

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  
БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ  
SATBAYEV UNIVERSITY  
МЕТАЛЛУРГИЯ ЖӘНЕ КЕН БАЙЫТУ ИНСТИТУТЫ

ISSN 2616-6445 (Online)  
ISSN 2224-5243 (Print)  
DOI 10.31643/2018/166445

**Минералдық  
шикізаттарды  
кешенді пайдалану**

—•••••— **1 (312)** —•••••—

**Комплексное  
Использование  
Минерального  
Сырья**

**Complex  
Use of  
Mineral  
Resources**

**ҚАҢТАР – НАУРЫЗ 2020  
JANUARY – MARCH 2020  
ЯНВАРЬ – МАРТ 2020**

**ЖЫЛЫНА 4 РЕТ ШЫҒАДЫ  
QUARTERLY JOURNAL  
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД**

**ЖУРНАЛ 1978 ЖЫЛДАН БАСТАП ШЫҒАДЫ  
JOURNAL HAS BEEN PUBLISHING SINCE 1978  
ЖУРНАЛ ИЗДАЕТСЯ С 1978 ГОДА**

**АЛМАТЫ 2020**

Б а с р е д а к т о р техника ғылымдарының докторы, профессор **Б. К. КЕНЖАЛИЕВ**

Р е д а к ц и я а л қ а с ы

ҚР ҰҒА академигі **С. М. ҚОЖАХМЕТОВ** (бас редактордың орынбасары),

Докторант **Г. К. КАСЫМОВА** (жауапты хатшы)

ҚР ҰҒА академигі **А. Б. БАЕШОВ**,

ҚР ҰҒА академигі **Н. С. БҮКТІКОВ**,

техника және физ.-мат. ғылымдарының докторы **В. Н. ВОЛОДИН**,

ҚР ҰҒА академигі **Е. Е. ЕРҒОЖИН**

ҚР ҰҒА академигі **А. А. ЖӘРМЕНОВ**,

ҚР ҰҒА академигі **М. Ж. ЖҰРЫНОВ**,

техника ғылымдарының докторы **С. А. КВЯТКОВСКИЙ**,

химия ғылымдарының докторы **З. А. МАНСУРОВ**,

техника ғылымдарының докторы **О. А. МИРЮК**,

техника ғылымдарының кандидаты **А. В. ПАНИЧКИН**,

техника ғылымдарының кандидаты **С.А. ТРЕБУХОВ**,

техника ғылымдарының докторы **Н. Қ. ТҮСПБАЕВ**,

техника ғылымдарының докторы **В. М. ШЕВКО**

техника ғылымдарының докторы **А. Н. ДЬЯЧЕНКО** (Ресей),

химия ғылымдарының докторы **Л. А. ЗЕМСКОВА** (Ресей),

химия ғылымдарының кандидаты **А. Г. КАСИКОВ** (Ресей),

РҒА корр. мүшесі **А. И. НИКОЛАЕВ** (Ресей),

экономика ғылымдарының кандидаты **Д. В. ТИМОХИН** (Ресей),

РҒА академигі **В. А. ЧАНТУРИЯ** (Ресей)

техника ғылымдарының кандидаты **И. А. БЛАЙДА** (Украина)

Ph.D, профессор **АТА АҚЧИЛ** (АТА АҚСІЛ, Түркия),

Ph.D, профессор **БРАЖЕНДРА МИШРА** (**BRAJENDRA MISHRA**, АҚШ),

PG Dip Man **ЕНГИН ОЗБЕРК** (**ENGIN OZBERK**, Канада),

Ph.D, профессор **ЭЛЬ-САЙД НЕГИМ** (**EL-SAYED NEGIM**, Мысыр)

PhD, доцент **МД АЗРИ ОТУМАН МИДИН** (Пинанг, Малайзия)

техника ғылымдарының докторы, доцент **ДИДИК НУРХАДИЯНТО** (Джокьякарта, Индонезия)

**Редакция мекен жайы:**

050010, Қазақстан Республикасы, Алматы қ.,

Шевченко к-сі, Уәлиханов к-нің қиылысы, 29/133,

Fax. +7 (727) 298-45-03, Tel. +7-(727) 298-45-02, +7 (727) 298-45-15

E mail: journal@kims-imio.kz

---

«Минералдық шикізаттарды кешенді пайдалану» журналы ғылыми жұмыстардың негізгі нәтижелерін жариялау үшін Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрілігінің Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған ғылыми басылымдар тізіміне енгізілді

Меншік иесі: «Металлургия және кен байыту институты» АҚ

Журнал Қазақстан Республикасының Ақпарат және коммуникация министрлігінің Байланыс, ақпараттандыру және бұқаралық ақпарат құралдары саласындағы мемлекеттік бақылау комитетінде қайта тіркелген

2016 ж. 18 қазандағы № 16180-Ж Куәлігі

© «Металлургия және кен байыту институты» АҚ, 2020

Editor-in-chief Dr. Sci. Tech., professor **B. K. KENZHALIYEV**

Editorial board:

Academician of Kazakh Republic National Academy of Sciences **S. M. KOZHAKHMETOV** (deputy of editor-in-chief)

Doctoral Candidate **G. K. KASSYMOVA** (executive secretary)

Academician of Kazakh Republic National Academy of Sciences **A. B. BAESHOV**,

Academician of Kazakh Republic National Academy of Sciences **N. S. BUKTUKOV**,

Dr. Tech., Phys-math. Sci., professor **V. N. VOLODIN**,

Academician of Kazakh Republic National Academy of Sciences **E. E. ERGOZHIN**

Academician of Kazakh Republic National Academy of Sciences **E. E. ERGOZHIN**,

Academician of Kazakh Republic National Academy of Sciences **A. A. ZHARMENOV**,

Academician of Kazakh Republic National Academy of Sciences **M. Zh. ZHURINOV**,

Dr.Sci.Tech. **S. A. KVYATKOVSKIJ**,

Dr.Sci.Chem., professor **Z. A. MANSUROV**,

Dr.Sci.Tech., professor **O. A. MIRYUK**,

Cand.Tech.Sci. **A. V. PANICHKIN**,

Cand.Tech.Sci., associate professor **S. A. TREBUKHOV**,

Dr.Sci.Tech. **N. K. TUSSUPBAYEV**,

Dr.Sci.Tech., professor **V. M. SHEVKO**

Dr.Sci.Tech., professor **A. N. DYACHENKO** (Tomsk, Russia),

Dr.Sci.Chem. **L. A. ZEMSKOVA** (Vladivostok, Russia),

Cand.Chem.Sci., associate professor **A. G. KASIKOV** (Apatity, Russia),

Corresponding member of Russian Academy of Sciences **A. I. NIKOLAEV** (Apatity, Russia),

Cand.Econ.Sci., associate professor **D. V. TIMOKHIN** (Moscow, Russia),

Academician of Russian Academy of Science **V. A. CHANTURIYA** (Moscow, Russia),

Cand.Tech.Sci. **I. A. BLAYDA** (Odessa, Ukraine)

Ph.D. **ATA AKÇİL**, Professor of Engineering Faculty, Isparta, Turkey

PG Dip Man **ENGİN OZBERK**, Research adviser at the University of Saskatchewan, Saskatoon, Canada

Ph.D. **BRAJENDRA MISHRA**, Professor of Metallurgical & Materials Engineering Department, Colorado, USA.

Ph.D. **EL-SAYED NEGIM**, Professor of Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan, Giza, Egypt.

Ph.D. **MD AZREE OTUMAN MIDIN** assistant professor of University Sains Malaysia (Penang, Malaysia)

Dr.Sci.Tech., **DIDIK NURHADIYANTO** assistant professor of Yogyakarta State University (Yogyakarta, Indonesia)

**Address:**

29/133 Shevchenko Street, corner of Ch. Valikhanov Street,

Almaty, 050010, Kazakhstan

Fax. +7 (727) 298-45-03, Tel. +7-(727) 298-45-02, +7 (727) 298-45-15

E mail: journal@kims-imio.kz

---

The Journal has been included in the list of issues approved by the Control Committee in the Sphere of Education and Science of Republic Kazakhstan, Education and Science Ministry for publication of scientific research results (dissertations).

Owner: "Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation" JSC

The Journal was re-registered by the Committee for State Control in the Sphere of Communication, Information and Mass Media of the Ministry of Information and Communication of the Republic of Kazakhstan.

Certificate № 16180-Ж since October 18, 2016

© "Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation" JSC, 2020

Главный редактор доктор технических наук, профессор **Б. К. КЕНЖАЛИЕВ**

Редакционная коллегия

академик НАН РК **С. М. КОЖАХМЕТОВ** (заместитель главного редактора),

Докторант **Г. К. КАСЫМОВА** (ответственный секретарь)

академик НАН РК **А. Б. БАЕШОВ**,

академик НАН РК **Н. С. БУКТУКОВ**,

доктор технических и физ.-мат. наук **В. Н. ВОЛОДИН**,

академик НАН РК **Е. Е. ЕРГОЖИН**

академик НАН РК **А. А. ЖАРМЕНОВ**,

академик НАН РК **М. Ж. ЖУРИНОВ**,

доктор технических наук **С. А. КВЯТКОВСКИЙ**,

доктор химических наук **З. А. МАНСУРОВ**,

доктор технических наук **О. А. МИРЮК**,

кандидат технических наук **А. В. ПАНИЧКИН**,

кандидат технических наук **С. А. ТРЕБУХОВ**,

доктор технических наук **Н. К. ТУСУПБАЕВ**,

доктор технических наук **В. М. ШЕВКО**

доктор технических наук **А. Н. ДЬЯЧЕНКО** (Томск, Россия),

доктор химических наук **Л. А. ЗЕМСКОВА** (Владивосток, Россия),

кандидат химических наук **А. Г. КАСИКОВ** (Апатиты, Россия),

кандидат экономических наук **Д. В. ТИМОХИН** (Москва, Россия),

академик РАН **В. А. ЧАНТУРИЯ** (Москва, Россия)

кандидат технических наук **И. А. БЛАЙДА** (Одесса, Украина)

PhD профессор **АТА АКЧИЛ** (АТА АКÇІЛ, Турция),

PG Dip Man **ЭНДЖИН ОЗБЕРК** (ENGIN OZBERK, Канада)

Ph.D, профессор **БРАЖЕНДРА МИШРА** (BRAJENDRA MISHRA, США)

Ph.D, профессор **ЭЛЬ-САЙД НЕГИМ** (EL-SAYED NEGIM, Египет)

PhD, доцент **МД АЗРИ ОТУМАН МИДИН** (MD AZREE OTUMAN MIDIN Пинанг, Малайзия)

доцент, доктор технических наук **ДИДИК НУРХАДИЯНТО** (DIDIK NURHADYANTO Джокьякарта, Индонезия)

**Адрес редакции:**

050010, Республика Казахстан, г. Алматы,

ул. Шевченко, уг. ул. Валиханова, 29/133,

Fax. +7 (727) 298-45-03, Tel. +7 (727) 298-45-02, +7 (727) 298-45-15

E mail: journal@kims-imio.kz

---

Журнал «Комплексное использование минерального сырья» включен в Перечень научных изданий, рекомендуемых Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (ККСОН МОН РК) для публикации основных результатов научной деятельности

Собственник: АО «Институт металлургии и обогащения»

Журнал перерегистрирован в Комитете государственного контроля в области связи, информатизации и средств массовой информации  
Министерства информации и коммуникации Республики Казахстан

Свидетельство № 16180-Ж от 18 октября 2016 г.

© АО «Институт металлургии и обогащения», 2020



DOI: 10.31643/2020/6445.01

UDC 504.06: 658.5

IRSTI 87.53.15

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

# The algorithm of development safe methods for depositing metallic coatings by CVD-method of organometallic compounds

Kozyreva L. V., Fadeev O. V., Yudin A. O.

*Received: 19 December 2019 / Peer reviewed: 08 January 2020 / Accepted: 21 January 2020*

**Abstract.** The CVD-method of organometallic compounds is a universal method of obtaining functional metal coatings on substrates of various chemical composition and configuration. The essence of the method is the evaporation (sublimation) of the organometallic compound in the reactor of the metallization unit and the deposition of metal on the substrate heated to the decomposition temperature of the initial reagent. This article presents the results of research work group of authors to create the algorithm of development safe methods for depositing metallic coatings by CVD-method. The increase of the industrial safety of metallization is achieved due to automation of the process, equipping the plant for the application of metal coatings with locking and alarm systems. The ecological nature of the CVD-method, in which extremely hazardous substances were used as initial reagents, was ensured by sealing equipment and conducting the process in a closed cycle with the possibility of re-use of the reagents. This eliminated the flow of pollutants into the environment and allowed the implementation of the principles of resource and energy conservation.

**Keywords:** chemical vapor deposition, organometallic compounds, safety, automation, resource saving.

## Information about authors:

**Kozyreva Larisa Viktorovna** – Dr.Sci., professor of the chair «Life safety and ecology». Tver State Technical University, Tver, Russia. ORCID ID: 0000-0001-6483-1194. E-mail: larisa.v.k.176@mail.ru

**Fadeev Oleg Vladimirovich** - postgraduate student of the chair «Life safety and ecology». Tver State Technical University, Tver, Russia. ORCID ID: 0000-0003-4046-390X. E-mail: ofv.94@mail.ru

**Yudin Artem Olegovich** –student, Institute of Economics, Management and Information Systems in Construction and Real Estate Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia. ORCID ID: 0000-0002-3931-4619. E-mail: yudin.ao@mail.ru.

## Introduction

The application of functional metal coatings is characterized by a complex negative impact on the environment, regardless of the method and apparatus design of the process. The implementation of technological processes, including restoration and hardening of machine parts, the creation of composite materials using the CVD method (Chemical Vapor Deposition, that means, “chemical gas-phase deposition”) come with the expenditure of natural resources (energy, water, etc.), are accompanied by

emissions of pollutants into the air (gaseous substances, aerosols of organometallic compounds, etc.), wastewater discharges of complex composition, forming at the stages of preparation of substrates for metallization (surfactants, metal cations) into water bodies, the formation of solid waste production and consumption (waste filters, packaging waste, etc.). This makes it necessary to apply a comprehensive and integrated approach in the search for mechanisms to ensure the required level of safety of relevant technological processes and production [1 - 3].

When developing technological processes and

introducing them into enterprises, it is necessary to justify the safety of all elements of the production system (feedstock, auxiliary materials, hardware design, marketable product) for human health and the environment [1, 2].

**The purpose of this study** is to create an algorithm for the development of environmentally friendly methods for applying metal coatings using the CVD method.

### Experimental part

The preparation of a metal coating on the surface of a substrate can be carried out by various methods, such as galvanic deposition, diffusion metallization, gas-flame and plasma spraying, laser and gas-powder surfacing [4 - 6]. Recently, the CVD method has been of great interest, the use of which allows one to obtain high-quality coatings and films on substrates of various chemical compositions and configurations. As starting reagents, various groups of organometallic compounds (OMC) are used.

The essence of this method is as follows: the initial compound, converted by evaporation or sublimation into a gaseous state, enters the reaction chamber, where it is deposited on the surface of a substrate heated to the decomposition temperature of the reagent.

The main safety problems in the implementation of the CVD method in the production environment are associated with the potential risk of contamination of the air of the working area, atmospheric air and surface water bodies with toxic chemicals used as auxiliary and starting compounds,

as well as those formed as products of chemical gas-phase deposition of organometallic compounds.

### The discussion of the results

Analysis and assessment of the safety level of the production cycle begins with the stage of preparatory operations for metallization, including the following main stages: washing, including interoperational and final, degreasing, activation, sensitization or chemical oxidation of the surfaces of substrates (parts, filler elements of composite materials).

Parts washing at the stage of preparatory operations is carried out in hot water ( $t = 60 \dots 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ) without adding reagents, which is accompanied by the formation of category I wastewater. The remaining stages are characterized by the use of reagents and the formation of wastewater of categories I, II, III and IV [1].

To quantify the degree of environmental danger of the components of technological solutions, it is necessary to determine the value of their environmental criterion, which is calculated as the ratio of the final concentration of each component of the solution in discharged waste water to its maximum permissible concentration in the water of the water body being exposed. Table 1 presents the results of the analysis and calculation of the degree of environmental danger of the solution components used in the preparatory stages of the technological processes of applying wear-resistant coatings and metallization of the elements of the reinforcing phase of composite materials by the CVD method of carbonyl organometallic compounds [1, 6 - 8].

**Table 1** The degree of environmental hazard of the components of the solution at the stage of preparatory metallization operations CVD-method

Solution components	Name of the technological operation in which the components are used	Maximum permissible concentration, mg/dm <sup>3</sup>	Danger Class	Ecological criterion of the solution component
OP-7	Chemical degreasing of a metallized surface, including glass and carbon fibers	0,3	3	$1,7 \cdot 10^4$
OP-10		0,5	4	$1,2 \cdot 10^4$
Cr <sup>3+</sup>	Liquid phase oxidation of a metallized surface, including glass and carbon fibers	0,07	3	$0,4 \cdot 10^6$
Mn <sup>2+</sup>		0,01	4	$0,5 \cdot 10^6$
Sn <sup>2+</sup> (SnCl <sub>2</sub> )	Metallic surface activation	0,112 (in terms of tin)	4	$0,3 \cdot 10^6$
Pd <sup>2+</sup>		-	-	$0,03 \cdot 10^6$
Cl <sup>-</sup>	Sensitization of a metallized surface	300,0	4	$1,4 \cdot 10^3$
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Carbon nanomaterial purification oxidation	100,0	-	$0,9 \cdot 10^4$

According to table 1, the greatest environmental danger is wastewater formed at the stages of liquid-phase oxidation and activation of the metallized surface, which suggests the need for organizing and implementing complex multi-stage wastewater treatment at this production site.

CVD metallization is carried out in sealed reaction chambers. The release of harmful (polluting) substances into the atmosphere can occur in several cases:

1. Hazardous to the environment and human health substances are formed in the form of products of incomplete combustion of the MOC when non-compliance (violation) of the technological conditions of the process (temperature and pressure in the reaction chamber, pumping speed of reagent vapors, concentration of OMC vapors, volumetric gas velocity, the presence of additives to vapors OMC and others) and can enter the atmosphere when using installations that are not equipped with an afterburner.

2. Toxic compounds can enter the air of the working zone during depressurization of the reaction chamber during operation of faulty equipment.

This case can be attributed to the category of emergency situations at the facility, which determines the need for an accident risk analysis procedure, which includes identifying the conditions for the occurrence and development of a dangerous situation and assessing the risk of accidents at the metallization site of the enterprise.

For the CVD method, the essence of which is the evaporation (sublimation) of an organometallic compound and the deposition of metal on a substrate heated to the decomposition temperature of OMC (from 70 to 650 °C), it is rational to apply the hazard and operability analysis method [5].

The main metallization risks are associated with the initial reagents for the CVD process. In the practice of modern plants, when choosing initial OMC, preference is given to carbonyl, cyclopentadienyl and diketone compounds of transition metals, which is determined by their high volatility and ease of thermal dissociation at relatively low temperatures. Moreover, many OMCs are classified as highly toxic compounds (for example, nickel tetracarbonyl, iron pentacarbonyl), which imposes serious requirements on ensuring the safety of the technological processes in which they are used [3].

At the stage of experimental research, when the search for optimal temperature and speed conditions of metallization is carried out and the process is carried out unidirectionally, the installation for applying metal coatings should be equipped with an afterburner in which, under the influence of high temperatures, unreacted compounds are completely

decomposed to safe products. This will reduce the risk of returning to the reaction chamber of non-volatile compounds (products of incomplete thermal decomposition of the starting reagents) and eliminate the likelihood of their release into the environment.

In other cases, metallization is carried out in optimal technological conditions in a closed circuit: unreacted compounds (not more than 5%) are returned to the reaction chamber, where re-decomposition of the vapor-gas mixture occurs in subsequent intervals of the working cycle [4, 5].

In order to ensure environmental safety requirements and minimize the risk of accidental emission of harmful substances formed in the event of a change in technological process conditions, it is necessary to ensure the possibility of placing metallization plants in fume hoods, as well as equip the CVD coating plants with aerosol (dust) emission purification devices.

It is recommended to use filters of various designs to clean the exhaust air from potentially dangerous reaction products of the CVD process.

The composition of the forming aerosol includes particles of metal oxides and carbides, atomic carbon; particle size less than 1 micron. In this case, the efficiency of the dust collection will be significantly affected by the electric charge of the particles: the presence of unlike charges on the particles increases the filtration efficiency. This effect is weaker with increased moisture content (up to 70%) and high gas and dust flow velocities (up to 6 m / min) [1, 3].

To implement the CVD method in the conditions of production of a unique high-tech commodity product, it is recommended to equip the metallization plants with fine filters, which are designed to capture predominantly submicron particles from the exhaust gases with a low input concentration (less than 1 mg / m<sup>3</sup>) and a filtration rate of less than 10 cm / sec. These filters cannot be regenerated. The degree of dust collection reaches 99% [1, 8].

## Conclusions

Thus, in order to reduce the degree of negative impact on the environment, to ensure the safety of metallization processes using the CVD method, a comprehensive analysis and assessment of the process safety level with the justification of organizational, managerial, technical and design solutions for its optimization is recommended. For the CVD method, it is relevant:

- ✓ introduction of low-waste and resource-saving technologies,
- ✓ organization of local wastewater treatment systems;
- ✓ reduction of pollutants hazardous to the environment and human health into the

✓ air.

Among technological and technical approaches to optimizing production, the main attention should be paid to the following:

- ✓ the use of high-performance technologies in the lines, allowing to obtain high-quality coatings in the optimal high-speed mode of metalization;
- ✓ introduction to the line of devices of operational information on the status of the implementation of individual stages of technological processes;
- ✓ mechanization and automation of manual and labor-intensive processes;
- ✓ computerization and robotization of

technological processes.

Management approaches include the implementation of environmental and energy management systems or the use of their tools (auditing, environmental and energy efficiency programs).

### *Acknowledgments*

*The authors would like to express their great gratitude to the academician of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci., Professor Erohin M. N. for his recommendations when discussing the materials of this article.*

**Cite this article as:** Kozyreva L. V., Fadeev O. V., Yudin A. O. The algorithm of development safe methods for depositing metallic coatings by CVD-method of organometallic compounds. // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a* [Complex Use of Mineral Resources]. № 1 (312), 2020 pp. 5-10. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.01>

## **Металл органикалық қосылыстардың CVD-әдісімен металл жабындарын жағудың қауіпсіз әдістерін әзірлеу алгоритмі**

**Козырева Л. В., Фадеев О. В., Юдин А. О.**

**Түйіндеме.** Металл органикалық қосылыстардың CVD-әдісі химиялық құрамы мен конфигурациялары әртүрлі төсеніштерде функционалды металл жабындарын алудың әмбебап әдісі болып табылады. Тәсілдің мәні – металдау қондырғысының реакторында металл органикалық қосылыстардың булануы (сублимациясы) және бастапқы реагенттің ыдырау температурасына дейін қыздырылған төсеніште металды тұндыру. Мақалада CVD-әдісімен металл жабындарын жағудың қауіпсіз әдістерін әзірлеу алгоритмін жасау бойынша авторлардың ғылыми-зерттеу жұмыстарының нәтижелері келтірілген. Металдандырудың өнеркәсіптік қауіпсіздігін арттыруға – үрдісті автоматтандыру, металл жабындарды жалатуға арналған қондырғыны бұғаттау және сигнал беру жүйелерімен жабықтау есебінен қол жеткізіледі. Бастапқы реагенттер ретінде аса қауіпті заттар пайдаланылатын CVD-әдістің экологиялық жабықты герметизациялаумен және үрдісті тұйық циклде жүргізу арқылы реагенттерді қайта пайдалану мүмкіндігімен қамтамасыз етіледі. Бұл қоршаған ортаға ластаушы заттардың түсуін болдырмайды және ресурс - және энергия үнемдеу қағидаттарын іске асыруға мүмкіндік береді. **Түйінді сөздер:** Химиялық газфазалық тұндыру, металл органикалық қосылыстар, қауіпсіздік, автоматтандыру, қор (ресурс) үнемдеу.

## **Алгоритм разработки безопасных способов нанесения металлических покрытий CVD-методом металлоорганических соединений**

**Козырева Л. В., Фадеев О. В., Юдин А. О.**

**Аннотация.** CVD-метод металлоорганических соединений является универсальным методом получения функциональных металлических покрытий на подложках различного химического состава и конфигурации. Сущность способа заключается в испарении (сублимации) металлоорганического соединения в реакторе установки металлизации и осаждении металла на подложку, нагретую до температуры разложения исходного реагента. В статье представлены результаты научно-исследовательской работы авторов по созданию алгоритма



разработки безопасных способов нанесения металлических покрытий CVD-методом. Повышение промышленной безопасности металлизации достигается за счет автоматизации процесса, оснащения установки для нанесения металлических покрытий системами блокировки и сигнализации. Экологичность CVD-метода, в котором в качестве исходных реагентов используются особо опасные вещества, обеспечивается герметизацией оборудования и проведением процесса в замкнутом цикле с возможностью повторного использования реагентов. Это исключит поступление загрязняющих веществ в окружающую среду и позволит реализовать принципы ресурсо- и энергосбережения.

**Ключевые слова:** химическое газофазное осаждение, металлоорганические соединения, безопасность, автоматизация, ресурсосбережение.

## Литература

- [1] Козырева Л. В. Обеспечение экологической безопасности при организации малых инновационных предприятий технического сервиса: монография. Тверь: ТвГТУ. ISBN 978-5-7995-1033-6. - 2019. – С. 45-92.
- [2] Тажиев Е. Б., Тлеугабулов С. М., Рыжонков Д. И., Койшина Г. М. Восстановительная плавка металлосодержащих промышленных отходов без науглероживания металлического сплава // Комплексное использование минерального сырья. 2018, №4. С. 71-76. <https://doi.org/10.31643/2018/6445.32>
- [3] Rodionov D.G., Rudskaya I.A. Regional innovative environment in national economic development (the case of Russia). *International Journal of Ecology and Development*. - V. 32. - N. 4. - 2017. – P. - 20-28.
- [4] Ерохин М. Н., Казанцев С. П., Чупятков Н. Н. Способы модификации поверхностей трения деталей машин. Москва: ФГБОУ ВПО МГАУ. ISBN 978-5-86785-295-5. 2014. – С. 10-25.
- [5] Kosyrev V.V., Petrov M.YU., Kozyreva L.V. Producing hardfacing composite materials for ecologically safe technologies. *Journal of Welding International*. - V. 30(11). - 2016. P. - 895-898. <https://doi.org/10.1080/09507116.2016.1154275>
- [6] Обработка поверхностей металлов и пластмасс с использованием электролитических или химических процессов: информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям – ИТС 36-2017. Утвержден приказом Росстандарта 15.12.2017 г. №2842. - Москва: Бюро НДТ. - 2017. – С. 43-138.
- [7] Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного назначения: Приказ Минсельхоз РФ от 13.12.2016 г. №552. [Электрон.ресурс] – URL: <http://www.pravo.gov.ru> (дата обращения: 03.09.2019).
- [8] Козырева Л. В., Фадеев О. В., Юдин А. О. Алгоритм разработки безопасных способов нанесения металлических покрытий CVD-методом. Материалы Международной практической интернет-конференции «Актуальные проблемы науки» / Materials of International Practical Internet Conference “Challenges of Science”. ISBN 978-601-323-144-0. Выпуск II, 2019. Стр.: 20 - 24. <https://doi.org/10.31643/2019.007>

## References

- [1] Kozyreva L.V. Obespechenie ekologicheskoy bezopasnosti pri organizacii malyh innovacionnyh predpriyatij tekhnicheskogo servisa [Ensuring environmental safety in the organization of small innovative enterprises of technical service]. Tver: TvGTU. **2019**. 45-92. (in Russ.).
- [2] Tazhiyev Yel.B., Tleugabulov S.M., Ryzhonkov D.I., Koishina G.M. Vosstanovitel'naya plavka metallsoedzhashchih promyshlennyh othodov bez nauglerozhivaniya metallicheskogo splava [Reduction melting of metal-containing industrial wastes without carburizing of metal alloy] // Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya [Complex Use of Mineral Resources]. **2018**. 4(307). 71-76. <https://doi.org/10.31643/2018/6445.32> (in Russ.).
- [3] Rodionov D.G., Rudskaya I.A. Regional innovative environment in national economic development (the case of Russia). *International Journal of Ecology and Development*. 32. 4. **2017**. 20-28 (in Eng.).
- [4] Erokhin M.N., Kazantsev S.P. Chupyatov N.N. Sposoby modifikacii poverhnostej treniya detalej mashin:

- monografiya (Methods of modification of friction surfaces of machine parts). Moscow: MGAU im. V.P. Gorjachkina. **2014**. 10-25. (in Russ.).
- [5] Kosyrev V.V., Petrov M.YU., Kozyreva L.V. Producing hardfacing composite materials for ecologically safe technologies. *Journal of Welding International*. 30 (11). **2016**. P. 895-898. <https://doi.org/10.1080/09507116.2016.1154275> (in Eng.).
- [6] Obrabotka poverhnostej metallov i plastmass s ispol'zovaniem elektroliticheskikh ili himicheskikh processov: informacionno-tehnicheskij spravochnik po nailuchshim dostupnym tekhnologiyam ITS 36-2017. Utverzhden prikazom Rosstandarta 15.12.2017. 2842 [Surface treatment of metals and plastics using electrolytic or chemical processes: information and technical guide to the best available technologies its 36-2017. Approved by the order of Rosstandart 15.12.2017. 2842]. Moscow: Bureau of NDT. **2017**. 43-138. (in Russ.).
- [7] Normativy kachestva vody vodnyh ob"ektov rybohozyajstvennogo znacheniya, v tom chisle normativy predel'no dopustimyh koncentracij vrednyh veshchestv v vodah vodnyh ob"ektov rybohozyajstvennogo naznacheniya: Prikaz Minsel'hoz RF ot 13.12.2016. 552 [Standards of water quality of water objects of fishery value, including standards of maximum permissible concentrations of harmful substances in waters of water objects of fishery appointment: Order of the Ministry of agriculture of the Russian Federation from 13.12.2016. 552] [Electron.resource]. URL: <http://www.pravo.gov.ru> **2016**. (in Russ.).
- [8] Kozyreva L.V., Fadeev O.V., Yudin A.O. Algoritm razrabotki bezopasnyh sposobov naneseniya metallicheskikh pokrytij CVD-metodom [The algorithm of development safe methods for depositing metallic coatings by CVD-method] *Aktual'nye problemy nauki: mater. Mezhdunar. Praktich. internet-konf.* (Challenges of Science: mater. of International Practical Internet Conf.). **2019**. 2. 20-24. <https://doi.org/10.31643/2019.007> (in Russ.).



DOI: 10.31643/2020/6445.02

УДК 621.039.419

МРНТИ 55.09.43

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

# Влияние каучука на механические свойства эпоксидной смолы и углепластика (Обзор)

Мейірбеков М. Н., Исмаилов М. Б.

Received: 26 December 2019 / Peer reviewed: 13 January 2020 / Accepted: 22 January 2020

**Аннотация** В работе представлены литературные данные по влиянию эластомеров-каучуков на прочностные свойства эпоксидной смолы (ЭС) и углепластика. Введение 10% каучуков в ЭС ЭД-20 приводит к повышению прочности при сжатии на 50%, прочности при растяжении на 51%, ударной вязкости на 133% и относительное удлинение на 128%. Оптимальное содержание каучука с карбоксильными группами для смеси OLDEN составило 10-12,5%, при этом увеличение прочности на сжатии составило 48%, ударной вязкости - 73% и относительного удлинения - 187%. Для смолы DER 331 исследование проводилось с двумя отвердителями Piperidine и ДЭТА. Лучшие результаты для отвердителя Piperidine получены на каучуке с гидроксильными группами, при его оптимальном содержании 2,5 %, ударная вязкость возросла на 170%. Для отвердителя ДЭТА лучшие результаты получены на каучуке с карбоксильными группами при его оптимальном содержании 10%, повышение ударной вязкости составил 66%. При модификации углепластика каучуками приводит к существенному увеличению предела текучести при растяжении на 42%, модуля упругости при изгибе на 63%, и при незначительной потере ударной вязкости.

**Ключевые слова:** эластомеры, модификация, каучуки, эпоксидная смола, углепластик, упрочнение, ударная вязкость

## Information about the authors / Информация об авторах:

**Meiirbekov M. N.** - Ph.D. student, researcher at the National Center for Space Research and Technology JSC, Almaty, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0003-0434-9114. E-mail: muhammed\_91@mail.ru; **Ismailov M.B.** - Doctor of Technical Sciences, Professor, Director of the Department of Space Materials Science and Instrumentation at the National Center for Space Research and Technologies JSC, Almaty, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0002-1111-4658. E-mail m.ismailov@spacers.kz

**Мейірбеков М.Н.** – Ph.D. студент, научный сотрудник в АО «Национальном центре космических исследований и технологий», Алматы, Казахстан. ORCID ID: 0000-0003-0434-9114. E-mail: muhammed\_91@mail.ru; **Исмаилов М.Б.** – Д.т.н., профессор, директор Департамента космического материаловедения и приборостроения в АО «Национальном центре космических исследований и технологий», Алматы, Казахстан. ORCID ID: 0000-0002-1111-4658. E-mail m.ismailov@spacers.kz

## Введение

Для производства корпусов и силовых элементов, а также отдельных комплектующих космической техники предъявляется повышенный комплекс требований, которые должны одновременно сочетать в себе высокие прочности и жесткости, хорошую стойкость к

динамическим нагрузкам, малую массу, и обеспечивать повышенную надежность конструкции. Такими материалами, наиболее полно отвечающим данным требованиям являются – углепластики. В таблице 1 представлены сравнительные характеристики специальных конструкционных материалов аэрокосмического назначения [1].

**Таблица 1** Прочностные характеристики конструкционных материалов

Материал	Плотность г/см <sup>3</sup>	Предел прочности МПа	Модуль упругости, ГПа	Ударная вязкость кДж/м <sup>2</sup>	Относительное удлинение, %

Сплав алюминия	2,7	500	70	400	15
Сплав магния	1,8	380	45	120	18
Угле-пластик*	1,5	700-1500	130-140	50	1,1

Примечание: \*Максимальные значения

Как видно из таблицы 1, углепластики имеют более высокие показатели прочности, однако, ударная вязкость и относительное удлинение остаются слабыми, что снижает его конкурентоспособность по отношению к металлическим сплавам. Задача повышения ударной вязкости углепластика очень актуальна.

Известно [2], что углепластик, будучи композитом, состоит из двух составляющих: матрицы из эпоксидной смолы (ЭС) и арматуры из углеродных нитей. Известно также, что слабым звеном углепластика является ЭС, имеющая по отношению к углеродным нитям более низкие показатели упругости и прочности. По этой причине механические свойства углепластика наиболее эффективно повышаются упрочнением матрицы и повышением адгезии матрицы к арматуре.

Модификация ЭС осуществляется в первую очередь введением различных добавок таких как, пластификаторы [3,4], термопласты [5,6], наночастицы [7-9] и эластомеры [10-16].

К эластомерам относятся полимеры трех классов: каучуки, резина, термопласты. Каучуки – это класс терморезистивных полимеров с высокими эластичными свойствами. Каучук, под воздействием даже малых усилий, дает обратимую деформацию растяжения до 1000%, а у обычных твердых тел эта величина обычно не превышает 1%. Различают два вида каучуков натуральные (природные) и синтетические каучуки. В качестве модификаторов ЭС и углепластика наиболее часто используются каучуки. Настоящая работа посвящена анализу литературных данных относительно возможностей повышения ударной вязкости и прочности ЭС и углепластика путем модификации их эластомерами на примере каучука.

### Влияние каучука на механические свойства ЭС

При разработке связующих для композиционных материалов в качестве основного компонента широко используется эпоксидиановая смола марки ЭД-20, которая

отверждается при комнатной температуре, динамическая вязкость при 25<sup>0</sup>С составляет 13-20 Па·с. ЭС ЭД-20 широко распространена в странах СНГ, используется в электротехнической и радиоэлектронной промышленности, приборо-, авиа-, судо- и машиностроении, в строительстве, для бытовых нужд.

В работе [11] исследовано влияние олигомерных каучуков с реакционноспособными группами: карбоксильными (марки СКН-10КТР); гидроксильными (марки СКД-ГТР, СКН-14ГТР); эпоксидными (марки СКД-0-Э); ацилгидразонными (марки СКИ-ГЗ), способными взаимодействовать с ЭС ЭД-20 отвердителем аминного типа ПЭПА. В таблице 2 представлены результаты исследования при 10% содержании каучука, которые увеличивает прочность на растяжение ( $\sigma_r$ ), сжатие ( $\sigma_{сж}$ ) и изгиб ( $\sigma_{изг}$ ), ударную вязкость (А) и степень деформации при разрушении ( $\epsilon$ ).

**Таблица 2** Влияние олигомерных каучуков на свойства ЭС ЭД-20

Марка каучука	$\sigma_r$ , МПа	$\sigma_{сж}$ , МПа	$\sigma_{изг}$ , МПа	А, кДж/м <sup>2</sup>	$\epsilon$ , %
Без каучука	21,6	142	84	7,2	7,3
СКН-10КТР	32,5	212	160	16,8	16,7
СКИ-ГЗ	29,9	194	145	16,1	14,2
СКД-0-Э	24,0	138	82	10,0	13,2
СКН-14ГТР	28,0	168	120	15,1	13,7
СКД-ГТР	26,9	137	89	10,7	13,4
СКД-КТР	26,1	138	86	10,1	12,7

Из таблицы 2 следует, что введение данных каучуков в эпоксидную смолу во всех случаях повышает их прочностные характеристики. Наиболее эффективным оказался СКН-10КТР, который увеличил прочность на сжатие на 50%, при растяжении на 51% и ударную вязкость - на 133%. По мнению авторов, олигомерные каучуки с функциональными группами способны

реагировать с эпоксидными группами смолы ЭД-20, которые в свою очередь участвуют в образовании пространственной структуры модифицированных эпоксидно-каучуковых композиций, что способствует вкладу энергии вязкого деформирования в общую энергию деформации.

