patent 2296174 RU. *Rastvor dlya vyshchelachivaniya oksidno-margantsevykh rud* (Solution for leaching of oxide-manganese ores). Nevskaya E.Yu., Gorichev I.G. i dr. Opubl. 04.07.2005. (In Russ.).

13 Patent 2222624 RU. *Sposob pererabotki margantsevykh karbonatnykh rud* (Way of processing of manganese carbonate ores). Khismatullin S.G., Shapovalov V.D. i dr. Opubl. 04.02.2002. (In Russ.).

14 Patent 2213155 RU. *Sposob pererabotki bednykh margantsevykh rud, shlamov i pyli ferrosplavnykh pechey* (Way of processing of poor manganese ores, slimes and dust of ferroalloy furnaces). Malov E. I., Katkov A.L., Svetsitskiy A.T. Opubl. 03.01.2002. (In Russ.).

15 Patent 2176679 RU. *Sposob izvlecheniya margantsa iz margantsevykh rud* (A way of extraction of manganese from manganese ores). Abdrashitov Ya.M., Dmitriyev Yu.K., Zakharova N.V. i dr. Opubl. 10.12.2001. (In Russ.).

16 Patent 2172358 RU. *Sposob pererabotki marganetssoedershashchikh materialov* (Way of processing of marganetssoedershashchy materials). Sirina T.P., Mizin V.G., Gaydt D.D. Opubl. 20.08.2001. (In Russ.).

17 Bekturganov N.S., Abdykirova G.Zh., Tanekeyeva M.Sh., Sukurov B.M., Ibrayeva G.M., Abisheva A.E. *Issledovaniye vyshchelachivaniya margantsa iz tekhnogennogo syria - shlamov rudy mestorozhdeniya Vostochnyy Kamys* (Research of leaching of manganese from technogenic raw materials - field ore slimes East Kamys). *Sovremennyye resursoberegayushchiye tekhnologii. Problemy i perspektivy: mater. II-y Mezhdunar. nauch.-prakt. konf.* (Materials of the II International scientific and practical conference "Modern resource-saving technologists. Problems and prospects") 1 – 5 oktyabrya 2012g. Odessa, **2012**. 17-25. (In Russ.).

18 Tanekeyeva M.Sh., Abdykirova G.Zh., Tusupbayev N.K., Kshibekov B.D. *Pererabotka marganetssoedershashchego shlama s primeneniym vosstanovitel'nogo vyshchelachivaniya* (Processing of the slime containing manganese with application of recovery leaching). *Nauchnyye osnovy i praktika pererabotki rud i tekhnogennogo syria: tr. Mezhdunar. nauch.-prakt. konf.* (Works of the International scientific and practical conference "Scientific Bases and Practice of Processing of Ores and Technogenic Raw Materials") 18-19 aprelya 2012g. Ekaterinburg: GOU VPO «Uralskiy gosudarstvennyy gornyy universitet», **2012**. 128-130 (In Russ.).

19 Tanekeyeva M.Sh., Abdykirova G.Zh., Kshibekov B.D., Nurakhmetova G.B. *Issledovaniye gidrometallurgicheskoy pererabotki tekhnogennogo marganetssoedershashchego syria* (Research of hydrometallurgical processing of the technogenic raw materials containing manganese). *Fundamentalnyye issledovaniya i prikladnyye razrabotki protsessov utilizatsii tekhnogennykh obrazovaniy: mater. Mezhdun. kongr.* (Materials of the International congress "Basic Researches and Applied Developments of Processes of Utilization of Technogenic Educations") 13-15 iyunya 2012g. Ekaterinburg: IMET UrO RAN, **2012**. 57-62 (In Russ.).

20 Tanekeyeva M.Sh., Abdykirova G.Zh., Sukurov B.M., Ibrayeva G.M. *Issledovaniye fiziko-khimicheskikh zakonornostey pri sernokislotnom vyshchelachivanii margantsa iz tekhnogennogo syria* (Research of physical and chemical regularities at

vitriolic leaching of manganese from technogenic raw materials). *Sovremennyye metody tekhnologicheskoy mineralogii v protsessakh kompleksnoy i glubokoy pererabotki mineralnogo syr'ya: mater. Mezhdun. soveshch.* (Materials of the International meeting "Modern methods of technological mineralogy in processes of complex and deep processing of mineral raw materials") 10-14 sentyabrya 2012g. Petrozavodsk, **2012**. 301-303. (In Russ.).

21 Tanekeyeva M.Sh. *Issledovaniye khimicheskogo obogashcheniya tekhnogennogo marganetsoderzhashchego syr'ya* (Materials of the International meeting "Modern methods of technological mineralogy in processes of complex and deep processing of mineral raw materials"). *Kompleksnoye ispol'zovaniye mineralnogo syr'a*. **2012**. 1. 78-89 (In Russ.).

22 Jiaqing Yin. Xuewei Lv. Dephosphorization of iron ore bearing high phosphorous by carbothermic reduction assisted with microwave and magnetic separation. *ISIJ International*. **2012**. 52. 9. 1579-1584 (In Eng.).

23 Hongliang Han. Dongping Duan. Innovative method for seprsting phosphorus and iron from high-phosphorus oolitic hematite by iron nugget process. *Metallurgical and Materials Transactions B*. **2014**. 45. 5. 1634 (In Eng.).

24 Malyshev V.P. *K opredeleniyu oshibki eksperimenta. adekvatnosti i doveritelnogo intervala approksimiruyushchikh funktsiy* (To definition of an error of experiment, adequacy and a confidential interval of the approximating functions). *Vestnik NAN RK*. **2000**. 4. 22-30 (In Russ.).

С. М. ИСАБАЕВ¹, Х. М. КҮЗГІБЕКОВА¹, Е. В. ЖИНОВА¹, И. М. ЖИЛИНА¹, А. Т. ЖАМҰХАМЕТОВА²

¹Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды, Қазақстан, * e-mail: lab-isabaev@rambler.ru

²Қарағанды мемлекеттік техникалық университеті, Қарағанды, Қазақстан

ЖОҒАРЫСАПАЛЫ ӨНІМДЕРДІ АЛУҒА БАҒЫТТАЛҒАН КОНДИЦИЯҒА САЙ ЕМЕС МАРГАНЕЦҚҰРАМДЫ ШИКІЗАТТЫ ГИДРОМЕТАЛЛҮРГИЯ АРҚЫЛЫ ҚАЙТА ӨНДЕУ

Түйіндеме. Қазақстан Республикасының экономикасында ферроқорытпалар өндірісі жетекші орын алуда. Бастапқы мөлшері бойынша бай марганецті шикізаттың сарқылуына байланысты техногенді өнімдерді, яғни кедей кондициялы емес кендер мен ферроқорытпа өндірісінің қалдықтарын өндеуге тартудың қажеттілігі туындауда. Марганецті қорытпаларды өңдейтін өңірлердегі қоршаған ортаны қорғау тұрғысынан алғанда тозаң аулаудың жаңа тиімді үрдістерін енгізіу, шығын газдары мен шламдарды тазарту мәселелері, қалдықтарды бейтараптандыру және қайта кәдеге жарату көкейтесті міндеттер болып табылады: Қорытылатын ферроқорытпаның мақсатты элементінен тұратын, ұсақ түйіршікті материалдарды қайта іске асырудың тиімді технологиялық сұлбаларын құрау өндірістің тиімділігін жоғарлатуда экономикалық тиімді және экологиялық таза іс-шара болып табылады. Күкірт қышқылында шаймалау құрамында марганеці бар шикізаттарды гидрометаллургиялық жолмен өндеудегі сұлбалардың көпшілігіндегі басты операция болып табылады. Тотықсыздандырғыш ретінде сутек пероксиді, металданған темір, пиритті концентрат, күкіртті газ, сульфитті-бисульфитті ерітінділер қолданылады. Мақалада Ақсу ферроқорытпалар зауытындағы силикомарганец өндірісінің марганецті тозаңдарын гидрометаллургиялық жолмен өндеудің нәтижелері көрсетілген. Оксидті қосылыс- псиломеланды (MnOMnO₂) ерітіндіге өткізу үшін күкірт қышқылды ерітіндіде тотықсыздандырғыштың болуы қажет, сондай . тотықсыздандырғыш ретінде пирит концентраты қолданылды. Экспериментті математикалық жоспарлаудың ықтималды-детерминделген әдісі бойынша күкірт қышқылымен шаймалау жағдайында марганец диоксидінің тотықсыздануына пириттің ықпалы зерттелді. Шаймалау үрдісінің анықтаушы факторларына жататындар мыналар: температура, үрдістің ұзақтығы, пириттің қосылатын мөлшері, күкірт қышқылының концентрациясы. Жеке тәуелділіктің маңызды теңдіктері негізінде марганецті тозаңды пириттің қатысуындағы күкіртті қышқылмен шаймалаудың математикалық моделі/үлгісі жалпылама теңдік түрінде құрастырылды:

$$Y_{ЕСЕП} = 3,7 \cdot 10^{-6} (0,9399x_1 + 5,1847)(-13,761x_2^2 + 62,507x_2 + 23,402)(-0,7429x_3^2 + 14,143x_3 + 23,4)(-0,0071x_4^2 + 1,466x_4 + 18,323).$$

Алынған теңдік негізінде марганецті күкірт қышқылы ерітіндісінде шаймалаудың оңтайлы шарттары таңдап алынды: температурасы - 70°C, ұзақтығы - 3 сағ, күкірт қышқылының концентрациясы - 5%, пирит концентратын қоспау - 90% тозаң салмағынан. Марганецті бөлу дәрежесі 95,8 пайызды құрады.

Түйін сөздер: марганецті тозаңдар, күкірт қышқылымен шаймалау, пиритті концентрат, оңтайлы режим, бөлу дәрежесі, гидрометаллургиялық өндеу, марганец диоксиді.

S. M. ISABAYEV¹, H. M. KUZGIBEKOVA¹, E. V. ZHINOVA¹, I. M. ZILINA¹, A. T. ZHAMUKHAMETOVA²

¹Himiko-Metallurgical Institute named after Zh. Abishev, Karaganda, Kazakhstan, * e-mail: lab-isabaev@rambler.ru

²Karaganda State Technical University, Karaganda, Kazakhstan

HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF NON-CONCENTRATED MANGANESE-CONTAINING RAW MATERIAL WITH RECEIVING HIGH-QUALITY PRODUCTS

Abstract. The production of ferroalloys occupies a leading position in the economy of the Republic of Kazakhstan. With the depletion of rich in the content of the initial manganese raw materials, a problem arose that it was necessary to involve technogenic products, i.e. poor sub-standard ores and wastes produced by ferroalloys. From the point of view of environmental protection of regions producing manganese alloys, the current tasks are: the introduction of new efficient dust collection processes; issues of cleaning of waste gases and sludges; neutralization and utilization of waste. The creation of rational technological schemes for the utilization of dispersed materials that contain the target element of the ferroalloy to be melted is an economically viable and environmentally sound measure for increasing the profitability of production. Sulfuric acid leaching is the main operation of most schemes of hydrometallurgical processing of manganese-containing raw materials. Hydrogen peroxide, metallic iron, pyrite concentrate, sulfur dioxide, sulfite-bisulphite solutions used as the reducing agent. The article presents the results of hydrometallurgical processing of manganese dusts produced by the silicomanganese of the Aksu Ferroalloy Plant. To convert the solution of psilomelane ($MnOMnO_2$) - an oxide compound, in which manganese is represented in silicomanganese dust, the presence of a reducing agent in the sulfuric acid solution, which is used as a pyrite concentrate, is necessary. The effect of pyrite on the reduction of manganese dioxide during leaching with sulfuric acid studied by mathematical planning of the experiment by a probabilistic-deterministic method. The determining factors of the leaching process are: temperature, duration of the process, amount of pyrite added, concentration of sulfuric acid. On the basis of significant equations of partial dependence, a mathematical model for the leaching of manganese dust by sulfuric acid in the presence of pyrite is compiled in the form of a generalized equation:

$$Y_{\text{расч}} = 3,7 \cdot 10^{-6} (0,9399x_1 + 5,1847)(-13,761x_2^2 + 62,507x_2 + 23,402)(-0,7429x_3^2 + 14,143x_3 + 23,4)(-0,0071x_4^2 + 1,466x_4 + 18,323).$$

On the basis of the obtained equation, the optimal conditions for manganese leaching into a sulfuric acid solution are selected: temperature 700 °C, duration 3 hours, sulfuric acid concentration 5 %, additive of pyritic concentrate 90 % of the dust weight. The degree of manganese extraction was 95.8 %.

Keywords: manganese dusts, sulfuric acid leaching, pyrite concentrate, optimal regime, extraction degree, hydrometallurgical processing, manganese dioxide.

Поступила 11.09.2018

УДК 669.1/2 3/295:622 – 15:622.788/7 621.928.8
МРНТИ 53.37.35
<https://doi.org/10.31643/2018/6445.44>

Комплексное использование
минерального сырья. № 4. 2018.
ISSN 2616-6445 (Online), ISSN 2224-5243 (Print)

А. Т. МАМУТОВА^{1,3}, А. А. УЛЬТАРАКОВА^{1*}, Е. И. КУЛЬДЕЕВ¹, А. М. ЕСЕНГАЗИЕВ^{1,2}

¹Институт металлургии и обогащения, Алматы, Казахстан, *e-mail: ult.alma@mail.ru

²Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

³Усть-Каменогорский титано-магниевого комбинат, Усть-Каменогорск, Казахстан

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРЕДЛАГАЕМЫЕ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ ПЕРЕРАБОТКИ ХЛОРИДНЫХ ОТХОДОВ ТИТАНО-МАГНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Received: 11 June 2018 / Peer reviewed: 25 September 2018 / Accepted: 15 October 2018

Резюме. Рассмотрена проблема утилизации хлоридных отходов, образующихся при получении губчатого титана из ильменитовых концентратов в процессе Кроля и металлического магния электролизом из природного карналлита. Техногенные хлорсодержащие отходы представляют значительную опасность для окружающей среды, загрязняя почвы и природные воды при выбросах их в атмосферу, при сбросе образующихся кислых промышленных сточных вод в водные объекты, при размещении твердых отходов в шламохранилищах. Хлоридные отходы титанового производства являются эффективными добавками в буровые растворы, улучшающие различные структурно-механические свойства последних. Предложен способ обезвреживания хлорсодержащих отходов путем перевода в водонерастворимую малотоксичную форму нейтрализацией кислых пульп известковым молоком. С хлоридными отходами теряются калий, магний, ниобий, тантал, скандий, марганец, хром и другие ценные металлы. В отходах титаномагниевого производства содержатся также рубидий и цезий, распределение которых по промпродуктам и отходам недостаточно изучено. Представлен обзор экологически безопасных, экономически оправданных технологий по переработке хлоридных отходов, который показал возможность извлечения скандия, ниобия и редкоземельных элементов и возврат в производство титана и магния. В связи с истощением минеральных сырьевых источников редких металлов переработка техногенных отходов является актуальной и перспективной.

Ключевые слова: хлоридные отходы, карналлит, ниобий, калий, магний, хлорирование, выщелачивание, редкоземельные элементы,

Введение. Крупнейшими производителями титановой губки являются шесть стран, в порядке производства: Китай, Япония, Россия, Казахстан, США и Украина [1]. В 2014 году Китай предоставил 34 % титановой губки, производимой по всему миру, причем общая производственная мощность достигала 150 000 тонн в год [2, 3].