В настоящее время при создании армированных материалов перспективными являются добавка в ЭС эпоксиноволачных олигомеров. В качестве эпоксиноволачного олигомера используются смолы марки DEN 425, DEN 431 и т.д. [12]. По сравнению с эпоксидными олигомерами эпоксиноволачные олигомеры DEN обладают следующими преимуществами:

- динамическая вязкость при 25°C эпоксиноволачных олигомеров DEN составляет 9,5-12,5 Па·с, это ниже на 36% от вязкости ЭС ЭД-20, что способствует высокой пропитке и адгезии к арматуре;

- прочность эпоксиноволачного олигомера превосходит прочность исходного эпоксидианового олигомера на 12%.

Смеси эпоксиноволачного и эпоксидианового олигомеров, при массовом соотношении 1:1, присвоена условная марка OLDEN [13]. При модификации эпоксисодержащей системы OLDEN с низкомолекулярным бутадиеновым каучуком (максимум проходит в районе 10-12,5% от массы смеси) достигнуто увеличение прочности на растяжение на 34% и относительного удлинения на 131%. OLDEN [14].

В работе [15] исследовано влияние полибутадиеновых каучуков СКДСН и СКДН-Н на связующее OLDEN. Каучук СКДСН представляет собой низкомолекулярный продукт полимеризации бутадиена в растворе под влиянием катализатора анионного типа, обеспечивающего содержание винильных звеньев в полимерной цепи. Каучук СКДН-Н представляет собой жидкий продукт полимеризации бутадиена под действием каталитической системы на основе никеля алюминийорганических соединений. Результаты экспериментов приведены в таблице 3.

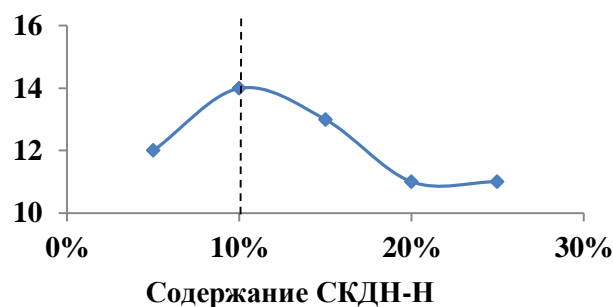
**Таблица 3** Влияние 10% полибутадиеновых каучуков на свойства OLDEN

Состав ЭС	$\sigma_p$ , МПа	$\sigma_{сж}$ , МПа	A, кДж/м <sup>2</sup>	$\epsilon$ , %
OLDEN (ЭД-20 + DEN 425)	10	49	20	2,7
90% OLDEN + 10% СКДСН	13	65	28	4,0

90% OLDEN + 10% СКДН-Н	14	63	36	5,9
------------------------	----	----	----	-----

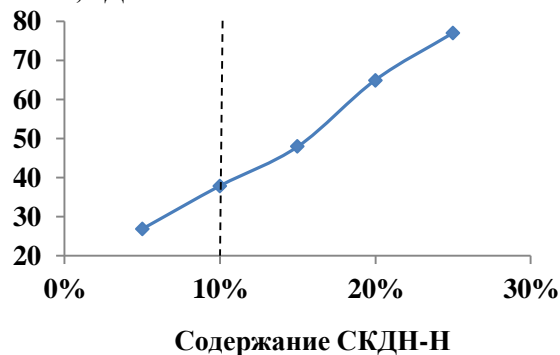
Проведенные исследование показали, что оба каучука приводят к повышению прочности на растяжение (35%) и сжатие (31%), однако СКДН-Н более эффективен для повышения ударной вязкости (на 29%) и относительного удлинения (на 48%). Зависимость характеристик материала от содержания СКДН-Н приведена на рисунке 1, из которого видно, что прочность и предельное удлинение модифицированной смолы достигается при 10% содержании модификатора, а ударная вязкость растет непрерывно.

$\sigma$ , МПа



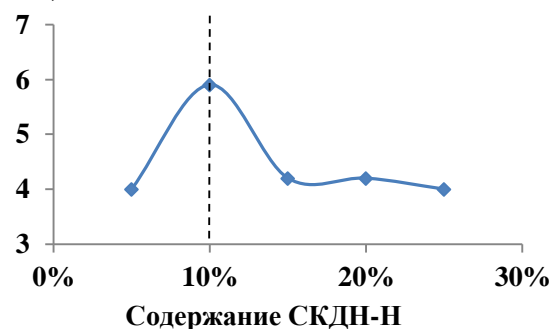
а) прочность при растяжении

A, кДж/м<sup>2</sup>



б) ударная вязкость

$\epsilon$ , %



в) относительное удлинение

**Рисунок 1** Влияние полибутадиенового каучука СКДН-Н на свойства OLDEN

Авторы отмечают, что при добавлении больше 10% каучука в ЭС начинается процесс фазового расслоения в системе, с образованием частиц каучука в массе ЭС. При содержании каучука более 15% относительное удлинение стабилизируется, природа этого явления не совсем понятна.

В работе [16] было исследование влияния каучука СКДСН на прочностные характеристики смеси OLDEN. Данная смесь представляет собой так называемый сетчатый полимер, который обладает большей жесткостью и стабильностью при высоких температурах нежели его компоненты. Результаты экспериментов приведены в таблице 4.

Таблица 4 Физико-механические характеристики ЭС

Композиция	$\sigma_p$ , МПа	$\sigma_{сж}$ , МПа	$\sigma_{изг}$ , МПа	A, кДж/м <sup>2</sup>	$\epsilon$ , %
OLDEN (ЭД-20 + DEN 431)	10	48	52	54	2,5
OLDEN + СКДСН	28	80	61	89	7,2
Увеличение, %	180	66	17	65	188

Комплексное повышение прочностных свойств рассматриваемой эпоксидной композиции авторы связывают с тем, что каучук не связывается химически с ЭС, а распределяется в виде микро капель коллоидных размеров, образовав гетерогенную структуру, которое приводит к повышению прочностных и энергопоглощающих свойств. Частицы каучука в местах возможной деформации регулируют напряжения, тем самым поглощая разрушающую энергию.

Приведенные результаты показывают:

- при модификации ЭС ЭД-20 каучуками (оптимальное содержание каучуков – 10%) приводит к повышению прочности при сжатии на 50%, прочности при растяжении на 51%, ударной вязкости на 133% и относительное удлинение на 128%;

- оказалось, что смесь OLDEN уступая ЭД-20 по прочности на сжатие в 2,9 раза, превосходит по ударной вязкости в 2,9-7,5 раза;

- оптимальное содержание каучука 10-12,5% на смеси OLDEN привело к увеличению прочности при сжатии на 48%, ударной вязкости на 73% и относительное удлинение на 187%;

Далее рассмотрим работы по модификации эпоксидно-диановой смолы DER 331. Данная ЭС (американского производства Dow Chemical Company) является аналогом эпоксидной смолы ЭД-20. ЭС DER 331 представляет собой стандартную жидкую эпоксидную смолу общего назначения, отверждаемую при комнатной температуре, динамическая вязкость при 25<sup>o</sup>C составляет 11-14 Па·с [17].

В работе [18] рассматривалась модификация ЭС DER 331 жидким натуральным каучуком с гидроксильными группами (HTNR). В качестве отвердителя использована Piperidine [19]. Результаты исследования представлены в рисунке 2.

A, кДж/м<sup>2</sup>

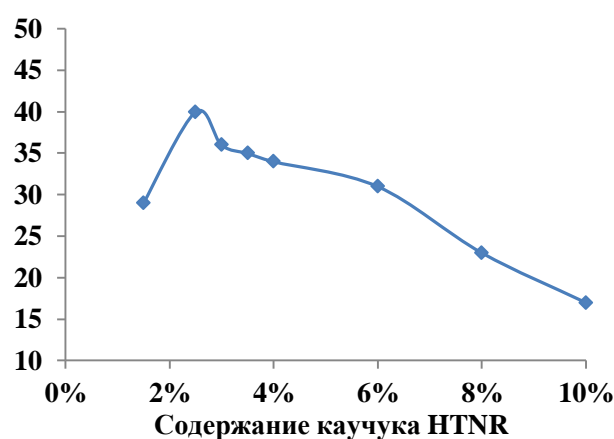
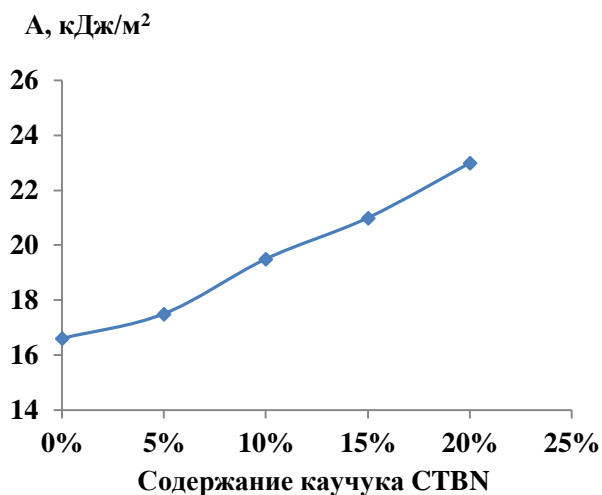


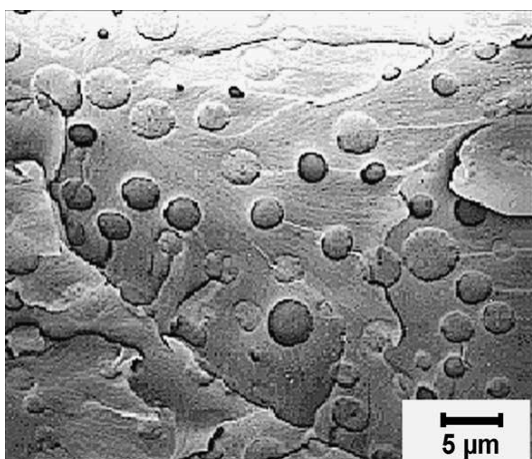
Рисунок 2 Зависимость ударной вязкости ЭС от содержания HTNR каучука

По результатам исследований, выявлено, что введение в состав ЭС 2,5% каучука HTNR приводит к повышению ударной вязкости от 12,5 кДж/м<sup>2</sup> до 40 кДж/м<sup>2</sup> (увеличение на 220%). Авторы объясняют, что не модифицированная ЭС имела одну фазу и поверхность перелома была гладкой, а при модификации каучуками от 2-10 масс. % была замечена двухфазовая морфология. Частицы этих каучуков, образовав дисперсную сферическую фазу равномерно распределяются по всей матрице. Средний диаметр частиц каучуков стабильно увеличивается с концентрации каучуков. Данное увеличение коррелирует с ударной вязкостью ЭС.

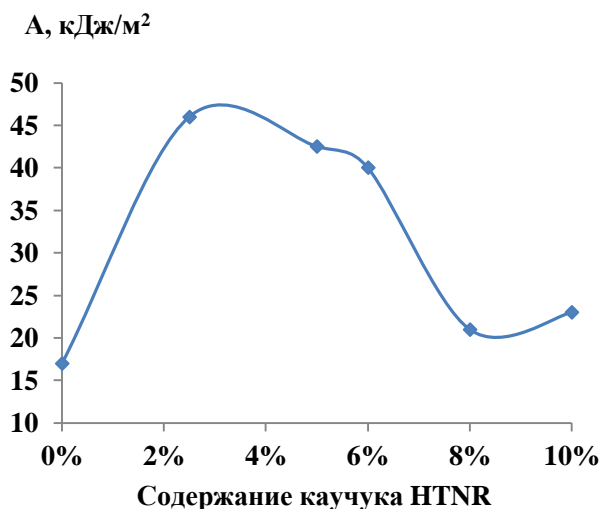
В [20] проводилась исследование ЭС DER 331 на отвердителе Piperidine с использованием двух модификаторов: бутадиенового акрилонитрила с концевыми карбоксильными группами (СТВН) и полибутадиена с концевыми гидроксильными группами (HTPB). Результаты данного исследования представлены в рисунке 3.



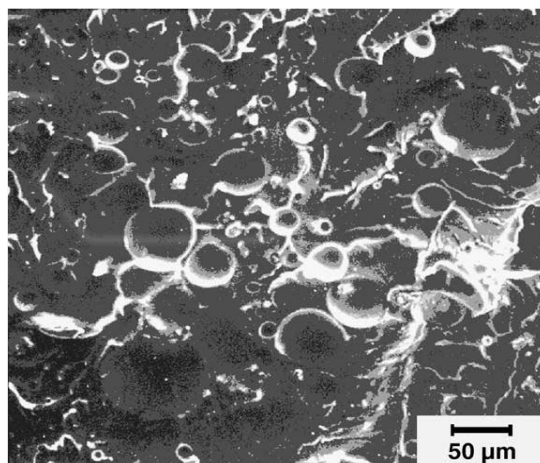
а) зависимость ударной вязкости от содержания каучука СТВН



б) поверхность разрушения ЭС, модифицированных СТВН каучуком



в) зависимость ударной вязкости от содержания каучука НТРВ



г) поверхность разрушения ЭС, модифицированного НТРВ каучуком

**Рисунок 3** Влияние каучуков СТВН и НТРВ на ударную вязкость ЭС, морфология поверхности

Определено, что при модификации ЭС 20 масс. % содержания каучука СТВН ударная вязкость увеличилась с 17 кДж/м<sup>2</sup> до 23 кДж/м<sup>2</sup> (то есть увеличение на 35%), а для смолы с 2,5% содержанием каучука НТРВ ударная вязкость возросла с 17 кДж/м<sup>2</sup> до 46 кДж/м<sup>2</sup> (увеличение на 170%). Микрофотографии ЭС модифицированного СТВН показали размеры частиц 1 и 4 мкм, ЭС модифицированного НТРВ – от 10 до 50 мкм. Эти данные показывают преимущество мелкодисперсных фаз каучука.

В работе [21] с применением каучуков НТРВ и СРВЕР (сополимер НТРВ) проведена модификация эпоксидной смолы DER 331. Эпоксидная смола DER-331. В качестве отвердителя использована ДЕТА. Зависимость ударной вязкости, прочности на изгиб ( $\sigma_{изг}$ ), предела текучести при растяжении ( $\sigma_T$ ), модуля упругости при изгибе ( $E_{изг}$ ) от содержания каучука представлены в таблице 5.

**Таблица 5** Механические характеристики эпоксидно-каучуковых образцов.

DER 331, %	НТ РВ, %	СР ВЕР, %	A, кДж/м <sup>2</sup>	$E_{изг}$ , ГПа	$\sigma_T$ , МПа
100	0	0	9,7	2,5	54,3
95	5	0	11,4	2,3	50,2
90	10	0	14,2	1,9	50,4
85	15	0	11,2	1,8	46,4
95	0	5	11,5	2,3	90,4
90	0	10	16,1	2,3	84,1
85	0	15	13,7	2,1	63,5

Из таблицы 5 видно, что с увеличением содержания модификатора НТРВ наблюдается слабое падение значений  $E_{изг}$  и  $\sigma_T$ . Ударная вязкость проходит через максимум при содержании 10% (увеличение на 46%), а затем идет спад. Аналогичное явление с модификатором СРВЕР, где значения  $E_{изг}$  и  $\sigma_T$  имеют незначительное падение, а ударная вязкость при содержании 10% проходит через максимум (увеличение на 66%) и далее замечается падение. Микрофотографии срезов, модифицированных ЭС показали, что у модификатора СРВЕР размер мелкодисперсных частиц значительно меньше, чем у модификатора НТРВ. Таким образом, большая эффективность модификатора СРВЕР обусловлена его большей дисперсностью в структуре ЭС.

На основе приведенных данных по модификации эпоксидных смол можно сделать следующие выводы:

- каучук во всех рассмотренных случаях увеличивает ударную вязкость углепластика. Для смол ЭД-20, OLDEN, DER-331 на отвердителях аминного типа (ПЭПА, ДЭТА) лучшие результаты получены при содержании модификатора каучук - 10%. При этом ударная вязкость ЭС возрастает на 29-133%, прочность – на 33-180%. Для смолы DER-331 на отвердителе Piperidine оптимальное содержание каучука составляет 2,5- 4%, при этом, ударная вязкость ЭС возросла до 270% при слабом росте прочности;

- в рассмотренных случаях исследования выполнены на эпоксидных смолах ЭД-20, OLDEN, DER 331 «холодного» отверждения (отверждение при комнатной температуре);

- для ЭС ЭД-20 и OLDEN структура материала после твердения гомогенна при содержании каучука до 10%, при содержании каучука свыше этого количества в структуре материала появляются дисперсные частицы каучука. Это обстоятельство указывает на то, что ЭС и каучук образуют химические связи со стехиометрическим соотношением вблизи 10% содержания каучука. Оказалось, что более высокая дисперсность каучука предпочтительней для характеристик материала.

### Влияние эластомеров на механические свойства углепластика

Как было указано ранее, углепластик состоит из эпоксидной смолы (матрица) и углеродной ткани. Прочность смолы в целом уступает прочности углеродной арматуры (ткани, ровинга), ввиду этого, чем прочнее эпоксидная

составляющая композита, тем прочнее материал в целом. Полученные закономерности упрочнения ЭС с содержанием эластомеров качественно переносимы на углепластик. Работ, посвященных углепластикам на основе модифицированных каучуком ЭС оказалось мало. Литературный поиск выявил несколько работ по рассматриваемой теме, результаты которых представлены ниже.

В работе [16] исследовано влияние каучука СКДСН (12,5%) на прочностные свойства углепластика. Также, в работе рассматривались получения углепластика тремя методами: прессованием, вакуумной инфузией и прессованием. В углепластике использовалась углеродная ткань УТ-900-3 и эпоксидной смеси OLDEN. Также, в работе рассматривались получения углепластика тремя методами: прессованием, пропитки ткани вакуумной инфузией и прессованием, и вакуумной инфузией. Результаты исследования прочностных характеристик углепластика представлены в рисунке 4.

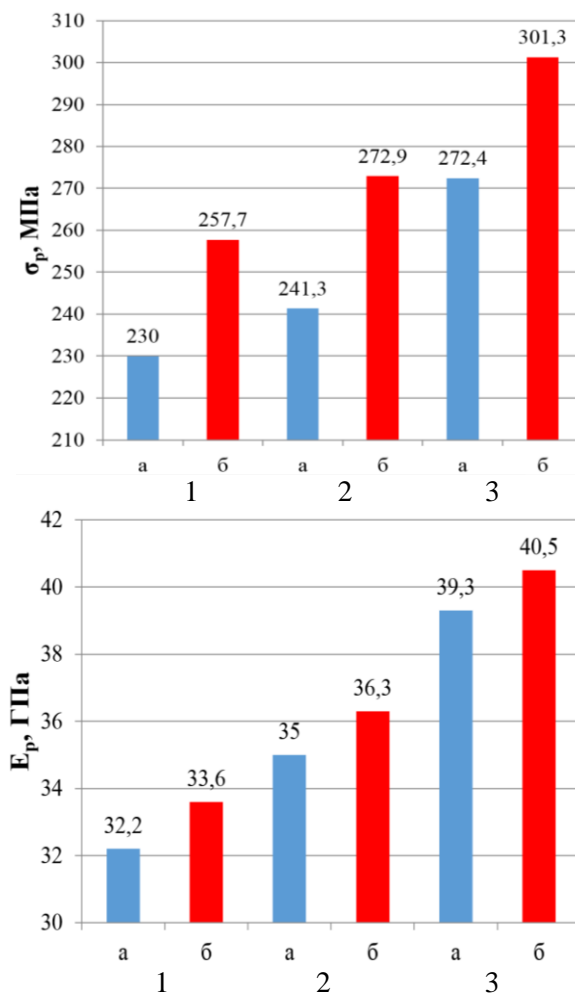


Рисунок 4 Влияние технологического метода получения и модификатора на характеристики смеси OLDEN



- 1 – метод прессования; 2 – метод пропитки ткани вакуумной инфузией и прессование; 3 – метод вакуумной инфузии  
а – без модификатора; б – с модификатором

Как видно из рисунка 4, на значения  $\sigma_p$  и  $E_p$  образцов углепластика оказывает влияние состав связующего: данные показали при использовании связующего, модифицированного 12,5%-СКДСН. Вероятно, низкая плотность нитей в ткани нити УТ 900-3 приводит к тому, что проникновение связующего в межволоконное пространство армирующего наполнителя облегчается и его роль в обеспечении прочности углепластика возрастает: прочность при разрыве углепластика, полученного инфузией при использовании связующего, модифицированного СКДСН, увеличивается более чем на 15% при сохранении значений модуля упругости на прежнем уровне. Сравнительный анализ свойств образцов, полученных по различным технологиям, показал, что наибольшей прочностью при растяжении (эластичностью) обладают углепластики, полученные методом горячей инфузии. В методе горячей инфузии нагретая ЭС имеет наименьшую вязкость, что обеспечивают лучшую пропитку углеродных волокон.

Авторами [21] проведена работа по исследованию каучуков НТРВ и СРВЕР на прочностные свойства углепластика. В качестве армирующего волокна использованы углеродные ткани марки AS2C и эпоксидная смола DER 331 на отвердителе ДЕТА. Результаты экспериментов приведены в таблице 6.

**Таблица 6** Прочностные свойства углепластика с модифицированной ЭС

DER 331, %	НТ РВ, %	СРВ ЕР, %	A, кДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_t$ , МПа	$E_{изг}$ , ГПа	$\epsilon$ , %
100	0	0	20	300	9,5	3,15
90	10	0	19	203	7,5	2,80
80	20	0	32	-	-	-
70	30	0	28	-	-	-
90	0	10	17	425	15,5	2,85
80	0	20	39	-	-	-

Рассмотрим влияние каучука НТРВ на характеристики углепластика. При содержании в пределах до 10% сохраняется ударная вязкость, снижается на 14% предел текучести, идет

падение на 27% модуль упругости и также относительное удлинение снижается на 13%. В диапазоне содержание каучука 20-30%, ударная вязкость держится на уровне 30 кДж/м<sup>2</sup>, что означает возрастание на 50%. Для случая содержание модификатора СРВЕР-10% в углепластике имеет место повышение предела текучести на 42%, модуля упругости на 63%, и незначительной снижении ударной вязкости. При увеличении содержание каучука до 20% ударная вязкость повышается на 95%. Данные таблицы показывает каучук СРВЕР предпочтителен в качестве модификатор.

В работе [22] исследовано влияние модифицированного 5-15% каучука марки СКН-30-КТР эпоксидной смолы ЭДТ-10п [23] на физико-механические свойства углепластика с повышенной на 25-30% трещиностойкостью (трещиностойкость и ударная вязкость материала коррелируют) при сравнительно небольшом уменьшении большинства прочностных свойств материала. Рекомендовано оптимальное содержание модификатора в ЭС 5-15%.

Приведенные результаты показывают, что каучук в качестве модификатора ЭС по-разному влияет на прочностные характеристики углепластика. Так, например, для смеси OLDEN 12,5% каучука может повысить предел прочности углепластика на 13,1%, модуль упругости на 4%. Углепластик на ЭС DER 331, модифицированной 10% каучука НТРВ, имеет снижение ударной вязкости на 5,3 %, предела текучести – на 48%, модуля упругости- на 27%, относительного удлинения – на 12,5%. Для углепластика с ЭС модифицированной 10% каучука СРВЕР – ударная вязкость упала на 18%, относительное удлинение –на 10,5%, сильно возросли предел текучести – на 42% и модуль упругости – на 63%. Оптимальным содержанием модификатора в ЭС (с позиции повышения ударной вязкости) можно оценить величиной 20%. При этом, модификатор НТРВ повышает ударную вязкость на 60%, модификатор СРВЕР – на 95%. Для смолы ЭДТ-10п уже 5-10% каучука дают углепластику значительную прибавку ударной вязкости.

## Выводы

Данные настоящего анализа показывают, что с помощью каучука можно увеличить ударную вязкость и прочностные характеристики как ЭС, так и углепластика. Для случая углепластика будет необходим экспериментальный подбор типа каучука и отвердителя ЭС. Используемые в работе эпоксидные смолы ЭД-20, DEN 425, DEN 431 и DER 331 относятся к категории «холодного»

отверждения, для которых характерно короткое время жизнеспособности и сравнительно большая вязкость, что препятствует качеству пропитки углеродной арматуры эпоксидной смолой. Для получения высокопрочных углепластиков необходимы эпоксидные смолы с малой вязкостью и длительным временем жизнеспособности. К этой категории относятся ЭС «горячего» отверждения. Одним из представителей ЭС этого класса является ЭС марки – Этал-Инжек-Т [23], которая отверждается при температурах 150-180°C. При этих температурах ЭС, благодаря низкой вязкости (высокой текучести), длительной жизнеспособности обеспечивается хорошее качество пропитки углеволокон, что способствует получению высокопрочного углепластика. К сожалению, литературных данных по влиянию каучука на свойства

углепластика на эпоксидной смоле «горячего» отверждения нами не обнаружено. Экспериментальное исследование на этот случай были бы весьма актуальными для технологии получения конструкционных углепластиков.

### **Благодарность**

*Работа выполнена в рамках целевой программы РБП 008 BR05336383 Аэрокосмического комитета Министерства оборонной и аэрокосмической промышленности Республики Казахстан (АКК МОАП РК) 2018-2020 годы, «Разработка технологии производства ударопрочного углепластика для изделий оборонного и аэрокосмического назначения».*

**Ссылка на данную статью:** Мейірбеков М. Н., Исмаилов М. Б. Влияние каучука на механические свойства эпоксидной смолы и углепластика (Обзор) // Комплексное использование минерального сырья = Complex Use of Mineral Resources. – 2020. – №1 (312). – С. 11-21. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.02>

**Cite this article as:** Meirbekov M. N., Ismailov M. B. Vliyaniye kauchuka na mekhanicheskiye svoystva epoksidnoy smoly i ugleplastika (Obzor) [The effect of rubber on the mechanical properties of epoxy and carbon fiber (Review) ] // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources. - 2020. - No. 1 (312). - p. 11-21. (In Russian). <https://doi.org/10.31643/2020/6445.02>

## **Көмірпластик пен эпоксид шайырының механикалық қасиеттеріне каучуктың әсері (Шолу)**

**Мейірбеков М. Н., Исмаилов М. Б.**

**Түйіндеме.** Бұл жұмыста эластомерлердің-каучуктардың эпоксид шайыры (ЭШ) мен көмірпластиктің беріктік қасиеттеріне әсері туралы мәліметтер келтірілген. ЭШ ЭД-20-ға 10% каучукты енгізу арқылы қысудағы беріктікті 50%, созылу беріктігін 51%, соққы тұтқырлығын 133% және созылуды 128% арттыруға септігін тигізді. OLDEN қоспасы үшін карбоксил топтары бар каучуктың оңтайлы мөлшері 10-12,5%-ы қысу беріктігін – 48%, соққыға тұтқырлығын 73% және созылуды – 187% арттырды. DER 331 шайыры үшін Piperidine және ДЭТА қатайтқыштары арқылы жүргізілді. Жақсы нәтижелер каучуктың гидроксил топтарын 2,5% оңтайлы мөлшерін Piperidine қатайтқышы негізінде шайырға қосуға соққыға тұтқырлығын 170% арттырды. ДЭТА қатайтқышы үшін ең жақсы нәтиже карбоксил топтары бар каучуктың 10% оңтайлы мөлшерінде соққыға тұтқырлығын 66% жоғарлатты. Көмірпластиктерді каучуктармен модификациялағанда созылу күшін 42%, иілу икемділігінің модулін 63% арттыруға және соққыға тұтқырлығын аздап қана жоғалтпа алып келді.

**Түйін сөздер:** эластомерлер, модификация, каучуктер, эпоксид шайыры, көмірпластик, беріктілік, соққы тұтқырлығы.

## The effect of rubber on the mechanical properties of epoxy and carbon fiber (Review)

Meirbekov M. N., Ismailov M. B.

**Abstract.** The paper presents published data on the effect of rubber elastomers on the strength properties of epoxy resin (ES) and carbon fiber. The introduction of 10% rubbers into ES ED-20 leads to an increase in compressive strength by 50%, tensile strength by 51%, impact strength by 133% and elongation by 128%. The optimal content of rubber with carboxyl groups for the OLDEN mixture was 10-12.5%, while the increase in compressive strength was 48%, impact strength - 73% and elongation - 187%. For DER 331 resin, the study was conducted with two hardeners Piperidine and DETA. The best results for Piperidine hardener were obtained on rubber with hydroxyl groups, with its optimal content of 2.5%, impact strength increased by 170%. For the hardener DETA, the best results were obtained on rubber with carboxyl groups at its optimal content of 10%, the increase in impact strength was 66%. When modifying carbon fiber with rubbers, it leads to a significant increase in the yield strength in tension by 42%, the modulus of elasticity in bending by 63%, and with a slight loss of impact strength.

**Key words:** elastomers, modification, rubbers, epoxy resin, carbon fiber reinforced plastic, hardening, impact strength.

### Литература

- [1] Исмаилов М. Б. Анализ применения конструкционных материалов для космических аппаратов. // Прикладные космические исследования в Казахстане, Алматы, Т. 6, 2010, – С. 237-245.
- [2] Юдин В.А., Ивлев В.И., Фомин Н.Е., Сигачев А.Ф. Механические испытания углепластика с эпоксидной матрицей. // Materials Physics and Mechanics 30, 2017 – С. 53-60.
- [3] Bakar M., Bialkowska A., Rudecka J., Bachan D. Preparation and Properties Evaluation of an Epoxy Resin Toughened by a Combination of Reactive Polyester and Kaolin // Polymers & Polymer Composites. –2012. – V. 20. –N 7.– P. 629-637.
- [4] Ku H., Cardona F., Rogers D. Vandenbroucke A. Effects of EPON on Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resins [Электрон. ресурс]. (дата обращения 11.08.2019). – URL: <https://pdfs.semanticscholar.org/8da3/43d97d56c9de4ca5a6a6505cd09ebe217bb4.pdf>
- [5] Мараховский К.М., Осипчик В.С., Водовозов Г.А., Папина С.Н. Модификация эпоксидного связующего с повышенными характеристиками для получения композиционных материалов // Успехи в химии и химической технологии. Том XXX, 2016 – N 10. – С. 56-58.
- [6] Zeyu Sun, Lei Xu, Zhengguo Chen, Yuhao Wang, Rogers Tusiime, Chao Cheng, Shuai Zhou, Yong Liu, Muhuo Yu, Hui Zhang. Enhancing the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin via Blending with Thermoplastic Polysulfone // Polymers. – 2019, 11, 461; <https://doi.org/10.3390/polym11030461>
- [7] Pilawka R., Paszkiewicz S., Roslaniec Z. Epoxy composites with carbon nanotubes // Advances in manufacturing science and technology. – 2012. –V. 36. – N. 3. – P. 67-79.
- [8] Яковлев Е.А., Яковлев Н.А., Ильиных И.А., Бурмистров И.Н., Горшков Н.В. Исследование влияния функционализированных многостенных углеродных нанотрубок на электропроводность и механические характеристики эпоксидных композитов. // Вестник Томского государственного университета. Химия – 2016. –Т. 5. – N. 3 – С. 15-23.
- [9] Yermahanova A.M., Ismailov M.B., Characterization of the epoxy resin and carbon fiber reinforced plastic stress-strain state by modified carbon nanotubes. Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2018. – V.2. –N. 2. –P. 137-145.
- [10] Смола ЭД-20 [Электрон. ресурс]. (дата обращения 10.11.2019). – URL: <https://pdfs.semanticscholar.org/8da3/43d97d56c9de4ca5a6a6505cd09ebe217bb4.pdf>
- [11] Полоз А.Ю., Эбич Ю.Р., Прокопчик Н.Р., Долинская Р.М., Мозгалев В.В. Олигомерные каучуки с реакционноспособными группами как модификаторы эпоксидных износостойких композиций // Вопросы химии и химической технологии. – 2016. – Т. 1 (105). –С. 72-77.
- [12] Эпоксидные смолы [Электрон. ресурс]. (дата обращения 11.11.2019). – URL: [http://www.neochemical.ru/File/Katalog\\_epoksidnyh\\_smol\\_DOW.pdf](http://www.neochemical.ru/File/Katalog_epoksidnyh_smol_DOW.pdf)
- [13] Лизунов Д.А., Водовозов Г.А., Ивашкина В.Н., Осипчик В.С. Высокопрочные углепластики на основе эпоксидсодержащих олигомеров. // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. XXVIII. –N. 3. –С. 42-44.
- [14] Водовозов Г. А., Осипчик В. С., Мараховский К. М., Папина С. Н., Ключников С. А. Модификация эпоксидсодержащего связующего для создания высокопрочных композитов. // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. –Т. XXIX. –N. 10. –С. 20-22.
- [15] Водовозов Г.А., Мараховский К.М., Костромина Н.В., Осипчик В.С., Аристов В.М., Кравченко Т.П. Разработка эпокси-каучуковых связующих для создания армированных композиционных материалов //

- Пластиковые массы. –2017. – N. 5-6. – С.9-13.
- [16] Мараховский К.М., Осипчик В.С. Водовозов Г.А., Папина С.Н. Модификация эпоксидного связующего с повышенными характеристиками для получения композиционных материалов. // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2016. – Т.XXX. –N. 10. –С. 56-58.
- [17] Эпоксидная смола DER 331 [Электрон. ресурс]. – URL: <http://dafna.com.ua/epoxy/epoksidnaja-smola-der-331.html> (дата обращения 16.11.2019).
- [18] H.L. Pham et al.: Toughening of Bisphenol by Modification with Hydroxyl-terminated Liquid Natural Rubber. // *ASEAN Journal on Science and Technology for Development*. – 2013. – N. 30(1&2). –P. 22-28.
- [19] Отвердители Пипиридин [Электрон. ресурс]. – URL: <https://chem21.info/info/871415/> (дата обращения 21.12.2019).
- [20] Ramos V.D. et al. Modification of epoxy resin: a comparison of different types of elastomer. // *Polymer Testing*. – 2005. – V. 24. – P. 387–394.
- [21] Gonzalez et al. Composite Materials Based on Modified Epoxy Resin and Carbon Fiber // *J. Braz. Chem. Soc*. – 2006. – V.17. – N. 6. – P. 1117-1123.
- [22] Бологов Д.В. Разработка полимерного композиционного материала с повышенной трещиностойкостью. - Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Москва, Московский авиационный институт, 1999, 139с. [Электрон. ресурс]. – URL:// <http://www.dissercat.com> (дата обращения 03.01.2020).
- [23] Термостойкий эпоксидный компаунд Этал-Инжект-Т [Электрон. ресурс]. <http://www.epital.ru/infu/t.html> (дата обращения 03.01.2020).

– URL:

## References

- [1] Ismailov M. B. Analiz primeneniya konstruksionnykh materialov dlya kosmicheskikh apparatov. Prikladnyye kosmicheskiye issledovaniya v Kazakhstane. Almaty. **2010**. V. 6. P. 237-245. (in Russ.).
- [2] Yudin V.A., Ivlev V.I., Fomin N.E., Sigachev A.F. Mekhanicheskiye ispytaniya ugleplastika s epoksidnoy matritsey. *Materials Physics and Mechanics* 30. **2017**. P. 53-60. (in Russ.).
- [3] Bakar M., Bialkowska A., Rudecka J., Bachan D. Preparation and Properties Evaluation of an Epoxy Resin Toughened by a Combination of Reactive Polyester and Kaolin // *Polymers & Polymer Composites*. **2012**. V. 20. N 7. P. 629-637. (in Eng.).
- [4] Ku H., Cardona F., Rogers D. Vandenbroucke A. Effects of EPON on Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resins [Электрон. ресурс]. (дата обращения 11.08.2019). URL: <https://pdfs.semanticscholar.org/8da3/43d97d56c9de4ca5a6a6505cd09ebe217bb4.pdf> (in Eng.).
- [5] Marakhovskiy K.M., Osipchik V.S., Vodovozov G.A., Papina S.N. Modifikatsiya epoksidnogo svyazuushchego s povyshennymi kharakteristikami dlya polucheniya kompozitsionnykh materialov. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*. Tom XXX. **2016**. N 10. P. 56-58. (in Russ.).
- [6] Zeyu Sun, Lei Xu, Zhengguo Chen, Yuhao Wang, Rogers Tusiime, Chao Cheng, Shuai Zhou, Yong Liu, Muhuo Yu, Hui Zhang. Enhancing the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin via Blending with Thermoplastic Polysulfone. *Polymers*. **2019**. 11. 461. <https://doi.org/10.3390/polym11030461> (in Eng.).
- [7] Pilawka R., Paszkiewicz S., Roslaniec Z. Epoxy composites with carbon nanotubes. *Advances in manufacturing science and technology*. **2012**. V. 36. N. 3. P. 67-79. (in Eng.).
- [8] Yakovlev E.A., Yakovlev N.A., Ilinykh I.A., Burmistrov I.N., Gorshkov N.V. Issledovaniye vliyaniya funktsionalizirovannykh mnogostennykh uglerodnykh nanotrubok na elektroprovodnost i mekhanicheskiye kharakteristiki epoksidnykh kompozitov. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya* **2016**. T. 5. N. 3. С. 15-23. (in Russ.).
- [9] Yermahanova A.M., Ismailov M.B. Characterization of the epoxy resin and carbon fiber reinforced plastic stress-strain state by modified carbon nanotubes. *Eurasian Chemicо-Technological Journal*. **2018**. V.2. N. 2. P. 137-145. (in Eng.).
- [10] Smola ED-20 [Elektron. resurs]. (data obrashcheniya 10.11.2019). – URL: <https://pdfs.semanticscholar.org/8da3/43d97d56c9de4ca5a6a6505cd09ebe217bb4.pdf> (in Russ.).
- [11] Poloz A.Yu., Ebich Yu.R., Prokopchik N.R., Dolinskaya R.M., Mozgalev V.V. Oligomernyye kauchuki s reaktsionnosposobnymi gruppami kak modifikatory epoksidnykh iznosostoykikh kompozitsiy. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii*. **2016**. T. 1 (105). S. 72-77. (in Russ.).