Процесс Кроля является основным методом получения титановой губки во всех странах мира – производителях титановой губки [4], который заключается в магнийтермическом восстановлении тетрахлорида титана при 850 °С. Для проведения процесса в производственную цепочку включено производство металлического магния электролизом из его расплавленных солей. Сырьем для получения электролизного магния является обезвоженный карналлит, а отработанный электролит применяется при хлорировании титановых шлаков. Природный карналлит предварительно обогащают и обезвоживают. На стадиях хлорирования

титанового шлака и электролиза магния образуется значительное количество хлоридных отходов.

Промышленные отходы представляют опасность для окружающей среды, загрязняя почвы и природные воды при выбросах их в атмосферу, при сбросе формирующихся промышленных сточных вод в водные объекты, а также при размещении твердых отходов в шламохранилищах [5].

Шламы карналлитовых хлораторов магниевого производства на сегодняшний день являются не утилизируемыми отходами. Шламохранилища являются явными и потенциальными источниками экологической опасности. В результате миграции химических веществ, содержащихся в металлургических шлаках, с территории их размещения происходит загрязнение почвы, грунтовых и поверхностных вод, а также выделение промышленной пыли в атмосферу при их высыхании.

В связи с изложенным, а также учитывая, что объемы производства титана и магния в ближайшей перспективе не будут сокращаться в силу стратегического значения этих материалов, разработка экологически безопасных, экономически оправданных и проверенных в производственных условиях методов утилизации и обезвреживания указанных промышленных отходов с целью минимизации отрицательного воздействия данных производств на окружающую среду является актуальной задачей.

Существующие способы переработки хлоридных отходов титано-магниевого производства. В настоящее время существует способ нейтрализации отработанных расплавов и возгонов титановых хлораторов [6], включающий:

- гидроразмыв отработанного расплава;
- циркуляцию пульпы до получения насыщенных по хлоридам растворов;
- нейтрализацию известковым молоком до $\text{pH} = 8,0 - 8,5$ и флокуляцию осадка;
- фильтрование и промывку осадка.

Непромытый осадок содержит, мас. %: 8,0 Fe; 2,1 Cr; 2,3 Mn; 0,9 Al; $\leq 0,03$ Th; 9,4 водорастворимых хлоридов натрия, калия, магния и кальция. Этот осадок представляет собой хранимую водонерастворимую малотоксичную форму отходов и может быть вывезен в отвал либо использован на предприятиях стройиндустрии.

Известно [7], что отходы титанового производства являются эффективными добавками в буровые растворы, улучшающие различные структурно-механические свойства последних. Показано, что введение в буровые растворы отходов хлоридов в количестве 0,5-1,5 % приводит к снижению вязкости буровых растворов за счет коагуляции дисперсной глинистой фазы ионами поливалентных металлов.

В работе [8], рассматривается способ обезвреживания хлоридных пылей титановых хлораторов на промышленном оборудовании непосредственно на месте их образования методом термогидролиза. Хлоридная пыль в виде пульпы ($\text{pH}=1-2$, $\rho=1,07$ г/см³) впрыскивается в печь с температурой рабочей зоны 1250-1300 °С. Процесс гидролиза хлоридов железа, марганца и алюминия, входящих в состав хлоридной пыли, протекает с образованием хлористого водорода.

Отходы титанового производства, отработанный плав титановых хлораторов, несмотря на их многокомпонентность и сравнительно невысокое содержание скандия (0,01-0,03 %), являются весьма удобным и перспективным сырьем для извлечения данного металла. Это обусловлено тем, что большая часть скандия (75-80 %) находится в легковскрываемой форме, в виде хлорида. Поэтому выщелачивание отходов при $T:Ж \geq 1,8$ может быть осуществлено водой или различными обратными промывными растворами. Для того чтобы с кислотными растворами не терялся торий и продукты его распада была предложена и испытана в опытно-промышленном масштабе комбинированная осадительно-сорбционная технология, заключающаяся в предварительном осаждении из исходного раствора гидроксидов хрома, скандия, титана, циркония, тория и продуктов его распада [9].

По приведенной стандартной технологии извлечения скандия [10] отработанный плав титановых хлораторов - отходы производства тетрахлорида титана содержащий 0,01-0,03 % оксида скандия, выщелачивают в слабом растворе (20-40 г/дм³) соляной кислоты. Скандий, находящийся в отработанном преимущественно в виде хлорида, переходит в раствор, который подвергают фильтрации, корректировке по содержанию хлоридов железа (оптимальная концентрация хлорного железа в растворе 5-10 г/дм³) и затем направляют на экстракцию. Экстракцию скандия осуществляют 70 % раствором трибутилфосфата (ТБФ) в керосине. Органическую фазу, обогащенную скандием, обрабатывают для отмывки от примесей крепкой (220-240 г/дм³) соляной кислотой, затем скандий переводят в водную фазу (реэстракт) с помощью 7 % раствора соляной кислоты. Из реэстракта щавелевой кислотой осаждают оксалаты скандия и других металлов, полученную пульпу фильтруют, осадок оксалатов сушат и прокачивают при 700 °С и получают технический оксид скандия, содержащий 40-60 % оксида скандия.

Результаты совершенствования стандартной технологии приведены в работе [11]. В качестве растворителя отработанного расплава титановых хлораторов были апробированы соляная кислота, вода и серная кислота. Установлено, что максимальная степень извлечения скандия в раствор при использовании серной кислоты и превышает извлечение в соляную кислоту в 1,5 раза.

На АО «Усть-Каменогорский титано-магний комбинат» (АО «УКТМК», Казахстан) при максимальной загрузке мощностей ежегодно образуется до 76 тыс. т хлоридных отходов, общий объем отходов на трех хвостохранилищах составляет более 1,5 млн. тонн. Хлоридные отходы предприятия включают в себя: отработанный расплав титановых хлораторов (ОРТХ) 30000 т – 39,5 %; отработанный расплав ванадиевых хлораторов (ОРВХ) 3000 т – 3,9 %; отработанный расплав хлоркалийевого электролита (ОХКЭ) 30000 т – 39,5 %; отработанный расплав хлормагниевого электролита (ОХМЭ) 6000 т – 7,9 %; шламы карналлитовых хлораторов (ШКХ) – 2000 т – 2,6 %; возгоны электролизеров (ВЭ) 500 т – 0,7 %; возгоны карналлитовых хлораторов (КХ) 500 т – 0,7 %; возгоны пылевых камер системы конденсации титановых хлораторов (ПК) 4000 т – 5,2 % [12].

С хлоридными отходами АО «УКТМК» теряются калий, магний, ниобий, тантал, скандий, марганец, хром и другие ценные металлы. В отходах титаномагниевого производства содержатся также рубидий и цезий, распределение которых по промпродуктам и отходам недостаточно изучено.

В АО «Институт металлургии и обогащения» (АО «ИМиО») совместно с АО «УКТМК» на протяжении ряда лет проводятся исследования по переработке хлоридных отходов титано-магниевого производства. Разработана перспективная технология термовакuumной регенерации металлического магния из солевых хлоридных отходов печи непрерывного рафинирования (ПНР). Содержание металлического магния в шламе ПНР в виде корольков (1-5 мм) 10-40 мас. %. Выбраны оптимальные условия сублимации магния: температура 1030 °С и выдержка 1 час. При этом получен магнийевый конденсат (выход 32,4 %), состава мас. %: 99,87 Mg, 0,003 Fe, 0,01 Si, 0,001 Al, 0,1 Ca, 0,001 Mn, 0,001 Na, 0,001 K, 0,001 Cu, 0,01 Ti [13].

Проведены полупромышленные испытания разработанной технологии в цехе дистилляции и восстановления тетрахлорида титана АО «УКТМК». Сквозное извлечение магния в возгоны составило 90,2 %, ориентировочный годовой экономический эффект – 600 тыс. долл. США. При возгонке магния из хлоридных отходов при температуре 850-900 °С получается достаточно чистый

конденсат металла, содержащий 99,9 % магния. Такой магний можно использовать и как товарный в виде чушек, и как восстановитель для перевода тетрахлорида титана в губку.

В работе [14] приведены результаты исследования возможности регенерации карналлита из ОРТХ и шламы магниевого производства: шлам ПНР, шлам магниевого электролизера хлормагниевого схемы (ШМЭХС), шлам магниевого электролизера карналлитовой схемы (ШМЭКС). Содержание хлоридов калия, магния и натрия приведены на рисунке 1.

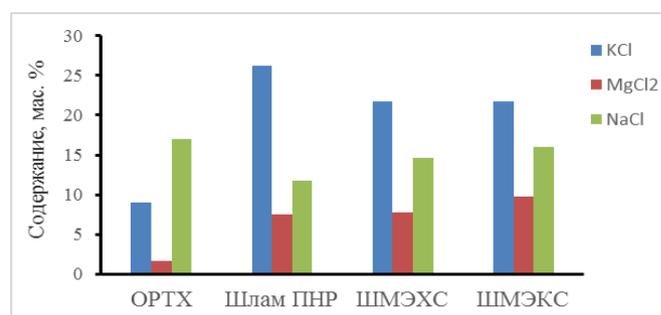


Рисунок 1 - Содержание KCl, MgCl₂, NaCl в хлоридных отходах АО «УКТМК»

Основной целью разработанной технологии было получение солевого раствора с карналлитовым модулем KCl/MgCl₂ = 0,8-1,0.

При водном выщелачивании шламов ПНР и ШМЭКС получены растворы с высоким содержанием примесей марганца, что делает их непригодными для дальнейших исследований.

Установлено, что при выщелачивании хлоридных отходов водой раствор имел карналлитовый модуль 2,0-2,9. Кроме того, раствор загрязнен железом, кремнием, марганцем и алюминием.

Для насыщения растворов выщелачивания магнием и одновременной очисткой от примесей использовали шламы магневых электролизеров. На первом этапе получали раствор водного выщелачивания с pH 1,2-1,8, который укрепляли соляной кислотой до pH 0,5. Затем порционно вводили ШМЭХС до pH 6,8-7,6. Данный прием позволяет осадить примесные металлы и практически полностью растворить оксид магния ШМЭХС, что обеспечивает требуемый карналлитовый модуль 0,8-1,0. Полученный солевой раствор имел состав, г/дм³: Ti 0,0001-0,0004; Fe 0,001-0,003; Si 0,026-0,033; Mn 0,04-0,06. Выпариванием и кристаллизацией из раствора был получен карналлит, соответствующий требованиям ГОСТ 16109-70.

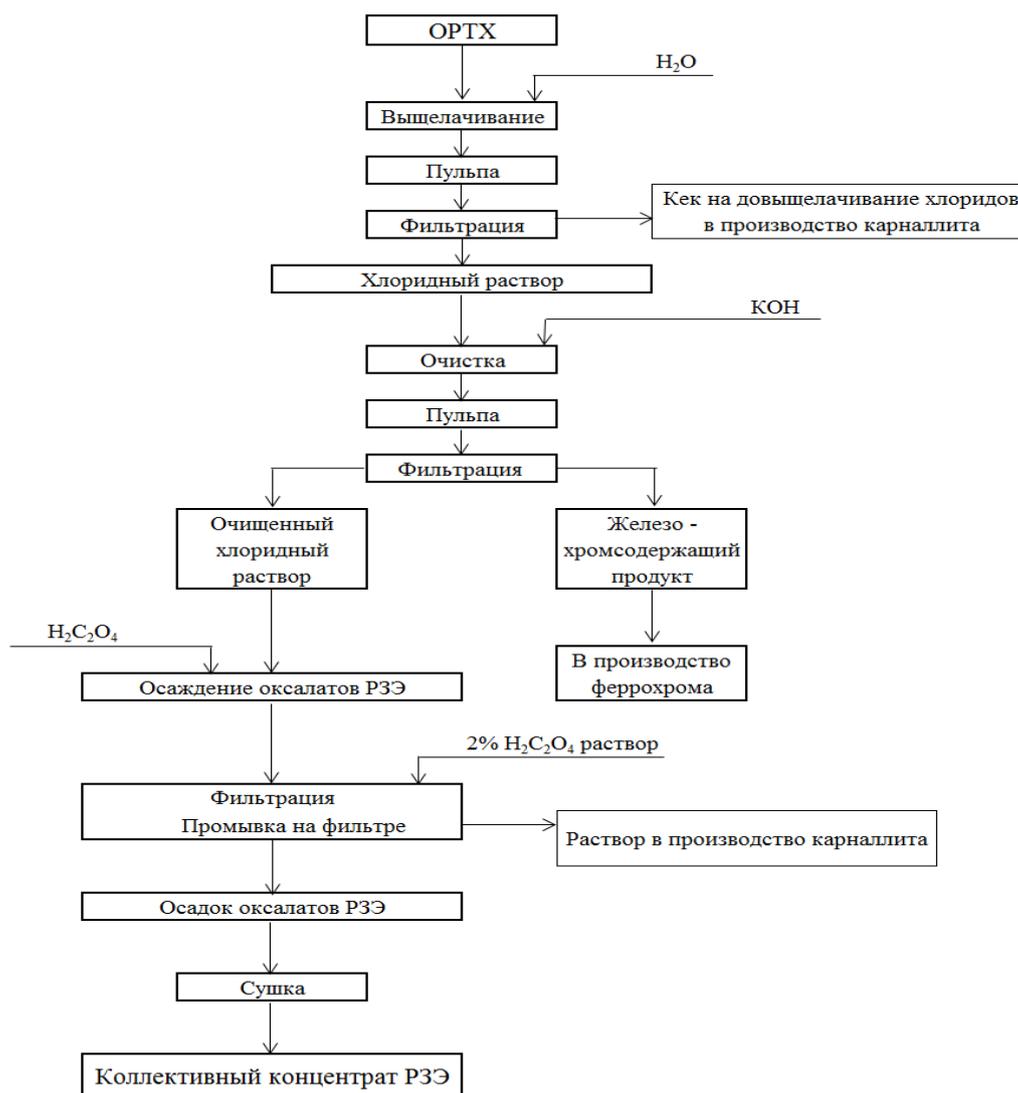


Рисунок 2 – Принципиальная технологическая схема получения концентрата РЗЭ из ОПТХ

В последнее время наблюдается рост востребованности редкоземельных металлов (РЗЭ), применяемых во многих высокотехнологичных отраслях промышленности.

Изучение распределения редкоземельных элементов по хлоридным отходам АО «УКТМК» показало, что одним из потенциальных сырьевых источников редкоземельных элементов являются отработанные расплавы титановых хлораторов. Состав редкоземельных элементов ОПТХ коммерчески привлекателен, так как доля диспрозия составляет 57 %, неодима 8 %, а маловостребованного церия всего 13 % [15]. Технологическая схема разработанной технологии приведена на рисунке 2. По данным химического анализа, содержание оксалатов РЗЭ – 96,0 %. Основные примеси –

оксалаты бария и железа, суммарное содержание которых 3,1 %.

Сквозное извлечение редкоземельных элементов из ОПТХ в коллективный концентрат составило 66 %, ориентировочный годовой экономический эффект технологии составил 530 тыс. долл. США.

По данным АО «УКТМК» проведен анализ распределения ниобия в твердых отходах процесса хлорирования титановых шлаков, который показал, что наибольшее содержание ниобия находится в возгонах пылевых камер (ПК) титанового хлоратора от 0,26 до 0,6 %. Разработанный способ [16, 17] извлечения ниобия из возгонов ПК, состава мас. %: 0,7 Nb; 2,8 Ti; 8,2 Fe; 6,3 K; 0,4 Mg; 2,5 Na; 0,27 Cr; 8,4 Al; 0,9 SiO₂; 0,44 Mn, включает выщелачивание 5 % раствором серной кислоты при соотношении

T:Ж=1:10, температуре 100 °С, продолжительности выщелачивания 2 ч. Состав кека, мас. %: 1,87 Nb; 16,2 Ti; 7,9 Fe; 0,3 Si; 0,1 Cr; 0,2 Mn; 0,7 Al. Извлечение ниобия в кек составило 99,5 %, титана 73,3 %, железа 6,7 %.

В кек переходят помимо титана и ниобия и другие примесные компоненты, которые необходимо отделить от основных металлов. Эффективным методом для этого является процесс хлоридовозгонки, который позволяет перевести в возгоны ниобий, титан в виде хлоридов и таким образом отделить их от большинства примесей. Шихта состояла из кека 89,1 % и антрацита 10,7 %, в качестве связующего компонента при гранулировании использовали сахарную патоку в количестве 0,2 % от веса шихты.

Установлены оптимальные параметры процесса: расход хлора 0,2 дм³/мин, температура 750 °С, время 120 минут. Извлечение ниобия в возгоны составило 95,2 %. Полученные хлоридовозгоны подвергали гидролитической обработке с получением осадка состава, мас. %: 20,16 Nb; 25,8 Ti; 0,7 Fe; 0,42 Si; 0,86 Al; 0,046 Mn. Извлечение ниобия в осадок составило 98,8 % [18]. Полученный осадок может быть переработан с получением чистого пентаоксида ниобия по известным методикам.

Полученный раствор от выщелачивания возгонов ПК состава, г/дм³: 12,4 Fe; 4,1 Al; 2,5 Mn; 42 SO₄²⁻; 7,5 К; <0,1 Mg; 3,2 Na очищали обожжённым оксидом кальция. Из очищенного раствора состава, г/дм³: 0,01 Fe; 0,03 Al; 0,04 Mn; 0,01 SO₄²⁻; 24,4 KCl; 156,0 MgCl₂; 4,3 NaCl выделяли карналлит [19, 20].

В настоящее время АО «УКТМК» продолжает работы по обезвреживанию и утилизации промышленных хлорсодержащих сточных вод титаномагниевого производства с целью получения компактного осадка и жидкой фазы, пригодной для использования в водообороте предприятия. В отличие от существующей технологии реагентной очистки промстоков титаномагниевого производства, основанной на методе осветления промышленных сточных вод отстаиванием в шламонакопителях, предлагается изменение условий реагентной очистки промстоков (кислотности жидкой среды), применение процесса декантации с использованием метода центрифугирования и термических методов деминерализации с использованием способа вакуумного выпаривания фугата. Такая технология позволяет значительно сократить

количество твердых остатков и способствует созданию более эффективного замкнутого цикла водоснабжения.

Выводы. Вышеприведенные способы переработки хлоридных отходов ОРТХ, возгонов ПК, шламов магниевого производства позволяют перерабатывать их с извлечением дополнительных продуктов. Однако, основными причинами, сдерживающими утилизацию отходов в полном объеме, являются отсутствие промышленных мощностей по подготовке отходов к утилизации, отсутствие средств для приобретения данных мощностей, а также недостаточно представительных опытно-промышленных испытаний по утилизации отходов из-за отсутствия опытно-промышленных цехов на предприятиях.

Для предприятий, производящих губчатый титан в шламоотвалах которых скопилось значительное количество хлорсодержащих отходов, весьма актуальной задачей по прежнему остается разработка новых технологических схем и процессов переработки хлоридных отходов, позволяющих извлекать все ценные компоненты.

Для обоснования рациональности таких приемов необходимо проведение дополнительных научно-исследовательских работ, проектирование и строительство пилотных установок для комплексной переработки сырья.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 [Электрон. ресурс] – 2018. – URL: <http://www.ereport.ru/articles/commod/titanium.htm>, (дата обращения 12.05.2018)
- 2 Qiongsha Liu, Phil Baker, Hanyue Zhao. Titanium sponge production technology in China // Proceedings of the 13th World Conference on Titanium. San Diego, California, USA, August, – 2015. – P. 177-182.
- 3 Feng Gao, Zuoren Nie, Danpin Yang, Boxue Sun, Yu Liu, Xianzheng Gong, Zhihong Wang. Environmental impacts analysis of titanium sponge production using Kroll process in China // Journal of Cleaner Production. - 2018. -V. 174, - P.771-779. doi: 10.1016/j.jclepro. – 2017.09.240.
- 4 Червоный И.Ф., Листопад Д.А., Иващенко В.И., Сорокина Л.В. О физико-химических закономерностях образования титановой губки // Научные труды «Донецкий национальный технический университет». – Донецк, Металлургия. 2008. Вып. 10 (141). – С. 37-46.
- 5 Теплоухов А.С. Предотвращение загрязнения водных объектов отходами титано-магниевого

производства / автореферат дисс. канд. техн. наук. 2005. – 143 с.

6 Кудрявский Ю.П., Фрейдлина Р.Г., Бондарев Э.И., Азаров В.А., Поляков Ю.А. Технология локальной нейтрализации кислых растворов от гидроразмыва отходов титанового производства // Цветные металлы. – 1992. - №6. – С. 48-50.

7 Будник А.Г., Карпова Л.С. Применение гидролизанных отходов хлоридов титанового производства для очистки буровых растворов / Сборник научных трудов Обезвреживание и переработка отходов титано-магниевого производства Запорожье, 1987. – С. 26-29.

8 Закаблук А.Б., Мовсесов Э.Е., Пивовар А.Г., Свядош И.Ю. Высокотемпературное обезвреживание хлоридных отходов титано-магниевого производства / Сборник научных трудов Обезвреживание и переработка отходов титано-магниевого производства Запорожье, 1987. – С. 13-17.

9 Кудрявский Ю.П., Волков В.В. Концентрирование скандия и тория из отходов производства тетрахлорида титана, их разделение и очистка / Сборник научных трудов Обезвреживание и переработка отходов титано-магниевого производства Запорожье, 1987. – С. 30-37.

10 Пат. 2068392 РФ Способ извлечения скандия из отходов производства тетрахлорида титана // Кудрявский Ю.П., Волков В.В., Яковенко Б.И., Бондарев Э.И. опублик. 27.10.1996.

11 Жиналина А.С., Каленова А.С. Извлечение скандия из отходов титано-магниевого производства и выбор оптимального растворителя // Междунар. научно-практ. конф. «Шаг в будущее: научный и практический опыт развития, научные гипотезы, новизна и апробация результатов исследований в экономике, управлении проектами, педагогике, праве, истории, культурологии, искусствоведении, растениеводстве, биологии, зоологии, химии, политологии, психологии, медицине, филологии, философии, социологии, математике, технике, физике, информатике, градостроительстве. - Санкт-Петербург, -2015. – С. 67-69.

12 Худайбергенов Т.Е., Шаяхметов Б.М., Жаксыбаев А.Н., Несипбаев Р.Р. Эколого-экономическая оценка использования хлоридных отходов производства на УКТМК // Сборник научных трудов КазНИПИцветмет: Переработка полупродуктов и отходов химико-металлургических производств. – Алматы, – 1994. – С. 17-28.

13 Пат. №25952 РК. Способ вакуумтермической переработки шлама печи непрерывного рафинирования магния / Найманбаев М.А., Павлов А.В., Ультаракова А.А., Уласюк С.М., Онаев М.И. Опубли. офиц. бюл. Промышленная собственность МинЮст РК 15.08.2012, №8. – С.54.

14 Инновационный патент РК №19275 РК. Способ получения искусственного карналлита / Степаненко А.С., Алжанбаева Н.Ш. Опубли. 15.04.2008, бюл. №4.

15 Ультаракова А.А., Лохова Н.Г., Найманбаев М.А., Балтабекова Ж.А., Алжанбаева Н.Ш. Разработка комплексной технологии переработки отходов титаномагниевого производства // Материалы шестой между. науч.- практич. конф. «ГЕОТЕХНОЛОГИЯ-2013: Проблемы и пути инновационного развития горнодобывающей промышленности. Институт горного дела им. Д.А. Кунаева. – Алматы. – 2013. –С. 351-355

16 Предпатент №16460 РК. Способ переработки твердых хлоридных возгонов титанового производства / Степаненко А.С., Павлов А.В., Кенжалиев Б.К., Абишева А.Е., Чепрасов А.И., Чайковский С.Н., Ушаков А.М., Халелов А.М., Стукач М.А. Опубли. 15.11.2005, бюл. №11.

17 Инновационный патент РК № 27912. Способ переработки возгонов титановых хлоридов / Ультаракова А.А., Найманбаев М.А., Онаев М.И., Уласюк С.М., Халелов А.М., Алжанбаева Н.Ш. Опубли.25.12.2013, бюл. №12.- С. 22.

18 Инновационный патент РК № 22784 Способ извлечения ниобия из отходов титанового производства / Найманбаев М.А., Павлов А.В., Онаев М.И., Женисов Б.Ж., Халелов А.М. Опубли. 16.08.2010, бюл. №8.

19 Ultarokova A.A., Naymanbaev M.A., Onayev M.I., Alzhanbayeva N.Sh. Processing of chloride waste of titanium-magnesium production // XV Balkan Mineral Processing Congress. – Sozopol, Bulgaria, June 12-16, – 2013. –P.1002-1004.

20 Ультаракова А.А., Найманбаев М.А., Онаев М.И., Алжанбаева Н.Ш., Ахмадиева Н.К. Исследование по получению обогащенного по ниобию промпродукта по схеме обжиг-спекание-выщелачивание // Комплексное использование минерального сырья. – 2014. – №3. –С.46-52.

REFERENCES

1 Electronic resource: <http://www.ereport.ru/articles/commod/titanium.htm>, (access date 12.05.2018). (in Eng).

1 Qiongsa Liu, Phil Baker, Hanyue Zhao. Titanium sponge production technology in China. Proceedings of the 13th World Conference on Titanium. San Diego, California, USA, August, 2015. 177-182. (in Eng.).

2 Feng Gao, Zuoren Nie, Danpin Yang, Boxue Sun, Yu Liu, Xianzheng Gong, Zhihong Wang. Environmental impacts analysis of titanium sponge production using Kroll process in China. *Journal of Cleaner Production* 2018. 174. 771-779. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.09.240. (in Eng).

3 Chervonyy I.F., Listopad D.A., Ivashchenko V.I., Sorokina L.V. *O fiziko-khimicheskikh zakonomernostyakh obrazovaniya titanovoy gubki* (On the physicochemical regularities of titanium sponge formation Nauchnyye trudy «Donetskiy natsionalnyy tekhnicheskij universitet). – Donetsk.

Metallurgiya=Donetsk. Metallurgy **2008**. 10 (141). 37-46. (in Russ).

4 Teploukhov A.S. *Predotvrashcheniye zagryazneniya vodnykh obyektov otkhodami titanomagniyevogo proizvodstva* (Prevention of pollution of water bodies with waste of titanium-magnesium production), avtoreferat diss. kand. tekhn. nauk. **2005**. 143. (in Russ).

5 Kudryavskiy Yu.P., Freydina R.G., Bondarev E.I., Azarov V.A., Polyakov Yu.A. *Tekhnologiya lokalnoy neytralizatsii kislykh rastvorov ot gidrorazmyva otkhodov titanovogo proizvodstva* (The technology of local neutralization of acidic solutions from the hydro-erosion of waste products of titanium production) *Tsvetnyye metally = Non-ferrous metals*. **1992**. 6, 48-50. (in Russ).

6 Budnik A.G., Karpova L.S. *Primeneniye gidrolizovannykh otkhodov khloridov titanovogo proizvodstva dlya ochistki burovnykh rastvorov* (The use of hydrolysed waste of titanium chloride chlorides for cleaning drilling muds) *Sbornik nauchnykh trudov Obezvrezhivaniye i pererabotka otkhodov titanomagniyevogo proizvodstva Zaporozhye*. (Collection of scientific papers Neutralization and processing of waste products of titanium-magnesium production Zaporozhye.), **1987**. 26-29. (in Russ).

7 Zakabluk A.B., Movsesov E.Ye., Pivovarov A.G., Svyadoshch I.YU. *Vysokotemperaturnoye obezvrezhivaniye khloridnykh otkhodov titanomagniyevogo proizvodstva* (High-temperature detoxification of chloride wastes of titanium-magnesium production) *Sbornik nauchnykh trudov Obezvrezhivaniye i pererabotka otkhodov titanomagniyevogo proizvodstva Zaporozh'ye* (Collection of scientific papers Deactivation and processing of waste of titanium-magnesium production Zaporozhye), **1987**. 13-17. (in Russ).

8 Kudryavskiy Yu.P., Volkov V.V. *Kontsentrirvaniye skandiya i toriya iz otkhodov proizvodstva tetrakhlorida titana, ikh razdeleniye i ochistka* (Concentration of scandium and thorium from wastes of production of titanium tetrachloride, their separation and purification) *Sbornik nauchnykh trudov Obezvrezhivaniye i pererabotka otkhodov titanomagniyevogo proizvodstva Zaporozh'ye* (Collection of scientific papers Deactivation and processing of waste of titanium-magnesium production Zaporozhye) **1987**. 30-37. (in Russ).

9 Pat. 2068392 RF *Sposob izvlecheniya skandiya iz otkhodov proizvodstva tetrakhlorida titana* (The method for extracting scandium from waste products of titanium tetrachloride) Kudryavskiy Yu.P., Volkov V.V., Yakovenko B.I., Bondarev E.I. publ. 27.10.1996. (in Russ).

10 Pat. 2068392 of the Russian Federation. Method for extracting scandium from waste products of titanium tetrachloride production. Kudryavskiy Yu.P., Volkov VV, Yakovenko BI, Bondarev E.I. publ. 10.27.1996.

11 Zhinalina A.S., Kalenova A.S. *Izvlecheniye skandiya iz otkhodov titanomagniyevogo*

proizvodstva i vybor optimal'nogo rastvoritelya (Extraction of scandium from waste of titanium-magnesium production and selection of the optimum solvent). *Mezhdunar. nauchno-prakt. konf.* (Intern. scientific and practical work. Conf.). Sankt-Peterburg, **2015**. 67-69. (in Russ).

12 Khudaybergenov T.E., Shayakhmetov B.M., Zhaksybayev A.N., Nesipbayev R.R., *Ekologo-ekonomicheskaya otsenka ispolzovaniya khloridnykh otkhodov proizvodstva na UKTMK* (Ecological and economic assessment of the use of chloride waste products at UKTMP JSC). *Sbornik nauchnykh trudov KazNIPItsvetmet: Pererabotka poluproduktov i otkhodov khimiko-metallurgicheskikh proizvodstv* (Collection of scientific works of KazNIPItsvetmet: Processing of semiproducts and waste products of chemical and metallurgical industries). Almaty, **1994**. 17-28. (in Russ).

13 Pat. №25952 RK. *Sposob vakuumtermicheskoy pererabotki shlama pechi nepreryvnogo rafinirovaniya magniya* (Method of vacuum thermal processing of slurry of a continuous refining furnace for magnesium) Naymanbayev M.A., Pavlov A.V., Ultarakova A.A., Ulasjuk S.M., Onayev M.I.; opubl. ofits. byul. Promyshlennaya sobstvennost MinYust RK. 15.08.2012. 8, 54. (in Russ).