- [12] Epoksidnyye smoly [Elektron. resurs]. (data obrashcheniya 11.11.2019). - URL: [http://www.neochemical.ru/File/Katalog\\_epoksidnyh\\_smol\\_DOW.pdf](http://www.neochemical.ru/File/Katalog_epoksidnyh_smol_DOW.pdf) (in Russ.).
- [13] Lizunov D.A., Vodovozov G.A., Ivashkina V.N., Osipchik V.S. Vysokoprochnyye ugleplastiki na osnove epoksisoderzhashchikh oligomerov. Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii. **2014**. T. XXVIII. N. 3. S. 42-44. (in Russ.).
- [14] Vodovozov G. A., Osipchik V. S., Marakhovskiy K. M., Papina S. N., Klyushnikov S. A. Modifikatsiya epoksisoderzhashchego svyazuyushchego dlya sozdaniya vysokoprochnykh kompozitov. Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii. **2015**. T. XXIX. N. 10. S. 20-22. (in Russ.).
- [15] Vodovozov G.A., Marakhovskiy K.M., Kostromina N.V., Osipchik V.S., Aristov V.M., Kravchenko T.P. Razrabotka epoksi-kauchukovykh svyazuyushchikh dlya sozdaniya armirovannykh kompozitsionnykh materialov. Plastikovyye massy. **2017**. N. 5-6. S.9-13. (in Russ.).
- [16] Marakhovskiy K.M., Osipchik V.S., Vodovozov G.A., Papina S.N. Modifikatsiya epoksidnogo svyazuyushchego s povyshennymi kharakteristikami dlya polucheniya kompozitsionnykh materialov. Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii. **2016**. T.KhKhX. N. 10. S. 56-58. (in Russ.).
- [17] Epoksidnaya smola DER 331 [Elektron. resurs]. URL: <http://dafna.com.ua/epoxy/epoksidnaya-smola-der-331.html> (data obrashcheniya 16.11.2019). (in Russ.).
- [18] H.L. Pham et al.: Toughening of Bisphenol by Modification with Hydroxyl-terminated Liquid Natural Rubber. ASEAN Journal on Science and Technology for Development. **2013**. N. 30(1&2). P. 22-28. (in Eng.).
- [19] Otverditeli Pipiridin [Elektron. resurs]. – URL: <https://chem21.info/info/871415/> (data obrashcheniya 21.12.2019). (in Russ.).
- [20] Ramos V.D. et al. Modification of epoxy resin: a comparison of different types of elastomer. Polymer Testing. **2005**. V. 24. P. 387–394. (in Eng.).
- [21] Gonçalez et al. Composite Materials Based on Modified Epoxy Resin and Carbon Fiber. J. Braz. Chem. Soc. **2006**. V.17. N. 6. P. 1117-1123. (in Eng.).
- [22] Bologov D.V. Razrabotka polimernogo kompozitsionnogo materiala s povyshennoy treshchinostoykost'yu. - Dissertatsiya na soiskaniye uchenoy stepeni kandidata tekhnicheskikh nauk, Moskva, Moskovskiy aviatsionnyy institut, **1999**, 139s [Elektron. resurs]. – URL: <http://www.dissercat.com> (data obrashcheniya 03.01.2020). (in Russ.).
- [23] Termostoykiy epoksidnyy kompaund Etal-Inzhekt-T [Elektron. resurs]. URL: <http://www.epital.ru/infu/t.html> (дата обращения 03.01.2020). (in Russ.).



DOI: 10.31643/2020/6445.03

УДК 549.641.23+546.226

МРНТИ 61.35.31

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

## Изучение возможности вскрытия ильменитового концентрата сульфатом аммония

Крысенко Г. Ф., Эпов Д. Г., Медков М. А., Меркулов Е. Б.

Received: 19 December 2019 / Peer reviewed: 27 December 2019 / Accepted: 23 January 2020

**Аннотация.** В статье представлены результаты исследования возможности вскрытия ильменитового концентрата Ариадненского россыпного месторождения ильменита в Приморском крае сульфатом аммония. Для изучения взаимодействия ильменитового концентрата с сульфатом аммония исследуемый концентрат и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  смешивали из расчета образования сульфатов основных компонентов концентрата и затем двойных сульфатов компонентов концентрата и аммония. Вскрытие проводили в стеклоглеродных тиглях, которые помещали в муфельную печь-контроллер фирмы Nabertherm GmbH (Германия). Навески составляли 10-40 г. Использовали методы термогравиметрического, рентгенофазового и атомно-абсорбционного анализов. Установлено, что при достижении температуры термического разложения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $300^\circ\text{C}$ ) начинается взаимодействие основных компонентов концентрата с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и протекает в температурном интервале  $300-360^\circ\text{C}$  с образованием смеси хорошо растворимых в воде двойных солей – сульфата аммония и железа составов  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  и сульфата аммония и титанила состава  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ . Повышение температуры взаимодействия выше  $360^\circ\text{C}$  приводит к термическому разложению образовавшихся двойных сульфатов аммония и титанила и аммония и железа до сульфатов и затем оксидов. Показано, что водное выщелачивание продукта взаимодействия ильменитового концентрата с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при температуре  $360^\circ\text{C}$  позволяет перевести в раствор практически весь титан и основную массу железа в форме хорошо растворимых в воде двойных солей. Найдены условия выделения из раствора водного выщелачивания диоксида титана в форме анатаза.

**Ключевые слова:** ильменитовый концентрат, сульфат аммония, твердофазное взаимодействие, двойной сульфат аммония и титанила, двойной сульфат аммония и железа, водное выщелачивание.

### Information about the authors / Информация об авторах:

**Krysenko G. F.** - Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia; mineral processing laboratory. Cand. chem. sciences. Phone: 8 (423) 221-52-88. Email: Krisenko@ich.dvo.ru, ORCID ID: 0000-0002-2098-4831; **Эпов Д. Г.** - Institute of Chemistry of the Far East Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia; mineral processing laboratory. Cand. chem. sciences. Email: Epov@ich.dvo.ru, ORCID ID: 0000-0001-9092-2700; **Medkov M. A.** - Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia; mineral processing laboratory. Doc. chem. sciences, professor. Email: Medkov@ich.dvo.ru, ORCID ID: 0000-0002-9417-0312; **Merkulov E. B.** - Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia; laboratory of optical materials. Cand. chem. sciences. Phone: 8 (423) 221-52-87. Email: Merkulov@ich.dvo.ru, ORCID ID: 0000-0001-9698-5454

**Крысенко Г. Ф.** - Институт химии Дальневосточного Отделения Российской Академии наук, г. Владивосток, Россия; лаборатория переработки минерального сырья. Канд. хим. наук. Телефон: 8(423)221-52-88. Email: Krisenko@ich.dvo.ru, ORCID ID: 0000-0002-2098-4831; **Эпов Д. Г.** - Институт химии Дальневосточного Отделения Российской Академии наук, г. Владивосток, Россия; лаборатория переработки минерального сырья. Канд. хим. наук. Email: Epov@ich.dvo.ru, ORCID ID: 0000-0001-9092-2700; **Медков М. А.** - Институт химии Дальневосточного Отделения Российской Академии наук, г. Владивосток, Россия; лаборатория переработки минерального сырья. Док. хим. наук, профессор. Email: Medkov@ich.dvo.ru, ORCID ID: 0000-0002-9417-0312; **Меркулов Е. Б.** - Институт химии Дальневосточного Отделения Российской Академии наук, г. Владивосток, Россия; лаборатория оптических материалов. Канд. хим. наук. Телефон: 8(423)221-52-87. Email: Merkulov@ich.dvo.ru, ORCID ID: 0000-0001-9698-5454

## Введение

Многочисленные минералы, имеющие общее название ильменитов, неизменно входят почти во все известные магматические горные породы – диабазы, диориты, габбро и во многие метаморфические – гнейсы, слюдяные сланцы и амфиболиты. По химическому составу ильменит представляет собой соединение метатитаната железа (II) с оксидом железа (III) бертоллидного типа, т. е. твердый раствор. Состав ильменита может быть представлен формулой  $n\text{FeTiO}_3 \cdot m\text{Fe}_2\text{O}_3$ , где  $n$  и  $m$  – переменные величины. Ильменит часто содержит примеси Mg, Mn, Nb, V, Cr и др., при этом  $\text{Fe}^{2+}$  изоморфно замещается  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ . Содержание титана в ильмените может колебаться в зависимости от происхождения от 25 до 35%. Ильменит является источником получения губчатого титана и пигментного диоксида титана [1].

Ильменит сравнительно легко разлагается кислотами, поэтому для его вскрытия широко используется сернокислотный способ [2, 3]. Это старейший промышленный способ извлечения  $\text{TiO}_2$  из ильменита, который заключается в переводе ильменита в растворимые сульфаты. Процесс состоит из трех стадий и большого числа операций (сушки концентрата до влажности 0.5%, сульфатизации олеумом при 80-210<sup>0</sup>С при бурном выделении газов и разбрызгивании реакционной смеси, операции вызревания пористого продукта, стадии выщелачивания и восстановления железа в растворах чугушной стружкой и многие другие). Получаемый от кислотной обработки раствор очищают от железа методом кристаллизации закисного железа при охлаждении и затем направляют на гидролиз. При прокалке гидролизного осадка получают  $\text{TiO}_2$ .

Использование сернокислотной технологии связано с большим расходом

концентрированной серной кислоты (4000-4500 кг/т целевого продукта) и, кроме того, приводит к существенному загрязнению окружающей среды, поскольку ежегодно сбрасываются сотни тысяч тонн сульфатсодержащих отходов в виде  $\text{CaSO}_4$  и кислых промывных вод.

В качестве альтернативной технологии авторами был изучен гидрофторидный способ вскрытия титансодержащего минерального сырья (ильменита, сфена, перовскита, лопарита) [4]. Также интерес представляет исследование возможности замены при сернокислотном вскрытии ильменита жидкого сульфатизирующего реагента твердым, в частности, сульфатом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

**Цель данной работы** - исследование твердофазного взаимодействия ильменитового концентрата с сульфатом аммония при нагревании, изучение состава образующихся в этих условиях продуктов и нахождение путей

## Экспериментальная часть

Для исследований была выбрана партия ильменитового концентрата Ариадненского россыпного месторождения ильменита в Приморском крае. Фазовый состав концентрата был представлен преимущественно ильменитом (88-90 масс. %); пироксены, плагиоклаз и амфибол составляли 8-10 масс. % и 1-0.2 масс. % - сульфиды, рутил, сфен, циркон, хромит и апатит. Данные химического и гравиметрического методов анализа содержания основных компонентов исследуемого концентрата приведены в табл. 1. Насыпной вес концентрата составлял 2.7 кг/л. В качестве вскрывающего реагента использовали сульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  марки «х.ч.».

**Таблица 1** – Содержание основных компонентов концентрата в пересчете на оксиды

Компонент	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{SiO}_2$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}$
Содержание, масс. %	42.1	14.3	30.8	3.9	3.3	1.3	1.4	0.5

Для изучения возможности взаимодействия ильменитового концентрата с сульфатом аммония исследуемый концентрат и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  смешивали из расчета образования сульфатов основных компонентов концентрата и затем двойных сульфатов компонентов концентрата и аммония. Полученную смесь в

стеклоуглеродных тиглях с крышкой помещали в муфельную печь-контроллер фирмы Nabertherm GmbH (Германия), нагревали со скоростью 2.5 град/мин до заданной температуры и выдерживали при этой температуре в течение 4-6 ч. Навески составляли 10-40 г.

Изменения, происходящие с веществом при нагревании, контролировали по убыли массы исходной смеси, а также с использованием рентгенофазового метода анализа.

Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре D-8 ADVANCE с вращением образца в  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Процесс выщелачивания обработанного сульфатом аммония ильменитового концентрата проводили при комнатной температуре путем растворения полученного продукта в воде в течение 15-30 мин и последующего фильтрования через фильтр «синяя лента». В полученных фильтрах определяли содержание элементов методом атомно-абсорбционного анализа на спектрометре Solaar 6 M по аналитическим линиям элементов-компонентов концентрата.

Термогравиметрические исследования выполнены на дериватографе Q-1500 в открытом платиновом тигле на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин и навесках 100-200 мг.

## Обсуждение результатов

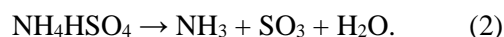
Сульфат аммония широко применяется в сельском хозяйстве в качестве минерального удобрения, в пищевой промышленности в качестве эмульгатора и стабилизатора в производстве продуктов питания. В химической промышленности  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  применяется в производстве вязкого волокна, служит компонентом для порошковых огнетушителей и огнезащитных средств, используется в системах хозяйственно-питьевого и промышленного водоснабжения в качестве реагента для обработки воды, в стекольной промышленности в качестве добавки стекольной шихте для улучшения ее плавкости, в биохимии для очистки белков и пептидов и т.д.

Примеров использования этого соединения для вскрытия минерального сырья в научной литературе нет, но из справочной литературы [5] известно, что сульфат аммония при нагревании при температуре выше  $235^{\circ}\text{C}$  разлагается с выделением аммиака  $\text{NH}_3$  и образованием сначала гидросульфата аммония  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  по уравнению:



При повышении температуры гидросульфат аммония плавится ( $t_{\text{плав.}} 251^{\circ}\text{C}$ ), а

выше  $490^{\circ}\text{C}$  кипит с разложением на серный ангидрид, аммиак и воду:



В работе [6] при изучении термического поведения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и твердого продукта его термического разложения –  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , было установлено, что температурные интервалы эффектов зависят от условий проведения термической обработки (массы образца, статистической или динамической атмосферы, скорости нагрева и т.д.). Поэтому было выполнено термогравиметрическое исследование термического поведения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при нагревании в условиях (атмосфера, скорость нагрева), приближенных к условиям проведения взаимодействия ильменитового концентрата с этим реагентом.

Исследование показало (рис. 1, а), что при нагревании образца  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  со скоростью 5 град/мин на воздухе разложение соли начинается около  $300^{\circ}\text{C}$  с выделением тепла и заканчивается эндотермическим эффектом при температуре  $\sim 415^{\circ}\text{C}$  и практически полным переходом соединения в газовую фазу. Полученный температурный интервал термического разложения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  близок к значениям, приведенным в работах [6, 7], полученным при изучении термического поведения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в инертной атмосфере, однако характер термического поведения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  на воздухе отличается от термического разложения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в инертной атмосфере: в инертной атмосфере экзоэффект отсутствует и разложение протекает в две стадии с двумя эндоэффектами (рис. 1, б) (аргон, открытый платиновый тигель, скорость нагревания 5 град/мин, масса навески 5 мг, прибор STA 449 C фирмы NETZSCH). Наблюдаемый в начале термического разложения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  на воздухе экзоэффект авторы на основании литературных данных [6] связывают с возможным образованием промежуточного соединения и взаимодействием его с влагой воздуха, в то время как маленькая масса образца и динамическая атмосфера не благоприятны для образования или длительного сохранения этой соли.

Продукт, выделенный при  $340^{\circ}\text{C}$ , по данным рентгенофазового анализа представляет собой  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ . Убыль массы при этой температуре составила 13.0%, что удовлетворительно совпадает с убылью массы (12.88%), рассчитанной по уравнению (1). При нагревании  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  выше температуры  $340^{\circ}\text{C}$  наблюдается выделение в газовую фазу серного ангидрида. Таким образом, в этом



температурном интервале можно ожидать проявления сульфатом аммония свойств как сульфатизирующего реагента.

Исследование, проведенное на модельных смесях, показало, что при нагревании до  $360^{\circ}\text{C}$  на воздухе и выдержке при этой температуре в течение 1 ч смесей  $\text{TiO}_2$  анатазной модификации или  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с сульфатом аммония наблюдается взаимодействие исследуемых оксидов с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ : в процессе нагревания регистрируется выделение аммиака, и в случае оксида железа смесь приобретает зеленоватый

цвет. Данные рентгенофазового анализа полученных продуктов указывают на то, что взаимодействие протекает с образованием соответствующих двойных солей –  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ . При нагревании в аналогичных условиях смеси  $\text{TiO}_2$  рутильной модификации с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  наблюдается образование только незначительного количества двойной соли  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ , а основная масса рутила не вступает в реакцию с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и остается неизменной.

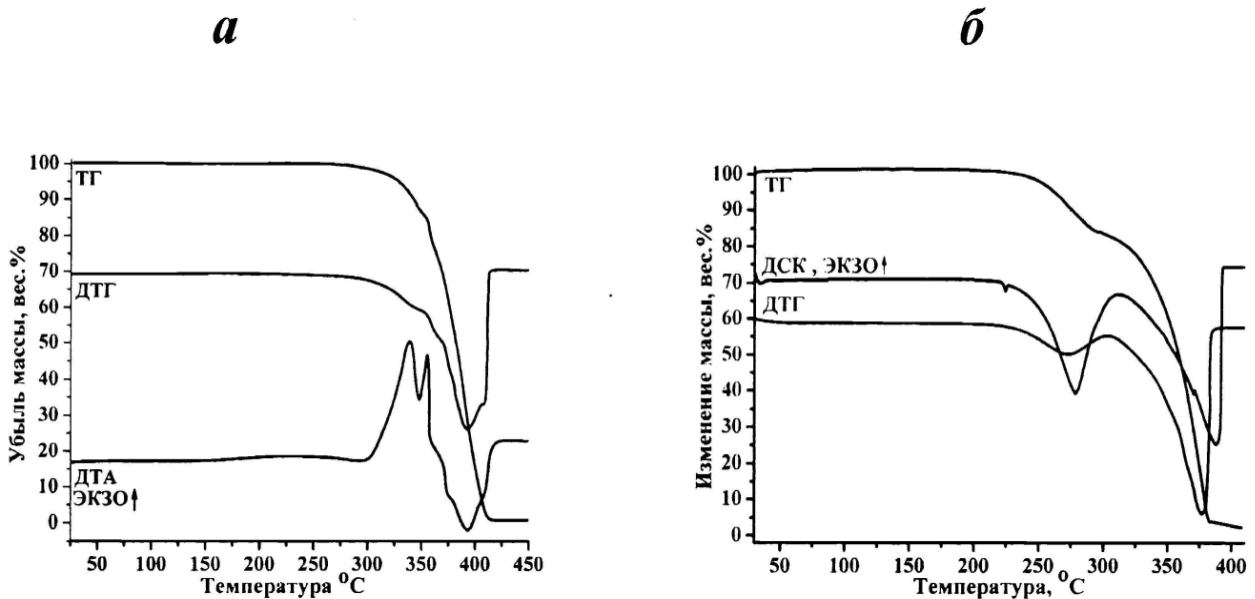


Рисунок 1 Термогравиметрический анализ  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ : а – на воздухе, б – в атмосфере аргона

Термогравиметрическое исследование смеси ильменитового концентрата с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  на воздухе (рис. 2) показало, что при достижении температуры термического разложения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $300^{\circ}\text{C}$ ) начинается

термический эффект, протекающий с поглощением тепла и убылью массы. Экспериментально было установлено выделение в газовую фазу аммиака при этой температуре.

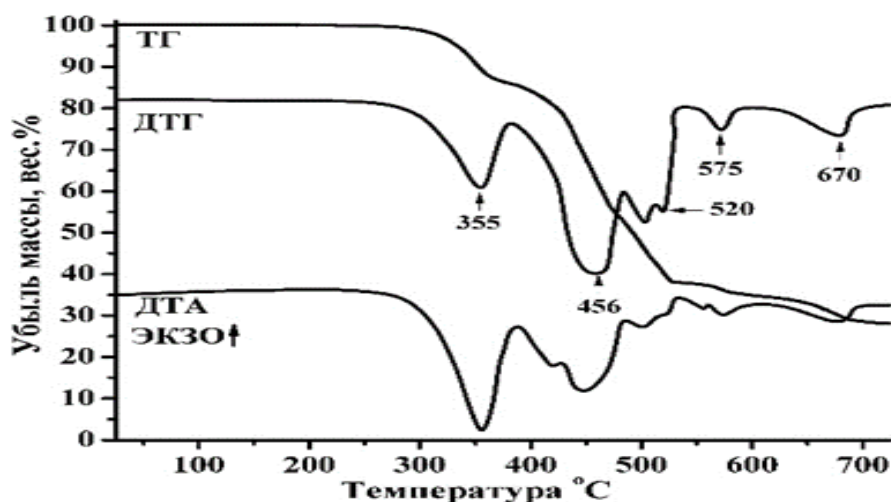
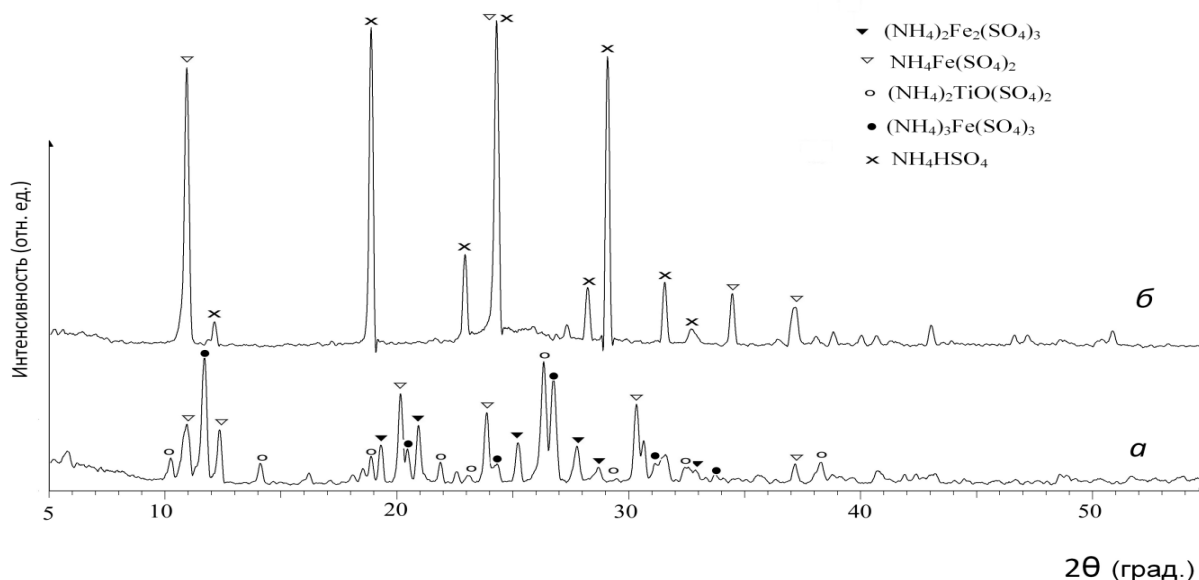


Рисунок 2 Термогравиметрический анализ смеси ильменитового концентрата с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

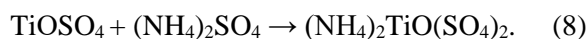
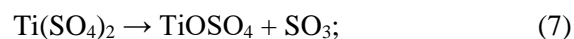
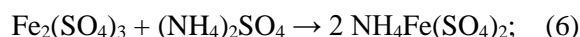
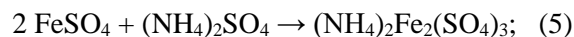
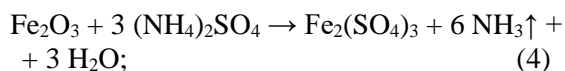
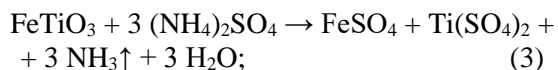
Продукт, выделенный при 360<sup>0</sup>С, по данным рентгенофазового анализа преимущественно представлял собой смесь двойных солей – сульфата аммония и железа составов (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и сульфата аммония и титанила состава (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiO(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (рис. 3, а), а убыль массы

составила 17.72%. При использовании для исследования избыточного количества (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в полученной смеси могли также присутствовать сульфат аммония и железа состава (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и сульфаты аммония в виде смеси (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> или только NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>.



**Рисунок 3** Рентгенограммы продуктов обработки ильменитового концентрата (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: а – продукт взаимодействия при 360<sup>0</sup>С; б – выпаренный до сухих солей раствор водного выщелачивания продукта взаимодействия

Таким образом, данные рентгенофазового анализа указывают на то, что при нагревании смеси ильменитового концентрата с (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в температурном интервале 300-360<sup>0</sup>С протекают реакции взаимодействия компонентов исследуемой смеси с образованием двойных сульфатов. Следует отметить, что для протекания взаимодействия концентрата с сульфатом аммония требуется большее количество энергии, чем выделяется при разложении присутствующего в исследуемой смеси (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, на что указывают различные по направлению термические эффекты на приведенных термограммах в интервале температур 300-400<sup>0</sup>С при проведении термогравиметрического исследования на воздухе. Взаимодействие основных компонентов ильменитового концентрата с (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> может быть описано уравнениями:

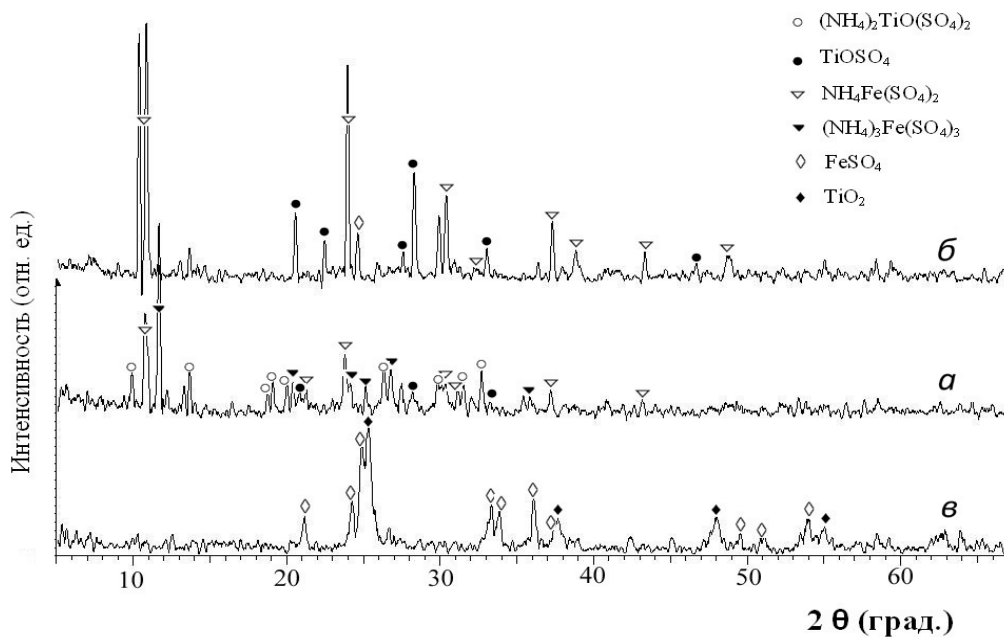


На основании уравнений (3)-(8) и содержания компонентов в исследуемом концентрате было рассчитано стехиометрическое количество (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, необходимое для взаимодействия ильменитового концентрата с (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и перевода полученных сульфатов в двойные соли. Расчеты показали, что массовое соотношение стехиометрических количеств концентрата к (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> составляет 1:3.2, а масса образующихся двойных солей – 81.80% от массы исходной шихты, что удовлетворительно согласуется с величиной убыли массы при температуре 360<sup>0</sup>С (17.72%), полученной при термогравиметрическом анализе смеси ильменитового концентрата с (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Химическую обработку ильменитового концентрата сульфатом аммония проводили в стеклоуглеродных тиглях с использованием 10 %-ного избытка  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Навески концентрата составляли 10-40 г. Полученную шихту нагревали со скоростью 2.5 град/мин до температуры 360<sup>0</sup>С и выдерживали при этой температуре. Исследование показало, что увеличение продолжительности выдержки (до 3-6 ч) не оказывает существенного влияния на состав полученного продукта, меняется только соотношение фаз и внешний вид образца: увеличение продолжительности нагрева позволяет получить сыпучий образец. Обработанный  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при температуре 360<sup>0</sup>С в течение 5 ч концентрат представляет собой однородный сыпучий продукт сиреневатого цвета и по данным рентгенофазового анализа содержит смесь преимущественно  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ . Цвет полученного продукта, скорее всего, обуславливают кристаллогидраты двойной соли

железа, которые могут присутствовать в продукте вследствие охлаждения образца на воздухе и которые окрашены от светло-зеленого до светло-фиолетового оттенка.

Исследование показало, что повышение температуры взаимодействия выше 360<sup>0</sup>С сопровождается разложением образовавшихся двойных сульфатов аммония с титаном и железом. Так, на рентгенограмме продукта, полученного при нагревании шихты до 400<sup>0</sup>С, помимо рефлексов двойных солей появлялись еще и рефлексы  $\text{TiOSO}_4$  (рис. 4, а), а на рентгенограмме продукта, полученного при нагревании шихты до 480<sup>0</sup>С (рис. 4, б), рефлексы двойной соли сульфата аммония и титана отсутствовали, и титановый продукт был представлен только  $\text{TiOSO}_4$ , что позволяет эндотермический эффект при 380-480<sup>0</sup>С (рис. 2) отнести к процессу термического разложения двойной соли сульфата аммония и титанила до сульфата титанила.



**Рисунок 4** Рентгенограммы продуктов обработки ильменитового концентрата  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при различных температурах: а – 400<sup>0</sup>С; б – 480<sup>0</sup>С; в – 580<sup>0</sup>С

Дальнейшее повышение температуры сопровождается разложением двойной соли аммония и железа до сульфата железа, а сульфата титанила до  $\text{TiO}_2$ . Так, нагревание смеси ильменитового концентрата с сульфатом аммония до температуры 580<sup>0</sup>С и выдерживание при этой температуре в течение 2 ч приводит к образованию продукта, содержащего смесь преимущественно двух фаз:  $\text{TiO}_2$  в форме анатаза и  $\text{FeSO}_4$  с небольшой примесью кварца,

присутствующего в исследуемом концентрате и не вступающим в реакцию взаимодействия с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (рис. 4, в). Полученный продукт представляет собой сыпучее вещество светло-серого цвета. В некоторых случаях на поверхности полученного продукта наблюдались вкрапления порошка рыжего цвета. По данным рентгенофазового анализа этот продукт является гематитом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , который образуется при взаимодействии  $\text{FeSO}_4$  с

кислородом воздуха в условиях уменьшения восстановительной атмосферы при уменьшении интенсивности выделения аммиака на конечной стадии термического разложения двойных солей и сульфата аммония. Добавление  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  позволяет перевести образовавшийся на поверхности оксид  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  снова в двойной сульфат аммония и железа при температуре  $360^\circ\text{C}$ .

Повышение температуры обработки ильменитового концентрата сульфатом аммония до  $850\text{--}900^\circ\text{C}$  приводит к образованию оксидов железа и титана, при этом диоксид титана образуется в не растворимой в кислотах рутильной форме.

Таким образом, взаимодействие ильменитового концентрата с сульфатом аммония протекает в температурном интервале  $300\text{--}360^\circ\text{C}$  и сопровождается разрушением структуры ильменита и образованием смеси хорошо растворимых в воде двойных сульфатов аммония и железа и двойного сульфата аммония и титанила, что может представлять интерес для переработки ильменитсодержащего минерального сырья. Так, например, двойные сульфаты титана и аммония широко используются в технологических процессах для отделения титана от ниобия, тантала и редкоземельных элементов [8, 9].

Исследование показало, что при водном выщелачивании продукта взаимодействия ильменитового концентрата с сульфатом аммония продукт практически полностью переходит в раствор, на дне остается лишь немного темного осадка. Согласно данным рентгенофазового анализа темный осадок представляет собой оксиды железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeOOH}$ . Раствор водного выщелачивания имеет кислую реакцию с  $\text{pH} \approx 2$ . Содержание элементов в полученном фильтрате определяли методом атомно-абсорбционного анализа. Результаты определения представлены в табл. 2.

**Таблица 2** Содержание Ti и Fe в жидкой фазе при водном выщелачивании продукта взаимодействия (масса образца = 1.0 г, объем фильтрата = 100 мл)

Элемент	Ti	Fe
Содержание в фильтрате, мг/л	851.8	980.4
Извлечение в раствор, %	96.8	88.3

Из приведенной таблицы видно, что водное выщелачивание продукта взаимодействия ильменитового концентрата с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при температуре  $360^\circ\text{C}$  позволяет

перевести в раствор практически весь титан и основную массу железа.

При небольшом нагревании (до  $50\text{--}60^\circ\text{C}$ ) полученный раствор мутнеет, и образуется белый осадок, который со временем оседает на дно. Рентгенофазовый анализ полученного осадка указывает на протекание процесса термогидролиза соли титана с образованием диоксида титана в форме анатаза. При небольшом подкислении раствора выщелачивания (при доведении pH раствора с 2 до 1 раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) кристаллизация диоксида титана протекает быстрее, и осадок легко отделяется фильтрованием через фильтр «синяя лента». Второй способ позволяет полностью выделить титан из раствора выщелачивания, а полученный фильтрат, выпаренный для анализа до сухих солей, по данным рентгенофазового анализа представляет собой смесь только двух фаз –  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  (рис. 3, б).

## Выводы

Изучено твердофазное взаимодействие ильменитового концентрата с сульфатом аммония. Установлено, что взаимодействие концентрата с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  начинается при достижении температуры термического разложения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $300^\circ\text{C}$ ) и протекает в температурном интервале  $300\text{--}360^\circ\text{C}$  с образованием смеси двойных солей – сульфата аммония и железа составов  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  и сульфата аммония и титанила состава  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ .

Показано, что повышение температуры взаимодействия ильменитового концентрата с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  выше  $360^\circ\text{C}$  приводит к термическому разложению двойных сульфатов аммония и титанила и аммония и железа до сульфатов и затем оксидов.

Найдено, что водное выщелачивание продукта взаимодействия ильменитового концентрата с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при температуре  $360^\circ\text{C}$  позволяет перевести в раствор практически весь титан и основную массу железа в форме хорошо растворимых в воде двойных солей. Установлено, что нагревание раствора водного выщелачивания продукта взаимодействия сопровождается процессом гидролиза соли титана  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$  с образованием диоксида титана в форме анатаза.

## Благодарность.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Кайдаловой Т. А. за проведение рентгенофазового анализа.

**Ссылка на данную статью:** Крысенко Г. Ф., Эпов Д. Г., Медков М. А., Меркулов Е. Б. Изучение возможности вскрытия ильменитового концентрата сульфатом аммония // *Комплексное использование минерального сырья*. – 2020. – №1 (312). – С. 22-30.  
<https://doi.org/10.31643/2020/6445.03>

**Cite this article as:** Krysenko G. F., Epov D. G., Medkov M. A., Merkulov E. B. Izucheniye vozmozhnosti vskrytiya il'menitovogo kontsentrata sul'fatom ammoniya [Studying of possibility for breakdown of ilmenite concentrate with ammonium sulphate] // *Комплексное Использование Минерального Сырья*. = *Complex Use of Mineral Resources*. - 2020. №1 (312). - p. 22-30. (In Russian). <https://doi.org/10.31643/2020/6445.03>

## **Ильменит концентратын аммоний сульфатымен ашу мүмкіндігін зерттеу**

### **Крысенко Г. Ф., Эпов Д. Г., Медков М. А., Меркулов Е. Б.**

**Түйіндеме.** Мақалада Приморск өлкесіндегі Ариадненск шашыраңқы ильменит кен орнының ильменит концентратын аммоний сульфатымен ашу мүмкіндігін зерттеу нәтижелері келтірілген. Ильменит концентратының аммоний сульфатымен өзара әрекеттесуін зерттеу үшін зерттелетін концентрат пен  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  концентраттың негізгі компоненттерінің сульфаттары және одан кейін концентрат пен аммоний компоненттерінің қос сульфаттары түзілетіндей мөлшерде араластырылды. Ашу Nabertherm GmbH (Германия) фирмасының муфель пеші-контроллеріне орналастырылған шыны көміртекті тигельдерде жүргізілді. Заттардың мөлшері 10–40 г құрады. Жұмыста термогравиметриялық, рентгенфазалық және атомдық-абсорбциялық талдау әдістері қолданылды.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -н термиялық ыдырау температурасына ( $300^\circ\text{C}$ ) жеткенде концентраттың негізгі компоненттерінің  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -пен өзара әрекеттесуі басталып, құрамы  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  және  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  болатын аммоний сульфаты мен темірдің және құрамы  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$  болатын аммоний сульфаты мен титанилдің суда жақсы еритін қос тұздарының қоспасы түзіледі. Реакция  $300 - 360^\circ\text{C}$  температуралық интервалда өтеді. Өзара әрекеттесу температурасын  $360^\circ\text{C}$ -дан жоғары көтергенде түзілген аммоний мен титанилдің және аммоний мен темірдің қос сульфаттары сульфаттарға, одан кейін оксидтерге дейін термиялық ыдырайды.  $360^\circ\text{C}$  температурада ильменит концентраты мен  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -тың өзара әрекеттесу өнімін суда ерітінділеу арқылы ерітіндіге бүкіл титанды және суда жақсы еритін қос тұздар түріндегі темірдің негізгі массасын аударуға мүмкіндік туады. Анатаз түріндегі титан диоксидін суда ерітінділеу ерітіндісінен бөліп алу шарттары табылды.

**Түйін сөздер:** ильменит концентраты, аммоний сульфаты, қатты фазалық өзара әрекеттесу, аммоний және титанил қос сульфаты, аммоний және темір қос сульфаты, суда ерітінділеу.

## **Studying of possibility for breakdown of ilmenite concentrate with ammonium sulphate**

**Krysenko G. F., Epov D. G., Medkov M. A., Merkulov E. B.**

**Abstract.** The data on investigation of the possibility of breakdown of ilmenite concentrate of the Ariadnensky deposit in Primorsky Krai with ammonium sulfate are presented in the article. For study the ilmenite concentrate and ammonium sulfate interaction, the concentrate and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  were mixed based on the formation of sulfates of the main components of the concentrate and then double sulfates of the components of the concentrate and ammonium. The interaction was carried out in glassy carbon crucibles, which were placed in a muffle furnace controller company Nabertherm GmbH (Germany). The weight of sample was 10–40 g. Thermogravimetry, X-ray diffraction and atomic absorption analyses were used in the study. It was found that when the temperature of thermal decomposition of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $300^\circ\text{C}$ ) is reached, the interaction of the main components of the concentrate with  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  begins and proceeds in the temperature range of  $300-360^\circ\text{C}$  with the formation of a mixture of double salts well soluble in water - ammonium sulfate and iron compounds  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  and  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  and ammonium sulfate and titanyl of the composition  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ . The interaction at a temperature above  $360^\circ\text{C}$  leads to thermal decomposition of the formed double sulfates of ammonium and titanyl and ammonium and iron to sulfates and then oxides. It was shown that water leaching of the product of the interaction of ilmenite concentrate with  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  at  $360^\circ\text{C}$  allows to extract practically all titanium and the bulk of iron to water in the form of well soluble double salts. The conditions for the titanium dioxide separation in the form of anatase from the water leaching solution were found.

**Keywords:** ilmenite concentrate, ammonium sulfate, solid-phase interaction, ammonium and titanyl double sulfate, ammonium and iron double sulfate, water leaching.

### Литература

- [1] Герасимова Л.Г. Пигментные наполнители из природного и техногенного сырья и техногенных отходов. – Изд. КНЦ РАН – Апатиты, 2001. – 96 с.
- [2] Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3-х книгах. Книга II. / Под ред. С.С. Коровина. – М.: МИСИС, 1996. – 461 с.
- [3] Патент 2571904 РФ. Способ переработки титансодержащего материала / Герасимова Л.Г., Касиков А.Г., Багрова Е.Г.; опубл. 27.12.15, Бюл. № 36.
- [4] Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Медков М.А., Николаев А.И. Комплексная переработка нетрадиционного титансодержащего минерального сырья по фторидной технологии // Журнал «Комплексное использование минерального сырья», 2016, № 2, С. 26-32. [www.kims-imio.kz](http://www.kims-imio.kz)
- [5] Химическая энциклопедия / Редкол: Кнунянц И.Л. и др. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т. 1. – 623 с.
- [6] Ilona Konkoly Thege DSC investigation of the thermal behavior of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  and  $\text{NH}_4\text{NH}_2\text{SO}_3$  // *Thermochimica Acta*. 1983. V. 60. P. 149-159.
- [7] J. Perez, E. Perez, B. Vas, L. Carcia, J.L. Serrano Analysis of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  mixtures by thermogravimetry and X-ray diffraction // *Thermochimica Acta*. 2006. V. 443. P. 231-234. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.02.003>
- [8] Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Metallurgiya redkikh metallov. – М.: Metallurgiya, 1991. – 431 с.
- [9] Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В. Metallurgiya redkozemel'nykh metallov. – М.: Metallurgiya, 2018. – 732 с.

### References

- [1] Gerasimova L.G. Pigmentnyye napolniteli iz prirodnogo i tekhnogennogo syr'ya i tekhnogennykh otkhodov (Pigment fillers from natural and industrial raw materials and industrial waste). – Izd. KNTS RAN – Apatity, **2001**. – 96 s (in Russ.).
- [2] Redkie i rasseyannye ehlementy. Khimiya i tekhnologiya (Rare and scattered elements. Chemistry and technology). Under the editorship of Korovin S.S. Moscow: MISiS, **1996**. – T. II. – 461 s (in Russ.).
- [3] Patent 2571904 RF. Sposob pererabotki titansoderzhashchego materiala. (Method of processing titanium-containing material) / Gerasimova L.G., Kasikov A.G., Bagrova Ye.G.; opubl. 27.12.**2015**, Byul. № 36 (in Russ.).
- [4] Krysenko G.F., Epov D.G., Medkov M.A., Nikolayev A.I. Kompleksnaya pererabotka netraditsionnogo titansoderzhashchego mineral'nogo syr'ya po ftoridnoy tekhnologii (Complex processing of unconventional titanium-containing mineral raw materials using fluoride technology) // *Kompleksnoye ispol'zovaniye mineral'nogo syr'ya [Complex Use of Mineral Resources]*, **2016**, № 2, S. 26-32. [www.kims-imio.kz](http://www.kims-imio.kz) (In Rus.).
- [5] *Khimicheskaya entsiklopediya (Chemical Encyclopedia)* / Redkol: Knunyants I.L. i dr. – M.: Sovetskaya entsiklopediya, **1988**. – T. 1. – 623 s (in Russ.).
- [6] Ilona Konkoly Thege DSC investigation of the thermal behavior of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  and  $\text{NH}_4\text{NH}_2\text{SO}_3$  // *Thermochimica Acta*. **1983**. V. 60. P. 149-159. (in Eng.).
- [7] J. Perez, E. Perez, B. Vas, L. Carcia, J.L. Serrano Analysis of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  mixtures by thermogravimetry and X-ray diffraction // *Thermochimica Acta*. **2006**. V. 443. P. 231-234. (in Eng.). <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.02.003>
- [8] Zelikman A.N., Korshunov B.G. Metallurgiya redkikh metallov (Metallurgy of rare metals). – M.: Metallurgiya, **1991**. – 431 s (in Russ.).
- [9] Polyakov Ye.G., Nechayev A.V., Smirnov A.V. Metallurgiya redkozemel'nykh metallov (Metallurgy of rare earth metals). – M.: Metallurgiya, **2018**. – 732 s (in Russ.).



DOI: 10.31643/2020/6445.04

UDC 669.432.669.046.42

IRSTI 53.37.31

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

# The solubility of Cu, Pb, As, Sb of copper-lead matte in the slag

Dosmukhamedov N. K., Zholdasbay E. E.

Received: 20 November 2019 / Peer reviewed: 04 December 2019 / Accepted: 29 January 2020

**Abstract.** An installation was developed and studies were carried out to determine the oxide solubility of copper, lead, arsenic, and antimony from copper-lead matte to slag under conditions of controlled values of  $P_{O_2}=2,74 \cdot 10^{-4}$  Pa and  $P_{S_2}=1,45 \cdot 10^2$  Pa, applicable to smelting reduction processes of copper-, lead-containing raw materials. It was found that the oxide solubility of copper from matte to slag increases monotonously with an increase of copper content in the matte. The presence of lead in the matte does not significantly affect the final solubility of copper in the slag. In a reducing atmosphere, the solubility of copper in slag is 0.28-0.35%, at the range of copper content of 30-45% in the matte, which is typical for industrial practice. The solubility of lead from copper-lead matte to slag has higher values and increases to 1%. According to the results of mineralogical studies, there is no metallic form of arsenic in slags. Arsenic in slags was found in the form of oxide ( $As_2O_5$ ) bound to silicate. Antimony in slag was found in oxide and metallic form. Moreover, the proportion of the last form in the slag prevails. It is shown that under reduction conditions the sublimation of arsenic and antimony from copper-lead matte is difficult. Equilibrium concentrations of As, Sb in the slag (0.17%) are achieved with their optimum content in the matte which is about 0.63%. Obtained results can be used to predict the loss of oxide solubility of copper and to develop optimal solutions to reduce the total loss of copper with slag during the reduction processes of separate processing of copper-, lead containing raw materials.

**Keywords:** copper, lead, arsenic, antimony, matte, slag, solubility, partial pressure of oxygen and sulfur, losses with slag.

## Information about authors:

**Dosmukhamedov Nurlan Kalievich** – Doctor Ph, Associate Professor, Satbayev University, 050013, Almaty, 22 Satbayev st., Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0002-1210-4363, E-mail: nurdos@bk.ru

**Zholdasbay Erzhan Esenbaiuly** – Doctoral candidate, Satbayev University, 050013, Almaty, 22 Satbayev st., Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0002-9925-4435, E-mail: zhte@mail.ru.

## Introduction

Almost all smelting processes of sulphide copper and lead concentrates are followed by the stages of melting and formation of two-phase system (slag, matte), wherein after phase break and slag removal, matte is further processed. In this case, most of the gangue components are removed from the system as part of the slag phase. Depending on the selected process, the copper content in the slag can vary in the range of 0.5 to 2%. High copper content slags obtained by autogenous smelting processes are usually further processed by flotation or other known methods [1, 2].

The issues of copper loss with smelting slag are widely discussed in the technical literature [1–7],

while data on the solubility of lead in slag, even within the widespread practice of classical mine reduction smelting technology, remain debatable [8, 9, 10]. There is a particular interest of the study of copper and lead losses with slags obtained during separate mine contractile smelting of intermediate products and recycled materials of lead production. Although this technology does not allow achieving high technological indicators: copper extraction into matte is ~ 83%, lead into lead bullion barely reaches 60% [11], this application is an industrial necessity caused by significant increase of processed products and lack of efficient technology for their processing. Solution of the problem requires a detailed study of the equilibrium of the copper-lead matte-slag-gas phase system in order to establish thermodynamic

solubility limit of copper and lead in slags and to determine the quantitative ratios of the form of losses (mechanical and dissolved). This will allow choosing optimal solutions to reduce not only the loss of non-ferrous metals with slag, but also to determine the equilibrium distribution of impurity metals between matte and slag.

The purpose of the work is to study the solubility of copper, lead and associated metals from copper-lead matte to slag in relation to conditions of mine contractile smelting of intermediate products and recycled materials of lead production.

### Research methods

To study the solubility of lead, copper, arsenic and antimony, the results of phase, elemental composition and mineralogical studies of samples of industrial mattes and slags obtained during the processing of copper, lead containing intermediate products and recycled materials of lead production were used under conditions of mine contractile smelting [12]. Modern approaches of mathematical processing methods are widely used in the work.

Elemental and phase analysis of matte and slag samples was performed by using Helling mass spectrometer and Agilent 7700 Series ICP-MS at room temperature.

Mineralogical studies of the surface structure of solid air-hardened slag samples were conducted on MS-46 CAMECA electron microprobe and Neofot microscope (Carl Zeiss AG, Germany).

To study the equilibrium of the copper-lead matte-slag-gas phase system, the method of dynamic flow of gas mixture CO-CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> was used which allows setting of required partial pressure of oxygen (P<sub>O2</sub>) and sulfur (P<sub>S2</sub>) in the system.

### Results and discussion

To analyze the industrial data of smelting products of mine contractile smelting, selective array of matte and slag was used, compositions are shown in Table 1.

The results of [12], obtained on the basis of detailed complex mineralogical studies of industrial samples of slags and mattes, showed that the iron in the slags is present in the form of sulfide (FeS), ferrous and trivalent iron, also insignificant amounts in the metallic form as arsenide and antimonide of iron.

In order to clarify the quantitative ratios of ferrous and ferric iron in slags, additional studies were carried out, the essence of which was as follows. From the slag samples previously taken from the furnace, the sulfide part was separated by known methods. Obtained slag was subjected to a comprehensive study by the methods of chemical and NGR analysis as well as mineralogical studies. The chemical method of analysis was used to determine total (Fe<sub>total</sub>) and divalent (Fe<sup>2+</sup>) iron content in the slag. According to the results of the obtained data, the content of ferric iron (Fe<sup>3+</sup>) was calculated based on the difference: Fe<sup>3+</sup> = Fe<sub>total</sub> - Fe<sup>2+</sup>.

**Table 1** – chemical composition of paired samples of matte and slag

№	Composition of matte, wt.%								
	[Cu]	[Pb]	[Zn]	[Fe]	[S]	[As]	[Sb]	[Au]*	[Ag]*
1	38,6	26,33	4,2	7,63	11,43	4,38	1,98	16,3	1375
2	32,55	29,34	4,24	8,94	10,17	4,77	1,62	14,47	1530
3	40,25	24,36	4,73	9,49	11,9	4,39	2,36	16,9	1203
4	36,19	26,16	4,33	8,29	9,82	4,19	1,85	15,3	1463
5	38,54	28,74	3,24	5,96	10,6	4,98	2,28	16,37	1548
6	40,41	29,66	2,96	5,62	12,07	5,94	2,62	16,8	1570
7	42,97	26,42	4,13	8,88	10,4	3,91	1,54	17,07	1430
8	29,95	25,11	4,76	12,93	12,9	3,29	1,44	13,43	1330
9	39,51	25,47	5,25	13,17	11,3	2,88	1,35	15,6	1373
10	34,3	23,29	6,07	12,43	10,2	3,06	1,13	14,7	1200
11	36,93	24,09	4,95	9,96	9,87	3,22	1,93	15,8	1245
12	35,8	28,76	4,24	7,87	10,84	4,02	1,75	18,0	1513
13	33,55	25,9	4,12	9,05	11,27	3,94	1,68	16,1	1287
14	23,8	19,42	6,75	13,71	6,07	3,02	1,06	12,2	997
15	24,19	19,76	6,84	12,8	7,5	2,8	1,02	12,7	1037
16	32,59	26,36	5,07	10,78	12,4	3,35	1,45	14,7	1330
17	36,3	23,18	5,13	11,58	11,2	2,8	2,04	15,3	1123
18	34,55	22,74	5,23	12,24	9,31	2,83	1,62	13,6	1163



Composition of slag, wt. %									
(Cu)	(Pb)	(ZnO)	(SiO <sub>2</sub> )	(Fe <sub>total</sub> )	(CaO)	(As)	(Sb)	(Au)*	(Ag)*
0,5	1,08	11,54	24,2	20,7	20,7	0,19	0,14	0,073	4,2
0,47	1,24	11,72	26,49	21,18	19,7	0,17	0,14	0,068	4,9
0,52	0,89	10,7	25,67	19,72	21,47	0,16	0,15	0,075	3,6
0,49	1,45	11,64	25,31	20,5	18,69	0,23	0,14	0,073	6,0
0,52	1,45	10,42	24,69	21,5	19,85	0,25	0,13	0,07	4,6
0,53	1,38	11,52	25,78	20,9	18,08	0,23	0,12	0,074	5,2
0,54	1,26	17,3	21,83	22,2	18,91	0,1	0,14	0,076	4,4
0,5	1,3	9,94	25,15	24,25	15,0	0,15	0,16	0,073	4,8
0,53	0,63	8,54	25,51	22,22	21,02	0,16	0,17	0,07	3,3
0,45	0,84	7,92	26,74	21,2	19,92	0,13	0,15	0,067	4,1
0,51	0,98	6,87	23,85	22,73	16,87	0,11	0,14	0,073	4,1
0,52	1,67	7,35	25,6	22,47	16,61	0,24	0,13	0,072	5,9
0,46	1,12	9,21	27,08	21,36	18,54	0,15	0,15	0,068	3,7
0,34	0,7	10,02	27,77	20,7	17,48	0,12	0,17	0,053	3,2
0,35	0,67	11,42	26,19	20,93	19,17	0,21	0,16	0,054	3,7
0,45	0,99	10,44	24,57	23,12	17,83	0,12	0,13	0,068	3,7
0,57	0,84	9,97	26,53	22,41	18,22	0,11	0,14	0,08	3,2
0,47	0,81	10,76	26,0	23,05	17,51	0,09	0,15	0,07	3,6

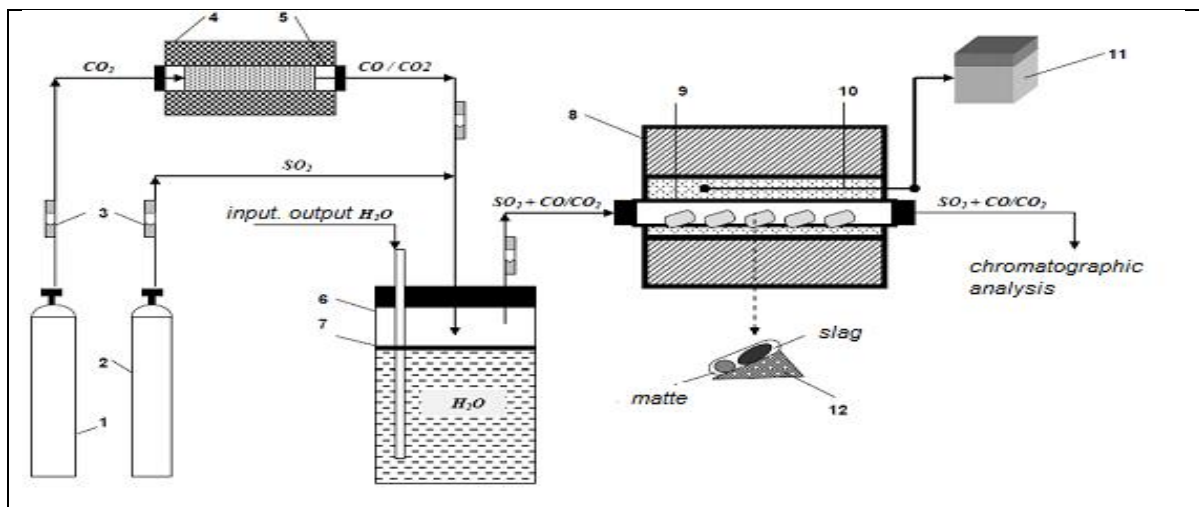
Results of the NGR analysis and mineralogical studies of powder and solid slag samples showed good convergence by forms of presence of iron as well as with data obtained by the chemical analysis method. In all studied slag samples, the part of ferrous iron was 74-78% and the part of ferric iron was around 15% of the total iron content in the slag.

Total iron content (Fe<sub>total</sub>) in all slag samples varied within 20-24 wt.%. The change in the content of Fe<sup>2+</sup> in the slag was 15-18 wt.%. The content of Fe<sup>3+</sup> in the slag varied within 3-4 wt.%. Slight fluctuations in the content of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> in the slags allow to argue that technological parameters affecting the distribution of metals between the smelting products were constant under the conditions of the mine contractile smelting process.

Using the results obtained by the equation  $\lg(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,196 \cdot \lg P_{\text{O}_2} + 0,722$  [13], the partial pressure of oxygen was calculated, which showed a slight change: from  $\lg P_{\text{O}_2} = -9,2$  до  $\lg P_{\text{O}_2} = -9,9$  (P<sub>O<sub>2</sub></sub>, atm.), which is associated with fluctuations of iron content in the matte. Established level of oxygen partial pressure was chosen for laboratory experiments to study the equilibrium of the matte - slag - gas phase system.

The minor elements - arsenic and antimony in the slag, are mostly represented in oxide form. Antimony has also been found in metallic form (Sb<sup>0</sup>). Obtained results are consistent with the data in studies [14–16].

Installation to study equilibrium of the system of copper-lead matte-slag-gas phase is shown in Fig. 1.



1 – CO<sub>2</sub> ballon; 2 – SO<sub>2</sub> ballon; 3 – rotameters; 4 – tube furnace; 5 – coal reactor; 6 – capacity for a set of gas mixture of CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>; 7 – oil layer; 8 – heating furnace; 9 – quartz reactor with boats with hitch; 10 – thermocouple PP-1; 11 – potentiometer KSP-4; 12 – boat stand.

**Figure 1** General scheme of dynamic gas flow method to study the equilibrium of the matte–slag–gas phase system

Methodology of the experiments was as follows. Samples of copper matte and iron-silicate slag are placed in a boat crucible, which is placed on a special stand 12 made of foam material. In order to avoid mechanical losses of copper with slag, the stand is made so that when a boat crucible is installed on it, it is slightly inclined ( $\sim 5^\circ$ ) to the horizontal axis of the quartz reactor.

Slag and matte in the boat crucible are located opposite to each other so that once slag melts, it flows to the liquid matte. Up to five boat crucibles with an initial test portion are simultaneously loaded into the working zone of quartz reactor.

The temperature difference along the entire length of the working zone is minimal and in the range of  $\pm 10^\circ\text{C}$  from the set point. Temperature measurement is done by III-1 thermocouple.

After loading the boat crucibles, the quartz reactor 9 is closed by brunch pipe equipped with two holes - for the entrance and exit of the  $\text{CO-CO}_2\text{-SO}_2$  gas mixture, the composition of which sets the required value of  $P_{\text{O}_2} = 2.74 \cdot 10^{-4}$  Pa and  $P_{\text{S}_2} = 1.45 \cdot 10^2$  Pa. Maintaining a constant level of  $P_{\text{O}_2}$  and  $P_{\text{S}_2}$  during the experiment is achieved by collecting of gas mixture prepared in advance with the following composition, vol. %: 17  $\text{SO}_2$ , 71  $\text{CO}_2$  and 12  $\text{CO}$  [17] in the gas tank 6 and its further supply to the reaction zone. The consumption of the gas mixture is 1 L/h. Throughout the experiment, the composition of the gas mixture was continuously monitored at the inlet and outlet of the reactor by chromatograph. Constant composition of the gas mixture at the inlet and outlet of the reactor indicated achievement of the equilibrium in the system.

Once experiment is done, stand with boat crucibles were removed from the furnace. Smelting products (slag, matte) after their separation were subjected to the elemental analysis.

Experiments were performed with copper-lead matte, which was prepared by mixing pure sulfides of copper, lead and iron, based on the calculation of the sum of copper and lead contents of 30, 40, 50, 60, 70, and 80 wt.% at the ratio of copper to lead equal to 1.0; 2.0 and 3.0. Selected initial matte compositions completely cover the range of matte compositions obtained in practice.

Composition of iron-silicate slag in the experiments was constant and contained, wt.% : 65.46  $\text{FeO}$ ; 30.8  $\text{SiO}_2$ ; 3.74  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

The test portion of matte and slag in all experiments was constant and amounted to 3 and 6 g, respectively. Metallic arsenic and antimony equal to 2% of the weight of the original matte were added to all samples of mattes. The temperature of the experiments is 1523 K.

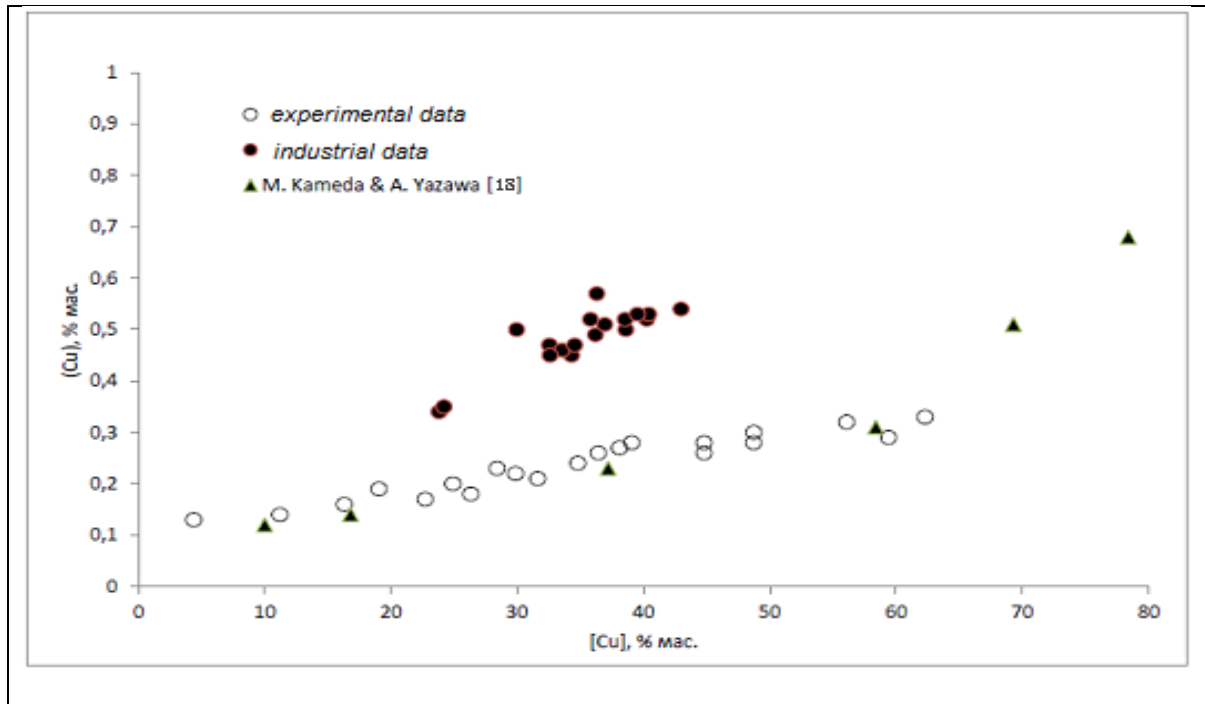
The test conditions and study results are given in Table 2.

The dependence of the content of copper in slag on its content in matte, shown in Fig. 2, shows an increase in the content of copper in slag with increasing its content in the matte. It is interesting that the data of the solubility of copper in slag, regardless of the change in the ratio of copper to lead in the original matte, lies on the same line. The established consistent pattern can be explained by general positions of the theory and practice of metallurgical processes.

**Table 2** Results of the study of the equilibrium of the system of copper-lead matte - slag - gas phase at controlled values  $P_{\text{O}_2}=2,74 \cdot 10^{-4}$  Pa и  $P_{\text{S}_2}=1,45 \cdot 10^2$  Pa

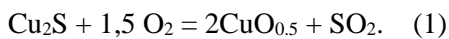
#	Composition of initial matte, wt. %		Composition of Me in the final matte, wt. %					Composition of final slag, wt. %					
	[Cu]	[Pb]	[Cu]	[Pb]	[Fe]	[As]	[Sb]	(Cu)	(Pb)	(As)	(Sb)	(FeO)	(SiO <sub>2</sub> )
1.	5	25	4,37	23,08	42,57	0,21	1,01	0,13	0,37	0,13	0,28	58,93	28,43
2.	10	20	11,2	19,4	39,75	0,22	0,89	0,14	0,34	0,13	0,24	64,03	28,31
3.	15	15	16,3	13,72	39,70	0,36	1,00	0,16	0,28	0,14	0,28	59,23	27,84
4.	20	10	19,04	9,5	40,55	0,35	1,01	0,15	0,35	0,14	0,28	63,16	28,29
5.	20	20	22,71	18,31	31,27	0,51	0,62	0,17	0,39	0,16	0,17	63,33	27,74
6.	25	15	24,9	13,85	32,66	0,53	0,62	0,16	0,41	0,14	0,18	64,2	27,89
7.	30	10	31,62	8,67	31,05	0,41	0,63	0,16	0,37	0,15	0,17	59,87	29,1
8.	25	25	26,32	23,45	24,67	0,61	0,48	0,18	0,61	0,18	0,15	65,36	28,7
9.	30	20	28,4	19,21	26,02	0,58	0,49	0,18	0,47	0,18	0,14	64,29	27,4
10.	30	30	29,87	28,63	18,08	0,73	0,42	0,22	0,69	0,19	0,12	63,83	28,05
11.	35	25	36,42	23,17	16,75	0,86	0,4	0,23	0,58	0,21	0,13	64,02	27,97
12.	40	20	39,07	19,42	17,31	0,9	0,37	0,21	0,62	0,21	0,13	60,73	29,54
13.	35	35	34,8	32,86	11,08	1,01	0,34	0,24	0,93	0,23	0,1	57,9	28,78
14.	40	30	38,1	28,57	11,37	1,1	0,34	0,27	0,9	0,24	0,11	62,87	27,97
15.	45	25	44,8	23,18	9,92	1,18	0,39	0,28	0,87	0,25	0,11	59,74	29,45
16.	50	25	48,74	22,8	7,1	1,16	0,35	0,3	0,98	0,26	0,1	61,83	28,64
17.	55	20	56,09	18,62	4,16	1,37	0,38	0,32	1,18	0,29	0,11	65,73	27,13

18.	60	15	62,3	13,47	2,9	1,46	0,35	0,33	1,05	0,32	0,11	62,87	28,05
19.	45	35	44,8	33,75	2,47	1,31	0,32	0,36	1,26	0,32	0,1	63,16	29,12
20.	50	30	48,72	27,92	3,39	1,23	0,32	0,34	1,1	0,29	0,1	62,49	29,47
21.	60	20	59,47	17,09	2,52	1,47	0,38	0,32	1,2	0,29	0,1	61,92	28,97



**Figure 2** Dependence of copper content in slag from its content in the matte

The solubility of copper from matte to slag occurs because of the oxidation of copper sulfide:



The constant of reaction (1) is determined by the expression:

$$K_{(1)} = a_{\text{CuO}_{0,5}}^2 \cdot P_{\text{SO}_2} / a_{\text{Cu}_2\text{S}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1,5}, \quad (2)$$

where:  $a_{\text{CuO}_{0,5}}$  – activity of copper oxide in the slag;  
 $a_{\text{Cu}_2\text{S}}$  – activity of copper sulfide in the matte;  
 $P_{\text{SO}_2}, P_{\text{O}_2}$  – partial pressure of  $\text{SO}_2$  and oxygen.

By solving (2) with respect to  $a_{\text{CuO}_{0,5}}$ , we obtain:

$$a_{\text{CuO}_{0,5}}^2 = a_{\text{Cu}_2\text{S}} \cdot K_{(1)} \cdot P_{\text{O}_2}^{1,5} / P_{\text{SO}_2}. \quad (3)$$

Under equilibrium of the system, the values as  $K_{(1)}, P_{\text{O}_2}$ , and  $P_{\text{SO}_2}$  are constant; therefore, activity of copper oxide in the slag is determined by the change in the activity of copper sulfide ( $a_{\text{Cu}_2\text{S}}$ ). Consequently, the presence of lead in the matte will have only weak effect on the solubility of copper in the slag.

Significant excess of the copper content in the slag of industrial data compared with experimental results seems quite natural. Figure 2 shows the total copper content for industrial slags (the sum of mechanical and dissolved copper losses), while the results of experimental studies consider only content of copper oxide solubility in the slag. The increase in the total losses of copper with slag is accompanied by the influence of a higher temperature of the mine contractile smelting process (1573 K) than the temperature of laboratory experiments (1523 K).

The results of experimental studies are in good agreement with the data given in study [18], where the solubility of copper in iron-silicate slag from copper matte was studied, at all other equal conditions of conducting experiments. The identical nature of the established patterns indicates that the mechanism of oxide solubility of copper in slag, both from copper and copper-lead mattes, is uniform. Since oxide solubility of copper is determined mainly by the value of  $a_{\text{Cu}_2\text{S}}$  (3), obtained dependency indicates that  $a_{\text{Cu}_2\text{S}}$  in the  $\text{Cu}_2\text{S}\text{--FeS}\text{--FeO}$  and  $(\text{Cu}_2\text{S} + \text{PbS})\text{--FeS}\text{--FeO}$  systems are close to each other.

Traditional dependency of the content of lead in the slag from its content in the matte remains for the lead as well, as can be seen from Fig. 3.

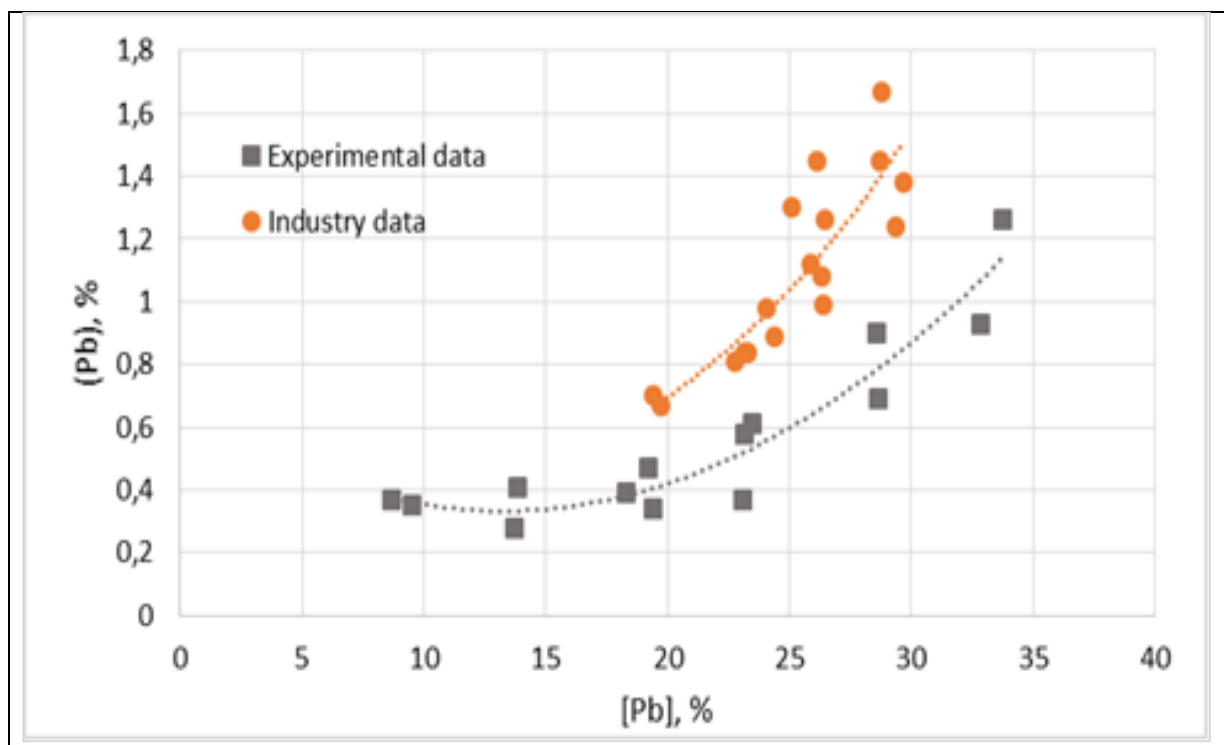


Figure 3 Dependence of lead content in slag from its content in the matte

A comparative analysis of industrial data with experimental data shows that the plant results, as for copper, exceed the experimental ones, which is explained by the elevated temperature of mine contractile smelting. On the other hand, in the case with plant practice, the results for total lead content in slags are given (Table 1), but not its oxide solubility. It should be noted that the lead is more soluble in slag than copper. When the lead content in matte is 20-25%, typical for industrial practice, dissolved form of lead in slag rises to 1%, which leads to increase in its total losses with slag.

Under the conditions of the experiments, the thermodynamic probability of oxidation of lead sulfide can be described by the following reactions:



The reaction (4) is preferable ( $\Delta G^{\circ}_{1523K} = -290552,2 \text{ J/mol}$ ) than reaction (5):  $\Delta G^{\circ}_{1523K} = -85372 \text{ J/mol}$ .

When the system is in equilibrium, constants of reactions (4) and (5) are equal  $K_{(4)}=K_{(5)}$ , therefore, we can write:

$$a_{PbO} * P_{SO_2} / a_{PbS} * P_{O_2}^{1.5} = a_{PbO} * a_{FeS} / a_{PbS} * a_{FeO}. \quad (6)$$

Considering that under the experimental conditions, the values of  $P_{O_2}$  and  $P_{SO_2}$  are fixed, by

solving the left side of expression (6) with respect to  $a_{PbO}$ , we obtain:

$$N_{PbO} = A_1 * N_{PbS}, \quad (7)$$

where activities are replaced by the product,  $a = N * \gamma$ ;  $A_1$  is constant,  $A_1 = K_{(4)} * P_{O_2} * \gamma_{PbS} / P_{SO_2} * \gamma_{PbO}$ .

On the other hand, solution of the right-hand side of expression (6) with respect to  $a_{PbO}$  allows us to write:

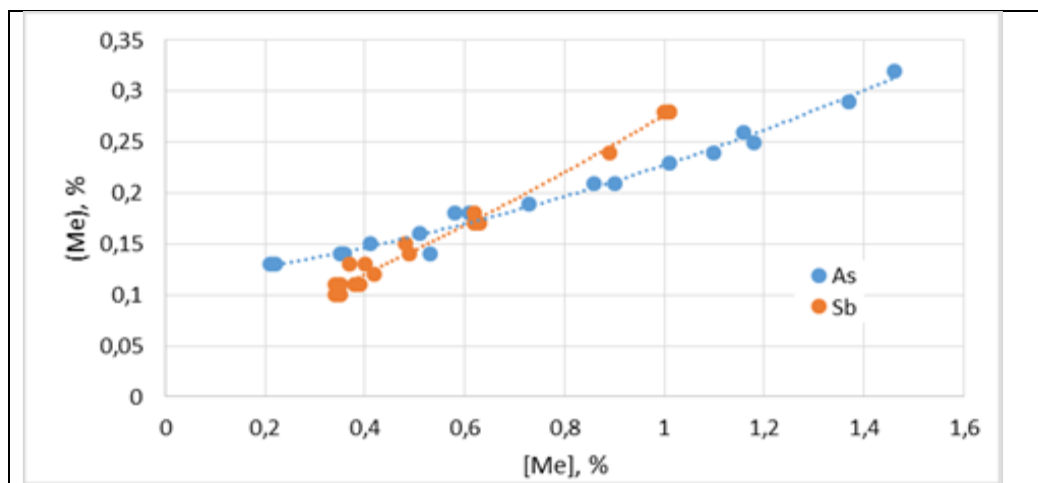
$$N_{PbO} = A_2 * N_{PbS} / N_{FeS}, \quad (8)$$

where activities are replaced by the product,  $a = N * \gamma$ ;

$$A_2 = K_{(5)} * \gamma_{PbS} * N_{FeO} * \gamma_{FeO} / \gamma_{FeS} * \gamma_{PbO}.$$

From the expression (7) it is seen that the solubility of lead in the slag increases with increasing the lead content in the matte. Expression (8) indicates that an increase in the Cu/Pb ratio in the matte by decreasing the lead content in it rises the iron content in the matte. In this case, the equilibrium of reaction (5) is shifted towards the formation of lead sulfide, which leads to decrease in the lead content in the slag. The established pattern is not difficult to see from the results given in Table 2.