14 *Innovatsionnyy patent RK* (Innovative patent of the Republic of Kazakhstan) № 19275. *Sposob polucheniya iskusstvennogo karnallita* (Method for obtaining artificial carnallite) Stepanenko A.S., Alzhanbayeva N.Sh. opubl. 15.04.2008. 4. (in Russ).

15 Ultarakova A.A., Lokhova N.G., Naymanbayev M.A., Baltabekova Zh.A., Alzhanbayeva N.Sh. *Razrabotka kompleksnoy tekhnologii pererabotki otkhodov titanomagniyevogo proizvodstva* (Development of a comprehensive technology for waste processing of titanium magnesium production). *Materialy shestoy mezhd. nauch.-praktich. konf. «GEOTEKHNologiya-2013: Problemy i puti innovatsionnogo razvitiya gornodobyvayushchey promyshlennosti* (Materials of the Sixth Int. scientific-practical. Conf. "GEOTECHNOLOGY-2013: Problems and ways of innovative development of the mining industry.") Institut gornogo dela im. D.A. Kunayeva. Almaty. **2013**. 351-355. (in Russ).

16 Predpatent RK №16460 *Sposob pererabotki tverdykh khloridnykh vozgonov titanovogo proizvodstva* (Method of processing of solid chloride sublimates of titanium production) Stepanenko A.S., Pavlov A.V., Kenzhaliyev B.K., Abisheva A.E., Cheprasov A.I., Chaykovskiy S.N., Ushakov A.M., Khalelov A.M., Stukach M.A. opubl. 15.11.2005. 11. (in Russ)

17 *Innovatsionnyy patent RK* № 27912 (Innovative patent of the Republic of Kazakhstan) *Sposob pererabotki vozgonov titanovykh khloratorov* (Method for processing the sublimates of titanium chlorators). Ultarakova A.A., Naymanbayev M.A., Onayev M.I., Ulasjuk S.M., Khalelov A.M., Alzhanbayeva N.Sh. opubl.25.12.2013. 12, 22. (in Russ).

18 Innovatsionnyy patent RK № 22784 (Innovative patent of the Republic of Kazakhstan) *Sposob izvlecheniya niobiya iz otkhodov titanovogo proizvodstva* (Method for extraction of niobium from waste products of titanium production) Naymanbayev M.A., Pavlov A.V., Onayev M.I., Zhenisov B.Zh., Khalelov A.M. *Opubl.* 16.08.2010. 8. (in Russ).

19 Ultarakova A.A., Naymanbaev M.A., Onayev M.I., Alzhanbayeva N.Sh. Processing of chloride waste of titanium-magnesium production. *XV Balkan Mineral*

Processing Congress. – Sozopol. Bulgaria. June 12-16. 2013. 1002-1004. (in Eng).

20 Ultarakova A.A., Naymanbayev M.A., Onayev M.I., Alzhanbayeva N.Sh., Akhmediyeva N.K. *Issledovaniye po polucheniyu obogashchennogo po niobiyu promprodukta po skheme obzhig-spekaniye-vyshchelachivaniye* (A study on the preparation of a niobium-enriched industrial product according to the firing-sintering-leaching scheme). *Kompleksnoye ispolzovaniye mineralnogo Syrta=Complex use of mineral resources.* 2014. 3. 46-52. (in Russ).

A. T. МАМУТОВА^{1,3}, А. А. УЛЬТАРАКОВА^{1*}, Е. И. КӨЛЬДҒЕЕВ¹, А. М. ЕСЕНҒАЗИЕВ^{1,2}

¹Металлургия және кен байыту институты, Алматы, Қазақстан, *e.mail: ult.alma@mail.ru

²Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан

³Өскемен титан-магний комбинаты, Өскемен, Қазақстан

ТИТАН-МАГНИЙ ӨНДІРІСІНІҢ ХЛОРИДТЫ ҚАЛДЫҚТАРЫН ҚАЙТА ӨНДЕУ МӘСЕЛЕЛЕРІН ШЕШУ ЖОЛДАРЫ МЕН КӘЗІРГІ ЖАҒДАЙЫ

Түйіндеме. Кроля процесі кезінде кеуекті титанды ильменитті концентраттан және табиғи карналлиттан металдық магнийді электролизбен алған кезде түзілетін хлоридті қалдықтарды утилизациялау проблемасы қаралған. Техногенді хлоридті қалдықтар атмосфераға шығарылуы кезінде топырақты және табиғи суды, түзілген қышқылды өндірістік сулар су объектілерін, шламжинағышта жайғастырылған қатты қалдықтар қоршаған ортаны ластап, айтарлықтай қауіп төндіреді. Бур ерітіндісіне, әр түрлі құрылым-механикалық қасиеттерді арттыру мақсатында, титан өндірісіндегі хлоридті қалдықтар қосу эффективті болып табылады. Хлорлы қалдықтарды әк сүтімен қышқыл пульпаны нейтрализациялаудың, суда ерімейтін токсикалығы төмен формаға өткізудің әдісі ұсынылған. Хлоридті қалдықтармен бірге калий, магний, ниобий, тантал, скандий, марганец, хром және тағы басқа металдар жоғалады. Промпродукт және қалдықтарда таралуы бойынша әзірше дұрыс зерттелінбеген рубидий және цезий титанмагний өндірісіндегі қалдықтарда кездеседі. Скандийді, ниобийді және сирек жер элементтерін хлоридті қалдықтардың алуға және титан мен магнийді қайта өндіріске қосуға мүмкіндік тудыратын экологиялық қауіпсіз, экономикалық орынды технологиялар бойынша шолу көрсетілген. Сирек жер металдарының минералды шикізаты көздерінің сарқылуымен техногенді қалдықтарды қайта өндеу актуальді және перспективті болып табылады.

Түйін сөздер: хлоридті қалдықтар, сирек жер элементтері, карналлит, ниобий, калий, магний, хлорлеу, шаймалау

A.T. MAMUTOVA^{1,3}, A.A. ULTARAKOVA^{1*}, E.I. KULDEEV¹, A.M. ESENGAZIEV^{1,2}

¹Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, Almaty, Kazakhstan, *e.mail: ult.alma@mail.ru

²Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev, Almaty, Kazakhstan

³Ust-Kamenogorsk Titanium and Magnesium Plant, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

MODERN CONDITION AND PROPOSED SOLUTIONS FOR PROCESSING CHLORIDE WASTE PROCESSES OF TITANIUM-MAGNESIUM PRODUCTION

Abstract. The problem of utilization of chloride wastes formed in the production of sponge titanium from ilmenite concentrates in the process of Krol and metallic magnesium by electrolysis from natural carnallite is considered. Technogenic chlorinated wastes represent a significant danger to the environment, polluting soils and natural waters when they are released into the atmosphere, when acidic industrial wastewater is discharged into water bodies, when solid wastes are placed in sludge storages. Chloride wastes of titanium production are effective additives in drilling muds, improving the various structural and mechanical properties of the latter. A method for neutralizing chlorine-containing waste is proposed by transferring it into a water-insoluble, low-toxic form by neutralizing acidic pulps with lime milk. With chloride waste, potassium, magnesium, niobium, tantalum, scandium, manganese, chromium and other valuable metals are lost. In the waste of titanomagnesium production there are also rubidium and cesium, the distribution of which by industrial products and wastes is not sufficiently studied. An overview of ecologically safe, economically viable technologies for the processing of chloride wastes is presented, which showed the possibility of extracting scandium, niobium and rare earth elements and returning to the production of titanium and magnesium. In connection with the depletion of mineral raw materials sources of rare metals, processing of man-made waste is relevant and promising.

Key words: chloride waste, rare earth elements, carnallite, niobium, potassium, magnesium, chlorination, leaching

Поступила 11.06.2018

УДК 338.22.021.2
МРНТИ 06.54.31
<https://doi.org/10.31643/2018/6445.45>

Комплексное использование
минерального сырья. № 4.2018.
ISSN 2616-6445 (Online), ISSN 2224-5243 (Print)

Г. Ж. АЛИБЕКОВА¹, Г. Ж. ТАЯУОВА², Ж. Б. ИЛЬМАЛИЕВ^{2,3}

¹Институт экономики Комитета науки МОН РК, Алматы, Казахстан *e.mail: g_alibekova@mail.ru

²Институт металлургии и обогащения, Алматы, Казахстан

³Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

ПРОБЛЕМЫ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОГРАММ СОДЕЙСТВИЯ КОММЕРЦИАЛИЗАЦИИ НАУЧНЫХ РАЗРАБОТОК В КАЗАХСТАНЕ

Received: 20 August 2018 / Peer reviewed: 20 September 2018 / Accepted: 8 October 2018

Резюме. В связи с ограниченностью экономических ресурсов остается всегда острым вопрос об эффективности государственных вложений в сферу науки и инноваций. Существующая научная литература отражает результаты исследований по тематике эффективности государственных вложений, как на национальном уровне, так и на уровне различных государственных программ развития. В Казахстане этот исследовательский вопрос достаточно слабо изучен. В статье осуществляется попытка внести вклад в данный исследовательский пробел. Рассматриваются вопросы теории и практики использования индикаторов для оценки эффективности программ содействия коммерциализации научных разработок. Изучены показатели оценки эффективности программ коммерциализации научных исследований и разработок Республики Казахстан, таких как программы Международного банка реконструкции и развития, Министерства образования и науки Республики Казахстан, Фонда науки, Национального агентства технологического развития. Произведен анализ развития индикаторов норвежской программы FORNY. Сравнительное исследование показало, что работа по оценке эффективности программ коммерциализации требует перехода на постоянную и системную основу. Особое внимание предлагается уделить выработке и применению показателей поведенческой дополненности (process additionality) и вовлечению местных уполномоченных органов в оценку эффективности программ на региональном местном уровне, что позволит повысить уровень их вовлеченности в реализацию этих программ.

Ключевые слова: оценка эффективности, программа коммерциализации, индикаторы эффективности

Введение. Правительствами стран выдвигается множество инициатив в целях содействия коммерциализации исследований и разработок. Ход последствия этих инициатив остаются спорными [1, 2], количество патентов, спиноф-компаний и лицензий значительно возросли во многих странах [3, 4]. По мнению ученых, три фактора ускорили это развитие [5]. Во-первых, многие страны по закону Байя-Доуля передали права интеллектуальной собственности университетам. Во-вторых, усилилось институциональное давление на университеты по участию в коммерциализации исследований. В третьих, произошел значительный рост государственной поддержки спиноф-компаний, испытывающих дефицит финансирования.

Несмотря на растущий интерес к коммерциализации научных результатов, существует мало показателей для оценки

эффективности программ коммерциализации [3,6]. Исследование правительства Канады показало доминирование в оценке эффективности программ коммерциализации таких показателей как патенты, лицензии и создание спиноф-фирм [2]. Другое исследование показало, что использование таких показателей как лицензии и спиноф-фирмы, является недостаточным для того, чтобы уловить сложности инновационного процесса и что высокая зависимость от таких показателей может привести к тому, что участники будут заниматься контрпродуктивной деятельностью [7]. Ключевой задачей при разработке показателей коммерциализации является риск того, что эти показатели приведут к чрезмерной переоценке менее важных и чрезмерно дорогих механизмов передачи знаний.

Однако, на национальном и региональном

уровнях экономические последствия коммерциализации научных результатов связаны не только с экономической выгодой от каждого отдельного проекта, но и с максимизацией социальных выгод.

Основной целью оценки работы государственных программ является поиск дополнительной ценности (additionality) от вложенных ресурсов [8]. Предполагается, что вмешательство государства приводит к различным формам дополнительной ценности, связанным с прямой поддержкой проектов, формированием компетенций и положительных переливов.

Результативная дополнительная ценность может быть привязана к краткосрочным (output), среднесрочным (outcome) или долгосрочным (impact) результатам программы. Среднесрочный и долгосрочный результаты также можно охарактеризовать понятиями «эффект» и «влияние». Краткосрочный результат – это результаты, полученные сразу после выполнения мероприятия. Среднесрочные результаты достигаются по истечении определенного срока. Долгосрочный результат относится к измерению долгосрочного эффекта. Например, если рассмотреть семинар по правам человека в качестве оцениваемого мероприятия, то количество участников семинара будет являться *краткосрочным результатом* мероприятия. Если участники семинара начнут мобилизовывать членов общества для защиты своих прав, то этот результат будет являться *среднесрочным результатом* или среднесрочным эффектом семинара. *Долгосрочным эффектом* семинара будет являться признание правительством прав человека по истечении нескольких лет.

Один из способов измерения результативной дополнительной ценности - это измерение как среднесрочного, так и долгосрочного результатов (эффекта, влияния). Это измерение показывает, насколько программа или инициатива действительно способствует достижению желаемой цели, например, цели, связанной с количеством рабочих мест или вкладом в экономический рост. Однако, безусловно, эти индикаторы неочевидны, и их критикуют за то, что они следуют линейной логике и упрощениям, в связи с ограничениями по срокам [2, 9].

Результативную дополнительную ценность могут представлять и краткосрочные результаты. Краткосрочный результат коммерциализации измеряется в основном количеством

патентоспособных изобретений, спиноф-фирм и размерами доходов от коммерциализации. Этот довольно узкий фокус все чаще подвергается критике [2, 10]. Утверждается, что акцент на несколько показателей не соответствует общей миссии университетов. Хотя краткосрочными показателями легче оценить программу, чем средне- и долгосрочными, связь между ними не совсем ясна, и наличие связи между ними можно только предположить.

Достижение *ресурсной дополнительной ценности* зависит от входных ресурсов. Molas-Gallart и др. (2002) утверждают, что предпочтительнее сосредоточиться на измерении самих мероприятий как ресурсов, а не на результатах или эффекте [11]. Несмотря на то, что измерение ресурсов может привести к акценту на определенные процессы без достаточного упора на конечный эффект, этот подход позволяет избежать ряда трудностей, связанных с его измерением. Однако, измерение входных ресурсов (например, количество поддерживаемых проектов) не позволяет определить степень достижения целей программы. Тем не менее, такой подход преобладает в практике США [12].

Gulbrandsen и Rasmussen выделяют так же *процессную (поведенческую) дополнительную ценность*, измеряемую при оценке некоторых программ, которые нацелены на изменение поведения: скорость процесса коммерциализации, масштаб охвата с точки зрения вовлечения и воздействия на разных участников, эффект обучения, создание совместных сетей, изменения в практике менеджмента, рост запаса собственных знаний фирм, развитие возможностей компании для роста эффективности НИОКР и т.д. [13]. Однако, изменение поведения тяжело отнести к результату той или иной программы и его измерение может занять очень долгое время. Другой проблемой является то, что отсутствие консенсуса относительно того, что понимается под процессной/поведенческой дополнительной ценностью приводит к широкому разнообразию подходов к ее оценке. Данное измерение особо актуально для инициатив, направленных на изменение культуры и формирование компетенций и сетей, связанных с коммерциализацией в исследовательских институтах [3].

Целью данного исследования является анализ использования индикаторов эффективности программ коммерциализации

научных разработок, реализуемых в Казахстане различными ведомствами.