Dependence of the content of arsenic and antimony in the slag on their content in the matte is shown in Fig. 4.



**Figure 4** The dependence of the content of As, Sb in the slag from their content in matte

Equilibrium concentrations of arsenic and antimony in slags, equal to 0.17 wt.%, are achieved when their total content in the original matte is around 0.63 wt.%. Experimental data for both arsenic and antimony practically lies on in a straight line. Moreover, the curve for arsenic is more gentle than for antimony. In the latter case, desired dependence is more pronounced.

The results of mineralogical analysis of slag samples obtained after the experiment showed that there is no metal form of arsenic in slags. Arsenic in slags was found in the form of oxide ( $\text{As}_2\text{O}_5$ ) bound to silicate. Antimony in slag was found in oxide and metal form. Moreover, the proportion of the last form in the slag prevails.

This indicates that under reduction conditions the sublimation of antimony to the gas phase is difficult, therefore, its main part is concentrated in the slag as a metallic form ( $\text{Sb}^\circ$ ). This position is consistent with the results of [14]. Under the conditions of the experiments, the main part of antimony passes from matte to the slag directly, without undergoing any physicochemical changes. As a result, its final content in the slag, with some deviation (its minimal oxidation), is determined by its initial content in matte, which is observed in Fig. 4. In this case, tangible separation of antimony between matte and slag should not be expected.

## Conclusions

1. The installation was developed and studies were carried out to determine the oxide solubility of copper, lead, arsenic, and antimony from copper-lead matte to the slag under conditions of controlled values of  $P_{\text{O}_2} = 2.74 \cdot 10^{-4}$  Pa and  $P_{\text{S}_2} = 1.45 \cdot 10^2$  Pa, applicable to smelting reduction processes of copper-, lead-containing raw materials.

2. It was found that the oxide solubility of copper from matte to slag increases monotonously

with an increase of copper content in the matte. The presence of lead in the matte does not significantly affect the final solubility of copper in the slag. In a reducing atmosphere, the solubility of copper in slag is 0.28-0.35%, at the range of copper content of 30-45% in the matte, which is typical for industrial practice.

3. It was shown that the solubility of lead from copper-lead matte to slag has higher values than for the copper. Increase in the solubility of lead in slag rises with an increase in its content in matte. When the lead content in the matte is 20-25%, which is typical for industrial practice, its solubility in the slag increases to 1%.

4. It is established that under reduction conditions the sublimation of arsenic and antimony from copper-lead matte is difficult. Equilibrium concentrations of these metals in the slag (0.17%) are achieved with their optimum content in the matte at about 0.63%.

5. Obtained results can be used to predict the loss of oxide solubility of copper and to develop optimal solutions to reduce the total loss of copper with slag during the reduction processes of separate processing of copper-, lead containing raw materials.

## Acknowledgments

*The research was conducted within the framework of grant financing of the Committee of Science of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan for 2018-2020 on priority "Rational use of natural resources, including water resources, geology, processing, new materials and technologies, safe products and structures" of the project № AP05130595 "Development of a new high-tech bubbling technology for the direct extraction of lead, copper, zinc and rare-earth metals from lead content substandard intermediates materials to the commercial products".*

Cite this article as: Dosmukhamedov N.K., Zholdasbay E.E. The solubility of Cu, Pb, As, Sb of copper-lead matte in the slag. // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a [Complex Use of Mineral Resources]. № 1 (312), 2020 pp. 31-40. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.04>

## Мысты-қорғасынды штейннен Cu, Pb, As, Sb шлаққа ерігіштігі

Досмұхамедов Н.Қ., Жолдасбай Е.Е.

**Түйіндеме.** Бұл жұмыста қондырғы жасақталды және мыс-, қорғасын құрамды шикізатты тотықсыздандырып балқыту процесіне қолданбалы  $P_{O_2}=2,74 \cdot 10^{-4}$  Па және  $P_{S_2}=1,45 \cdot 10^2$  Па тұрақты мәндері жағдайында мысты-қорғасынды штейндерден мыстың, қорғасынның, мышьяқтың, сурьманың шлаққа тотықты ерігіштігін анықтау бойынша зерттеулер жүргізілді. Мыс тотығының штейннен шлаққа ерігіштігі штейндегі мыстың мөлшері артқан сайын тұрақты өсетіні анықталды. Өндірістік тәжірибеге сай мыстың штейндегі мөлшері 30-45% кезінде тотықсыздандыру атмосферасы жағдайында мыстың шлаққа ерігіштігі 0,2-0,3% құрайтыны көрсетілген. Қорғасынның мысты-қорғасынды штейннен шлаққа ерігіштігі едәуір жоғары екені орнатылды және оның шлақтағы ерігіштігі 1% дейін артады. Минералогиялық зерттеулер нәтижелерінен шлақта мышьяқтың металдық формасының жоқтығы орнатылды. Шлақта мышьяк силикатпен байланысқан тотық түрінде ( $As_2O_5$ ) табылды. Сурьма шлақта тотық және металдық түрінде табылды. Айта кететіні шлақта соңғы түрінің үлесі басым. Тотықсыздандыру жағдайында мышьяк пен сурьманы мыс-қорғасынды штейннен сублимациясы қиын екендігі көрсетілген. As, Sb шлақтағы тепе-тең концентрациясы (0,17%) олардың штейндегі оптималды мөлшері  $\sim 0,63\%$  кезінде жетеді. Алынған нәтижелерді мыстың тотықты еріген жоғалымын болжау үшін және мыс-, қорғасын құрамды шикізатты тотықсыздандырып бөлек қайта өңдеу процесін ұйымдастыру кезінде мыстың шлақпен жалпы жоғалымын төмендетудегі оптималды шешімді жасақтауда қолданылуы мүмкін.

**Түйін сөздер:** мыс, қорғасын, мышьяк, сурьма, штейн, шлақ, ерігіштік, күкірттің және оттегінің парциалдық қысымы, шлақпен жоғалым.

## Растворимость Cu, Pb, As, Sb из медно-свинцовых штейнов в шлак

Досмұхамедов Н.К., Жолдасбай Е.Е.

**Аннотация.** В настоящей работе разработана установка и проведены исследования по определению оксидной растворимости меди, свинца, мышьяка и сурьмы из медно-свинцовых штейнов в шлак в условиях контролируемых значений  $P_{O_2}=2,74 \cdot 10^{-4}$  Па и  $P_{S_2}=1,45 \cdot 10^2$  Па, применительно к восстановительным процессам плавки медь-, свинец содержащего сырья. Установлено, что растворимость оксида меди из штейна в шлак монотонно возрастает с увеличением содержания меди в штейне. Показано, что в условиях восстановительной атмосферы растворимость меди в шлаке, в пределах содержания меди в штейне 30-45%, характерных для заводской практики, составляет 0,2-0,3%. Растворимость свинца из медно-свинцового штейна в шлак имеет более высокие значения и возрастает до 1%. По результатам минералогических исследований установлено, что металлическая форма мышьяка в шлаках отсутствует. Мышьяк в шлаках обнаружен в виде оксида ( $As_2O_5$ ), связанного с силикатом. Сурьма в шлаке обнаружена в оксидной и металлической форме. Причем доля последней формы в шлаке превалирует. Показано, что в условиях восстановления сублимация мышьяка и сурьмы из медно-свинцового штейна затруднена. Равновесные концентрации As, Sb в шлаке (0,17%) достигаются при их оптимальном содержании в штейне, которое составляет  $\sim 0,63\%$ . Полученные результаты могут использоваться для прогнозирования потерь оксидной растворимости меди и выработки оптимальных решений по снижению общих потерь меди со шлаком при организации восстановительных процессов раздельной переработки медь-, свинец содержащего сырья.

**Ключевые слова:** медь, свинец, мышьяк, сурьма, штейн, шлак, растворимость, парциальное давление кислорода и серы, потери со шлаком.

## Литература

- [1] Biswas A.K., Davenport W.G. Extractive metallurgy of copper. Pergamon Press, New York, 2003.
- [2] Habashi F. Recent trends in Extractive metallurgy // Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy. –2007. –Vol. 43(1) B. –P. 1-13.
- [3] Coursol P., Valencia N.C., Mackey Ph., Bell S., and Davis B. Minimization of Copper Losses in Copper Smelting Slag During Electric Furnace Treatment. JOM. September 2012.
- [4] Demetrio S., Ahumada J., Duran M.A. et all. Slag Cleaning: The Chilean Copper Smelter Experience. JOM. August 2000. –P. 20-25.

- [5] Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Шлаки и штейны цветной металлургии. – М.: Металлургия. 1969. –408 с.
- [6] Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. – М.: Металлургия. Ч.2, 1965. –703 с.
- [7] Mihajlovic, I., Sitrbac, N., Dordevic P., Ivanovic, A., and Zivkovic Z. Technological process modeling aiming to improve its operations management. // Serbian Journal of Management. –2011. –№ 6. – P. 135–144.
- [8] Котыхов М.И., Федоров А.Н., Лукавый С.Л., Хабиев Р.П. Изучение распределения меди между шлаком и свинцом в барботажном восстановительном процессе // Цветные металлы. –2014. – № 2. – С. 40-44.
- [9] Жолдасбай Е.Е., Кабылбеков Ж., Федоров А.Н., Досмухамедов Н.К. Особенности перехода меди, мышьяка и сурьмы из медно-свинцового штейна в черновой свинец // Цветные металлы. – 2015. – № 3. – С. 48-52.
- [10] Гуриев А.Е. О потерях свинца со шлаками шахтной плавки свинцового агломерата // Цветные металлы. –1984. –№ 5. – С. 22-26.
- [11] Dosmukhamedov N.K., Kaplan V.A. Efficient Removal of Arsenic and Antimony During Blast Furnace Smelting of Lead-Containing Materials // JOM. – 2017. – Vol.69. – № 2. – P.381-387.
- [12] Жолдасбай Е.Е., Досмухамедов Н.К. Формы нахождения меди, свинца и сопутствующих элементов в продуктах шахтной сократительной плавки // Горный журнал Казахстана. –2019. –№ 1. –С. 35-43.
- [13] Манцевич Н.М., Разумовская Н.Н. Мессбауэровское исследование форм нахождения железа в шлаках // Цветные металлы. –1992. –№ 12. –С. 15-19.
- [14] Полювянный И.Р., Лата В.А. Металлургия сурьмы. Алма-Ата: Наука. 1991. –207 с.
- [15] Swinbourne D.R. and Kho T.S.. Computational Thermodynamics Modeling of Minor Element Distributions during Copper Flash Converting // Metallurgical and materials Transactions. –2012. –Vol. 43B. –P. 823-829.
- [16] Chen Ch., Zhang L. and Jahanshahi Sh. Thermodynamic Modeling of Arsenic in Copper Smelting Processes // Metallurgical and Materials Transactions. –2010. –Vol. 41B. –P. 1175–1185.
- [17] Досмухамедов Н.К., Жолдасбай Е.Е. Динамический метод газового потока CO–CO<sub>2</sub>–SO<sub>2</sub> для исследования равновесия системы штейн–шлак // Горный журнал Казахстана. –2019. –№ 6. –С. 41-46.
- [18] Kameda M., Yazawa A. Effect of Partial Pressure of Oxygen and Sulfur on the Oxygen in Copper Matte Studies in Metallurgy // Tohoku Univ. –1969. –P. 159-166.

### References

- [1] Biswas A.K., Davenport W.G. Extractive metallurgy of copper. Pergamon Press, New York, **2003**, (In Eng.).
- [2] Habashi F. Recent trends in Extractive metallurgy // Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy. –**2007**. –Vol. 43(1) B. –P. 1-13, (In Eng.).
- [3] Coursol P., Valencia N.C., Mackey Ph., Bell S., and Davis B. Minimization of Copper Losses in Copper Smelting Slag During Electric Furnace Treatment. JOM. September **2012**, (In Eng.).
- [4] Demetrio S., Ahumada J., Duran M.A. et all. Slag Cleaning: The Chilean Copper Smelter Experience. JOM. August 2000. –P. 20-25, (In Eng.).
- [5] Vanyukov A.V., Zaitsev V.Ya. Shlaki i shteyny tsvetnoi metallurgii. – М.: Metallurgiya. **1969**. – 408 s. (*Vanyukov A.V., Zaitsev V.Ya. Slags and mattes of non-ferrous metallurgy. - M.: Metallurgy. 1969. – 408 p.*), (In Rus.).
- [6] Esin O. A., Geld P. V. Fizicheskaya himiya pirometallurgicheskikh protsessov. – М.: Metallurgiya. Ch.2, **1965**. – 703 s. (*Esin O. A., Geld P. V. Physical chemistry of pyrometallurgical processes. - M.: Metallurgy. Part 2, 1965. –703 p.*), (In Rus.).
- [7] Mihajlovic, I., Sitrbac, N., Dordevic P., Ivanovic, A., and Zivkovic Z. Technological process modeling aiming to improve its operations management. // Serbian Journal of Management. –**2011**. –№ 6. – P. 135–144, (In Eng.).
- [8] Kotykhov M.I., Fedorov A.N., Lukavyi S.L., Habiev R.P. Izuchenie raspredeleniya medi mezhdu shlakom i svincom v barbotazhnom vosstanovitelnom processe // Cvetnye metally. –**2014**. – № 2. – S. 40-44. (*Kotykhov M.I., Fedorov A.N., Crafty S.L., Khabiev R.P. Studying the distribution of copper between slag and lead in a bubbling recovery process // Non-ferrous metals. 2014. - No. 2. - P. 40-44.*), (In Rus.).
- [9] Zholdasbai E.E., Kabylbekov Zh., Fedorov A.N., Dosmukhamedov N.K. Osobennosti perehoda medi, myshyaka i surmy iz medno-svincovogo shtejna v chernovoj svinec // Cvetnye metally. – **2015**. – № 3. – S. 48-52. (*Zholdasbay E.E., Kabylbekov J., Fedorov AN, Dosmukhamedov N.K. Features of the transition of copper, arsenic and antimony from copper-lead matte to crude lead // Non-ferrous metals. - 2015. - No. 3. - P. 48-52.*), (In Rus.).
- [10] Guriev A.E. O poteryah svinca so shlakami shahtnoj plavki svincovogo aglomerata // Cvetnye metally. –**1984**. –№ 5. – S. 22-26. (*Guriev A.E. About losses of lead with slag from the smelting of lead sinter mine // Non-ferrous metals. –1984. –№ 5. - P. 22-26.*), (In Rus.).
- [11] Dosmukhamedov N.K., Kaplan V.A. Efficient Removal of Arsenic and Antimony During Blast Furnace Smelting of Lead-Containing Materials // JOM. – **2017**. – Vol.69. – № 2. – P.381-387, (In Eng.).

- [12] Zholdasbai E.E., Dosmuhamedov N.K. Formy nahozhdeniya medi, svinca i sopushtvuyushih elementov v produktah shahtnoi sokratitelnoi plavki // Gornyj zhurnal Kazahstana. –**2019**. –№ 1. –S. 35-43. (*Zholdasbay E.E., Dosmukhamedov N.K. Forms of finding copper, lead and related elements in the products of mine contractile melting // Mining Journal of Kazakhstan. –2019. –№ 1. –P. 35-43.*), (In Rus.).
- [13] Mancevich N.M., Razumovskaya N.N. Messbauerovskoe issledovanie form nahozhdeniya zheleza v shlakah // Cvetnye metally. –**1992**. –№ 12. –S. 15-19. (*Mantsevich N.M., Razumovskaya N.N. Mössbauer study of the forms of iron in slag // Non-ferrous metals. –1992. –№ 12. –P. 15-19.*), (In Rus.).
- [14] Polyvyannyj I.R., Lata V.A. Metallurgiya surmy. Alma-Ata: Nauka. **1991**. –207 s. (*Polyvyany I.R., Lata V.A. Antimony metallurgy. Alma-Ata: Science. 1991. –207 p.*), (In Rus.).
- [15] Swinbourne D.R. and Kho T.S. Computational Thermodynamics Modeling of Minor Element Distributions during Copper Flash Converting // Metallurgical and materials Transactions. –**2012**. –Vol. 43B. –P. 823-829, (In Eng.).
- [16] Chen Ch., Zhang L. and Jahanshahi Sh. Thermodynamic Modeling of Arsenic in Copper Smelting Processes // Metallurgical and Materials Transactions. –**2010**. –Vol. 41B. –P. 1175–1185, (In Eng.).
- [17] Dosmuhamedov N.K., Zholdasbai E.E. Dinamicheskii metod gazovogo potoka CO–CO<sub>2</sub>–SO<sub>2</sub> dlya issledovaniya ravnovesiya sistemy shtein–shlak // Gornyi zhurnal Kazahstana. –**2019**. – № 6. –S. 41-46. (*Dosmukhamedov N.K., Zholdasbay E.E. The dynamic method of the CO – CO<sub>2</sub> – SO<sub>2</sub> gas flow for studying the equilibrium of the matte – slag system // Mining Journal of Kazakhstan. –2019. –№ 6. –P. 41-46.*), (In Rus.).
- [18] Kameda M., Yazawa A. Effect of Partial Pressure of Oxygen and Sulfur on the Oxygen in Copper Matte Studies in Metallurgy // Tohoku Univ. –**1969**. –P. 159-166, (In Eng.).





DOI: 10.31643/2020/6445.05

UDC 669.73'293-15.984

IRSTI 53.37.35

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

# Thermal degradation of hard alloys of the niobium-cadmium system at low pressure

Volodin V. N., Tuleushev Y. Zh., Kenzhaliyev B. K., Trebukhov S. A.

Received: 09 January 2020 / Peer reviewed: 27 January 2020 / Accepted: 5 February 2020

**Abstract.** Due to the lack of data on the double film Nb-Cd system thermal stability, the effect of thermo-vacuum treatment of cadmium solid solutions in niobium, in intermetallic compound NbCd<sub>2</sub> and in cadmium-based alloys on the structure of materials was studied. A step-by-step isochronous annealing at a temperature of 300 and 500°C and a pressure of 1·10<sup>-3</sup> Pa was used as the research method followed by tracking changes in the composition and structure by comparing the diffractometric data before and after heat treatment. The amount of cadmium in the coating, the sublimation (evaporation) rate of cadmium from film coatings was determined based on the previously established dependence of the lattice parameter of the body-centered cubic lattice of solid solutions on the composition. As a result, the heating of film coatings (49.0 - 64.5 at % Cd) represented by solid solutions in high vacuum up to 300°C was founded to be accompanied by the onset of intense degradation of the crystalline niobium-cadmium system due to the diffusion of cadmium atoms to the solid phase-vapor interface and its subsequent sublimation. Coatings from the NbCd<sub>2</sub> intermetallic compound which is a degenerate semiconductor and cadmium-based solid solutions (72.5 and 76.8 at % Cd) including the amorphized phase of the intermetallic compound, after exposure at this temperature are degraded due to the complete transfer of cadmium to the vapor phase by evaporation. Upon thermal exposure to a temperature of 200°C, the structure of solid solutions of cadmium in niobium and the NbCd<sub>2</sub> intermetallic compound was stable.

**Keywords:** niobium, cadmium, solid solution, intermetallic compound, diffractometry, sublimation.

## Information about authors:

**Volodin Valerij Nikolaevich** – Doctor of technical sciences, Professor, doctor of physical and mathematical sciences, Chief scientific employee, Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Benefication. The laboratory of vacuum processes. Almaty, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0003-0116-1423. e-mail: v.volodin@satbayev.university

**Tuleushev Yuriy Zhiankhanovich** – Candidate of Technical Sciences. leading researcher. The Institute of Nuclear Physics. Laboratory of ion-plasma technology. Almaty, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0002-6555-3891. e-mail: Yuriy.tuleushev@inp.kz

**Kenzhaliyev Bagdaulet Kenzhaliyevich** - Doctor of technical sciences, Professor, Vice-Rector for scientific research, Satbayev University, General director - Chairman of the Institute of Metallurgy and Ore Benefication, Almaty, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0003-1474-8354, e-mail: bagdaulet\_k@satbayev.university

**Trebukhov Sergei Anatolevich** - Candidate of Technical Sciences, associate professor. Deputy general director, Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Benefication. Almaty, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0001-9708-0307, e-mail: s.trebukhov@satbayev.university

## Introduction

The nanotechnology development has sparked a surge of interest in materials science, including knowledge about the effect of ultrafine formations on the properties of materials. Roduner E. [1, 2], when considering the thermodynamics of small systems, noted several key points, in particular: for sufficiently

small systems, ideas about the phase state and phase transitions lose their meaning; for very small and isolated systems, fluctuations begin to play a huge role; in such systems, a reasonable definition of the concept of temperature becomes impossible; the melting and boiling points of liquid nanoscale droplets of a substance always fall below the corresponding values in the bulk phase of the same

material, etc. The use of the dimensional factor involves obtaining new materials with unusual properties.

In this regard, to date, a very significant amount of work has been done on the effect of particle size on the melting temperature [3-13], the thermodynamics of small formations [13-17], material structure, process design, etc. Such studies entailed the production of new materials with unusual properties, including those applied to the considered niobium-cadmium system [18].

However, studies on the thermal stability of such systems are sporadic [19], and similar information on the binary Nb-Cd system is absent.

Taking into account the foregoing, the aim of this research was to study the thermal stability of solid solutions and the intermetallic NbCd<sub>2</sub> compound discovered, at low pressure.

### Research object and technique

Film coatings with a cadmium content of 49.0; 64.5; 68.0; 72.5 and 76.8 at. % (53.76; 68.74; 72.0; 76.13 and 80.02 wt. %, respectively) were used as the object of study; the rest was niobium. Samples were obtained by layer-by-layer (with a small number of crystal lattice periods) coprecipitation of sputtered metals on a substrate moving relative to low-pressure plasma flows. Composition with 68.0 at. % cadmium corresponded to the NbCd<sub>2</sub> compound. Coatings are applied to substrates made of polycor-polycrystalline  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of 6×12 mm in size. The coating thickness ranged from 1.5 to 1.8  $\mu$ m. The film thickness was determined by the method of Rutherford backscattering of protons at the UKP-2-1 tandem accelerator (Institute of Nuclear Physics) and by calculation based on the amount of deposited metals and their density.

An isochronous (1 hour) step-by-step annealing at a temperature of 300 and 500°C and a pressure of 1·10<sup>-3</sup> Pa was chosen as a research method. The sample was subjected to primary annealing at 300°C, then secondary treated at 500°C. Annealing was carried out on a high-temperature vacuum furnace manufactured on the basis of the URVT-2500 plant. The change in composition and structure was monitored by comparing diffractometric data before and after heat treatment.

X-ray diffraction studies of the niobium system with cadmium were carried out on a D8 Advance diffractometer (Bruker) with copper radiation  $\lambda_{K\alpha} = 0.154051$  nm and graphite monochromators. The value of the lattice parameter was calculated as the average, using all diffraction lines from this phase.

Since cadmium expectedly escaped during thermo-vacuum exposure of samples, we attempted to quantify the rate of evaporation of the volatile

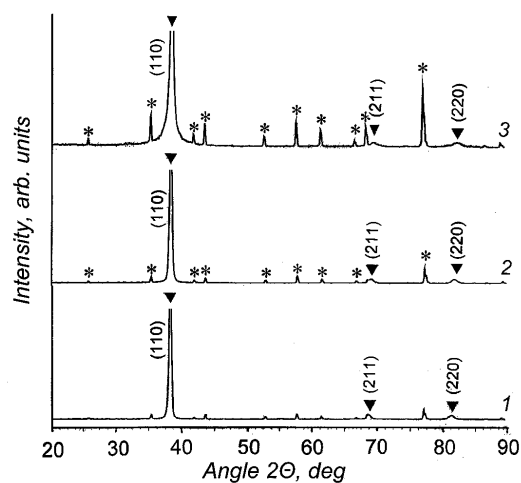
component from solid solutions. The calculation is based on a change in the parameter of the body-centered cubic lattice of solid niobium-based solutions before and after thermal exposure at low pressure. Due to the fact that the dependence of the lattice parameter on the composition, the amount of cadmium in the coating was established by us [13], it became possible to quantitatively establish the loss of the latter from the alloy by evaporation over a certain period of time, i.e. process intensity. Moreover, given that the coating thickness is extremely small compared to other measurements, in the calculation it was considered that the sample is two-dimensional, i.e. evaporation proceeds from the film surface. The specific evaporation rate was obtained due to the relation of the calculated velocity to the evaporation surface, i.e substrate area.

Electron microscopic studies of the film coatings of the niobium-cadmium system were performed on a JSM-8230 electron probe microanalyzer (JEOL).

### Experiment results and discussion

X-ray diffraction patterns of the initial and thermo-vacuum-treated samples with a content of 49.0 and 64.5 at.% are shown in Figures 1 and 2.

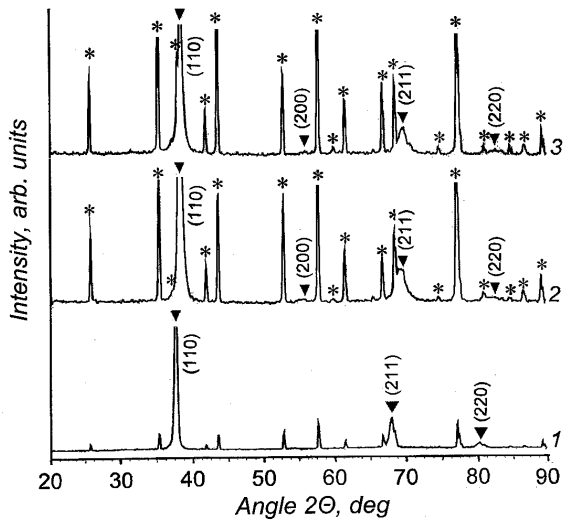
Analysis of the diffraction patterns showed that in the initial state the lattice parameter of the cadmium solid solution in niobium with 49.0 at.% Cd is  $0.3348 \pm 0.0003$  nm; after annealing at 300°C, it is  $0.3336 \pm 0.0006$  nm; and after annealing at 500°C it is  $0.3311 \pm 0.0002$  nm. Similarly, the change in parameters for the sample with 62.4 at.% Cd is  $0.3383 \pm 0.0002$ ;  $0.3326 \pm 0.0006$  and  $0.3313 \pm 0.0004$  nm, respectively. A similar dynamics of the change in the lattice parameter upon annealing in vacuum indicates a diffusion loss of cadmium in the solid solution.



1 – in initial state; 2 – after annealing at 300 °C; 3 – at 500 °C; ▼ - solid solution of cadmium and niobium; \* - substrate -  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Figure 1** Diffraction patterns of the coating with the initial cadmium concentration of 49.0 at %

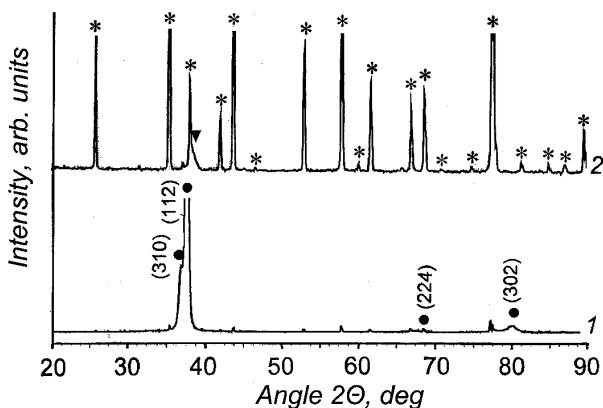
The cadmium atoms diffuse to the interface of the condensed phase, vapor, followed by sublimation (evaporation at 500°C). This is accompanied by a decrease in the cadmium concentration in the coating and a decrease in the lattice parameter of the solid solution.



1 – in initial state; 2 – after annealing at 300 °C; 3 – at 500 °C; ▼ - solid solution of cadmium and niobium; \* - substrate -  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Figure 2** Diffraction patterns of the coating with the initial cadmium concentration of 64.5 at %

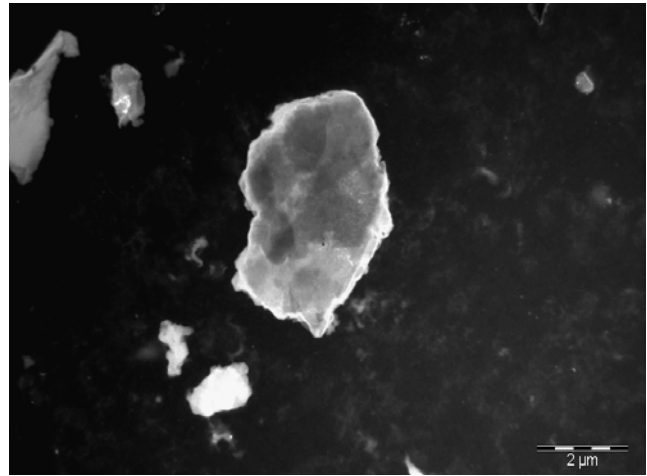
Vacuum annealing at 200°C and 300°C was conducted to determine the thermal stability of solid niobium-based solutions (having crystal lattice of niobium) and the phase of the intermetallic NbCd<sub>2</sub> compound (68.0 at.% Cd). The heat treatment at 200°C did not lead to any changes in the samples, and at 300°C, the NbCd<sub>2</sub> compound loses cadmium due to its sublimation with the appearance of the niobium phase (Figure 3).



1 – in initial state; 2 – after annealing at 300 °C; ● - NbCd<sub>2</sub>; ▼ - solid solution of cadmium and niobium; \* - substrate -  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Figure 3** Diffraction patterns of the coating with the initial cadmium concentration of 68.0 at %

In this case, the coating was represented by ultrafine particles that are not bonded to each other (Figure 4). The sizes of individual formations range from 2 microns to 100 nm.



**Figure 4** Electron microscopic image of the coating particles upon sublimation of cadmium from a sample with a cadmium concentration of 68.0 at %

On the diffraction pattern after annealing at 300°C, trace manifestations of reflections of a solid niobium-based solution were observed.

The results of the study of the thermal stability of the coatings of the film system of niobium-cadmium with a concentration of the latter of 72.5 and 76.8 at. % showed complete degradation of the coatings at 300°C followed by the formation of dispersed niobium and the transfer of cadmium to the vapor phase.

Based on the dependences of the lattice parameter of the solid solution on the concentration of cadmium in the film coating in the range 0 - 50.0 at. % and 50.0 - 64.5 at. % Cd described by the equations  $a$  [nm] =  $8 \cdot 10^{-5}x_{Cd} + 0,3306$  and  $a$  [nm] =  $3 \cdot 10^{-4}x_{Cd} + 0,3218$  [13] (where  $x_{Cd}$  is the cadmium content in the alloy, at. %), and changes in the lattice parameters of the samples after annealing, the average rate of sublimation (evaporation) of cadmium was calculated (Table 1) by us. For comparison, the evaporation rate of liquid elemental cadmium under the same conditions determined by us earlier [20], is also given there. When calculating the material flow, the coating density of the Nb-Cd system was found additively in accordance with the composition, and the density of niobium and cadmium were taken from the reference publication [21].

The data on the intensity of cadmium removal from its solutions in niobium show that the cadmium sublimation rate at 300°C is comparable to the evaporation rate at 500°C with a slightly lower cadmium content in the sample at the beginning of the heat treatment process. An increase in the amount of cadmium in solid solutions from 40.0 to 64.5 at.%

upon annealing at 300°C and from 30.0 to 32.5 at.% at 500°C is expected to increase the rate of transfer of the volatile component to the vapor phase, since the

diffusion process of cadmium to the sublimation surface (evaporation) is derived from the concentration gradient.

**Table 1** Sublimation (evaporation) rate of cadmium from the coatings of the niobium-cadmium system

The cadmium content, at.% (Wt.%)	Annealing temperature, °C	The residual cadmium content, at.% (Wt.%)	Evaporation rate, kg·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup>	Annealing temperature, °C	The residual content of cadmium, at.%	Evaporation rate, kg·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup>
49.0 (53.76)	300	30.0 (34.15)	7.06·10 <sup>-8</sup>	500	7.5 (9.65)	8.78·10 <sup>-8</sup>
64.5 (68.74)	300	32.5 (36.81)	1.25·10 <sup>-7</sup>	500	8.75 (10.40)	1.03·10 <sup>-7</sup>
68.0 (72.0)	300	0 (0)	3.11·10 <sup>-7</sup>	-	-	-
100*	-	-	-	500	-	3.65·10 <sup>-2</sup>

\* - elemental cadmium

Comparison of the evaporation rate of elemental cadmium from a liquid bath and a solid solution with 30.0 - 32.5 at. % (34.15 - 36.81 wt.%)

Cd showed a significant (by 5 orders of magnitude) decrease in the intensity of the process of degradation of solid solutions.

## Conclusions

As a result, of the study, it was found that the heating of film coatings (49.0 - 64.5 at. % Cd) represented by solid solutions in high vacuum up to 300°C was founded to be accompanied by the onset of intense degradation of the crystalline niobium-cadmium system due to the diffusion of cadmium atoms to the solid phase-vapor interface and its subsequent sublimation. Coatings of the intermetallic compound NbCd<sub>2</sub> (68.0 at % Cd) and cadmium-based solid solutions, including the amorphized

phase of the intermetallic compound, were completely degraded upon exposure at this temperature. The structure of solid solutions of cadmium in niobium and the NbCd<sub>2</sub> intermetallic compound is stable up to a temperature of 200 °C.

The intensity of the process of evaporation of cadmium from solid solutions at 500 °C is comparable to that at 300 °C, indicating the limiting stage of the process of diffusion of cadmium to the evaporation surface.

Such studies may be useful in developing new technologies for the production of metals and materials [22-25].

## Acknowledgments

The authors would like to thank the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan for financial support (grant AR05132506 / GF).

**Cite this article as:** Volodin V. N., Tuleushev Y. Zh., Kenzhaliyev B. K., Trebukhov S. A. Thermal degradation of hard alloys of the niobium-cadmium system at low pressure // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a* [Complex Use of Mineral Resources]. № 1 (312), 2020. pp. 41-47. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.05>

## Төмен қысымда ниобий-кадмий жүйесіндегі қатты қорытпалардың термиялық құлдырауы

Володин В. Н., Тулеушев Ю. Ж., Кенжалиев Б. К., Требухов С. А.

**Түйіндеме.** Nb - Cd қос қабатты жүйенің жылу тұрақтылығы туралы ақпараттың болмауына байланысты, ниобийдегі кадмий қатты ерітінділерін термо-вакуумдық өңдеудің әсерін зерттеу үшін NbCd<sub>2</sub> материалдардың құрылымына және кадмий негізіндегі қорытпалардың интерметалдық қосылыстарына зерттеу жүргізілді. Зерттеу әдісі ретінде изохронды кезең-кезеңмен тазарту 300 және 500 °C температурада және 1 · 10<sup>-3</sup> Па қысымында қолданылды, термиялық өңдеуден бұрын және кейінгі дифрактометриялық деректерді салыстыру арқылы құрамы мен құрылымындағы өзгерістер бақыланды. Қатты ерітінділердің корпустық центрлік кубтық торының тор параметрінің тәуелділігі негізделі - құрамдағы кадмий мөлшеріне байланысты кадмийдің қабықшадан сублимация (булану) жылдамдығы анықталды. Нәтижесінде, қатты қабатты қыздыру (49.0 - 64.5 ат. % Cd), қатты

ерітінділермен ұсынылған, жоғары вакуумда 300 °С-қа дейін, ол ниобий-кадмий кристалды жүйесінің қарқынды деградациясының басталуымен қатар жүреді, ол кадмий атомдарының қатты-бу фазалар интерфейсіне таралуына байланысты және одан кейін сублимациялануымен жүреді. NbCd<sub>2</sub> интерметалдық қосылыстың жабыны пайда болғанынан жартылай өткізгіш болуы және кадмий негізіндегі қатты ерітінділер (72.5 және 76.8 ат. % Cd), аморфталған интерметалдық фазаны қосылатындықтан, осы температурада болғаннан кейін олар кадмийдің булану арқылы бу фазасына толық ауысуына байланысты нашарлайды. 200 °С температураға термиялық әсер еткенде, ниобий мен NbCd<sub>2</sub> интерметалдық қосылыстағы кадмийдің қатты ерітінділерінің құрылымы тұрақты.

**Түйінді сөздер:** ниобий, кадмий, қатты ерітінді, интерметалдық қосылыс, дифрактометрия, сублимация.

## Термическая деградация твердых сплавов системы ниобий-кадмий при низком давлении

Володин В. Н., Тулеушев Ю. Ж., Кенжалиев Б. К., Требухов С. А.

**Аннотация.** В связи с отсутствием сведений о термической стабильности двойной пленочной системы Nb – Cd, выполнено исследование по изучению влияния термо-вакуумной обработки твердых растворов кадмия в ниобии, интерметаллического соединения NbCd<sub>2</sub> и сплавов на основе кадмия на структуру материалов. В качестве метода исследования использован изохронный пошаговый отжиг при температуре 300 и 500 °С и давлении 1·10<sup>-3</sup> Па, с последующим отслеживанием изменения состава и структуры сравнением дифрактометрических данных до и после термообработки. На основании ранее установленной зависимости параметра решетки объемно-центрированной кубической решетки твердых растворов от состава - количества кадмия в покрытии, определена скорость сублимации (испарения) кадмия из пленочных покрытий. В результате установлено, что нагрев пленочных покрытий (49.0 - 64.5 ат. % Cd), представленных твердыми растворами, в высоком вакууме до 300 °С сопровождается началом интенсивной деградации кристаллической системы ниобий – кадмий вследствие диффузии атомов кадмия к поверхности раздела твердая фаза – пар с его последующей сублимацией. Покрытия из интерметаллического соединения NbCd<sub>2</sub>, являющегося вырожденным полупроводником, и твердых растворов на основе кадмия (72.5 и 76.8 ат. % Cd), включающих аморфизованную фазу интерметаллида, после экспозиции при этой температуре деструктурированы из-за полного перевода кадмия в паровую фазу испарением. При термическом воздействии до температуры 200 °С структура твердых растворов кадмия в ниобии и интерметаллида NbCd<sub>2</sub> стабильна.

**Ключевые слова:** ниобий, кадмий, твердый раствор, интерметаллид, дифрактометрия, сублимация.

## Литература

- [1] Roduner E. Size matters: why nanomaterials are different. // Chemical Society Reviews. – 2006. – V. 35. –P. 583-592. <https://doi.org/10.1039/B502142C>
- [2] Родунер Э. Размерные эффекты в наноматериалах. М.: Техносфера, 2010. – С. 192.
- [3] Peppiatt S. J. The melting of particles. II. Bismuth // Proceedings of the Royal Society A. London. – 1975. – V. A345. N 1642. – P. 401-412. <https://doi.org/10.1063/1.3686624>
- [4] Berty J., David M.J., Lafourcade L. Etude de la surfusion de films mines de bismuth par diffracyon des electrons // Thin Solid Films. 1977. V.46. № 2. p. 177-185. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(77\)90060-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(77)90060-8)
- [5] Жданов Г.С. Температурный гистерезис фазового перехода и механизм кристаллизации тонких металлических пленок //Физика твердого тела. 1977. Т.19. № 1. С. 299-301.
- [6] Овсиенко Д.Е., Маслов В.В., Костюченко В.П. Переохлаждение никеля и кобальта в малых объемах // Кристаллография. 1971. Т. 16. № 2. С. 405-407.
- [7] Buffat Ph., Borel J-P. Size effect on the melting temperature of gold particles // Physical Review A. 1976. V. 13. № 6. P. 2287-2298. <https://journals.aps.org/pr/a/abstract/10.1103/PhysRevA.13.2287>
- [8] Perepezko J.H., Rasmussen D.H. Solidification of highly supercooled liquid metal and alloys // Journal of Non-Crystalline Solids. 1993. V.156-158. P. 463-472. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(93\)90002-F](https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)90002-F)
- [9] Zou C., Gao Y., Yang B., Zhai Q. Size dependent melting properties of Sn nanoparticles by chemical reduction synthesis.//Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2010. V.20. № 2. P.248-253. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60130-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60130-8)
- [10] Jiang H., Moon K., Dong H. Size dependent melting properties of tin nanoparticles //Chemical Physics Letters. 2006. V. 429. № 4. P. 492-496. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.08.027>
- [11] Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Ниценко А.В., Бурабаева Н.М. Размерный эффект при формировании сплава ниобия с кадмием ультрадисперсными частицами при низкой температуре// Комплексное использование минерального сырья. 2018. №4. С.98-104. <https://doi.org/10.31643/2018/6445.35>

- [12] Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Ниценко А.В., Бурабаева Н.М. Концентрационные границы существования сплавов ниобия с кадмием, сформированных ультрадисперсными частицами// Комплексное использование минерального сырья. 2019. №1. P.30-35. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.04>
- [13] Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Требухов С.А., Ниценко А.В., Бурабаева Н.М. Получение двойных сплавов ниобия с легкоплавкими металлами осаждением наночастиц// Изв. вузов. Цветная металлургия. 2019. №5. С.40-48.
- [14] Stowell M.J. The Solid-Liquid Interfacial Free Energy of Lead from Supercooling Data // The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics 1970. V. 22. № 176. P. 1-6. <https://doi.org/10.1080/14786437008228146>
- [15] Qingshan F., Yongqiang X., Zixiang C. Size - and shape - dependent surface thermodynamic properties of nanocrystals //Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2018. V.116. P. 79-85. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.01.018>
- [16] Mu J., Zhu Z.W., Zhang H.F. Size dependent melting behaviors of nanocrystalline in particles embedded in amorphous matrix //Journal Applied Physics. 2012. V. 111. № 4. P. 043515 (1-4). <https://doi.org/10.1063/1.3686624>
- [17] Luo W., Su K., Li K., Li Q. Connection between nanostructured materials' size dependent melting and thermodynamic properties of bulk materials // Solid State Communications. – 2011. – V. 151. N. 3. – P. 229-233. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.11.025>
- [18] Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Жаканбаев Е.А., Мигунова А.А., Ниценко А.В. Некоторые физические свойства нового интерметаллида NbCd<sub>2</sub>// Физика и техника полупроводников. – 2019. – Т.53. №.8. – С. 1047-1051. <https://doi.org/10.21883 / FTP.2019.08.47993.9122>
- [19] Тулеушев Ю.Ж., Володин В.Н., Жаканбаев Е.А. Высокотемпературный распад твердых растворов бета-тантала с медью в пленках // Физика металлов и металловедение. – 2014. – Т. 115. № 5. – С. 512-516. <https://doi.org/10.7868/s0015323014050118>
- [20] Володин В.Н. Физическая химия и технология рафинирования кадмия. Алматы: Print-S, – 2013. 238 с. <https://doi.org/10.31643/2011-2019.004>
- [21] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат. – 1991. – С. 99.
- [22] Kenzhaliyev B.K. Innovative technologies providing enhancement of nonferrous, precious, rare earth metals extraction // Kompleksnoye ispol'zovanie mineral'nogo syr'a [Complex Use of Mineral Resources]. 2019. 3, 64-75. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.30>
- [23] Trebukhov S.A, Volodin V.N, Nitsenko A.V, Burabaeva N.M, Trebukhov A.A. Decomposition of iron, cobalt and nickel selenides in selenium distillation conditions // Kompleksnoye ispol'zovanie mineral'nogo syr'a [Complex Use of Mineral Resources].. 2016. 4, 58-62.
- [24] Panichkin A.V, Derbisalin A.M, Dzhumabekov D.M, Alibekov Zh., Imbarova A.T. Improvement of methodology and equipment for determination of hydrogen permeability of thin flat metallic membranes // Kompleksnoye ispol'zovanie mineral'nogo syr'a [Complex Use of Mineral Resources]. . 2017. 2, 46-52.
- [25] Kenzhaliyev B.K, Surkova T.Y, Yessimova D.M. Concentration of rare-earth elements by sorption from sulphate solutions // Kompleksnoye ispol'zovanie mineral'nogo syr'a [Complex Use of Mineral Resources]. 2019. 3, 5-9. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.22>

## References

- [1] Roduner E. Size matters: why nanomaterials are different. Chemical Society Reviews. 2006. 35, 583-592 (in Eng.). <https://doi.org/10.1039/B502142C>
- [2] Roduner E. *Razmernyye efekty v nanomaterialakh* (Size effects in nanomaterials). Moscow: Tekhnosfera. 2010, 192 (in Eng.).
- [3] Peppiatt S. J. The melting of particles. II. Bismuth. Proceedings of the Royal Society A. London. 1975. A345, 1642, 401-412 (in Eng.). <https://doi.org/10.1098/rspa.1975.0145>
- [4] Berty J., David M.J., Lafourcade L. Etude de la surfusion de films mines de bismuth par diffrayon des electrons. Thin Solid Films. 1977. 46, 2. 177-185. (in Eng.). [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(77\)90060-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(77)90060-8)
- [5] Zhdanov G.S. *Temperaturnyy gisterezis fazovogo perekhoda i mekhanizm kristallizatsii tonkikh metallicheskih plenok* (Temperature hysteresis of the phase transition and the crystallization mechanism of thin metal films). *Fizika tverdogo tela = Solid State Physics*. 1977. 19, 1. 299-301 (in Russ.).
- [6] Ovsyenko D.E., Maslov V.V., Kostyuchenko V.P. *Pereokhlazhdeniye nikelya i kobalta v malykh obyemakh* (Subcooling of nickel and cobalt in small volumes) *Kristallografiya = Crystallography*. 1971. 16, 2. 405-407 (in Russ.).
- [7] Buffat Ph., Borel J-P. Size effect on the melting temperature of gold particles. Physical Review A. 1976. 6. 2287-2298 (in Eng.). <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.13.2287>
- [8] Perepezko J.H., Rasmussen D.H. Solidification of highly supercooled liquid metal and alloys. Journal of Non-Crystalline Solids. 1993. 156-158. 463-472 (in Eng.). [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(93\)90002-F](https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)90002-F)

- [9] Zou C., Gao Y., Yang B., Zhai Q. Size dependent melting properties of Sn nanoparticles by chemical reduction synthesis. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. **2010**. 20. 2. 248-253 (in Eng.). [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60130-810](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60130-810).
- [10] Jiang H., Moon K., Dong H. Size dependent melting properties of tin nanoparticles. *Chemical Physics Letters*. **2006**. 429. 4. 492-496 (in Eng.). <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.08.027>
- [11] Volodin V.N., Tuleushev Yu.Zh., Nitsenko A.V., Burabaeva N.M. *Razmernyy effekt pri formirovani splava niobiya s kadmiyem ultradispersnyimi chastitsami pri nizkoy temperature*. (Size effect during the formation of an alloy of niobium with cadmium by ultrafine particles at low temperature). *Kompleksnoye ispol'zovanie mineral'nogo syr'a = Complex Use of Mineral Resources*. **2018**. 4. 98-104 (in Russ.). <https://doi.org/10.31643/2018/6445.35>
- [12] Volodin V.N., Tuleushev Yu.Zh., Nitsenko A.V., Burabaeva N.M. Concentration Limits of Niobium and Cadmium Alloys Existence. Formed by Ultrafine Particles. *Kompleksnoye Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a*. **2019**. 1. 30-35 (in Eng.). <https://doi.org/10.31643/2019/6445.04>
- [13] Volodin V.N., Tuleushev Yu.Zh., Trebukhov S.A., Nitsenko A.V., Burabaeva N.M. *Poluchenie dvoynnykh splavov niobiya s legkoplavkimi metallami osazhdeniyem nanochastits* (Obtaining double alloys of niobium with fusible metals by nanoparticle deposition) *Izvestiya vuzov, Tsvetnaya metallurgiya = Universities Proceedings Nonferrous Metallurgy*. **2019**. 5. 40-48 (in Russ.). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2019-5-40-48>
- [14] Stowell M.J. The Solid-Liquid Interfacial Free Energy of Lead from Supercooling Data. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*. **1970**. 22. 176. 1-6 (in Eng.). <https://doi.org/10.1080/14786437008228146>
- [15] Qingshan F., Yongqiang X., Zixiang C. Size - and shape - dependent surface thermodynamic properties of nanocrystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **2018**. 116. 79-85 (in Eng.). <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.01.018>
- [16] Mu J. Zhu Z.W. Zhang H.F. *Size dependent melting behaviors of nanocrystalline in particles embedded in amorphous matrix*. *Journal Applied Physics*. **2012**. 111. 4. P. 1-4 (in Eng.). <https://doi.org/10.1063/1.3686624>
- [17] Luo W., Su K., Li K., Li Q. Connection between nanostructured materials size dependent melting and thermodynamic properties of bulk materials. *Solid State Communications*. **2011**. 151. 3. 229-233 (in Eng.). <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.11.025>
- [18] Volodin V.N., Tuleushev Yu.Zh., Zhakanbayev E.A., Migunova A.A., Nitsenko A.V. *Nekotoryye fizicheskiye svoystva novogo intermetallida NbCd<sub>2</sub>*. (Some physical properties of the new NbCd<sub>2</sub> intermetallic). *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Physics and technology of semiconductors*. **2019**. 53. 8. 1047-1051 (in Russ.). <https://doi.org/10.21883/FTP.2019.08.47993.9122>
- [19] Tuleushev Yu.Zh., Volodin V.N., Zhakanbayev E.A. Vysokotemperaturnyy raspad tverdykh rastvorov beta-tantalala s medyu v plenkakh. (High-temperature decomposition of solid solutions of beta-tantalum with copper in films) *Fizika metallov i metallovedeniye = Physics of Metals and Metallography*. **2014**. 115. 5. 512-516 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/s0015323014050118>
- [20] Volodin V.N. *Fizicheskaya khimiya i tekhnologiya rafinirovaniya kadmiya* (Physical chemistry and cadmium refining technology). *Almaty: Print-S*. **2013**. 238 (in Russ.). <https://doi.org/10.31643/2011-2019.004>
- [21] *Fizicheskiye velichiny. Spravochnik* (Physical quantities. Directory). Pod red. I.S. Grigoryeva. E.Z. Meylikhova. M.: Energoatomizdat. **1991** (in Russ.).
- [22] Kenzhaliyev B. K. Innovative technologies providing enhancement of nonferrous, precious, rare and rare earth metals extraction // *Kompleksnoye Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a* (Complex Use of Mineral Resources). – 2019. – №3 (310). -Page: 64-75. (In Eng.). <https://doi.org/10.31643/2019/6445.30>
- [23] Trebukhov S.A., Volodin V.N., Nitsenko A.V., Burabaeva N.M., Trebukhov A.A. Decomposition of iron, cobalt and nickel selenides in selenium distillation conditions. *Kompleksnoye ispol'zovanie mineral'nogo syr'a = Complex Use of Mineral Resources*. **2016**. 4. 58-62 (in Eng.).
- [24] Panichkin A.V., Derbisalin A.M., Dzhumabekov D.M., Alibekov Zh., Imbarova A.T. Improvement of methodology and equipment for determination of hydrogen permeability of thin flat metallic membranes. *Kompleksnoye ispol'zovanie mineral'nogo syr'a [Complex Use of Mineral Resources]*. **2017**. 2, 46-52 (in Eng.).
- [25] Kenzhaliyev B.K., Surkova T.Y., Yessimova D.M. Concentration of rare-earth elements by sorption from sulphate solutions. *Kompleksnoye ispol'zovanie mineral'nogo syr'a [Complex Use of Mineral Resources]*. **2019**. 3, 5-9 (in Eng.). <https://doi.org/10.31643/2019/6445.22>



DOI: 10.31643/2020/6445.06  
UDC 669.85/.86: 553.3/.4(574)  
IRSTI 53.37.35



<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

# Decrease in chromium losses due to the effective dehydration of sludge generated during the production of chromium pellets

Tusbayev B.N., Akimzhanov Z.A., Kolesnichenko V.Y., Stogov A.V.

*Received: 18 January 2020 / Peer reviewed: 22 January 2020 / Accepted: 05 February 2020*

**Abstract.** The study was aimed at reducing losses of chromium due to the effective dehydration of sludge generated during the production of chromium pellets. The results of studies on thickening and filtering sludge are presented. The study showed that Flopam AN926 is an effective flocculant for thickening sludge, while the solid content in the thickened sludge increases from 1-2% to 50-55% with a specific thickening operation of 0.02 t/(m<sup>2</sup>\*h) and a clean top discharge 150 mg/l. In the process of press filtration, the moisture content of the sludge is reduced to 13.4% with a specific productivity of 0.1 t/(m<sup>2</sup>\*h). Dehydrated sludge can be used for the production of chrome pellets or for the smelting of ferroalloys.

**Keywords:** Sludges of chrome production, thickening, flocculant, press filtration.

## Information about authors:

**Tusbayev B.N.** – Manager of mineral processing, “Research engineering center ERG” LLP, Nur-Sultan, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0001-5960-4580. E-mail: bakytzhan.tusbayev@erg.kz

**Akimzhanov Z.A.** – Ph.D., Engineer of mineral processing, “Research engineering center ERG” LLP, Nur-Sultan, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0002-2443-3439. E-mail: zhomart.akimzhanov@erg.kz

**Kolesnichenko V.Y.** – Test-Engineer, Outotec Saint-Petersburg, Saint-Petersburg, Russia. ORCID ID: 0000-0002-4460-9833. E-mail: vladislav.kolesnichenko@outotec.com

**Stogov A.V.** – Test-Engineer, Outotec Saint-Petersburg, Saint-Petersburg, Russia. ORCID ID: 0000-0003-3337-5207. E-mail: andrei.stogov@outotec.com

## Introduction

This study presents the results of a study that was aimed at the decrease in chromium losses with sludge generated during the production of chromium pellets. As a result of the study, the technological parameters of the sludge thickening process were determined from a solid content in the pulp of 1-2% to 50-55% (type and dosage of flocculant, specific productivity of the thickening operation, solid content in recycled water), and the technological conditions of the press filtration process of condensed sludge were determined. Dehydrated sludge can be used to produce chrome pellets or smelt ferroalloys.

## Experimental part

During the production of chromium pellets [1], sludge is formed which are:

- sludges obtained from scrubbers of the wet dust collection system of the roasting machine;
- underwashing of way dirt of the burden constituent, raw pellets and fired product from the territory of the pellet production site.

The properties of the sludge formed during the production of chromium pellets are as follows: the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content is 48-52%, the solid phase density is 3.47-3.66 t/m<sup>3</sup>, and the solid content in the pulp is 1-2%. Under current production conditions, sludge is



directed to the existing clarifier, while the solid content in the clarifier feed is 1-2%, and the solid content in the condensed product is not higher than 5%. To study the process of sludge dehydration, together with Outotec, thickening and filtration studies were carried out to obtain a mass fraction of

moisture in dehydrated sludge at the level of 8%. The granulometric composition of the sludge is shown in Figure 1, which shows that the amount of class -20  $\mu\text{m}$  is 15%, the amount of class -70  $\mu\text{m}$  is 80% and 100% of the size of the sludge is less than 0.3 mm.

Лазерный анализатор частиц

ВА Инсталт

**M i c r o S i z e r 2 0 1**

Санкт-Петербург

Россия

Оператор: \_\_\_\_\_ Комментарий: \_\_\_\_\_

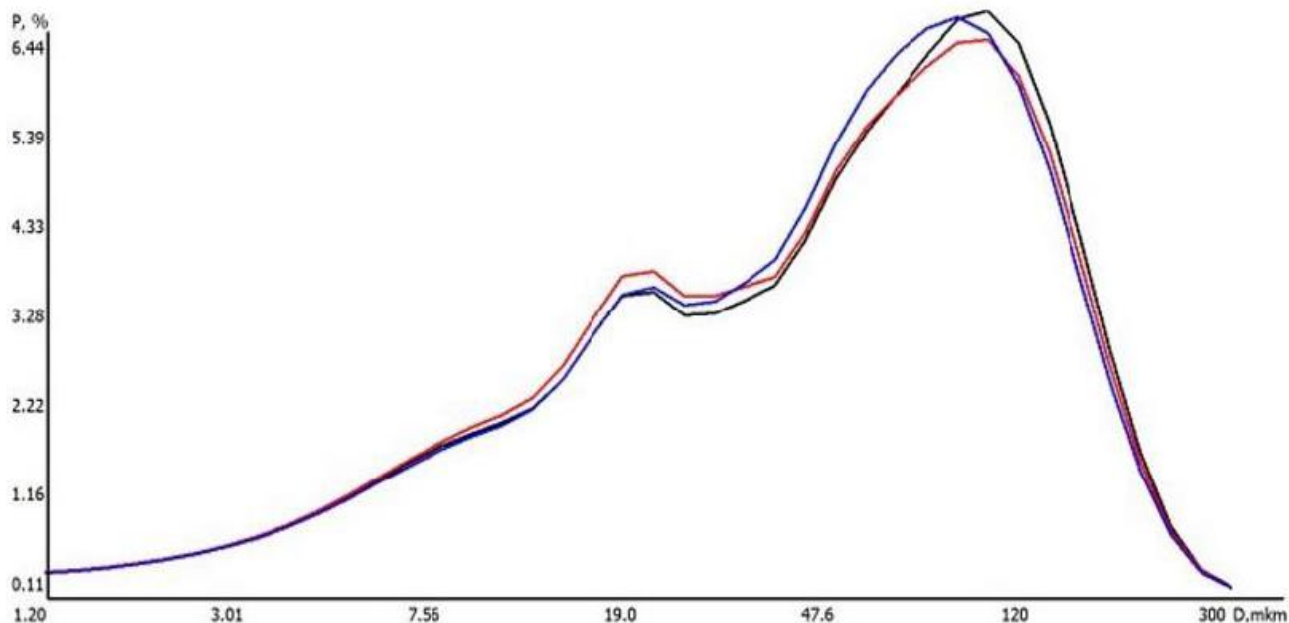


Таблица соответствия размеров частиц (D, мкм) заданным значениям весовых долей

УПО-2(кек)-1	7.76	15.1	23.3	35.8	50.0	64.9	81.6	101	129	300
УПО-2(кек)-2	7.73	14.8	22.1	33.4	47.3	61.8	78.5	98.3	127	300
УПО-2(кек)-3	7.95	15.4	23.6	35.5	48.5	62.0	77.5	96.6	125	300
Среднее значение	7.81	15.1	23.0	34.9	48.6	62.9	79.2	98.7	127	300
P, %	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0	60.0	70.0	80.0	90.0	100

Таблица весовых долей частиц (P, %), соответствующих заданным значениям размеров частиц

УПО-2(кек)-1	0.00	0.20	0.60	1.20	1.90	2.90	4.10	5.70	7.80	10.5	13.3	13.6	16.9	21.3	26.5	26.8	32.1	35.8	37.5	42.9
УПО-2(кек)-2	0.00	0.20	0.60	1.20	1.90	2.90	4.10	5.70	7.90	10.5	0.00	0.20	0.60	1.20	1.90	2.90	4.10	5.70	7.90	10.5
УПО-2(кек)-3	0.00	0.20	0.60	1.20	1.90	2.80	4.00	5.60	7.60	10.2	12.9	13.2	16.6	20.9	26.1	26.5	31.9	35.7	37.6	43.4
Среднее значение	0.00	0.20	0.60	1.20	1.90	2.87	4.07	5.67	7.77	10.4	8.73	9.00	11.4	14.5	18.2	18.7	22.7	25.7	27.7	32.3
D, мкм	1.01	1.27	1.60	2.02	2.54	3.20	4.03	5.08	6.40	8.06	10.0	10.2	12.8	16.1	20.0	20.3	25.6	30.0	32.3	40.0

УПО-2(кек)-1	43.3	50.0	50.9	56.9	59.8	69.9	80.4	90.0	94.4	96.2
УПО-2(кек)-2	45.1	51.9	52.8	58.9	61.8	71.6	81.6	90.6	94.8	96.5
УПО-2(кек)-3	43.9	51.2	52.1	58.6	61.8	72.3	82.5	91.2	95.1	96.7
Среднее значение	44.1	51.0	51.9	58.1	61.1	71.3	81.5	90.6	94.8	96.5
D, мкм	40.6	50.0	51.2	60.0	64.5	81.3	102	129	150	163

Figure 1 Granulometric composition of sludge

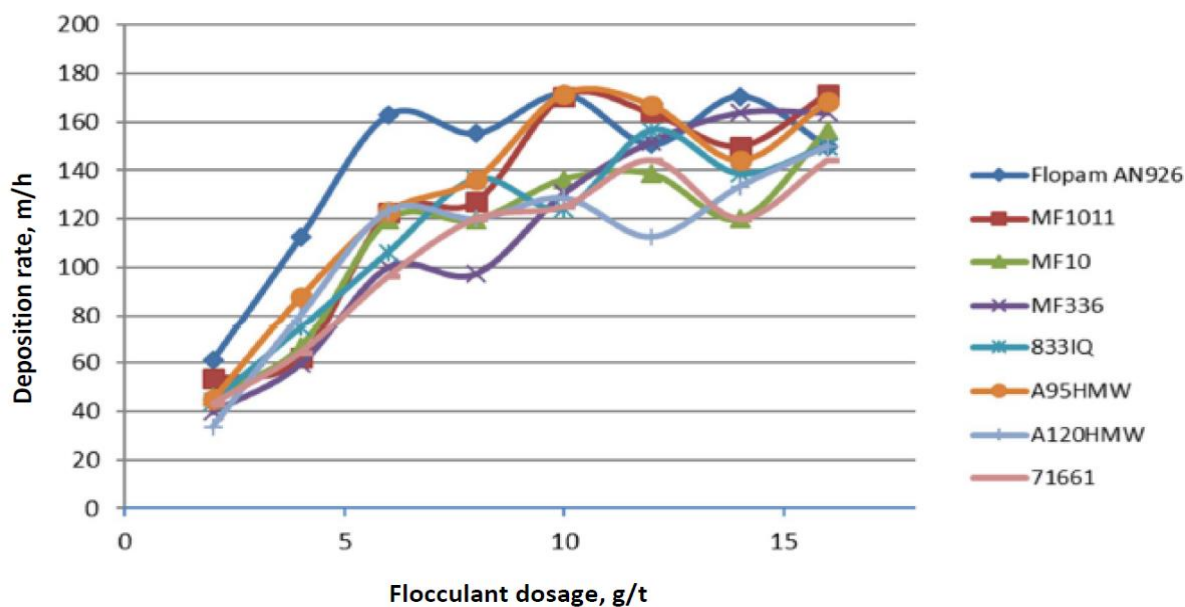
The thickening study was carried out to determine main technological parameters:

- type of flocculant and its flow rate;
- purity degree of the drain after thickening;
- solid content in the condensed product and its physical properties.

To determine the effective flocculant for sedimentation of sludge, the following flocculants of the companies were tested:

- BASF-Magnafloc 10, 336, 1011;
- Nalko - 71661, 833IQ;
- Kemira - A120HMMW, A95HMMW;
- SNF Floerger - Flopam AN926.

The results of experiments to determine the deposition rate depending on the flow rate of the flocculant are shown in Figure 2.



**Figure 2** Sludge sedimentation rate depending on the type and the flow rate of the flocculant

According to Figure 2, it is clear that the Flopam AN926 flocculant sediments sludge most effectively, so when increasing flocculant flow rate from 5 to 15 g/t, the sludge sedimentation rate rises from 120 to 165 m/h. According to the Outotec methodology, it was found that the optimum concentration for solidification is the solid content in the feed supply of the thickening operation at the level of 34.7%.

The determination of sludge thickening in dynamic mode was carried out on a laboratory thickener, shown in Figure 3.

At different pH values of the source sludge (regulated by the addition of lime) were tested in a dynamic mode.

In each test, the initial sludge was supplied by a peristaltic pump from the agitation tank to the feeding well of the thickener. At the same time, a flocculant with a concentration of 0.5% was supplied to the supply well by another pump at a given flow rate. The laboratory thickener is equipped with rakes that help to dehydrate the material, rotating at a speed of about 2 rpm.

To thicken the sludge, a rake configuration with three static and two dynamic peaks was used. When



**Figure 3** Outotec laboratory thickener 99 mm in diameter

thickening the sludge, overflow samples were taken at a bedding height of the thickened sludge of 160 mm at the discharge level of the supply well. Thickened sludge samples were also taken using a peristaltic pump.

The first dynamic test was carried out with a solid content of 1% in the laboratory thickener feed and a

load of  $0.02 \text{ t}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ . The Flopam AN926 flocculant consumption was  $8 \text{ g}/\text{t}$ , the pH value of the medium in the thickener was 8-9. As a result, a thickened sludge with a density of 56.7% was obtained; the solid content in the overflow of the thickener was  $150 \text{ mg}/\text{l}$ .

The second dynamic test was also carried out with a solid content of 1% in the laboratory thickener feed and a load of  $0.02 \text{ t}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ . The Flopam AN926 flocculant consumption was  $8 \text{ g}/\text{t}$ , the pH value of the medium in the thickener was increased to 11-12. The thickened sludge with a density of 46% was received, the solid content in the overflow of the thickener was  $150 \text{ mg}/\text{l}$ .

The rheological properties of the thickened sludge (shear stress) were determined using a Haake thermo VT550 rotational electronic viscosimeter and an ok600 4-bladed nozzle, shown in Figure 4.



**Figure 4** Haake thermo VT550 viscosimeter

It was determined that when increasing the solid content in the thickened sludge, the shear stress increases - for example, up to  $33 \text{ Pa}$  at a density of 46%, up to  $94 \text{ Pa}$  at 56%. According to these data, the main mechanisms of the thickener are calculated (hydrostation, geared system, rake) further at the design stage.

The spreadability of thickened sludge according to the Warman Ring test is equal to 3-4 ring at a density of 46% and 2-3 ring at 56% (shown in Figure 5). These data together with other ones are used to calculate and select sludge pumps for thickened product pumping. According to the results of the study, it was found that the chromium-containing sludge generated during the production of pellets can be thickened at a specific productivity of  $0.02 \text{ t}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  from a solid content of 1-2% to 50-55% at



**Figure 5** Spreadability of sludge thickened to a 56% density according to the Warman Ring test

a pH medium of 8-9 and Flopam AN926 flocculant flow rate at the level of  $8 \text{ g}/\text{t}$ . In this case, the shear stress of the thickened sludge is at the level of  $90\text{-}100 \text{ Pa}$  and the spreadability according to the Warman Ring test is 2-3 ring.

According to the classification given in [2], the thickening of chrome sludge proceeds according to the light thickening mode, which is characterized by a specific productivity of  $0.01\text{-}0.05 \text{ t}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ .

A study on the filtration of thickened chromium-containing sludge was carried out on an Outotec pilot filter press, which is shown in Figure 6.



**Figure 6** Outotec pilot filter press with  $0.27 \text{ m}^2$  filtration area.

The pilot filter implements filtration, pressing and blowing-out of the cake layer during dehydration. The filtration operation is carried out

when the filtration press chamber is filled with sludge under a pressure of 6 bar. The membrane pressing of the sludge is carried out at a pressure of 12-16 bar, due to which excess moisture is removed through the filter cloth from both sides of the filtration chamber. The cake blowing-out is carried out at a pressure of 6 bar during up to 4 minutes, when moisture is replaced by air in the material layer. After the filter opening, the cake is unloaded onto the pallet. In the study, ASKO T50 filter cloth was used, the depth of the chamber was 50 mm.



**Figure 7** Photograph of a chromium-containing sludge cake from a pilot filter press

In the tests, cake with a moisture content of 13.4 to 14.8% was obtained, depending on the duration of filtration, pressing and blowing-out. The specific productivity in the tests ranged from 99.8 to 126.2 kg/(m<sup>2</sup>\*h). A decrease in humidity up to 13.4% was achieved by increasing the duration of membrane pressing and blowing-out, while the productivity of

the press filtration process achieved during the study is comparable to the data of [3, 4] on the press filtration of concentrates with a fine particle size distribution - class content - 45 μm more than 80%.

### The discussion of the results

Initially, it was assumed that in the course of thickening and subsequent press filtering, a cake with a moisture content of 8% would be obtained,

however, it was not possible to obtain a cake below 13.4%, while the cake was loose, transportable and did not adhere to the filter cloth. The inability to obtain cake moisture below 13.4% is due to the properties of the sludge that is formed during the production of chrome pellets, namely the presence of bentonite in an amount of up to 1% inside the particles of the sludge.

### Conclusions

Thus, when studying the dehydration of chromium-containing sludge formed in the production of chromium pellets, it was found that:

- sludges can be thickened from a solid content of 1-2% to 50-55% at a pH medium of 8-9 and a Flopam AN926 flocculant flow rate of 8 g/t, while the specific productivity of the thickening operation is 0.02 t/(m<sup>2</sup>\*h);

- in the process of filtering sludge, cake is formed with a mass fraction of moisture of 13.4% depending on the time of filtration, pressing and blowing-out, while the specific productivity of the filtration was 99.8 kg/(m<sup>2</sup>\*h).

Based on the results of the study, Outotec proposed measures to modernize clarifiers into high-performance thickeners and a filter press for effective dehydration of chromium-containing sludges.

**Cite this article as:** Tusbayev B.N., Akimzhanov Z.A., Kolesnichenko V.Y., Stogov A.V. Reducing the loss of chromium due to the effective dehydration of sludges generated during the production of chromium pellets // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a [Complex Use of Mineral Resources]. № 1 (312), 2020 pp. 48-53. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.06>

## Хром түйіршіктерін өндіру кезінде пайда болатын шламды тиімді сусыздандыруға байланысты хром шығынын азайту

Тусбаев Б.Н., Акимжанов Ж.А., Колесниченко В.Е., Стогов А.В.

**Түйіндеме.** Зерттеу хром түйіршіктерін өндіру кезінде пайда болған шламды тиімді сусыздандыруға байланысты хромның шығынын азайтуға бағытталған. Шламды қоюлау және сүзгілеу бойынша зерттеулердің нәтижелері келтірілген. Зерттеу көрсеткендей, Flopam AN926 шламды қоюландыруға тиімді флокулянт болып табылады, ал қоюландырылған шламдағы қатты құрам 1-2% -дан 50-55% -ға дейін артады, қоюландыру операциясының нақты

өнімділігі 0,02 т/(м<sup>2</sup>\*сағ), жоғарғы ағызу тазалығы 150 мг/л. Прессті сүзу процесінде шламның ылғалдылығы 13,4% дейін жеткізілді, нақты өнімділігі 0,1 т/(м<sup>2</sup>\*сағ). Сусыздандырылған шламды хром түйіршіктерін өндіру немесе феррокорытпаларды балқыту үшін пайдалануға болады.

**Түйінді сөздер:** Хром өндірісінің шламдары, қоюландыру, флокулянт, прессті сүзу.

## Снижение потерь хрома за счет эффективного обезвоживания шламов, образующихся при производстве хромовых окатышей

Тусбаев Б.Н., Акимжанов Ж.А., Колесниченко В.Е., Стогов А.В.

**Аннотация.** Исследование было направлено на снижение потерь хрома за счет эффективного обезвоживания шламов, образующихся в процессе производства хромовых окатышей. Приведены результаты исследования по сгущению и фильтрации шламов. Исследованием показано, что эффективным флокулянт для сгущения шламов является Floрам AN926, при этом содержание твердого в сгущенном шламе повышается с 1-2% до 50-55% с удельной производительностью операции сгущения 0,02 т/(м<sup>2</sup>\*ч) и чистоте верхнего слива 150 мг/л. В процессе пресс-фильтрации влажность шлама снижается до 13,4% при удельной производительности 0,1 т/(м<sup>2</sup>\*ч). Обезвоженные шламы могут быть использованы для производства хромовых окатышей или для выплавки ферросплавов.

**Ключевые слова:** Шламы хромового производства, сгущение, флокулянт, пресс-фильтрация.

## Литература

- [1] Гришин И.А., Князьбаев Ж.А. Анализ современного состояния теории и практики обогащения хромовых руд. Обзор // Комплексное использование минерального сырья, Алматы, Казахстан, 2017, №1 – с. 10-14, <http://kims-imio.kz/#archive>
- [2] Бауман А.В. Сгущение и водооборот. Комплексные решения и «НОУ ХАУ». – Новосибирск, Гормашэкспорт, 2011. – 52 с., <http://gmexp.ru/info/>
- [3] Кожонов А.К., Молмакова М.С., Дуйшонбаев Н.П. Выявление возможных причин проблем при обезвоживании продуктов флотационного обогащения // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова, Магнитогорск, Россия, 2018, Т. 16 №3 – С.17-24, <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2018-16-3-17-24>
- [4] Kenzhaliyev B. K. Innovative technologies providing enhancement of nonferrous, precious, rare and rare earth metals extraction // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a (Complex Use of Mineral Resources). – 2019. – №3 (310). -Page: 64-75. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.30>

## References

- [1] Grishin I.A., Knyazbaev Zh.A. Analiz sovremennogo sostoyaniya teorii i praktiki obogashcheniya khromovykh rud. Obzor [Analysis of the current state of the theory and practice of chromium ore beneficiation. Overview] // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a [Complex use of mineral resources], Almaty, Kazakhstan, 2017, No. 1 - p. 10-14, (in Russ.). <http://kims-imio.kz/#archive>
- [2] Bauman A.V. Sgushcheniye i vodooborot. Kompleksnyye resheniya i 'NOU KHAU' [Condensation and water circulation. Integrated solutions and KNOW-HOW]. - Novosibirsk, Gormashexport, 2011. - 52 p., (in Russ.). <http://gmexp.ru/info/>
- [3] Kozhonov A.K., Molmakova M.S., Duyshonbaev N.P. Vyyavleniye vozmozhnykh prichin problem pri obezvozhivanii produktov flotatsionnogo obogashcheniya [Identification of possible causes of problems during dehydration of flotation enrichment products] // Vestnik MGTU im. G.I. Nosova, Magnitogorsk, Russia, 2018, T. 16 No. 3 - p.17-24, (in Russ.). <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2018-16-3-17-24>
- [4] Kenzhaliyev B. K. Innovative technologies providing enhancement of nonferrous, precious, rare and rare earth metals extraction // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a [Complex Use of Mineral Resources]. – 2019. – №3 (310). -Page: 64-75, (in Eng.). <https://doi.org/10.31643/2019/6445.30>



DOI: 10.31643/2020/6445.07

UDC 622.02:539.2/.8

IRSTI 52.01.05

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

# Determination of rational location of working of the pulled together layers

Tutanov S.K., Tutanova M.S.