Обсуждение. В Республике Казахстан эффективность развития той или иной сферы или отрасли отслеживается статистическими органами путем проведения статистических наблюдений. В частности, при мониторинге развития сферы науки, образования и инноваций, а также для оценки научного потенциала и эффективности научных исследований применяются данные Департамента по правам интеллектуальной собственности Министерства юстиции Республики Казахстан, наукометрических баз данных как Scopus (Elsevier), Web of Science (Clarivate Analytics), РИНЦ (Россия), КазБЦ (Казахстан).

Законом РК «О коммерциализации результатов научной и (или) научно-технической деятельности» закреплена необходимость ведения мониторинга реализации программ содействия коммерциализации результатов научной и (или) научно-технической деятельности (РНТД) Министерством образования и науки РК, отраслевыми министерствами, местными исполнительными органами областей, городов республиканского значения, столицы в целях:

- 1) оценки эффективности затрат на реализацию программ содействия коммерциализации результатов научной и (или) научно-технической деятельности;
- 2) оценки достижения целевых показателей и индикаторов реализации программ содействия коммерциализации результатов научной и (или) научно-технической деятельности;
- 3) оценки социально-экономических эффектов от реализации программ содействия коммерциализации результатов научной и (или) научно-технической деятельности;
- 4) определения задач развития и совершенствования программ содействия коммерциализации результатов научной и (или) научно-технической деятельности.

Однако, на данный момент целостные отчеты данных структур по реализуемым программам коммерциализации отсутствуют, доступны лишь разрозненные отчеты операторов грантового финансирования проектов коммерциализации РНТД, таких как Национальное агентство технологического развития (НАТР), АО Фонд науки, программ МОН РК и Всемирного банка.

Рассмотрим деятельность по поддержке проектов коммерциализации РНТД и систему публичной отчетности данных структур.

Программы МОН РК. Министерство образования и науки Республики Казахстан осуществляет программы содействия коммерциализации РНТД совместно с Международным банком реконструкции и развития (МБРР) и АО «Фонд науки».

МБРР ведет поддержку развития системы коммерциализации РНТД Казахстана с 2008 года. По 2015 г. при участии МБРР реализован Проект «Коммерциализация технологий» (далее - ПКТ), с 2016 по 2020гг. реализуется программа «Стимулирование продуктивных инноваций».

В рамках ПКТ осуществлены меры по содействию ученым и исследователям в проведении прикладных научных исследований (гранты группам старших и младших научных сотрудников - первый компонент) и коммерциализации их результатов путем запуска Центра коммерциализации технологий, который был оператором грантового финансирования проектов коммерциализации РНТД (второй компонент).

За период реализации ПКТ было рассмотрено 785 заявок по первому компоненту и 726 – по второму. В итоге было профинансировано 65 проектов в общем по двум компонентам (4,2% и 4,5% поддержанных от количества заявок), 40 из которых достигли уровня выхода на рынок на общую сумму более 1 млрд тенге. По всем проектам созданы производства на базе новой технологии и по одному проекту осуществлено неисключительное лицензирование (ТОО AspanTAU Ltd, Производство суперпластификатора – СП-НСФК) [14].

Обзор Отчета по Проекту «Коммерциализация технологий» показал эволюцию индикаторов программы в процессе ее реализации (таблица 1).

Индикаторами «промежуточных» (хотя они относятся к краткосрочным) результатов программы определены:

- число статей в соавторстве с зарубежными учеными, опубликованных исследователями в ГСНС и ГМНС;
- число статей в национальных научных журналах и конференциях, опубликованных исследователями в ГСНС и ГМНС;

Таблица 1 – Система индикаторов программы «Коммерциализация технологий» МБПП и МОН РОК

Первоначальные целевые индикаторы программы	Пересмотренные целевые индикаторы программы
<ul style="list-style-type: none"> - Количество созданных и функционирующих групп старших научных (ГСНС) и групп младших научных сотрудников (ГМНС); - Количество аспирантов, участвующих в ГСНС и ГМНС; - Количество приглашенных профессоров; - Количество совместных исследовательских проектов с участием групп и международных исследовательских партнеров; - Создание Международного центра материаловедения (IMSC); - Количество ученых, обслуживаемых IMSC; - Создание Центра коммерциализации технологий (ТСО) - Количество лицензий, проданных с помощью ТСО. 	<ul style="list-style-type: none"> - Количество международных публикаций групп младших и старших научных сотрудников в рецензируемых журналах; - Количество патентов, одобренных по системе РСТ; - Количество подписанных лицензионных соглашений; - Доля финансирования НИОКР групп младших и старших научных сотрудников частным сектором; - Количество технологических стартапов, созданных группами младших и старших научных сотрудников и клиентами Офиса коммерциализации технологий, имеющих коммерческие продажи.
Примечание: составлено авторами на основе [1]	

– количество оплачиваемых аспирантов, участвующих в ГСНС и ГМНС (ежегодно);

– число партнерств, установленных между местными исследователями и международными исследователями, количество соглашений;

- число исследователей / ученых и предпринимателей, обученных Центром коммерциализации технологий;

– число партнерств, установленных между исследователями и предпринимательским сектором;

– количество созданных ГСНС и ГМНС;

– количество своевременно поданных научных, финансовых и аудиторских отчетов;

– создание Центра коммерциализации технологий.

Следующие из них были ликвидированы, в связи с тем, что оценены как индикаторы краткосрочных результатов программы и не

касаются непосредственно целей программы:

- количество технологических аудитов;
- количество рассмотренных законо-проектов, правил, положений и рекомендаций;
- количество грантов, присужденных ЦКТ за проекты по коммерциализации технологий;
- создание международного рецензируемого журнала;
- создание Международного центра материаловедения (IMSC).

С 2016 по 2020 годы сотрудничество Всемирного банка и Казахстана продолжилось реализацией программы «Стимулирование продуктивных инноваций». Бюджет проекта составляет 110 миллионов долларов США.

Проект состоит из 4-х основных компонентов:

1. Развитие базы знаний для инноваций
2. Инновационные консорциумы
3. Консолидация цикла коммерциализации технологий
4. Усиление координации национальной инновационной системы и увеличение потенциала существующих институциональных структур:

В рамках *первого компонента* на программы ГСНС и ГМНС было подано 302 и 148 заявок, соответственно. Из них, получили финансирование 21 заявка (13 и 8, соответственно) на общую сумму 3,924 млн. тенге, 12,5% которых софинансируется организациями заявителей. Показатель успешности подачи заявок ГСНС составил 4,3% и ГМНС - 5,4%:

По *второму компоненту*: на первый этап по обоснованию создания консорциума производственного сектора было получено 45 заявок от групп представителей науки, промышленности, бизнеса, в том числе по видам грантов:

«КПС I: Индустриально-научный центр сотрудничества» - 17;

«КПСII: Индустриально-научный технологический консорциум» - 28.

По результатам экспертизы и рекомендаций Международного совета по коммерциализации технологий было отобрано 12 заявок, которые получили гранты в размере 6,5 млн. тенге на первый этап обоснования консорциумов. В случае подготовки качественного обоснования и получения гранта на второй этап непосредственного создания и функционирования консорциумов запланировано

выделение 650 млн тенге на каждую успешную заявку [14].

Показатели эффективности программы «Стимулирование продуктивных инноваций», возможно, уже разработаны, но пока недоступны.

АО «Фонд науки» создан 7 ноября 2006 г. с целью содействия развитию приоритетных, инициативных, рискованных исследований и опытно-конструкторских работ, обеспечивающих практическую реализацию научных исследований в стране [15]. К сожалению, данных об эффективности реализованных Фондом программ не осталось. Известно только, что с начала деятельности по принципу возвратного финансирования Фондом было проинвестировано 11 проектов. По состоянию на 1 января 2014 г. Фонд имел проблемные доли участия в уставном капитале шести компаний и двух консорциумов [16]. Проблемными они оказались по той причине, что коммерциализация меньшей части профинансированных опытно-конструкторских разработок оказалась невозможной в пределах установленных сроков, а большей части проектов - невозможной в целом вследствие неучтенных при оценке проекта внутренних и внешних факторов. Основным усложняющим фактором послужила некорректная постановка вопроса о предмете финансирования. Отбору для проектного финансирования подверглись «сырые» разработки, не прошедшие достаточных промышленных испытаний. Таким образом, инновационная система чаще «предлагает» компаниям не инновационный продукт, а «полуфабрикаты». В связи с этим компании должны идти на дополнительные риски, связанные с реализацией инновационных решений [17].

С 2016 года деятельность Фонда реанимирована. Фонд является оператором по грантовому финансированию проектов на коммерциализацию результатов научной и (или) научно-технической деятельности. В 2016 году Фонд рассмотрел 337 заявок, из которых были одобрены 31 (9,1%), в 2017 году эти цифры составили 502 и 68 (13,5%), соответственно. В 2018г. на конкурс подано 431 заявка [18].

Фонд науки не осуществляет мониторинг реализуемой программы содействия коммерциализации РНТД.

Программы АО Национальное агентство технологического развития. Другой участник системы коммерциализации

технологий РК – *Национальное агентство технологического развития* (НАТР) при АО НУХ Байтерек (ранее НАТР входил в структуру Министерства по инвестициям и развитию РК).

В 2010 - 2011 гг. система грантов НАТР охватывала такие мероприятия как: проведение опытно-конструкторских разработок, разработка ТЭО инновационных проектов, патентование за рубежом, приобретение инновационных технологий (таблица 2).

В 2013г. НАТР запустил систему грантов на коммерциализацию технологий и профинансировал 19 проектов коммерциализации технологий на общую сумму 171,1 млн. тг.

Гранты на коммерциализацию технологий этой структуры реализовывались по двум направлениям: 1) обоснование концепции (ОК) на сумму до 5 млн. тенге, срок реализации до 0,5 лет; 2) создание промышленного прототипа (ПП) на сумму до 25 млн. тенге, срок реализации до двух лет. АО НАТР возмещает при этом 95% всех затрат, оставшиеся 5% затрат на данные работы заявитель должен нести самостоятельно.

Таблица 2 – Структура выданных грантов АО НАТР, 2010-2011гг. [19].

Показатели	2010 г.	2011г.	2010г.	2011г.
	Подано заявок, ед (%)	Подано заявок, ед (%)	Доля поддержанных заявок, %	
Проведение опытно-конструкторских разработок	243 (70,6%)	488 (72%)	10,3	21,1
Разработка ТЭО инновационных проектов	32	62	9,4	14,5
Патентование за рубежом	25	41	8,0	7,3
Приобретение инновационных технологий	44	88	16,0	16,0
Итого	344	679		

С 2014 г. грант на коммерциализацию технологий предоставляется для: 1) создания опытного лабораторного образца на первом этапе в размере 95% от всех затрат, не более 5 млн. тенге, 2) для создания экспериментального промышленного образца на втором этапе в размере 80% от всех затрат, но не более 50 млн. тенге, 3) для выпуска и реализации тестовой партии продукта на третьем этапе в размере 60% от всех затрат, но не более 100 млн. тенге.

Таблица 3 – Структура выданных грантов АО НАТР, 2013-2016 гг. [19].

Показатели	2013		2014		2015		2016	
	Подано заявок, ед	Поддержано заявок, %.	Подано заявок, ед	Поддержано заявок, %	Подано заявок, ед	Поддержано заявок, %.	Подано заявок, ед	Поддержано заявок, %
Поддержка производства высокотехнологичной продукции на начальном этапе развития	21	19,0	28	7,1	24	16,7	12	41,7
Приобретение технологий	14	28,6	19	12,5	50	14,0	33	9,1
Внедрение управленческих и производственных технологий	14	42,8	1	100,0	10	10,0	0	0
Коммерциализация технологий	105	18,1	180	16,1	303	10,2	129	43,4
Патентование в зарубежных странах и (или) региональных патентных организациях	5	40,0	11	-	4	-	1	-

С 2017 года НАТР изменил концепцию финансовой поддержки инновационной деятельности, инициировав следующую систему грантовой поддержки инноваций [20]:

- грант на коммерциализацию технологий;
- грант на технологическое развитие действующих предприятий;
- грант на технологическое развитие отраслей.

Размер *гранта на коммерциализацию технологий* составляет 50% от обоснованных затрат, в денежном выражении до 200 млн. тенге на принципе со-финансирования

Грант на технологическое развитие действующих предприятий нацелен на поддержку трансферта современных передовых отечественных и зарубежных технологий для повышения уровня технологического развития предприятий. Размер гранта составляет 70% обоснованных затрат по лицензионному договору и 50% обоснованных затрат на приобретение оборудования, в денежном выражении до 400 млн. тенге на принципах со-финансирования.

Грант на технологическое развитие отраслей направлен на трансферт передовых зарубежных технологий, практик, знаний и навыков, позволяющих достичь мультипликативный эффект на отрасль. Размер гранта составляет 70% обоснованных затрат (напрямую связанных с достижением целей проекта) по лицензионному договору, 50% обоснованных затрат на приобретение оборудования и 85% обоснованных затрат на расходы по повышению технологических

компетенций, в денежном выражении до 500 млн. тенге на принципе со-финансирования.

В 2017 году по новой системе грантовой поддержки выдано 12 инновационных грантов из поступивших 208 заявок (5,8%), из них 2 - на технологическое развитие отраслей (ТОО «Экосервис-С» с проектом «Программный информационно-аналитический комплекс по учету и контролю эмиссий в окружающую среду», АО «Казахтелеком» с проектом «Открытая цифровая платформа для малого и среднего бизнеса»), 5 - на технологическое развитие действующих предприятий, 5 - на коммерциализацию технологий.

Важнейшим источником финансирования инновационных разработок являются *венчурные фонды*, осуществляющие прямые инвестиции в высокорисковые проекты и участвующие в управлении их реализацией. Так, с 2003 года в Казахстане совместно с местными инвесторами АО НАТР создано пять отечественных венчурных фондов. В 2007 году Совет директоров АО НАТР одобрил создание шестого венчурного фонда. В 2011 году Советом директоров принято решение о создании еще 4 венчурных фондов.

С 2003 г. АО НАТР осуществлял *инвестирование в инновационные проекты* согласно приоритетам технологического развития. В 2011 г. была получена значительная прибыль на общую сумму 328,3 млн. тенге в результате успешного выхода АО НАТР из двух инновационных проектов - ТОО «Агрофос Юг» и ТОО «Карагандинский фармацевтический комплекс». В 2012 г. осуществлен выход из 9

инновационных проектов с общей прибылью в размере 285 млн. тенге. В 2013г. по проекту ТОО «Аспан Телеком» осуществлен полный возврат вложенных инвестиций в размере 79 млн. тенге, а также получена инвестиционная прибыль в размере 5 млн. тенге [21]. Получен возврат инвестиций в размере 18 млн. тенге от ТОО «Строитель» по договору купли-продажи доли в уставном капитале предприятия [22].

С момента основания АО «Национальное агентство по технологическому развитию» профинансировало 18 проектных компаний (5,1 млрд. тг.) и 13 венчурных фондов (7,3 млрд. тг.) из которых 6 – зарубежные венчурные фонды (3,975 млрд. тенге) и 7 – казахстанские венчурные фонды (3,311 млрд. тенге) [22].

Тем не менее, необходимо отметить, что эффективность развития венчурной деятельности в стране оказалась очень низкой. На 2010 г. из 85 проектов, финансируемых венчурными фондами АО НАТР, было реализовано только 3 [23]. Негативная оценка эффективности финансирования инновационных и венчурных проектов вылилась в постановление АО НУХ «Байтерек» от 4 сентября 2013г. по приостановлению финансирования новых инновационных проектов и новых венчурных фондов. Работы по возврату инвестиций, в том числе претензионно-искового характера, продолжаются.

Таким образом, по состоянию на 1 января 2018 года [22]:

а) общий возврат инвестиций Агентства составил 1863,9 млн. тенге, из них венчурными фондами 1791, млн. тенге, проектными компаниями 72,6 млн. тенге;

б) инвестиционный портфель Агентства составил 5 венчурных фондов (2 отечественных и 3 зарубежных) и 5 проектных компаний.

Первостепенными факторами провала венчурной деятельности в стране стали слишком высокие проектные и рыночные риски. Как отмечается в годовом отчете АО НАТР за 2013 г., «значительную часть доходов группы компаний Агентства составляет чистый процентный доход», что свидетельствует о высоких рисках полного освоения выделяемых государством средств на финансирование инновационных проектов. АО НАТР признает, что «наиболее важной частью экспертизы является учет и оценка возможных негативных последствий таких ошибок». Научное сообщество объясняет повышенные проектные риски также

субъективным и политизированным подходом при рассмотрении проектов [24].

В соответствии с заключенными договорами и соглашениями между Агентством и партнерами по проектным компаниям и венчурным фондам, Агентство планирует выйти из проектов *до 2020 года*.

По отчетам АО НАТР наблюдается указание показателей эффективности деятельности Агентства только с 2013 года (таблица 4).

Таблица 4 – Показатели эффективности программ коммерциализации АО НАТР, 2013-2017 гг. [19].

Показатели	2013	2014	2015	2016	2017
Объем привлеченных частных инвестиций на 1 тенге государственных средств	3,16	1,38	1,26	0,69	
Доля коммерциализованных проектов в общем количестве проектов, %	21	26,2	16,25		
Объем выпущенной продукции, млрд. тенге	599	-	24135	57,7	48,5
- в т.ч. экспорт, тенге	-	-	8	27,9	11,9
Создано рабочих мест, ед.	-	-	746	539	741
Уплачено налогов, млрд. тенге	-	-	-	3,9	2,7

Зарубежный опыт развития индикаторов эффективности программ содействия коммерциализации РНТД. Программа FORNY является основной программой поддержки коммерциализации финансируемых государством исследований в Норвегии и охватывает университеты, государственные исследовательские институты и университетские клиники. FORNY ориентирована на поддержку патентования, лицензирования, создание спиноф-компаний и развитие идеи/концепции в более широком

смысле. С 1996 по 2007 год FORNY поддержал грантами 295 стартапов и 125 лицензионных соглашений. В 2008 году около 200 из этих фирм все еще существовали с общим оборотом около 101 млн. евро и 700 сотрудниками.

Норвежская программа FORNY представляет уникальную возможность тщательного изучения индикаторов. Во-первых, FORNY накоплен обширный опыт благодаря непрерывной работе с 1995 года без каких-либо крупных реорганизаций. Во-вторых, FORNY представляет собой кладезь опыта работы с этими типами программ, поскольку является оператором многих правительственных схем, связанных с коммерциализацией в государственных исследовательских институтах Норвегии. Другим преимуществом изучения программы FORNY является доступность данных.

За последние 15 лет реализации FORNY использование показателей для измерения эффективности становилось все более актуальным. Во-первых, усиливалась необходимость мониторинга и оценки использования бюджетных средств по мере повышения актуальности коммерциализации исследований. Во-вторых, FORNY изначально предполагалось иметь ограниченную продолжительность, так как далее коммерциализация должна была стать устойчивой деятельностью для ОКТ. Однако, до сих пор ни один из норвежских ОКТ не может функционировать без существенной поддержки со стороны правительства. Хотя программа получила постоянную политическую поддержку, осознание того, что ОКТ вряд ли станет самодостаточным, создало потребность в разработке более широкого набора индикаторов для легитимации используемых ресурсов. В-третьих, более активное участие исследовательских институтов и создание ОКТ при университетах вызвало потребность в разработке показателей для университетов.

Показатели служат для трех основных целей программы: 1) мониторинг и оценка на разных уровнях; 2) принятие решений о финансировании и разработка стратегии; 3) стимулирование деятельности ОКТ.

FORNY прошел несколько этапов реформирования системы ключевых индикаторов эффективности:

1 этап. Индикаторами программы были: количество спин-оф компаний и лицензионных соглашений. Основной целью измерения их было

простое документирование *прямых /краткосрочных результатов* программы, вознаграждение деятельности отделов коммерциализации технологий (ОКТ) по результатам.

2 этап. Добавлены новые индикаторы развития спин-оф компаний (занятость, оборот и т.д.). Основной целью их было документирование *конечных результатов (эффекта)* программы. Причиной дополнения списка индикаторов явилось понимание того, что простое измерение количества компаний не служило достижению цели программы.

3 этап. Добавлен новый индикатор «внешние инвестиции в идеи/проекты». Основная цель - оценка качества идей, вознаграждение и стимулирование качества ОКТ. Причина дополнения: оппортунистические настроения среди ОКТ.

4 этап. Добавлены новые индикаторы: деятельность ОКТ в виде раскрытий изобретений, патентование, семинары, курсы, гендерный и географический баланс. Основная цель: документирование *дополнительной ценности*, как *ресурсной* (input additionality), так и *процессной/поведенческой* (process additionality). Причина дополнения: новое финансирование со стороны министерств с предъявлением соответствующих требований (региональное развитие и т.д.)

5 этап. Добавлен новый индикатор «усиление фокуса на «истории успеха» и качественные данные о коммерциализации». Основная цель: легитимность, документирование *ресурсной и процессной дополнительной ценности*. Причина дополнения: новое финансирование со стороны министерств с предъявлением соответствующих требований (региональное развитие и т.д.) [25].

Выводы. Таким образом, в последние годы диапазон потенциальных результатов, которые учитываются при оценке эффективности государственных субсидий на инновации, выходит за рамки количественных показателей результативной и ресурсной дополнительной ценности, охватывая показатели процессной дополнительной ценности.

Изучение программ содействия коммерциализации научных результатов, реализуемых МОН РК и АО НАТР показало, что работа по мониторингу и оценке эффективности данных программ в стране пока не поставлена на системную основу. Программа МБРР и МОН РК имеет вполне логический и адаптированный

перечень индикаторов оценки *среднесрочных результатов* (количество международных публикаций групп младших и старших научных сотрудников в рецензируемых журналах, патентов, одобренных по системе РСТ, подписанных лицензионных соглашений, доля финансирования НИОКР групп младших и старших научных сотрудников частным сектором, количество технологических стартапов, имеющих коммерческие продажи). В то же время, не продуманы показатели долгосрочного влияния программы.

АО НАТР, в свою очередь, периодически демонстрирует некоторые из индикаторов долгосрочных результатов/конечного влияния деятельности: объем выпущенной продукции и экспорта, количество созданных рабочих мест, объем уплаченных налогов.

В то же время, программы содействия коммерциализации обеих структур помимо результативной активно измеряют ресурсную дополнительную ценность (напр., «объем привлеченных частных инвестиций на 1 тенге государственных средств» (таблица 4).

По нашему мнению, в Казахстане для программ АО НАТР необходима выработка среднесрочных и долгосрочных индикаторов результативной дополнительной ценности (result-based additionality) и тщательно-выверенных индикаторов ресурсной дополнительной ценности (input additionality).

В целом по стране требуется научный системный подход к выработке комплексных индикаторов оценки программ содействия коммерциализации научных разработок с использованием как подхода результативной и ресурсной, так и процессной дополнительной ценности. При этом, в разработку таких индикаторов целесообразно вовлечение местных исполнительных органов, которые заинтересованы в долгосрочном эффекте реализуемых программ на региональном уровне. Это позволит повысить эффективность реализуемых программ содействия коммерциализации научных разработок как на региональном, так и республиканском уровне.

ЛИТЕРАТУРА

1 Geuna, A., and L.J.J. Nesta. University patenting and its effects on academic research: The emerging European evidence // *Research Policy*. – 2006. – V.35. N.6. – P. 790–807.

2 Slaughter, S., and L.L. Leslie. Academic capitalism: Politics, policies, and the entrepreneurial

university. Baltimore: Johns Hopkins University Press, 1997. – P.276.

3 Arundel, Anthony & Bordoy, Catalina. Developing internationally comparable indicators for the commercialization of publicly-funded research// United Nations University, Maastricht Economic and social Research and training centre on Innovation and Technology, UNU-MERIT Working Paper Series. – 2008. – P. 1-32.

4 Wright, M., B. Clarysse, P. Mustar, and A. Lockett. Academic entrepreneurship in Europe. Cheltenham: Edward Elgar. 2007. – P.228.

5 Mustar, P., M. Wright, and B. Clarysse. University spin-off firms: Lessons from ten years of experience in Europe // *Science and Public Policy*. – 2008. – V.35.N.2. -P. 67–80.

6 Langford, C.H., Hall J., Josty P., Matos S., and Jacobson A.. Indicators and outcomes of Canadian university research: Proxies becoming goals? // *Research Policy*. – 2006. – V.35.N 10. – P. 1586–98.

7 Magnus Gulbrandsen & Einar Rasmussen. The use and development of indicators for the commercialisation of university research in a national support programme // *Technology Analysis & Strategic Management*. – 2012. – V.24.N.5. – P. 481-495. DOI: 10.1080/09537325.2012.674670

8 Clausen, T., and E. Rasmussen. Open innovation policy through intermediaries: The industry incubator programme in Norway // *Technology Analysis & Strategic Management*. – 2011. – V.23.N.1. – P. 75–85.

9 Gorman, G., and S. McCarthy. Business development support and knowledge-based businesses // *The Journal of Technology Transfer*. – 2006. – V.31.N.1. – P. 131–43.

10 Rasmussen, E. Two models for university technology transfer operation: Patent agency and 2G // *International Journal of Technology Transfer and Commercialization*. – 2006. – V. 5. N 4. – P. 291–307.

11 Molas-Gallart, J., Salter A., Patel P., Scott A., and Duran X. Measuring third stream activities: Final report to the Russell group of universities// Brighton: SPRU, University of Sussex. –2002. – P. 1-85.

12 Melkers, J. Assessing the outcomes of state science and technology organizations. *Economic Development Quarterly*. – 2004. – V.18.N.2. – P. 186–201.

13 Falk, R. Measuring the effects of public support schemes on firms' innovation activities – survey evidence from Austria // *Research Policy*. – 2007. – V.36.N 5. – P. 665–79.

14 <http://fpip.kz/images/Statistics.pdf> (дата обращения: 15.08.2018)

15 <http://science-fund.kz/o-fonde/istoriya-uspeha> (дата обращения: 15.08.2018)

16 Алибекова Г.Ж. Формирование и развитие национальной системы коммерциализации научных разработок в Республике Казахстан. дис. ... PhD. – Алматы: Университет Напхоз, 2017.

17 Implementation completion and results report (IBRD-48840) on a loan in the amount of us\$13.4 million to the Republic of Kazakhstan for a technology

commercialization project, Trade and Competitiveness Global Practice Europe and Central Asia Region, World Bank, June 27, 2016.

18 <http://science-fund.kz/konkursy/2018/> (дата обращения: 15.08.2018).

19 Годовые отчеты АО «Национальное агентство по технологическому развитию» за 2013-2017 годы. <https://natd.gov.kz/agency/reporting/annual-reports/> (дата обращения: 15.08.2018).

20 <https://natd.gov.kz/activity/innovation-grants/> (дата обращения: 15.08.2018).

21 Годовой отчет АО «Национальное агентство по технологическому развитию» за 2014 год https://natd.gov.kz/upload/iblock/3b1/GO_2014_23.06.2015_rev_1_korreksiya_07.07.2015.pdf (дата обращения 15.08.2018).

22 Годовой отчет АО «Национальное агентство по технологическому развитию» за 2017 год. https://natd.gov.kz/upload/iblock/96e/Vypiska-Pravleniya-KHoldinga-po-GO-NATR-za-2017-ot-4.07.2018-_27_18.pdf (дата обращения 15.08.2018).

23 Заключение Об итогах контроля использования активов государства субъектами квазигосударственного сектора на соответствие законодательству Республики Казахстан [Электрон. ресурс] – 2010.-URL: <http://nomad.su/?a=4-201008160037> (дата обращения: 25.07.2018).

24 Зейнолла С. Стимулирование малого инновационного предпринимательства в Республике Казахстан. дис. ... канд. экон. наук. – Алматы: Каз. нац. ун-т им. аль-Фараби, 2008.

25 Borlaug, S.B., L. Grünfeld, M. Gulbrandsen, E. Rasmussen, L. Ronning, O.R. Spilling, and E. Vinogradov. Between entrepreneurship and technology transfer: Evaluation of the FORNY programme. Report 19/2009. Oslo: NIFU STEP.

REFERENCES

1 Geuna, A., Nesta L.J.J. University patenting and its effects on academic research: The emerging European evidence. *Research Policy*. **2006**. 35.6. 790–807.(in Eng.).

2 Slaughter, S., Leslie L.L. Academic capitalism: Politics, policies, and the entrepreneurial university. Baltimore: Johns Hopkins University Press. **1997**. 276 (in Eng.).

3 Arundel, A., Bordoy C. *Developing internationally comparable indicators for the commercialization of publicly-funded research*. United Nations University, Maastricht Economic and social Research and training centre on Innovation and Technology, UNU-MERIT Working Paper Series. **2008**. 32. (in Eng).

4 Wright, M., Clarysse B., Mustar P., Lockett A. *Academic entrepreneurship in Europe*. Cheltenham: Edward Elgar. **2007**. 228. (in Eng.).

5 Mustar, P., Wright M., Clarysse B. University spin-off firms: Lessons from ten years of experience in Europe. *Science and Public Policy*. **2008**. 35.2. 67–80. (in Eng.).

6 Langford, C.H., Hall J., Josty P., Matos S., Jacobson A. Indicators and outcomes of Canadian university research: Proxies becoming goals? *Research Policy*. **2006**. 35.10. 1586–98.(in Eng.).

7 Gulbrandsen M., Rasmussen E. The use and development of indicators for the commercialisation of university research in a national support programme. *Technology Analysis & Strategic Management*. **2012**. 24.5. 481-495.(in Eng.).

8 Clausen, T., Rasmussen E. Open innovation policy through intermediaries: The industry incubator programme in Norway. *Technology Analysis & Strategic Management*. **2011**. 23.1. 75–85. (in Eng.).

9 Gorman, G., McCarthy S. Business development support and knowledge-based businesses. *The Journal of Technology Transfer*. **2006**. 31.1. 131–43. (in Eng).

10 Rasmussen, E. Two models for university technology transfer operation: Patent agency and 2G. *International Journal of Technology Transfer and Commercialisation*. **2006**. 5.4. 291–307. (in Eng.).

11 Molas-Gallart, J., Salter A., Patel P., Scott A., Duran X. Measuring third stream activities: Final report to the Russell group of universities. Brighton: SPRU, University of Sussex. **2002**. 85. (in Eng.).

12 Melkers, J. Assessing the outcomes of state science and technology organizations. *Economic Development Quarterly*. **2004**. 18.2. 186–201.(in Eng).

13 Falk, R. Measuring the effects of public support schemes on firms' innovation activities – survey evidence from Austria. *Research Policy*. **2007**. 36.5. 665–79.(in Eng).