*Received: 23 November 2019 / Peer reviewed: 02 December 2019 / Accepted: 06 February 2020*

**Abstract.** The distances rationale for the conditions given in the article are determined, at which there is no noticeable effect of  $K_2$  formation lava on  $K_3$  formation lava, and the bottom hole state is characterized by minimal values of formation deformations and rock convergence. The obtained results are confirmed by practical observations in production conditions. Thus, the decrease in the distance between the lavas  $K_3$  and  $K_2$  admitted at the mine. I. A. Kostenko very significantly complicated the work of lava  $K_3$ , which led to an increase in the extraction of coal in the face, the violation of the bottom-hole part of the roof, the formation of domes. All the main technical and economic indicators of lava  $K_3$  sharply decreased and increased the risk of work. As the calculations show, a significant factor determining the mutual influence of treatment faces in the conditions of simultaneous mining of close-knit layers is also the normal distance between the layers. The joint influence of the power of the inter-zone and the distance between the lavas are taken into account. The calculations allow to objectively assess the influence of various factors on the formation of the stress-strain state of the massif around the mines during the mining of contiguous seams, to explain arising in practice, complications in the love, and to provide for the possibility of such complications. Based on the analysis of Kostenko mine issued recommendations to establish a rational distance between lavas  $K_2$  and  $K_3$  in specific conditions 70 m.

**Keywords:** rocks, finite element method, stress-strain state, creep, fracture, deformation, stress, development.

## Information about authors:

**Tutanov S.K.** – Doctor of Technical Sciences, professor, Karaganda State Technical University, Karaganda, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0002-4773-6395. E-mail: ser-tutanov@yandex.ru

**Tutanova M.S.** - Master of Science, Karaganda State Technical University, Karaganda, Kazakhstan. ORCID ID 0000-0002-7905-3599. E-mail: mikochkat1984@mail.ru

## Introduction

Choice of the rational location of treatment and preparatory workings during mining of pulled together layers is a very urgent task. If these workings are not located well, significant rock pressure causes them to be inoperative.

Repeated working' redevelopment requires significant labor and material costs, and the accident rate of working faces is associated with a significant loss of production.

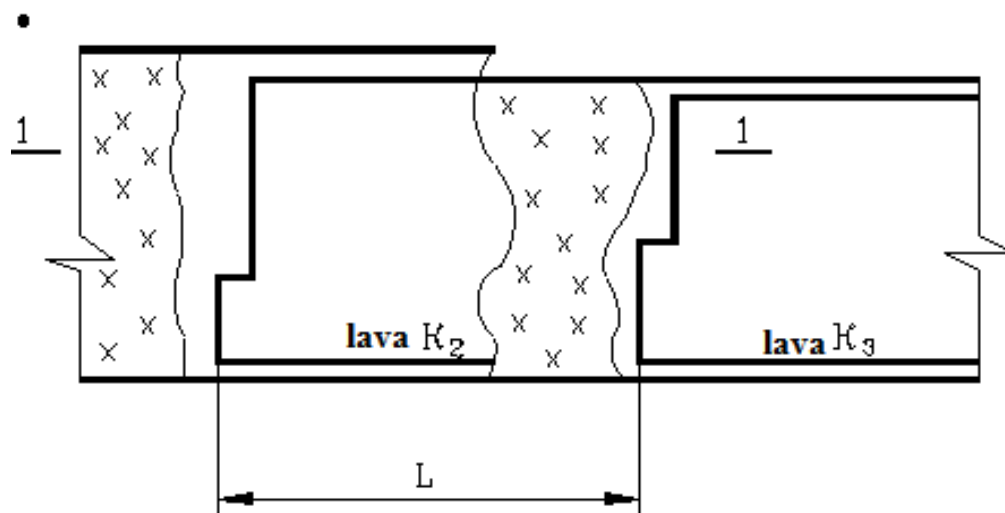
Let us consider as an example specific case of mining the pulled together layers  $K_2$  and  $K_3$  at Kostenko mine.

## Research analysis

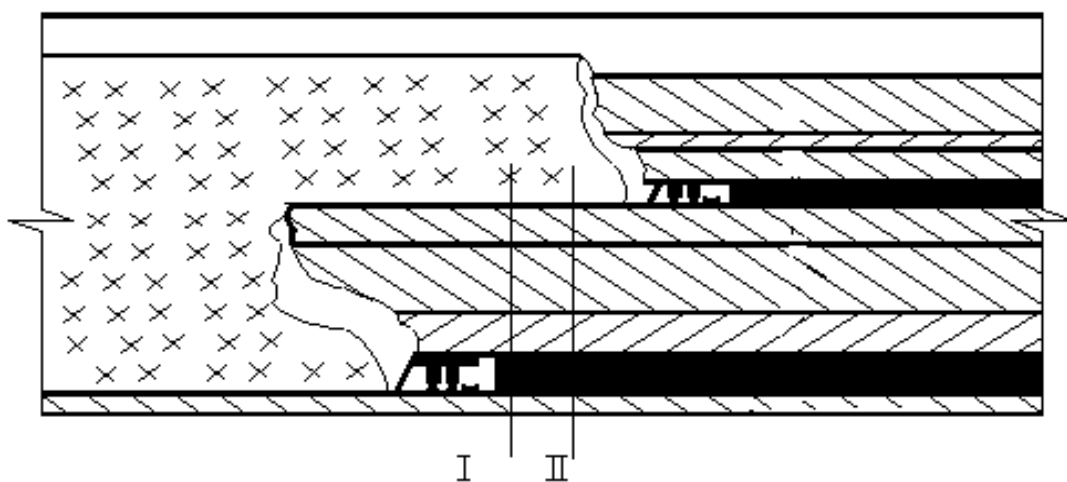
Location scheme of the workings in the layers  $K_2$  and  $K_3$  is shown on Picture 1. Distance between the lavas in plan during work varied over a wide range (from 40 to 120 m), and it was noted that a change in this distance had a significant effect on conveyor drifts condition.

Objective of the research is to determine the stressed-strained state parameters (SSS) of the array around working faces. Vertical section of a rock array with a working face is considered. Deformation along working face can be neglected

and the objective is reduced to a flat one. In order to estimate the SSS of the rock array (Picture 2), algorithm developed by authors and calculation program by the finite element numerical method are used [1-4]. The rock array is considered viscoelastic.



**Picture 1** Location scheme of treatment and preparatory working during development of pulled together layers  $K_2$  and  $K_3$



**Picture 2** Scheme of pulled together  $K_2$  and  $K_3$  layers' working

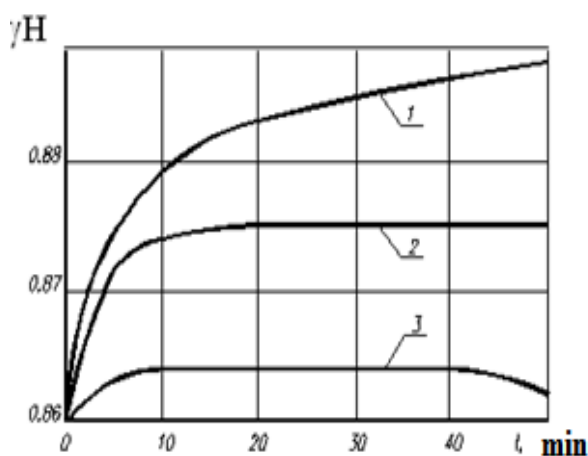
Elastic and rheological properties of rocks and layer powers, set in accordance with the stratigraphic section of the mine field, workings' depth and their dimensions, were used as initial data for calculating SSS around the workings.

Distance between the lavas varied within the range 10-70 m. Distribution of the values of vertical stresses (reference pressure) along the drifts' longitudinal axis was obtained at different distances between the lavas. As expected, maximum stresses occur at the lavas faces. Stresses in front of  $K_3$  lava are more than 2 times higher than stresses in front of

$K_2$  lava. In order to establish the effect of coal mining in lower layer's working face on the upper layer's working face, as well as to choose rational distance between simultaneously working faces of pulled together layers, the SSS of array was calculated for the total cycle of production operations (about 3.5 hours) with taking into account the creep of roof and formation rocks.

Working faces are equipped with modern mechanized complexes KM 130, removable power on both layers is 35 w, distance between the layers along the normal is 6.5 m. Inter-layer is composed

of mudstones and siltstones, siltstones lie in the soil of the  $K_2$  layer, mudstones and siltstones lie in the roof of the  $K_3$  layer to a height of 13 m, above previously collapsed and caked rocks from mining of the overlying layer.

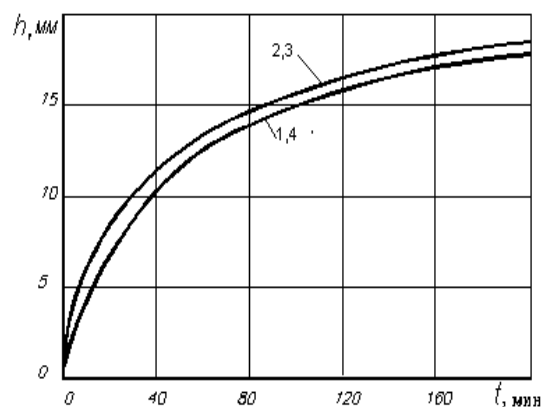


**Picture 3** Stress variation in the roof at the face's line at distances between lavas: 1-20 m.; 2-30 m.; 3-50 m.

Physical-mechanical properties of rocks and coal are accepted according to geological exploration. The elastic solution of the problem performed earlier for similar conditions showed that a noticeable effect of chip extraction in the lower layer lava on the distance of the upper layer lava was found at distances shorter than 20 m.

However, the analysis of the SSS array with taking into account creep and fracture [1-3] shows that over time, the mutual influence of mining is more significant. Chip extraction in the lower layer lava at a distance between lavas of 50 m or less within the first three hours leads to an increase in horizontal movements of the face and convergence of rocks in the overlying layer lava. This under certain conditions can lead to a violation of the formation of stability and the bottom hole part of the roof in the lava of the  $K_3$  formation.

Picture 3 shows graphs of the change in vertical stresses over time in fractions  $\gamma H$ . From the graphs, it can be seen that with increasing time, stresses continuously increase at a distance between lavas at 20 m, stabilizing at 30 m and decreasing at 50 m. With an increase in the distance between lavas, stresses decrease with time. Horizontal movements of the face, the convergence of rocks in the  $K_3$  layer's face (Picture 4) also increase in time. At the same time, with an increase in distance between lavas, movement of the face decreases noticeably, and the convergence of rocks and vertical displacements of the roof change slightly. The most unfavorable for these conditions is the distance between the lavas at 30 ... 60 m.



**Picture 4** Graph of convergence of rocks in the layer's face at distances between lavas: 1-20 m.; 2-30 m.; 3-50 m.; 4-70 m.

Given dependences confirm that movement of the face and vertical displacements of the roof decrease with increasing distance. Analysis of the calculation results, as well as obtained dependences, shows that the optimum distance for these conditions at which there is no noticeable influence of the  $K_2$  lava on the  $K_3$  lava, and the face's state is characterized by the minimum values of the layer deformation and rock convergence can be considered as 70 m.

Obtained results are confirmed by practical observations in a production environment. So, a decrease in the distance between the  $K_3$  and  $K_2$  lavas to 30 m allowed at Kostenko mine greatly complicated the work of  $K_3$  lava, led to an increase in coal extraction in the face, a violation of the bottom hole part of the roof, and the domes' formation. All the main technical and economic performance indicators of  $K_3$  lava sharply decreased, the danger of work increased.

As the calculations show, an essential factor determining mutual influence of the working faces in conditions of simultaneous mining of pulled together layers is also the normal distance between the layers.

Horizontal movement of the face along the  $K_3$  layer increases with increasing distance between the layers to 15 m, and the convergence of the rocks decreases.

Joint effect of inter-layer power and the distance between lavas are taken into account.

## Conclusion

Performed calculations make it possible to objectively evaluate the influence of various factors on the formation of the SSS array around the face during mining of pulled together layers, explain the practical difficulties encountered in the lavas' operation, and also provide possibility of such



complications. Based on the completed analysis, to establishing a rational distance between  $K_2$  and  $K_3$  Kostenko mine issued recommendations on lavas under specific conditions of 70 m.

**Cite this article as:** Tutanov S. K., Tutanova M. S. Determination of rational location of working of the pulled together layers // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a [Complex Use of Mineral Resources]*. № 1 (312), 2020 pp. 54-58. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.07>

## Жақындатылған қаттар қазбаларының ұтымды орналасуын анықтау

Тутанова С.К., Тутанова М. С.

**Түйіндеме.** Мақалада келтірілген  $K_3$  қабатының лавасына  $K_2$  қыртысының елеулі әсері жоқ, ал кенжардың жай-күйі қабаттың деформациясы мен жыныстардың конвергенциясының ең аз мәндерімен сипатталады. Алынған нәтижелер өндірістік жағдайлардағы практикалық бақылаулармен расталады. Мәселен, И. А. Костенко атындағы шахтада рұқсат етілген  $K_3$  және  $K_2$  лавалары арасындағы қашықтықтың азаюы  $K_3$  лава жұмысын айтарлықтай қиындатып, кенжарда көмірді сығудың ұлғаюына, шатырдың забойлық бөлігінің бұзылуына, күмбездердің пайда болуына әкеп соқты.  $K_3$  лава жұмысының барлық негізгі техникалық-экономикалық көрсеткіштері күрт төмендеп, жұмыстағы қауіп артты. Есептеулер көрсеткендей, жақындатылған қабаттарды бір мезгілде өңдеу жағдайында тазарту кенжарларының өзара әсерін анықтайтын маңызды фактор қабаттар арасындағы нормаль бойынша қашықтық болып табылады. Қабатаралық қуаттың және лавалар арасындағы қашықтықтың бірлескен әсері ескерілді. Орындалған есептеулер жақындатылған қабаттарды өңдеу кезінде тазалау кенжарлары айналасындағы массивтің кернеулі-деформацияланған жай-күйінің қалыптасуына түрлі факторлардың әсерін объективті бағалауға, лаваның жұмысында туындайтын асқынуларды түсіндіруге, сондай-ақ осындай асқынулардың мүмкіндігін қарастыруға мүмкіндік береді. Жүргізілген талдау негізінде И. А. Костенко атындағы шахтаға нақты жағдайларда  $K_2$  және  $K_3$  лавалары арасындағы 70 м ұтымды қашықтықты орнату бойынша ұсыныстар берілді.

**Түйінді сөздер:** тау жыныстары, соңғы элементтер әдісі, кернеулі-деформацияланған күй, сусымалылық, бұзылу, деформация, кернеу, қазба.

## Определение рационального расположения выработок сближенных пластов

Тутанова С.К., Тутанова М. С.

**Аннотация.** Определены рациональные для приведенных в статье условий расстояния, при котором заметное влияние лавы пласта  $K_2$  на лаву пласта  $K_3$  отсутствует, а состояние забоя характеризуется минимальными значениями деформаций пласта и конвергенции пород. Полученные результаты подтверждаются практическими наблюдениями в производственных условиях. Так, уменьшение расстояния между лавами  $K_3$  и  $K_2$ , допущенное на шахте им. И. А. Костенко весьма существенно усложнило работу лавы  $K_3$ , приводило к увеличению отжима угля в забое, нарушению призабойной части кровли, образованию куполов. Все основные технико - экономические показатели работы лавы  $K_3$  резко снизились, повысилась опасность работ. Как показывают расчеты, существенным фактором, определяющим взаимное влияние очистных забоев в условиях одновременной отработки сближенных пластов является также расстояние по нормали между пластами. Учтены совместное влияние мощности междупластья и расстояния между лавами. Выполненные расчеты позволяют объективно оценить влияние различных факторов на формирование напряженно-деформированного состояния массива вокруг очистных забоев при отработке сближенных пластов, объяснить возникающие на практике осложнения в работе лав, а также предусмотреть возможность таких осложнений. На основе проведенного анализа шахте имени И. А. Костенко выданы рекомендации по установлению рационального расстояния между лавами  $K_2$  и  $K_3$  в конкретных условиях 70 м.

**Ключевые слова:** горные породы, метод конечных элементов, напряженно-деформированное состояние, ползучесть, разрушение, деформация, напряжение, выработка.

## Литература

- [1] Тутанов С. К. Геомеханические обоснования технологий разработки месторождений полезных ископаемых, Караганда, ТОО «САНАТ-Полиграфия», 2011
- [2] Veksler Yu. A. , Tutanov S. K. Static stress and deformation analysis by finite element method. Int. J. Of Rock

- Mech. And Mining sci. A Survey of Computer Programs in *Rock Mechanics Research and Engineering Practice*. Vol. 25, No 4, August, 1988, p. 215.
- [3] KENZHALIYEV B. K. Innovative technologies providing enhancement of nonferrous, precious, rare and rare earth metals extraction // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a (Complex Use of Mineral Resources)*. – 2019. – №3 (310). -Page: 64-75. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.30>
- [4] ТУТАНОВ С. К., ВЕКСЛЕР Ю. А. Расчет больших деформаций ползучести и разрушения горных пород вокруг выработок // *Прикладная механика*. 1983. Т. XIX. № 8. С. 108–110.

### References

- [1] Tutanov S. K. Geomekhanicheskiye obosnovaniya tekhnologiy razrabotki mestorozhdeniy poleznykh iskopayemykh [Geomechanical substantiation of technologies for the development of mineral deposits], Karaganda, LLP "SANAT-Polygraphy", **2011**, (In Rus.).
- [2] Veksler Yu. A., Tutanov S. K. Static stress and deformation analysis by finite element method. Int. J. Of Rock Mech. And mining sci. A Survey of Computer Programs in *Rock Mechanics Research and Engineering Practice*. Vol. 25, No. 4, August, **1988**, p. 215, (In Eng.).
- [3] KENZHALIYEV B. K. Innovative technologies providing enhancement of nonferrous, precious, rare and rare earth metals extraction // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a [Complex Use of Mineral Resources]*. – **2019**. – №3 (310). -Page: 64-75. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.30> (in Eng.).
- [4] Tutanov S. K., Veksler Yu. A. Raschet bol'shikh deformatsiy polzuchesti i razrusheniya gornykh porod vokrug vyrabotok [Calculation of large creep deformations and fracture of rocks around workings] // *Applied Mechanics*. 1983. Т. XIX. No. 8. S. 108–110.



DOI: 10.31643/2020/6445.08

УДК 669.21/23

МРНТИ 55.37.33

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

## Изучение процесса цианидного выщелачивания золота с применением ацетата натрия при различной крупности руды

Есенгараев Е. К., Баимбетов Б. С., Мамяченков С. В., Суримбаев Б. Н., Прозор Н. Г.

*Received: 23 January 2020 / Peer reviewed: 27 January 2020 / Accepted: 10 February 2020*

**Абстракт.** Интенсификация добычи металла выщелачиванием – это проведение комплекса организационно-технических мероприятий, направленных на достижение наиболее быстрого и полного извлечения металла из руды. Мероприятия по интенсификации выщелачивания направлены на полную или частичную нейтрализацию причин, вызывающих снижение скорости выщелачивания. Проведены испытания по цианидному выщелачиванию золота из золотосодержащей руды с добавкой ацетата натрия для интенсификации процесса выщелачивания. Представлены результаты пробирно-гравиметрического, химического, минералогического и гранулометрического анализа окисленной руды. По данным электронно-зондового анализа золото в руде присутствует в виде тонких (микронных) включений в минералах и рудных пород. Проведено исследование по выщелачиванию измельченной руды крупностью 90% класса -0,074 мм и дробленной руды крупностью -12+0 мм. Выщелачивание измельченной руды крупностью 90% класса -0,074 мм показало, что при добавлении ацетата натрия степень извлечения золота увеличивается на 1,13 % по сравнению с выщелачиванием без добавления данного реагента. При выщелачивании дробленной руды крупностью -12+0 мм с добавкой ацетата извлечение золота увеличивается в среднем на 4 %, и улучшается кинетика растворения золота. Данные исследований доказывают, что ацетат натрия можно использовать для интенсификации золота при крупности руды -12+0 мм и в более крупных классах руды для выщелачивания золота.

**Ключевые слова:** интенсификация процесса выщелачивания, ацетат натрия, выщелачивание, кучное выщелачивание, золото, химический реагент.

### Information about the authors / Сведения об авторах:

**Yessengarayev Ye. K.** - PhD, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan, 050013, Republic of Kazakhstan, Almaty, st. Satpayev, 22a; Laboratory of Precious Metals, State Scientific and Production Association of Industrial Ecology "Kazmekhanoobr", 050036, Republic of Kazakhstan, Almaty, st. Zhandosova, 67 / B. Tel: + 7-7753694895, ORCID ID: 0000-0001-8487-7464, E-mail: y.yessengarayev@stud.satbayev.university; **Baimbetov B.S.** - Cand. those. sciences, ass. prof. Department of Metallurgy and Mineral Processing, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan, 050013, Republic of Kazakhstan, Almaty, st. Satpayev, 22a. ORCID ID: 0000-0003-4442-5038, E-mail: b.baimbetov@satbayev.university; **Mamyachenkov S. V.** - Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Metallurgy of Non-Ferrous Metals, Head of the Basic Department of Metallurgy, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Russia, 620075, Sverdlovsk region, Yekaterinburg, prosp. Lenin, 51. ORCID ID: 0000-0001-6070-8746, E-mail: s.v.mamiachenkov@urfu.ru; **Surimbaev B. N.** - PhD, Senior Researcher, Laboratory of Precious Metals. State Scientific and Production Association of Industrial Ecology "Kazmekhanoobr", 050036, Republic of Kazakhstan, Almaty, st. Zhandosova, 67 / B. ORCID ID: 0000-0002-3988-8444. E-mail: surimbaev@gmail.com; **Prozor N.G.** - Head of the Chemical Analytical Laboratory, Zarkuh mining company, Iran, 1556838111, Tehran, 1 floor, Iran Ertebat Building, No.2, 4th Alley, Shahid Ghandi St., North Sohrevardi Ave.

**Есенгараев Е. К.** – докторант, Satbayev University, г. Алматы, Казахстан, 050013, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Саптаева, 22а; научный сотрудник лаборатории благородных металлов, Государственное научно-производственное объединение промышленной экологии «Казмеханообр», 050036, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Жандосова, 67/Б. Тел: +7-7753694895, ORCID ID: 0000-0001-8487-7464, E-mail: y.yessengarayev@stud.satbayev.university; **Баимбетов Б. С.** – канд. тех. наук, асс. проф. кафедры «Металлургии и обогащения полезных ископаемых», Satbayev University, г. Алматы, Казахстан, 050013, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Саптаева, 22а. ORCID ID: 0000-0003-4442- 5038, E-mail: b.baimbetov@satbayev.university; **Мамяченков С. В.** – д.т.н., проф., Заведующий кафедрой «Металлургия цветных металлов», Заведующий базовой кафедрой «Металлургия», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Россия, 620075, Свердловская обл., г. Екатеринбург, просп. Ленина, 51. ORCID ID: 0000-0001-6070-8746, E-mail: s.v.mamiachenkov@urfu.ru; **Суримбаев Б. Н.** – PhD, старший научный сотрудник лаборатории благородных металлов. Государственное научно-производственное объединение промышленной экологии «Казмеханообр», 050036, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Жандосова, 67/Б. ORCID ID: 0000-0002-3988-8444. E-mail: surimbaev@gmail.com; **Прозор Н. Г.** – начальник химико-аналитической лабораторией, Zarkuh mining company, Иран, 1556838111, Тегеран, 1st floor, Iran Ertebat Building, No.2, 4th Alley, Shahid Ghandi St., North Sohrevardi Ave.

## Введение

Процесс кучного выщелачивания, позволяющий вовлекать в отработку крупные месторождения с бедными рудами, стал главным фактором развития золотодобычи в США, Австралии, Канаде, Мексике, Бразилии, России, Китае и Казахстане и дал возможность за тридцать лет в 2-4 раза увеличить добычу золота [1-6].

Однако, в связи химическими, минералогическими, структурными и физическими характеристиками породы и гранулометрическим составом руд извлечение ценных металлов методом кучного выщелачивания редко достигает 70-80 %, а процессы и способы его интенсификации весьма перспективны и актуальны [1-3, 7-10].

Интенсификация добычи металла выщелачиванием – это проведение комплекса организационно-технических мероприятий, направленных на достижение наиболее быстрого и полного извлечения металла из руды. Мероприятия по интенсификации выщелачивания направлены на полную или частичную нейтрализацию причин, вызывающих снижение скорости выщелачивания [3, 8, 10].

Известны следующие способы интенсификации процесса выщелачивания [11, 12]:

- механические, предусматривающие изменение напряженно-деформируемого состояния и дисперсного состава гетерогенной среды на основе нарушения равновесия действующих в массиве сил сцепления;
- физические способы, предусматривающие изменение состояния гетерогенной среды, в том числе агрегатного (твердого, жидкого, газообразного);

- химические, связанные с изменением состава веществ, составляющих гетерогенную среду, но без изменения ее состояния;

- биологические, основанные на каталитической роли микроорганизмов при растворении минералов и породы;

- комбинированные способы, при которых имеет место совместное действие физических, химических и механических факторов интенсификации выщелачивания металлов.

В настоящее время из литературных источников и опыта работы золотодобывающих фабрик широко известно использование для интенсификации процессов цианирования различных химических добавок [13-29], таких как кислород [13-16], пероксид водорода [16, 17], перманганат калия [18-20], персульфатов аммония и калия [3, 21], гипохлорита натрия [3, 22] и т.д.

В работах [23-25, 28, 29] для интенсификации процесса выщелачивания богатых золотосодержащих гравитационных концентратов использовался уксусная кислота. Но в данных работах еще не использовался ацетат натрия, который может также интенсифицировать процесс выщелачивания золота. В настоящей работе, с целью интенсификации процесса, изучены показатели цианидного выщелачивания золота из руды с низким его содержанием, при добавлении ацетата натрия.

## Экспериментальная часть

Для исследований использована золотосодержащая руда месторождения Сари-Гунай (Иран). По результатам пробирного анализа среднее содержание золота в руде составляет 2,90 г/т, в пределах от 2,80 г/т до 3,10 г/т. Химический состав представлен в таблице 1.

**Таблица 1** Химический состав золотосодержащей руды месторождения Сари-Гунай

Компоненты	Содержание, %	Компоненты	Содержание, %
Cu	0,009	SiO <sub>2</sub>	61,4
Zn	0,0082	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,7
Ni	0,0003	TiO <sub>2</sub>	0,49
Pb	0,108	MgO	0,80
Mn	0,0005	CaO	0,31
Co	0,0003	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,21
Cr	0,0013	Fe <sub>общ.</sub>	2,67
Mo	0,0001	Fe <sub>ок.</sub>	0,44
Hg	0,0025	Fe <sub>с.</sub>	2,23
As	0,11	S <sub>общ.</sub>	1,48
Sb	0,0563	S <sub>сульфидная</sub>	0,73
K <sub>2</sub> O	7,30	S <sub>сульфатная</sub>	0,75
Na <sub>2</sub> O	1,34	Степень окисления серы	50,7

В руде промышленно ценным компонентом являются золото. Остальные металлы промышленного значения не имеют вследствие их малого содержания. Массовая доля общей серы 1,48 %, сульфидной – 0,73 %. По содержанию сульфидной серы руда относится к категории малосульфидной, по степени окисления серы (50,7 %) – к категории окисленных руд. Особенностью породы является незначительное содержание железа общего - 2,67 %, при этом сульфидное железо (2,23 %), в основном связано с пиритом.

Рентгено-дифрактометрический анализ средних проб выполнен на дифрактометре ДРОН-4 с  $\text{Cu}$  –излучением, графитовый монохроматор. Условия съемки дифрактограмм:  $U=35 \text{ kV}$ ;  $I=20 \text{ mA}$ ; шкала: 2000 имп.; постоянная времени 2с; съемка  $2\theta$ - $2\theta$ ; детектор 2 град/мин.

Идентификация минеральных фаз по данным рентгено-дифрактометрического анализа показана на рисунке 1, а результаты расчета количественного соотношения рудных и породных минералов приведены в таблице 2.

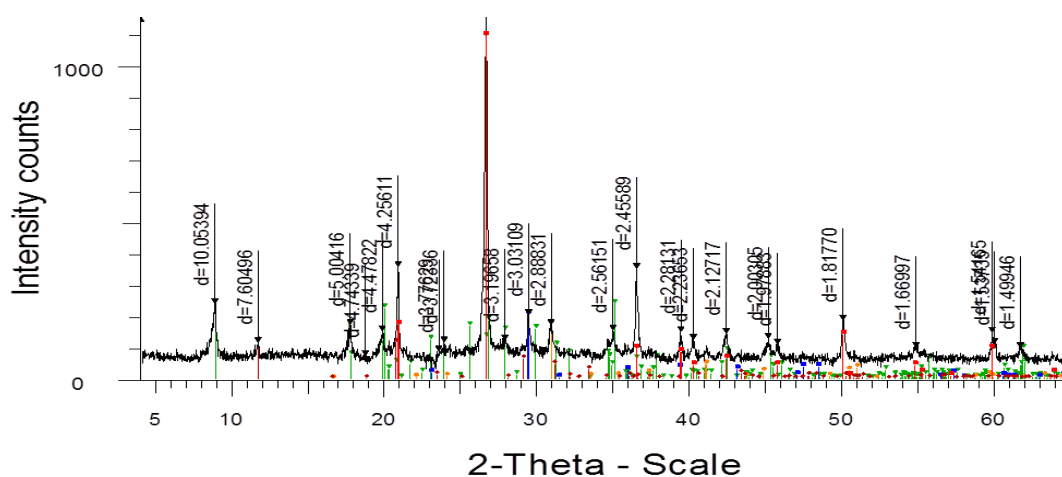


Рисунок 1 Дифрактограмма пробы руды месторождения Сари-Гунай

Таблица 2 Минералогический состав руды месторождения Сари-Гунай

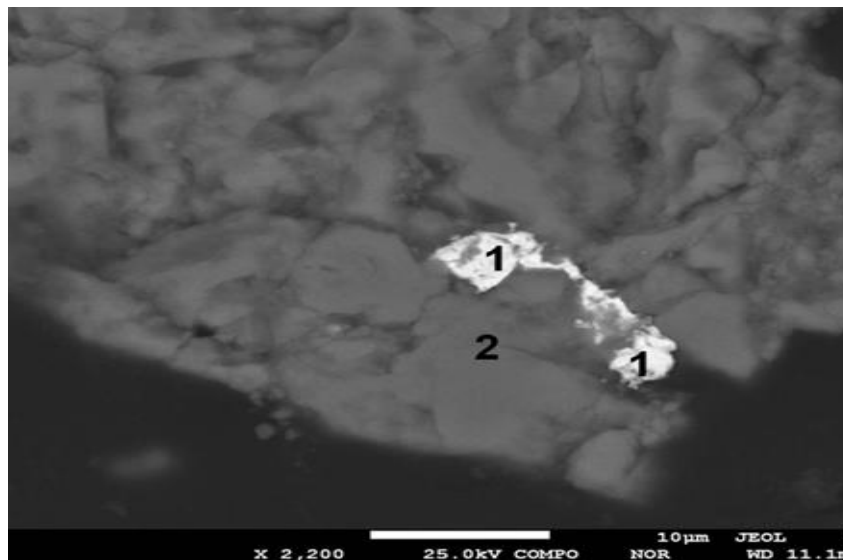
Минералы, группы минералов	Массовая доля, %
Породообразующие	
кварц	23,0
ортоклаз	30,0
плагиоклаз	6,0
гидрослюда	28,0
биотит	2,0
хлорит	1,0
каолинит	1,0
гипс	<1,0
Рудные	
ярозит	2,0
магнетит, гематит	1,0
гидроксиды железа	<2,0
скородит	2,0
киноварь	Единичные знаки
метоциноворит	Единичные знаки
Сульфиды	
пирит	1,0
арсенопирит	Единичные знаки
галенит	Единичные знаки
Итого:	100,0

Из результатов, приведенных в таблице 2, видно, что руда на 91 % сложена породообразующими минералами. По массовой

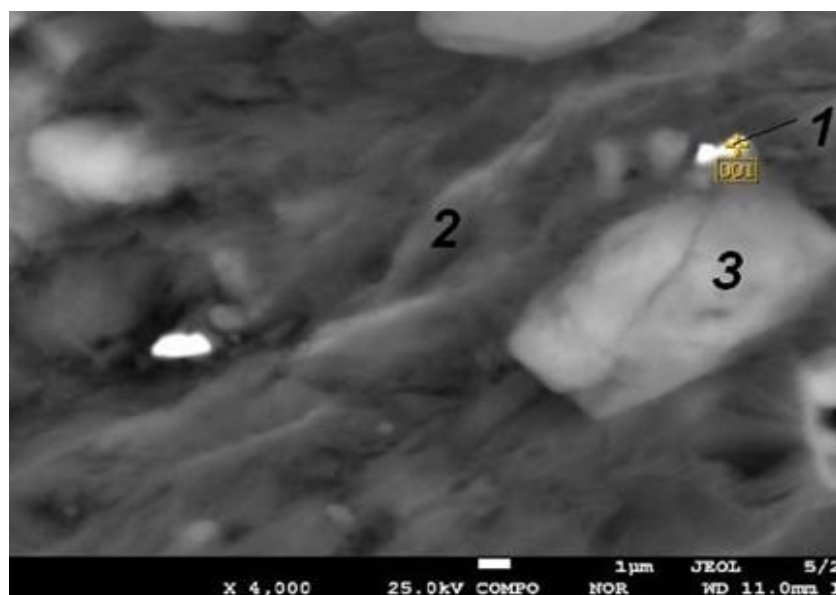
доле среди них преобладает ортоклаз, значительную долю составляет гидрослюда – 28 % и кварц – 23 %. Сопутствующие рудные

минералы – гидроксиды железа, гематит и скородит, составляют в средней пробе порядка 7,0 %. Доля сульфидных минералов находится в пределах 1 % и менее. Практически 99 % из них составляет пирит. Такие минералы как пирит, арсенопирит, галенит фиксируются в тяжелых фракциях в редких и единичных зёрнах.

По данным электронно-зондового анализа выполненного на электронном микроанализаторе марки JEOL JXA-8230 Electron Probe Microanalyzer золото в руде присутствует в виде тонких (микронных) включений в скородите (рисунок 2), гидроксидов железа и кварце (рисунок 3).



**Рисунок 2** Золото (1) в скородите (2), размер золотин 15x5µm. Режим COMPO, увел. 2200



**Рисунок 3** Золото (1) в гидроксидов железа (2) и кварце (3), рядом скородит, размер золотин 1-1,5 µm. Режим EDS, увел. 4000. Размер Гранулометрический состав исследуемой пробы приведен в таблице 3.

**Таблица 3** Гранулометрический состав руды при крупности -12+0 мм

Класс крупности, мм	Выход класса, %	Содержание золота, г/т	Распределение золота, %
-12+5	32,79	3,25	35,61
-5+2,5	30,26	2,98	30,13
-2,5+1	11,74	2,83	11,10
-1+0	25,20	2,75	23,16
Итого	100,00	2,95	100,00

Из таблицы 3 видно, что в исследуемой пробе равномерно распределено золота. Но в основном золота находится в более крупных классах (-12+5 мм и -5+0 мм).

Первой оценкой определения формы нахождения золота в руде являются стандартные бутылочные исследования, которые проводятся на измельченной руде крупностью 90% класса - 0,074 мм. Достигнутые показатели по растворению золота должны рассматриваться как максимально возможные, поскольку измельчение руды полнее раскрывает золото, что обеспечивает максимальный доступ к нему цианидного раствора.

Но для имитации процесса кучного выщелачивания, в котором требуется более крупные классы исходного сырья, для исследования в бутылочных агитаторах была использована дробленая руда крупностью -12+0 мм. Режимы проведения выщелачивания были следующими: масса проб руды для каждого

эксперимента 500 г, отношение Т: Ж=1:2, pH 10-11, концентрация цианида натрия 0,1 %, расход ацетата натрия колеблется от 0,25 кг/т до 3 кг/т, скорость вращения мешалки в агитаторе 30 об/мин. В процессе выщелачивания осуществляли контроль концентрации цианида натрия и pH среды, а при необходимости производили добавку реагентов.

После завершения выщелачивания отфильтрованный раствор анализировали на содержание золота методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе марки Квант-М. Твердую фазу хвостов промывали водой, сушили и анализировали на содержание золота пробирно-гравиметрическим методом.

### Обсуждение результатов

Результаты исследований по выщелачиванию золота измельченной руды крупностью 90% класса -0,074 мм представлены на рисунке 4 и 5.