14 <http://fpip.kz/images/Statistics.pdf> (access date: 25.07.2018). (in Russ.).

15 <http://science-fund.kz/o-fonde/istoriya-uspexa> (access date: 25.07.2018). (in Russ.).

16 Alibekova G.Zh.. *Formirovanie i razvitie natsional'noj sistemy kommertcializatsii nauchnykh razrabotok v Respublike Kazakhstan*. dis. ... PhD. – Алматы: Universitet Narkhoz. **2017**

17 Implementation completion and results report (IBRD-48840) on a loan in the amount of us\$13.4 million to the Republic of Kazakhstan for a technology commercialization project, Trade and Competitiveness Global Practice Europe and Central Asia Region, World Bank. June 27. **2016**. (in Eng.)

18 <http://science-fund.kz/konkursy/2018/> (access date: 25.07.2018). (in Russ.).

19 *Godovye otchety AO «Natsional'noe agentstvo po tekhnologicheskomu razvitiyu» za 2013-2017 gody* (Annual reports of JSC "National Agency for Technological Development" for 2013-2017). <https://natd.gov.kz/agency/reporting/annual-reports/> (access date: 25.07.2018). (in Russ.).

20 <https://natd.gov.kz/activity/innovation-grants/> (access date: 25.07.2018). (in Russ.).

21 *Godovoj otchet AO «Natsional'noe agentstvo po tekhnologicheskomu razvitiyu» za 2014 god* (Annual report of JSC "National Agency for Technological Development" for 2014). https://natd.gov.kz/upload/iblock/3b1/GO_2014_23.06.20

15_rev_1_korreksiya_07.07.2015.pdf (access date: 25.08.2018). (in Russ.).

22 *Godovoj otchet AO «Natsional'noe agentstvo po tekhnologicheskomu razvitiyu» za 2017 god.* (Annual report of JSC "National Agency for Technological Development" for 2017.). https://natd.gov.kz/upload/iblock/96e/Vypiska-Pravleniya-KHoldinga-po-GO-NATR-za-2017-ot-4.07.2018-_27_18.pdf (access date: 25.08.2018). (in Russ.).

23 *Zaklyuchenie Ob itogakh kontrolya ispol'zovaniya aktivov gosudarstva sub'ektami kvazigosudarstvennogo sektora na sootvetstvie zakonodatel'stvu Respubliki Kazakhstan* (Conclusion On

the results of controlling the use of state assets by quasi-public agencies for compliance with the legislation of the Republic of Kazakhstan) [Electron. resource] 2010. URL: <http://nomad.su/?a=4-201008160037> (access date: 25.08.2018) (in Russ.)

24 Zejnolla S. *Stimulirovanie malogo innovacionnogo predprinimatel'stva v Respublike Kazakhstan* (Stimulation of small innovative entrepreneurship in the Republic of Kazakhstan) Almaty: al-Farabi Kazakh National University, 2008. (in Russ.)

25 Borlaug, S.B., L. Grünfeld, M. Gulbrandsen, E. Rasmussen, L. Ronning, O.R. Spilling, and E. Vinogradov. Between entrepreneurship and technology transfer: Evaluation of the FORNY programme. Oslo:

Г. Ж. АЛИБЕКОВА¹, Г. Ж. ТАЯУОВА², Ж. Б. ИЛЬМАЛИЕВ^{2,3}

¹ҚР БжҒМ ҒК Экономика институты, Алматы, Қазақстан *e.mail: g_alibekova@mail.ru

²Металлургия және кен байыту институты, Алматы, Қазақстан

³Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан

ҚАЗАҚСТАНДАҒЫ ҒЫЛЫМИ НӘТИЖЕЛЕРДІ КОММЕРЦИАЛАНДЫРУ БАҒДАРЛАМАЛАРЫН БАҒАЛАУ МӘСЕЛЕЛЕРІ

Түйіндеме. Экономикада ресурстардың шектеулігіне байланысты ғылым мен инновация саласына мемлекеттік салымдардың тиімділігі туралы мәселе әлі де маңызды болып қалмақ. Қолданыстағы ғылыми әдебиеттер ұлттық деңгейде, сонымен қатар түрлі мемлекеттік даму бағдарламалары деңгейінде осы тақырып бойынша жүргізілген зерттеу нәтижелерін көрсетеді. Қазақстанда бұл зерттеу мәселесі аса зерттелмеген. Мақалада осы зерттеудегі кемшіліктердің орнын толықтаруға әрекет жасалған. Авторлар ғылыми әзірлемелерді коммерцияландыруға жәрдемдесу бағдарламаларының тиімділігін бағалау үшін индикаторларды пайдаланудың теориясы мен практикасын қарастырған. Халықаралық Қайтақұру және Даму банкі және Қазақстан Республикасының Білім және Ғылым Министрлігі, Ғылым қоры, Технологиялық Даму Ұлттық Агенттігі бағдарламалары сияқты Қазақстан Республикасының ғылыми зерттеулері және әзірлемелерін коммерцияландыру бағдарламаларының тиімділігін бағалау көрсеткіштері зерттелді. FORNY норвегиялық бағдарламасының көрсеткіштерін дамытуға талдау жасалды. Компаративтік зерттеу көрсеткендей, коммерцияландыру бағдарламаларының тиімділігін бағалау бойынша жұмыстар тұрақты әрі жүйелі негізге көшуді талап етеді. Мінез-құлықтық қосалқылық (process additionality) көрсеткішін қолдануға және әзірлеуге, сонымен бірге жергілікті/аймақтық билік органдарының осы бағдарламаларды іске асырулардың тиімділігін бағалауға ерекше көңіл аударылады.

Түйін сөздер: тиімділікті бағалау, коммерцияландыру бағдарламалары, тиімділік көрсеткіштері.

G. ZH. ALIBEKOVA¹, G. ZH. TAYAUOVA², ZH. B. ILMALIYEV^{2,3}

¹Institute of Economics of the Science Committee of the Ministry of Education and Science of Kazakhstan, Almaty

²Institute of metallurgy and ore beneficiation, Almaty

³Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev, Almaty, Kazakhstan

TECHNOLOGY COMMERCIALIZATION PROGRAMS PERFORMANCE EVALUATION ISSUES IN KAZAKHSTAN

Abstract. Due to lack of resources in the economy, the issue of public subsidies into science and innovation is always acute. The existing scientific literature reflects the results of research on the topic of public subsidies efficiency, both at the national level and at the level of various state programs. In Kazakhstan, this research question has been poorly studied. This research attempts to fulfill this gap. The authors analyze the theory and practice of using indicators to assess the performance of programs of research and developments commercialization. The indicators of technology commercialization programs of Kazakhstan, such as the programs of the International bank of development and reconstruction and the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan, the Science Foundation, the National agency of technology development are studied. The analysis of the Norwegian program FORNY in developing their indicators is made. The comparative study shows that evaluation of the commercialization programs performance requires a transition to a permanent and systemic basis. Particular attention should be paid to the development and exploration of indicators of behavior additionality and involvement of local authorities in the assessment of the programs performance at the regional / local level, which will increase their level of involvement in the implementation of these programs.

Keywords: performance evaluation, commercialization program, performance indicators

Поступила 20.08.2018.

МАЗМҰНЫ

ТАУ КЕН ІСІ

Едыгенов Е.К. (Алматы)

ТАУ-КЕН ЖЫНЫСТАРЫН ЖАРЫЛЫССЫЗ БҰЗУДЫҢ МЕХАНИКАЛЫҚ ӘДІСТЕРІН
ДАМЫТУ КЕЛЕСHEKTEPI..... 6

ПАЙДАЛЫ ҚАЗБАЛАРДЫ БАЙЫТУ

Әбділдаев Н. Н., Қойжанова А. Қ., Камалов Э. М., Жаңабай Ж. Д., Ақишұлақова С. Т. (Алматы)

ФЛОТАЦИЯ ӘДІС АРҚЫЛЫ ЕСКІ ҚАЛДЫҚТАРЫНАН АЛТЫН КОНЦЕНТРАТ АЛУ..... 11

Түсімбаев Н.Қ., Ержанова Ж.А., Біләлова С.М., Тойланбай Г.Ә. (Алматы)

КВАРЦ СУСПЕНЗИЯСЫН ӘРТҮРЛІ ЗАРЯДТАЛҒАН СУПЕРФЛОКУЛЯНТТАР ҚАТЫСЫНДА
ФЛОКУЛЯЦИЯЛАУ ҮРДІСІ..... 17

МЕТАЛЛУРГИЯ

Блайда И.А., Васильева Т.В., Слюсаренко Л.И., Барба И.Н., Водзинский С.В.

(Одесса, Украина)

СИРЕК МЕТАЛДАРДЫ АЛУДАҒЫ КӨМІРБАЙЫТУ ҮЙІНДІЛЕРДІҢ СІЛТІСІЗДЕНДІРУ
ҮРДІСТІҢ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ПАРАМЕТРЛЕРІ..... 28

Габдуллин С. Т., Байсанов С., Шабанов Е. Ж., Төлеуқадыр Р.Т., Мұздыбаев Д.Р. (Қарағанды)

ФЕРРОҚОРЫТПАЛАР ӨНДІРІСІНЕ АРНАЛҒАН ЖОҒАРЫ КҮЛДІ КӨМІРЛЕРДІҢ
МЕТАЛЛУРГИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ..... 38

Загородняя А. Н. (Алматы)

КӘСПОРЫНДА СЕЛЕНДІ АЛУДЫҢ БАЛАМАЛЫ ТАҢДАУ КӨЗІ - БАЛҚАШ
МЫСБАЛҚЫТУ ЗАУЫТЫНДАҒЫ КҮКІРТҚЫШҚЫЛДЫ ЦЕХТЫҢ ШЛАМЫ. ШОЛУ..... 46

Кенжалиев Б.К., Требухов С.А., Володин В.Н., Требухов А.А., Тулеутай Ф.Х. (Алматы)

МЕТАЛЛУРГИЯ ӨНДІРІСІНДЕГІ ШИКІЗАТТАРДАН СЕЛЕНДЫ ШЫҒАРЫП АЛУ..... 56

Сүрімбаев Б., Байқоңырова Ә., Болотова Л., (Алматы), Мишра Б. (Вустер, АҚШ)

НАТРИЙІНІҢ КОНЦЕНТРАЦИЯСЫ ТӨМЕН ЖАҒДАЙЫНДА АЛТЫНДЫ ГРАВИТАЦИЯЛЫҚ
КОНЦЕНТРАТТАРДАН ҚАРҚЫНДЫ ШАЙМАЛАУ..... 65

Тәжиев Е.Б., Тілеуғабыев С.М. (Алматы), Рыжонков Д.И. (Мәскеу, Ресей), Қойшина Г.М.

(Алматы)

МЕТАЛ БАЛҚЫМАСЫН КӨМІРТЕКТІНДІРУСІЗ МЕТАЛДЫ ӨНДІРІС ҚАЛДЫҚТАРЫНАН
ТОТЫҚСЫЗДАНДЫРА БАЛҚЫТУ..... 71

Төлеутай Ф.Х., Требухов С.А., Ниценко А.В., Бұрабаева Н.М. Ахметова Қ.Ш. (Алматы)

ТӨМЕН САПАЛЫ ИЛЬМЕНИТ КОНЦЕНТРАТТАРЫНЫҢ ҚАЙТА ӨНДЕУ МӘСЕЛЕЛЕРІ..... 77

ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУЛЕР

Малышев В.П., Мақашева А.М., Кәйкенов Д.А., Красикова Ю.С. (Қарағанды)

КЕННІҢ ӨЗІН-ӨЗІ ҰНТАҚТАУЫНЫҢ БЫҚТИМАЛДЫҚ ІЛІМІН ҚҰРУ..... 87

МАТЕРИАЛТАНУ

Володин В.Н., Төлеушев Ю.Ж., Ниценко А.В., Бұрабаева Н.М. (Алматы)

ТӨМЕН ТЕМПЕРАТУРАДАҒЫ НИОБИЙ МЕН КАДМИЙ ҚОРЫТПАСЫНЫҢ
УЛЬТРАДИСПЕРСТІ ТҮЙІРЛЕРМЕН ҚАЛЫПТАСУ КЕЗІНДЕГІ ӨЛШЕМДІК ӘСЕРІ..... 98

Ермаханова А. М., Исмаилов М. Б. (Алматы)
КӨМІРТЕКТІ НАНОТҮТІКШЕЛЕРДІҢ ЭПОКСИДТІ ШАЙЫРДЫҢ ҚАТУ ҮДЕРІСІНЕ ЖӘНЕ
БЕРІКТІГІНЕ ӘСЕРІ 105

Ільмалиев Ж.Б., Әубәкіров М., Миронов В.Г., Шилов Г.Т. (Алматы)
ПГ-Ж40 БАЛҚЫМА ҚОРТПАСЫНЫҢ ҚҰРЫЛЫСЫ МЕН ФАЗАЛЫҚ ҚҰРАМЫНА
ВОЛЬФРАМ КАРБИДІНІҢ ӘСЕРІ 115

Кокаева Г. А. (Астана), Ревуцкий А. В., Абдулина С. А., Әділқанова М. А. (Өскемен)
КОНДЕНСАТОРЛЫ АГЛОМЕРАТТАЛҒАН ТАНТАЛ ҰНТАҒЫ ӨНДІРІСІНІҢ
ТЕХНОЛОГИЯСЫН ОҢТАЙЛАНДЫРУ 121

Паничкин А.В., Мамаева А.А., Дербисалин А.М., Кенжегулов А.К., Имбарова А.Т. (Алматы)
НИОБИ ЖӘНЕ ТАНТАЛ НЕГІЗІНДЕГІ СУТЕГІӨТКІЗГІШТІ МЕМБРАНАНЫҢ
СИПАТТАМАЛАРЫНА БЕТІНЕ ТОЗАҢДАНДЫРЫЛҒАН ҚАТТЫ ЕРІТІНДІЛЕРДІҢ
ҚҰРАМЫНЫҢ ӘСЕРІ. 130

Негим Эль-Сайед, (Алматы, Гиза, Мысыр), Бекбаева Л., Өмірбекова Қ. (Алматы)
МЕТАЛҒА АРНАЛҒАН КОРРОЗИЯҒА ТҰРАҚТЫ ЭМУЛЬСИЯЛЫҚ ЛАТЕКСТЕРДІҢ
СИНТЕЗІ МЕН СИПАТТАМАСЫ 140

МИНЕРАЛДЫ ШИКІЗАТТАН БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ МАТЕРИАЛДАРДЫ АЛУ

Көлдеев Е.И., Бондаренко И.В., Темірова С.С., Тастанов Е.А., Нұрлыбаев Р.Е. (Алматы)
ҚАЗАҚСТАНДЫҚ ДИАТОМИТТІ ШИКІЗАТТЫҢ ҚҰРАМЫ МЕН ҚАСИЕТІ ЖӘНЕ ОНЫҢ
НЕГІЗІНДЕ ҚҰРЫЛЫС ӨНІМДЕРІН АЛУ ҮШІН СИЛИКАЛЬЦИТТЕРДІ СИНТЕЗДЕУ 149

ӨНДІРІСТІК ҚАЛДЫҚТАРДЫ ПАЙДАЛАНУ

Бондаренко И.В., Тастанов Е.А., Садықов Н.М-К., Исмагулова М.Ш. (Алматы)
ТҮЙІРШІКТЕЛГЕН КЕУЕКТІ ӘЙНЕККЕУҚСАС ЖЫЛУОҚШАУЛАҒЫШ МАТЕРИАЛДЫ
АЛУ ҮШІН ТАЗАРТЫЛҒАН ФЕРРОХРОМ ШЛАКЫНЫҢ МИНЕРАЛДЫ БӨЛІГІН ҚАЙТА
ӨНДЕУ 158

Исабаев С. М., Күзгібекова Х. М., Жинова Е. В., Жилина И. М., Жамұхаметова А. Т. (Қарағанды)
ЖОҒАРЫСАПАЛЫ ӨНІМДЕРДІ АЛУҒА БАҒЫТТАЛҒАН КОНДИЦИЯҒА САЙ ЕМЕС
МАРГАНЕЦҚҰРАМДЫ ШИКІЗАТТЫ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯ АРҚЫЛЫ ҚАЙТА ӨНДЕУ 166

Мамутова А.Т., Ультаракова А.А., Көльдеев Е.И., Есенгазиев А.М. (Алматы)
ТИТАН-МАГНИЙ ӨНДІРІСІНІҢ ХЛОРИДТЫ ҚАЛДЫҚТАРЫН ҚАЙТА ӨНДЕУ МӘСЕЛЕЛЕРІН
ШЕШУ ЖОЛДАРЫ МЕН КӘЗІРГІ ЖАҒДАЙЫ 173

ҒЫЛЫМДЫ КОММЕРЦИЯЛАНДЫРУ

Әлібекова Г.Ж., Таяуова Г.Ж., Ільмалиев Ж.Б. (Алматы)
ҚАЗАҚСТАНДАҒЫ ҒЫЛЫМИ НӘТИЖЕЛЕРДІ КОММЕРЦИАЛАНДЫРУ БАҒДАРЛАМАЛАРЫН
БАҒАЛАУ МӘСЕЛЕЛЕРІ 181

СОДЕРЖАНИЕ

ГОРНОЕ ДЕЛО

Едыгенов Е.К. (Алматы)

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ МЕТОДОВ БЕЗВЗРЫВНОГО РАЗРУШЕНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД..... 6

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

Абдылдаев Н. Н., Койжанова А. К., Камалов Э. М., Жанабай Ж. Д., Акчулакова С. Т. (Алматы)

ДОИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА В КОНЦЕНТРАТ ИЗ ЛЕЖАЛЫХ ХВОСТОВ МЕТОДОМ ФЛОТАЦИИ..... 11

Тусунбаев Н.К., Ержанова Ж.А., Билялова С.М., Тойланбай Г.А. (Алматы)

ФЛОКУЛЯЦИЯ СУСПЕНЗИИ КВАРЦА В ПРИСУТСТВИИ СУПЕРФЛОКУЛЯНТОВ РАЗЛИЧНОГО ЗАРЯДА..... 17

МЕТАЛЛУРГИЯ

Блайда И.А., Васильева Т.В., Слюсаренко Л.И., Барба И.Н., Водзинский С.В. (Одесса, Украина)

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОТВАЛОВ УГЛЕОБОГАЩЕНИЯ С ЦЕЛЬЮ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ..... 28

Габдуллин С. Т., Байсанов С., Шабанов Е. Ж., Толеукадыр Р.Т., Муздыбаев Д.Р. (Караганда)

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОЗОЛЬНЫХ УГЛЕЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОСПЛАВОВ..... 38

Загородняя А.Н. (Алматы)

ШЛАМ СЕРНОКИСЛОТНОГО ЦЕХА БАЛХАШСКОГО МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ЗАВОДА – АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ ИСТОЧНИК ПОЛУЧЕНИЯ СЕЛЕНА НА ПРЕДПРИЯТИИ..... 46

Кенжалиев Б.К., Требухов С.А., Володин В.Н., Требухов А.А., Тулеутай Ф.Х. (Алматы)

ИЗВЛЕЧЕНИЕ СЕЛЕНА ИЗ ПРОМПРОДУКТОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА.. 56

Суримбаев Б.Н., Байконурова А.О., Болотова Л.С., (Алматы), Мишра Б. (Вустер, США)

ИНТЕНСИВНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЗОЛОТА ИЗ ГРАВИТАЦИОННОГО КОНЦЕНТРАТА ПРИ НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЦИАНИДА НАТРИЯ..... 65

Тажиев Е.Б., Тлеугабдулов С.М., (Алматы), Рыжонков Д.И., (Москва, Россия),

Койшина Г.М. (Алматы)

ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ПЛАВКА МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ БЕЗ НАУГЛЕРОЖИВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА..... 71

Тулеутай Ф.Х., Требухов С.А., Ниценко А.В., Бурабаева Н.М. Ахметова К.Ш. (Алматы)

ПРОБЛЕМАТИЧНОСТЬ ПЕРЕРАБОТКИ НИЗКОКАЧЕСТВЕННЫХ ИЛЬМЕНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ..... 77

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Малышев В.П., Макашева А.М., Кайкенов Д.А., Красикова Ю.С. (Караганда)

РАЗРАБОТКА ВЕРОЯТНОСТНОЙ ТЕОРИИ САМОИЗМЕЛЬЧЕНИЯ РУД..... 87

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Ниценко А.В., Бурабаева Н.М. (Алматы)

РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ СПЛАВА НИОБИЯ С КАДМИЕМ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ..... 98

<i>Ермаханова А. М., Исмаилов М. Б. (Алматы)</i> ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ И ПРОЧНОСТЬ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ	105
<i>Ильмалиев Ж.Б., Аубакиров М.Т., Миронов В.Г., Шилов Г.Т. (Алматы)</i> ВЛИЯНИЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НАПЛАВОЧНОГО СПЛАВА ПГ-Ж40	115
<i>Кокаева Г. А. (Астана), Ревуцкий А. В., Абдулина С. А., Адилканова М. А. (Усть-Каменогорск)</i> ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КОНДЕНСАТОРНОГО АГЛОМЕРИРОВАННОГО ПОРОШКА ТАНТАЛА	121
<i>Паничкин А.В., Мамаева А.А., Дербисалин А.М., Кенжегулов А.К., Имбарова А.Т. (Алматы)</i> ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НАНОСИМЫХ НА ПОВЕРХНОСТЬ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН ИЗ НИОБИЯ И ТАНТАЛА	130
<i>Негим Эль-Сайед, (Алматы, Гиза Египет), Бекбаева Л., Умирбекова К. (Алматы)</i> СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА АНТИКОРРОЗИОННЫХ ЭМУЛЬСИОННЫХ ЛАТЕКСОВ ДЛЯ МЕТАЛЛА	140
ПОЛУЧЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ	
<i>Кульдеев Е. И., Бондаренко И. В., Темирова С. С., Тастанов Е. А., Нурлыбаев Р. Е. (Алматы)</i> СОСТАВ И СВОЙСТВА ДИАТОМИТОВОГО СЫРЬЯ КАЗАХСТАНА И СИНТЕЗ НА ИХ ОСНОВЕ СИЛИКАЛЬЦИТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ	149
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ	
<i>Бондаренко И.В., Тастанов Е.А., Садыков Н.М., Исмагулова М.Ш. (Алматы)</i> ПЕРЕРАБОТКА МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ШЛАКОВ РАФИНИРОВАННОГО ФЕРРОХРОМА С ПОЛУЧЕНИЕМ ГРАНУЛИРОВАННОГО ПОРИСТОГО ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО МАТЕРИАЛА	158
<i>Исабаев С.М., Кузгибекова Х.М., Жинова Е.В., Жилина И.М., Жамухаметова А.Т. (Караганда)</i> ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕКОНДИЦИОННОГО МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ ПРОДУКТОВ.....	166
<i>Мамутова А.Т., Ультаракова А.А., Кульдеев Е.И., Есенгазиев А.М. (Алматы)</i> СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРЕДЛАГАЕМЫЕ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ ПЕРЕРАБОТКИ ХЛОРИДНЫХ ОТХОДОВ ТИТАНО-МАГНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА.....	173
КОММЕРЦИАЛИЗАЦИЯ НАУКИ	
<i>Алибекова Г.Ж., Таяуова Г.Ж., Ильмалиев Ж.Б. (Алматы)</i> ПРОБЛЕМЫ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОГРАММ КОММЕРЦИАЛИЗАЦИИ НАУЧНЫХ РАЗРАБОТОК В КАЗАХСТАНЕ.....	181

CONTENTS

MINING

Yedygenov Y.K. (Almaty)

FUTURE DEVELOPMENT OF MECHANICAL ROCKS DESTRUCTION METHODS WITHOUT BLASTING..... 6

MINERALS BENEFICIATION

Abdyldaev N.N., Koyzhanova A.K., Kamalov E.M., Zhanabay J.D., Akchulakova S.T. (Almaty)

RE-EXTRACTION OF GOLD IN THE CONCENTRATE FROM WASTE TAILINGS BY FLOTATION METHOD..... 11

Tussupbayev N. K., Yerzhanova J.A., Bilyalova S.M., Toilanbay G.A. (Almaty)

FLOCCULATION OF A SUSPENSION OF QUARTZ IN THE PRESENCE OF SUPER FLOCCULANTS OF DIFFERENT CHARGE..... 17

METALLURGY

Blayda I.A., Vasyleva T.V., Slyusarenko L.I., Barba I.N., Vodzinskiy S.V. (Odesa, Ukraine)

TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF COAL MINE DUMPS BIOLEACHING FOR THE RARE METALS EXTRACTION..... 28

Gabdullin S.T., Beisenov S., Shabanov E.J., Talukder R.T., Muzdybaev D.R. (Karaganda)

RESEARCH OF METALLURGICAL PROPERTIES OF HIGH-ASH COAL FOR THE PRODUCTION OF FERRO-ALLOYS..... 38

Zagorodnyaya A. N. (Almaty)

SLIME FROM SULFURIC ACID SHOP OF BALKHASH COPPER-SMELTING FACTORY – ALTERNATIVE SOURCE FOR PRODUCTION OF SELENIUM AT THE ENTERPRISE. REVIEW.... 46

Kenzhaliyev B.K., Trebukhov S.A., Volodin V.N., Trebukhov A.A., Tuleutay F.H. (Almaty)

SELENIUM EXTRACTION OUT OF METALLURGICAL PRODUCTION MIDDINGS..... 56

Surimbayev B., Baikonurova A., Bolotova L., (Almaty), Mishra B. (Worcester, USA)

INTENSIVE LEACHING OF GOLD FROM GRAVITY CONCENTRATE AT LOW CONCENTRATION OF SODIUM CYANIDE..... 65

Tazhiev E.B., Tleugabulov S.M. (Almaty) Ryzhonkov D.I., (Russia Moscow) Koishina G.M. (Almaty)

REDUCTION MELTING OF METAL-CONTAINING INDUSTRIAL WASTES WITHOUT CARBURIZING OF METAL ALLOY..... 71

Tuleutay F.H., Trebukhov S.A., Akhmetova K.Sh., Nitsenko A.V., Burabayeva N.M. (Almaty)

A DIFFICULTY TO PROCESS A LOW QUALITY TITANO-FERRITE CONCENTRATES..... 77

PHYSICAL-CHEMICAL STUDIES

Malyshev V.P., Makasheva A.M., Kajkenov D.A., Krasikova Yu.S. (Karaganda)

THE DEVELOPMENT OF THE PROBABILITY THEORY OF AUTOGENOUS GRINDING ORE..... 87

MATERIALS SCIENCE

Volodin V. N., Tuleushev Yu. Zh., Nitsenko A. V., Burabayeva N. M. (Almaty)

DIMENSIONAL EFFECT IN FORMING THE NIOBIUM ALLOY WITH CADMIUM ULTRADISPERSED PARTICLES WITH LOW TEMPERATURE..... 98

<i>Ermakhanova A.M., Ismailov M.B. (Almaty)</i> THE EFFECT OF CARBON NANOTUBES ON THE CURING PROCESS AND THE STRENGTH OF EPOXY RESIN	105
<i>Il'maliev Zh. B., Aubakirov M.T., Mironov V.G., Shilov G.T. (Almaty)</i> INFLUENCE OF WOLFRAM CARBIDE ON STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF FLOATING ALLOY PG-J40	115
<i>Kokayeva G.A. (Astana), Revutskiy A.V., Abdulina S.A., Adilkanova M.A. (Ust-Kamenogorsk)</i> OPTIMIZATION OF TECHNOLOGY FOR PRODUCTION OF CONDENSER AGGLOMERATED TANTALUM POWDER	121
<i>Panichkin A.V., Mamaeva A.A., Derbisalin A.M., Kenzhegulov A.K., Imbarova A.T. (Almaty)</i> THE INFLUENCE OF SOLID SOLUTIONS COMPOUND ON THE HYDROGEN PERMEABLE MEMBRANES CHARACTERISTICS FROM NIOBIUM AND TANTALUM APPLIED ABOVE FILMS	130
<i>El- Sayed Negim (Almaty, Giza, Egypt), Bekbayeva L., Omurbekova K., (Almaty)</i> SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ANTICORROSION EMULSION LATEXES FOR METAL	140
INORGANIC MATERIALS FROM MINERALS	
<i>Kuldeyev Ye. I., Bondarenko I.V., Temirova S.S., Tastanov Ye.A., Nurlybayev R.Ye. (Almaty)</i> COMPOSITION AND PROPERTIES OF KAZAKHSTANI DIATOMACEOUS MINERALS AND SYNTHESIS ON THEIR BASE CALCIUM SILICATES FOR BUILDING PRODUCTION	149
INDUSTRIAL WASTE UTILIZATION	
<i>Bondarenko I. V., Tastanov Y.A., Sadykov N.M-K., Ismagulova M.S. (Almaty)</i> PROCESSING OF MINERAL PART OF REFINED FERROCHROME SLAGS TO OBTAIN PELLETED POROUS HEAT INSULATOR.....	158
<i>Isabayev S. M., Kuzgibekova H. M., Zhinova E. V., Zilina I. M., Zhamukhametova A. T. (Karaganda)</i> HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF NON-CONCENTRATED MAGANESE-CONTAINING RAW MATERIAL WITH RECEIVING HIGH-QUALITY PRODUCTS.....	166
<i>Mamutova A.T., (Ust-Kamenogorsk), Ultarakova A.A., Kuldeev E.I., Esengaziev A.M. (Almaty)</i> MODERN CONDITION AND PROPOSED SOLUTIONS FOR PROCESSING CHLORIDE WASTE OF TITANIUM-MAGNESIUM PRODUCTION	173
COMMERCIALIZATION OF SCIENTIFIC DEVELOPMENTS	
<i>Alibekova G.Zh., Tayauova G.Zh., Ilmaliyev Zh.B. (Almaty)</i> TECHNOLOGY COMMERCIALIZATION PROGRAMS PERFORMANCE EVALUATION ISSUES IN KAZAKHSTAN.....	181

Редакторы:

Г.К. Касьмова, А.М. Ускенбаева

Верстка на компьютере: *Л. Касжанова*

Дизайнер: *Б. Турлыбаева*

Подписано в печать 15.08.2018 г. Формат 60x84 ¹/₈. Усл. п.л 6,9.

Тираж 300 экз. Заказ № 214.

Издание Казахского национального исследовательского технического
университета имени К. И. Сатпаева
Департамент маркетинга и коммуникаций КазННТУ,
Издательское управление

г. Алматы, ул. Сатпаева, 22