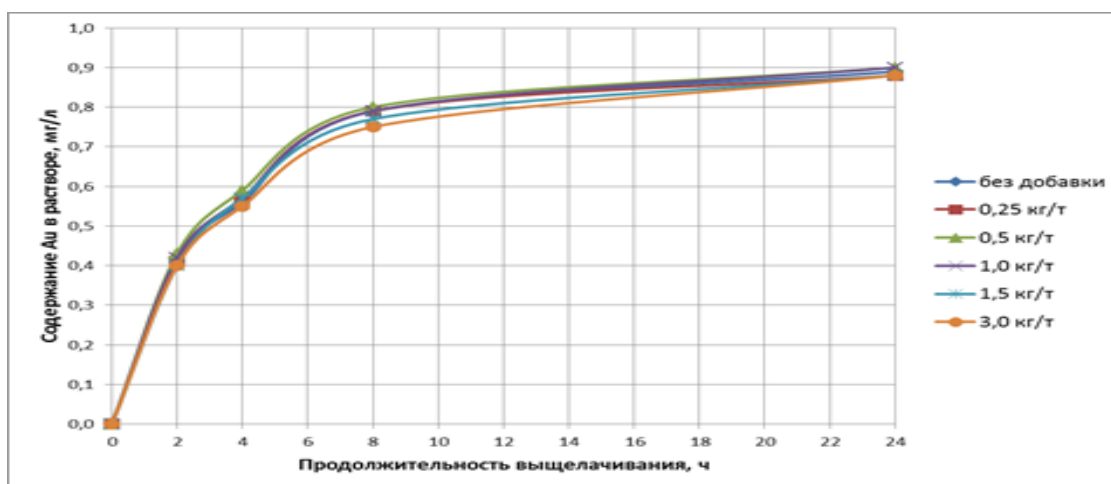


Рисунок 4 Кинетика растворения золота из измельченной руды крупностью 90% класса -0,074 мм

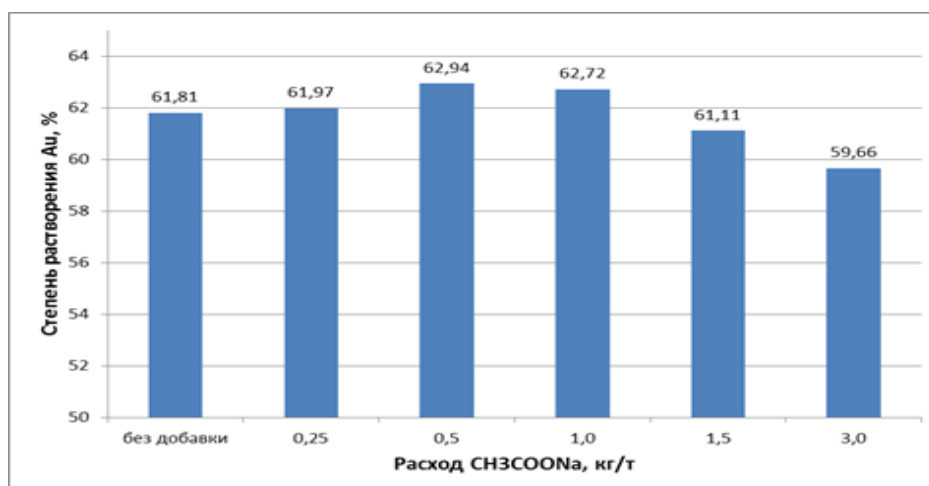


Рисунок 5 Степень извлечения золота из измельченной руды крупностью 90% класса -0,074 мм

Из полученных результатов видно, что при добавлении ацетата натрия степень извлечения золота из измельченной руды увеличивается на 1,13 % по сравнению с извлечением без добавления данного реагента. Это объясняется тем, что при измельчении руды до крупности 90% класса -0,074 мм достигается высвобождения

золота от минералов, которые не взаимодействуют с ацетатом натрия. Увеличения расхода ацетата натрия мало влияет на извлечение золота. Результаты исследований по выщелачиванию золота дробленной руды до крупности -12+0 мм представлены на рисунках 6 и 7.

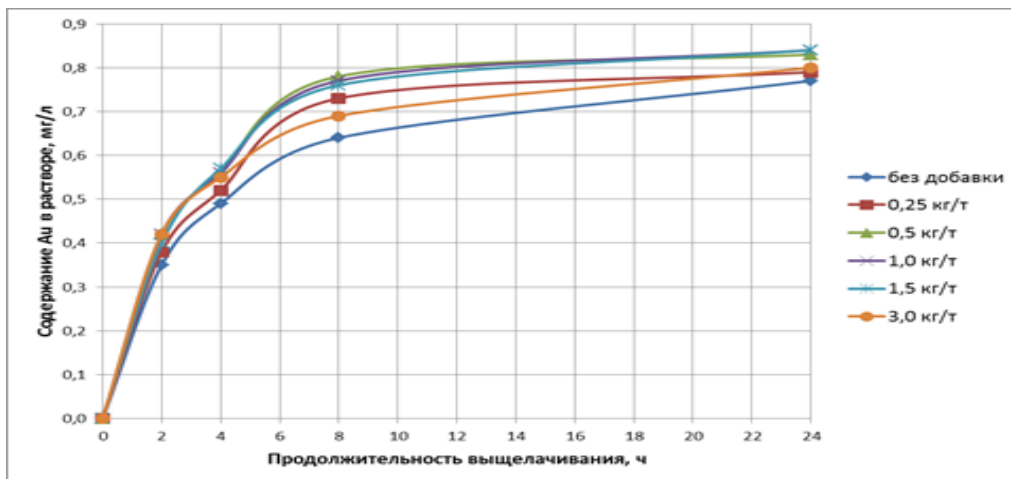


Рисунок 6 Кинетика растворения золота дробленной руды до крупности -12+0 мм

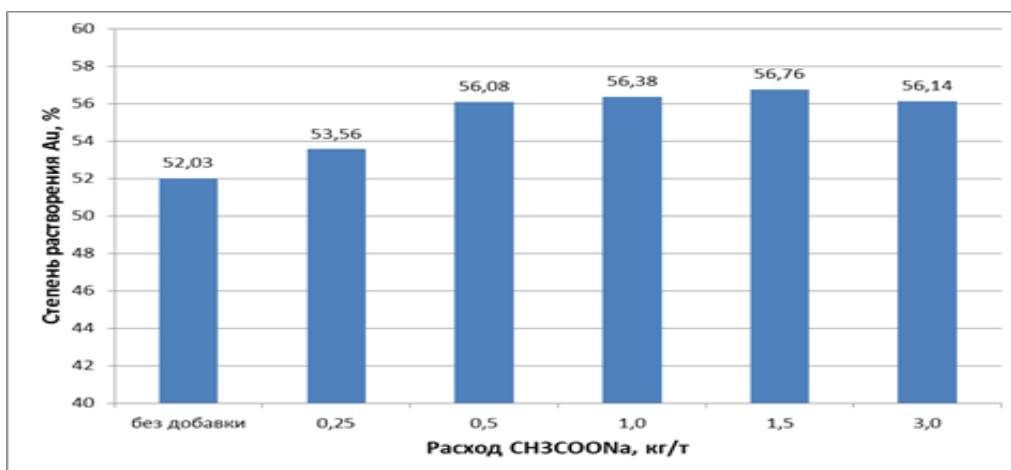


Рисунок 7 Степень извлечения золота дробленной руды до крупности -12+0 мм

Полученные данные позволили установить, что извлечение золота дробленной руды до крупности -12+0 мм с добавкой ацетата увеличивает извлечение золота в среднем на 4 % и улучшает кинетику растворения золота.

Результаты по выщелачиванию золота из дробленной руды до крупности -12+0 мм показали более высокие результаты по сравнению с результатами выщелачивания из измельченной руды крупностью 90% класса -0,074 мм. Это доказывает, что золото в дробленной руде до крупности -12+0 мм присутствует в виде тонких включений в минералах и рудных породах, что подтверждается минералогическим анализом. При этом ацетат натрия растворяет и расширяет

поры минералов и рудных пород, открывая и увеличивая их для доступа цианида к золоту.

Данные исследования показывают, что ацетат натрия можно использовать для интенсификации золота при крупности руды -12+0 мм и более в крупных классах для выщелачивания золота из руды.

### Выводы

Использование ацетата натрия в качестве химической добавки при выщелачивании золота на бутылочном тесте из дробленной руды до крупности -12+0 мм увеличивает извлечение золота на ~4 % и улучшает кинетику растворения золота.



*Ссылка на данную статью:* Есенгараев Е. К., Баимбетов Б. С., Мамяченков С. В., Суримбаев Б. Н., Прозор Н.Г. Изучение процесса цианидного выщелачивания золота с применением ацетата натрия при различной крупности руды // *Комплексное использование минерального сырья.* № 1 (312), 2020 pp. 59-68. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.08>

*Cite this article as:* Yessengarayev Ye. K., Baimbetov B. S., Mamyachenkov S. V., Surimbayev B. N., Prozor N. G. Izucheniye protsesssa tsianidnogo vyshchelachivaniya zolota s primeneniyyem atsetata natriya pri razlichnoy krupnosti rudy [Study of the process of cyanide leaching of gold using sodium acetate at different ore sizes] // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources.* No. 1 (312), 2020 pp. 59-68. (In Russian). <https://doi.org/10.31643/2020/6445.08>

## Кеннің әр түрлі ірілігінде натрий ацетатын қолданумен алтынды цианидты шаймалау процесін зерттеу

Есенгараев Е. К., Баимбетов Б. С., Мамяченков С. В., Суримбаев Б. Н., Прозор Н.Г.

**Түйіндеме.** Металды шаймалау арқылы өндіруді қарқындету - бұл кеннен металды тез және толық алуға қол жеткізуге бағытталған ұйымдастыру-техникалық іс-шаралар кешенін жүргізу. Шаймалауды қарқындету шаралары шаймалау жылдамдығының төмендеуін тудыратын себептерді толық немесе ішінара бейтараптандыруға бағытталған. Шаймалау процесін қарқындету үшін натрий ацетаты қосылған алтынды цианидты шаймалау бойынша сынақтар жүргізілді. Тотыққан кеннің сынамалы-гравиметриялық, химиялық, минералогиялық және гранулометриялық талдау нәтижелері ұсынылған. Электронды-зондтық талдау мәліметтері бойынша кендегі алтын минералдарда және кен жыныстарында жұқа (микрондық) қоспалар түрінде болады. Ірілігі 90% -0,074 мм сыныпты ұнтақталған кенді және ірілігі 12+0 мм ұнтақталған кенді шаймалау бойынша зерттеу жүргізілді. Ұнтақталған кенді ірілігі 90% -0,074 мм-ді шаймалау натрий ацетатын қосқан кезде алтынды алу дәрежесі осы реагентті қоспай шаймалаумен салыстырғанда 1,13% -ға артатынын көрсетті. Ірілігі -12+0 мм ұнтақталған кенді шаймалау кезінде ацетат қосылған алтынды шығару орташа есеппен 4% -ға артады және алтынның еріту кинетикасын жақсартады. Зерттеу нәтижесінде натрий ацетатын кен ірілігі -12+0 мм кезінде алтынды қарқынды шаймалау үшін аса ірі кен сыныптарында пайдалануға болатынын дәлелдейді. **Түйін сөздер:** шаймалау процесін қарқындету, натрий ацетаты, шаймалау, үймелі шаймалау, алтын, химиялық реагент.

## Study of the process of cyanide leaching of gold using sodium acetate at different ore sizes

Yessengarayev Ye. K., Baimbetov B. S., Mamyachenkov S. V., Surimbayev B. N., Prozor N. G.

**Abstract.** Intensification of metal extraction by leaching is a complex of organizational and technical measures aimed at achieving the fastest and complete extraction of metal from ore. Measures to intensify leaching are aimed at completely or partially neutralizing the causes that cause a decrease in the leaching rate. Tests were performed on cyanide leaching of gold from gold-containing ore with the addition of sodium acetate to intensify the leaching process. The results of assay-gravimetric, chemical, mineralogical and granulometric analysis of oxidized ore are presented. According to electron-probe analysis, gold in the ore is present in the form of thin (micron) inclusions in minerals and ore rocks. A study was conducted on leaching of crushed ore with a size of 90% of the class -0.074 mm and crushed ore with a size of -12+0 mm. Leaching of crushed ore with a size of 90% of the class -0.074 mm showed that when adding sodium acetate, the gold recovery rate increases by 1.13 % compared to leaching without adding this reagent. When leaching crushed ore with a size of -12 + 0 mm with the addition of acetate, gold recovery increases by an average of 4 %, and the kinetics of gold dissolution improves. Research data prove that sodium acetate can be used to intensify gold at a ore size of -12+0 mm and in larger ore classes for leaching gold.

**Key words:** intensification of the leaching process, sodium acetate, leaching, heap leaching, gold, chemical reagent.

## Литература

- [1] Караганова В.В., Ужкенов Б.С. Кучное выщелачивание золота – зарубежный опыт и перспективы развития. Справочник. – Москва-Алматы, 2002. – С. 288.
- [2] Manning T.J., Kappes D.W. Heap Leaching of Gold and Silver Ores // *Gold Ore Processing (Second Edition).* – 2016. – P. 413-428. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63658-4.00025-6>
- [3] Kappes D.W. Heap leaching of gold and silver ores // Editor(s): Mike D. Adams, B.A. Wills, *Developments in Mineral Processing, Elsevier.* – Vol. 15. – 2005. – P. 456-478. [https://doi.org/10.1016/S0167-4528\(05\)15019-4](https://doi.org/10.1016/S0167-4528(05)15019-4).

- [4] I.M.S.K. Ilankoon, Yuan Tang, Yousef Ghorbani, Stephen Northey, Mohan Yellishetty, Xiangyi Deng, Diane McBride. The current state and future directions of percolation leaching in the Chinese mining industry: Challenges and opportunities // *Minerals Engineering*. – Vol. 125. – 2018. – P. 206-222. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.06.006>.
- [5] Mark G. Aylmore, Jacobus J. Eksteen, Mike G. Jones, Martin Wells. The mineralogy and processing potential of the Commonwealth project in the Molong Volcanic Belt, central eastern New South Wales, Australia // *Ore Geology Reviews*. – Vol. 111. – 2019. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.102976>.
- [6] Болотова Л.С., Байконурова А.О., Алтынбек Ш.Ч., Акжаркенов М.Д. Исследования процесса кучного выщелачивания золота щелочными растворами цианида натрия из бедных золотосодержащих руд. – Доклады Национальной Академии наук РК. – №3. – 2012. – С. 42-47.
- [7] Sánchez-Chacón A.E., Lapidus G.T. Model for heap leaching of gold ores by cyanidation // *Hydrometallurgy*. – Vol. 44, Iss. 1-2. – 1997. – P. 1-20. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(96\)00052-7](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(96)00052-7).
- [8] Халезов Б.Д. Исследования и разработка технологии кучного выщелачивания медных и медно-цинковых руд. Автореферат // Диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук: 05.16.02 – Металлургия черных, цветных и редких металлов. – Екатеринбург, 2009. – С. 11-20.
- [9] Yousef Ghorbani, Megan Becker, Aubrey Mainza, Jean-Paul Franzidis, Jochen Petersen. Large particle effect in chemical/biochemical heap leach processes – A review // *Minerals Engineering*. – Vol. 24, Iss. 11. – 2011. – P. 1172-1184. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.04.002>.
- [10] Lotta Rintala, Maria Leikola, Christian Sauer, Jari Aroma, Thomas Roth-Berghofer, Olof Forsén, Mari Lundström. Designing gold extraction processes: Performance study of a case-based reasoning system // *Minerals Engineering*. – Vol. 109. – 2017. – P. 42-53. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.02.013>.
- [11] Самусев А.Л., Чантурия Е.Л. Современные способы интенсификации процесса кучного выщелачивания. – Горный информационно-аналитический бюллетень. – № 6. – 2011. – С. 157-162.
- [12] Фазлуллин М.И. (ред.) Кучное выщелачивание благородных металлов. Монография. — М.: Издательство Академии горных наук, 2001. – С. 96-103.
- [13] Bayat O., Vapur H., Akyol F., Poole C. Effects of oxidizing agents on dissolution of Gumuskoy silver ore in cyanide solution // *Miner. Eng.* – 2003. – Vol. 16. P. 395-398. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00050-5](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00050-5)
- [14] Sampaio C.H., Petter C.O., Kautzmann R.M., Klein S.L. Technological characterization of Riacho dos Machados gold ore for cyanide leaching and study of the utilization of oxidizing agents // *Minerals Engineering*. – 1997. – Vol. 10, Is. 5. – P. 547-550. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(97\)00032-0](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(97)00032-0)
- [15] Dai X., Jeffrey M.I. The effect of sulfide minerals on the leaching of gold in aerated cyanide solutions // *Hydrometallurgy*. – 2006. – Vol. 82, Is. 3-4. P. 118–125. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.03.005>
- [16] Thiago Oliveira Nunan, Isabella Lima Viana, Guilherme C. Peixoto, Herbert Ernesto, Daniel Martin Verster, Jose Henrique Pereira, Jose M. Bonfatti, Luiz Alberto Cesar Teixeira. Improvements in gold ore cyanidation by pre-oxidation with hydrogen peroxide // *Minerals Engineering*. – Vol. 108. – 2017. – P. 67-70. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.01.006>.
- [17] Пат. № 2167211 (RU) Экологический чистый способ извлечения благородных металлов / Гуров В.А., Дорофеев Ю.Н., Кольцов В.Ю., Снигирь А.Н. – опубл. 20.05.2001.
- [18] Пат. № 2275436 (RU) Способ извлечения золота из руд / Самсонов А.С., Курочкина И.А., Поляков М.Л. – опубл. 27.04.2006.
- [19] Chryssoulis S.L., McMullen J. Mineralogical Investigation of Gold Ores, Editor(s): Mike D. Adams // *Gold Ore Processing (Second Edition)*, Elsevier. – 2016. P. 57-93. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63658-4.00005-0>.
- [20] Евдокимов А.В. Поиск новых реагентов-ускорителей, интенсифицирующих процесс цианирования // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2010. – № 4(44). – С. 139-143.
- [21] Сорокин И.П. Изучение условий растворения золота и серебра в цианистых растворах при низких температурах // Труды ВНИИ-1. – Магадан, 1958. – № 33 – С. 13-79.
- [22] Пат. № 2093672 (RU) Состав и способ для выщелачивания золота / Блохин Н.Н., Фетодов Г.П., Хмелевская Г.А., Забельский В.К., Аваргин В.А. – опубл. 20.10.1997.
- [23] Surimbayev V., Bolotova L., Baikonurova A., Mishra B. Intensive cyanidation of gold using an organic reagent-activator // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. – 2019. – Vol. 54. – Iss. 2. – P. 387-390.
- [24] Пат. № 4536 (KZ) Способ переработки золотосодержащего гравитационного концентрата / Суримбаев Б.Н., Болотова Л.С., Шалгымбаев С.Т., Байконурова А.О. – Бюлл. № 50, опубл. 13.12.2019.
- [25] Суримбаев Б.Н. Разработка технологии извлечения золота из сульфидных руд с использованием реагента-активатора при интенсивном цианировании // Диссертация доктора философии (PhD): 6D070900 – Металлургия. – Алматы, 2018. – № 0618PK00527.
- [26] Abubakriev A. T., Koizhanova A. K., Magomedov D. R., Erdenova M. B., Abdyldaev N. N. Gold Recovery from Concentrates Using Oxidizing Agent // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a (Complex use of mineral raw materials)*. – 2019. – №.3. (310). – P. 10-15. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.23>
- [27] Kenzhaliyev B. K. Innovative technologies providing enhancement of nonferrous, precious, rare and rare earth metals extraction // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a [Complex Use of Mineral Resources]*. – 2019. – №3 (310). -Page: 64-75. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.30>

- [28] Surimbayev B., Bolotova L., Baikonurova A., Shalgymbayev S. Application of acetic acid as a reagent-activator in intensive cyanidation of gravity concentrates // *Kompleksnoe ispol'zovaniye mineral'nykh resursov* [Complex Use of Mineral Resources]. – 2019. – № 1. – P. 83-88. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.10>
- [29] Surimbayev B., Bolotova L., Mishra B., Baikonurova A. Intensive cyanidation of gold from gravity concentrates in a drum-type apparatus // *News of the National academy of science of the Republic of Kazakhstan. Series of geology and technical sciences.* – 2018. – Vol. 5, N. 431. – P. 32-37.

### References

- [1] Karaganova V.V., Uzhkenov B.S. *Kuchnoe vyshchelachivanie zoloto – zarubezhnyy opyt i perspektivy razvitiya. Spravochnik. (Heap leaching gold - foreign experience and development prospects. Reference book) – Moscow-Almaty, 2002. – P. 288 (In Rus.).*
- [2] Manning T.J., Kappes D.W. *Heap Leaching of Gold and Silver Ores // Gold Ore Processing (Second Edition). – 2016. – P. 413-428. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63658-4.00025-6> (In Eng.).*
- [3] Kappes D.W. *Heap leaching of gold and silver ores // Editor(s): Mike D. Adams, B.A. Wills, Developments in Mineral Processing, Elsevier. – Vol. 15. – 2005. – P. 456-478. [https://doi.org/10.1016/S0167-4528\(05\)15019-4](https://doi.org/10.1016/S0167-4528(05)15019-4) (In Eng.).*
- [4] I.M.S.K. Ilankoon, Yuan Tang, Yousef Ghorbani, Stephen Northey, Mohan Yellishetty, Xiangyi Deng, Diane McBride. The current state and future directions of percolation leaching in the Chinese mining industry: Challenges and opportunities // *Minerals Engineering.* – Vol. 125. – 2018. – P. 206-222. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.06.006> (In Eng.).
- [5] Mark G. Aylmore, Jacobus J. Eksteen, Mike G. Jones, Martin Wells. The mineralogy and processing potential of the Commonwealth project in the Molong Volcanic Belt, central eastern New South Wales, Australia // *Ore Geology Reviews.* – Vol. 111. – 2019. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.102976> (In Eng.).
- [6] Bolotova L.S., Baikonurova A.O., Altynbek Sch.Ch., Akzharkenov M.D. *Issledovaniya processa kuchnogo vyshchelachivaniya zolota shchelochnymi rastvorami cianida natriya iz bednykh zolotosoderzhashchih rud (Research of process of the grouped lixiviating of gold by alkaline solutions of cyanide of sodium from poor gold ores). – Reports of NAS RK. – №3. – 2012. – C. 42-47. (In Rus.).*
- [7] Sánchez-Chacón A.E., Lapidus G.T. Model for heap leaching of gold ores by cyanidation // *Hydrometallurgy.* – Vol. 44, Iss. 1-2. – 1997. – P. 1-20. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(96\)00052-7](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(96)00052-7) (In Eng.).
- [8] Halezov B.D. *Issledovaniya i razrabotka tekhnologii kuchnogo vyshchelachivaniya mednykh i medno-cinkovykh rud. Avtoreferat (Research and development of heap leaching technology for copper and copper-zinc ores. Abstract) // Dissertation: 05.16.02 – Metallurgy of ferrous, non-ferrous and rare metals. - Ekaterinburg, 2009. – P. 11-20. (In Rus.).*
- [9] Yousef Ghorbani, Megan Becker, Aubrey Mainza, Jean-Paul Franzidis, Jochen Petersen. Large particle effect in chemical/biochemical heap leach processes – A review // *Minerals Engineering.* – Vol. 24, Iss. 11. – 2011. – P. 1172-1184. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.04.002> (In Eng.).
- [10] Lotta Rintala, Maria Leikola, Christian Sauer, Jari Aromaa, Thomas Roth-Berghofer, Olof Forsén, Mari Lundström. Designing gold extraction processes: Performance study of a case-based reasoning system // *Minerals Engineering.* – Vol. 109. – 2017. – P. 42-53. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.02.013> (In Eng.).
- [11] Samusev A.L., Chanturiya E.L. *Sovremennye sposoby intensivifikatsii processa kuchnogo vyshchelachivaniya (Modern methods of intensifying the process of heap leaching). - Mountain News and Analysis Bulletin. – № 6. – 2011. – P. 157-162. (In Rus.).*
- [12] Fazlullin M.I. *Kuchnoe vyshchelachivanie blagorodnykh metallov. Monografiya. (Heap leaching of precious metals. Monograph) — Moscow: Publishing House of the Academy of Mining Sciences, 2001. – P. 96-103. (In Rus.).*
- [13] Bayat O., Vapur H., Akyol F., Poole C. Effects of oxidizing agents on dissolution of Gumuskoy silver ore in cyanide solution // *Miner. Eng.* – 2003. – Vol. 16. – P. 395-398. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00050-5](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00050-5) (In Eng.).
- [14] Sampaio C.H., Petter C.O., Kautzmann R.M., Klein S.L. Technological characterization of Riacho dos Machados gold ore for cyanide leaching and study of the utilization of oxidizing agents // *Minerals Engineering.* – 1997. – Vol. 10, Is. 5. – P. 547-550. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(97\)00032-0](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(97)00032-0) (In Eng.).
- [15] Dai X., Jeffrey M.I. The effect of sulfide minerals on the leaching of gold in aerated cyanide solutions // *Hydrometallurgy.* – 2006. – Vol. 82, Is. 3-4. P. 118–125. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.03.005> (In Eng.).
- [16] Thiago Oliveira Nunan, Isabella Lima Viana, Guilherme C. Peixoto, Herbert Ernesto, Daniel Martin Verster, Jose Henrique Pereira, Jose M. Bonfatti, Luiz Alberto Cesar Teixeira. Improvements in gold ore cyanidation by pre-oxidation with hydrogen peroxide // *Minerals Engineering.* – Vol. 108. – 2017. – P. 67-70. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.01.006> (In Eng.).
- [17] Patent № 2167211 (RU) Ecological clean method for the extraction of precious metals / Gurov V.A., Dorofeev Yu.N., Koltsov V.Yu., Snigir A.N. - publ. 20.05.2001. (In Rus.).

- [18] Patent № 2275436 (RU) The method of extraction of gold from ores / Samsonov A.S., Kurochkina I.A., Polyakov M.L. - publ.27.04.2006. (In Rus.).
- [19] Chryssoulis S.L., McMullen J. Mineralogical Investigation of Gold Ores, Editor(s): Mike D. Adams // Gold Ore Processing (Second Edition), Elsevier. – 2016. – P. 57-93. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63658-4.00005-0> (In Eng.).
- [20] Evdokimov A.V. Poisk novykh reagentov-uskoritelei intensivitsiruiushchikh protsess tsianirovaniia (Search for new reagent-accelerators intensifying the process of cyanidation) // Bulletin of the Irkutsk State Technical University. – 2010. – № 4(44). – P. 139-143. (In Rus.).
- [21] Sorokin I.P. Izuchenie usloviy rastvoreniya zolota i serebra v cianistyh rastvorah pri nizkih temperaturah (Studying the conditions for the dissolution of gold and silver in cyanide solutions at low temperatures) // Transactions of VNIИ-1. - Magadan, 1958. – № 33 – P. 13-79. (In Rus.).
- [22] Patent № 2093672 (RU) The composition and method for leaching gold / Blokhin N.N., Fetodov G.P., Khmelevskaya G.A., Zabelsky V.K., Avargin V.A. - publ.20.10.1997. (In Rus.).
- [23] Surimbayev B., Bolotova L., Baikonurova A., Mishra B. Intensive cyanidation of gold using an organic reagent-activator // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2019. – Vol. 54. – Iss. 2. – P. 387-390. (In Eng.).
- [24] Patent № 4536 (KZ) Method of processing gold-containing gravity concentrate / Surimbayev B.N., Bolotova L.S., Shalgymbayev S.T., Baikonurova A.O. – Bulletin № 50, publ.13.12.2019. (In Rus.).
- [25] Surimbayev B.N. Development of technology for the extraction of gold from sulphide ores using reagent-activator with intensive cyanidation // PhD Dissertation: 6D070900 – Metallurgy. - Almaty, 2018. – № 0618PK00527. (In Rus.).
- [26] Abubakriev A. T., Koizhanova A. K., Magomedov D. R., Erdenova M. B., Abdyldaev N. N. Gold Recovery from Concentrates Using Oxidizing Agent // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a [Complex use of mineral raw materials]. – 2019. – №.3. (310). – P. 10-15. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.23> (in Eng.).
- [27] Kenzhaliyev B. K. Innovative technologies providing enhancement of nonferrous, precious, rare and rare earth metals extraction // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a [Complex Use of Mineral Resources]. – 2019. – №3 (310). -Page: 64-75. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.30> (in Eng.).
- [28] Surimbayev B., Bolotova L., Baikonurova A., Shalgymbayev S. Application of acetic acid as a reagent-activator in intensive cyanidation of gravity concentrates // Kompleksnoe ispol'zovaniemineral'nogosyr'a [Complex Use of Mineral Resources]. – 2019. – № 1. – P. 83-88. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.10> (In Eng.).
- [29] Surimbayev B., Bolotova L., Mishra B., Baikonurova A. Intensive cyanidation of gold from gravity concentrates in a drum-type apparatus // News of the National academy of science of the Republic of Kazakhstan. Series of geology and technical sciences. – 2018. – Vol. 5, N. 431. – P. 32-37. (In Eng.).



DOI: 10.31643/2020/6445.09

УДК 622.1: 622.271

МРНТИ 52.13.15

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

# Определение граничного влияния очистных работ при комбинированной геотехнологии на глубоких горизонтах шахт Донских хромитов

Бекбергенов Д. К., Джангулова Г. К., Бектур Б. К.

Received: 11 February 2020 / Peer reviewed: 27 February 2020 / Accepted: 05 March 2020

**Абстракт.** В данной статье приведены результаты исследований технологической схемы при определении граничного влияния очистных работ на шахте донских хромитов. Основными и определяющими показателями при выборе способа и технологической схемы отработки рудных залежей являются горно-геологические условия залегания рудных тел и вмещающих пород, их геоструктурное строение, прочность, деформируемость и устойчивость. На основании детального и обстоятельного изучения этих показателей решаются вопросы оценки геотехнического состояния массива в процессе ведения горных работ, определяются параметры основных технологических процессов принятой системы разработки, а также решаются вопросы по обеспечению эффективности, надежности и безопасности ведения эксплуатационных работ. В связи с этим возникает необходимость вскрыть природу этих осложнений и на основе закономерностей горнотехнических процессов, сопутствующих отработке, обоснованно выбрать способы технологических схем разработки, определить их параметры, чтобы исключить аварии и обеспечить рациональное недропользование.

**Ключевые слова:** Массив горных пород, комбинированная геотехнология, система разработки, шахтный горизонт, добыча полезных ископаемых, залежь.

## Information about authors / Сведения об авторах:

**Bekbergenov D. K.** - Dr., Head of the Laboratory "Integrated Development of Subsoil", Kunaev Institute of Mining, Almaty, Kazakhstan, ORCID ID: 0000-0001-5946-6137. E-mail: kdbekbergen@mail.ru; **Jangulova G.** - Dr., Senior Researcher, Laboratory for Integrated Development of Subsoil, Kunaev Institute of Mining, Almaty, Kazakhstan, <https://orcid.org/0000-0002-7866-1031>. E-mail: gulnarzan@gmail.com; **Bektur B. K.** - Researcher, Laboratory for Integrated Development of Subsoil, Kunaev Institute of Mining, Almaty, Kazakhstan, ORCID ID: 0000-0003-0510-4995. E-mail: bekturbek@bk.ru

**Бекбергенов Д. К.** – канд. тех. наук, заведующий лабораторией «Комплексное освоение недр», Института горного дела имени Д.А.Кунаева, Алматы, Казахстан, ORCID ID: 0000-0001-5946-6137. E-mail: kdbekbergen@mail.ru; **Джангулова Г. К.** – канд. тех. наук, старший научный сотрудник лаборатории «Комплексное освоение недр», Института горного дела имени Д.А.Кунаева, Алматы, Казахстан, <https://orcid.org/0000-0002-7866-1031>. E-mail: gulnarzan@gmail.com; **Бектур Б. К.** – научный сотрудник лаборатории «Комплексное освоение недр», Института горного дела имени Д.А.Кунаева, Алматы, Казахстан, ORCID ID: 0000-0003-0510-4995. E-mail: bekturbek@bk.ru

## Введение

Контроль и регулирование поведения массива при системах разработки с самообрушением требуют глубокого изучения свойств и строения массива, его геологических, геоструктурных и геотехнических характеристик, а также геомеханических особенностей формирования горного давления и его

проявления в процессе отработки рудных залежей.

Наиболее показательными объектами, применяющими системы с самообрушением, являются горнорудные предприятия Донского горно-обогатительного комбината (ГОК), обрабатывающие мощные рудные залежи месторождений хромитовых руд.

Месторождения Южно-Кемпирсайского хромитиносного массива являются крупнейшими в мире после Южно-Африканской Республики и Зимбабве. О перспективности и масштабности работ на месторождениях свидетельствует объем добычи и ее рост: шахта «Молодежная» с годовой производительностью 2,0 млн.т. является самой крупной в мире по добыче хромитовой руды подземным способом.

В настоящее время на месторождениях Донских хромитов обработка рудных залежей производится на достаточно больших глубинах (до 500 и более метров) и ведется подготовка нижележащих горизонтов.

Уникальной хромитиносностью обладает его юго-восточная часть, представляющая собой главное рудное поле, в пределах которого сконцентрированы практически все промышленные запасы хромитов. Его массив вытянут в меридиональном направлении на 80 км при ширине от 1 км на севере до 50 км в южной части. Площадь массива по его геофизическим данным составляет 1200 км<sup>2</sup>. Всего в пределах Кемпирсайского массива выявлено 160 месторождений и проявлений с хромитовой минерализацией [1-3].

В составе Кемпирсайского массива в настоящее время известны более 80 отдельных хромитовых месторождений различного масштаба и качества руд.

По размерам залежей и качеству руды месторождения подразделяются на два типа. Небольшие по запасам хромовых руд месторождения состоят из нескольких рудных гнезд и линз мощностью 20-30 м. Строение этого типа месторождений сложное, оруденение неравномерное и прерывистое, в рудных телах много породных прослоек, при добыче качество руд снижается за счет разубоживания.

Особенностью второго типа месторождений является большая протяженность рудных тел от 300 м по простиранию и до 650 м по падению. Крупные месторождения имеют жилообразную и линзообразную формы рудных тел.

Промышленное оруденение сконцентрировано в границах Главного рудного поля, в двух рудоносных структурах (западной и восточной), вытянутых в субмеридиональном направлении на 25 км при ширине 7 км, с южным склонением и смыкающихся на юге с образованием единого рудного узла. В его составе месторождения «Первомайское», №21, «Алмаз-Жемчужина» и «Миллионное», составляющие рудное поле шахты «10-летия независимости Казахстана» (ДНК), где сосредоточены основные (79%) промышленные

запасы хромовых руд Кемпирсай. Месторождения располагаются на большом пространстве, как по площади, так и по глубине. Горизонтальная площадь оруденения составляет 3-3,5 км<sup>2</sup>, глубина залегания 100-1500 и более м. Рудные тела представлены линзообразными залежами различной мощности с углом падения от 0 до 80°.

Общее количество рудных тел на месторождениях близко к сотне. Наибольшими размерами обладают рудные тела месторождения «Алмаз-Жемчужина» с глубиной залегания от 150 до 1500 м, длиной по простиранию от 120 до 1900 м, шириной полосы оруденения от 60 до 620 м. Вертикальная мощность их колеблется от 1 до 150 м [4]. На месторождении до глубины 1100 м выявлено два рудных тела и погружаются в южном направлении под углом 10-15°.

Верхняя часть месторождения № 21 отработана карьером «Мирный». В соответствии с проектом, обработка балансовых запасов шахты «ДНК» по данным Донского ГОКа производится подземным способом. Горно-геологические данные по горизонтам на этапах обработки II очереди строительства по месторождениям шахты «ДНК»: №21 (горизонты от плюс 240 (+240) м до плюс 0 (+0) м и минус 0 (-0 м), «Алмаз-Жемчужина» и «Миллионное» (горизонты от минус 400 (-400) м до минус 560 (-560) м).

Проектом предлагается следующая очередность вскрытия и обработки объединенного шахтного поля [5]:

- I очередью вскрываются и обрабатываются месторождения “Миллионное”, “Алмаз-Жемчужина” и “Первомайское” в этаже горизонтов плюс 240 – минус 320 м с поэтапным достижением производительности шахты 2,0 млн.т руды в год;

- II очередью вскрываются и обрабатываются месторождения “Миллионное” и “Алмаз-Жемчужина” в этаже горизонтов - 400, - 560 м, а также месторождение “№ 21” от поверхности до горизонта 0 м с достижением поэтапно общей производительности шахты до 3,8 – 4,0 млн. т руды в год;

- III очередью вскрываются и обрабатываются балансовые запасы месторождений

“Миллионное”, “Алмаз-Жемчужина”, “Первомайское” и “№ 21” до концентрационного горизонта - 800 м с обеспечением стабильной производительности шахты, равной 4,0 млн. т руды в год;

Анализом проектов [5, 6] совместная обработка месторождений «Алмаз-Жемчужина» и «Миллионное» производительность горизонта

не может превышать 1200 тыс. т. руды в год (горизонт -400 м), и 2100 тыс. т руды в год (горизонт -480 м), 2405 тыс. т руды в год (горизонт -560 м), месторождение №21 производительность горизонта не может превышать 300 тыс. т в год (горизонт +160 м), 300 тыс. т руды в год (горизонт +80 м) и 300 тыс. т руды в год (горизонт +0 и -0 м. Принятой отработкой рудных запасов является «сверху-вниз».

При системе разработки с твердеющей закладкой выработанного пространства в качестве твердеющей смеси входят цемент, песчано-гравийный наполнитель и вода. В процессе гидратации твердеющей закладки выделяется тепло, которое приводит к повышению температуры окружающих горных пород и воздуха, поступающего в зону горных работ при проветривании выработок.

На практике разработка богатых руд подземным способом на глубинах 1500–1700 м усложняется горнотехническими возможностями, где повышается температура горных пород и рудничного воздуха, на пример на шахтах Кривбасса предельно-допустимой величины температура достигается 26 °С, а на шахте «Эксплуатационная» западно Жезказганского рудника температура воздуха в горных выработках на рабочих горизонтах превышает 30 °С.

Высокая температура (больше 26 °С) и влажность воздуха (больше 85%), повышенное атмосферное давление (800 мм рт. ст.), характерное для горных выработок глубоких шахт ухудшают условия и снижают производительность труда [7]. Такое состояние микроклимата современных глубоких шахт приводит к перегреву организма работающих, нарушению функционирования органов дыхания, что снижает сопротивляемость организма к заболеванию. Согласно Правилам безопасности, при температуре воздуха в горных выработках свыше 26 °С должны применяться специальные меры для ее снижения.

Актуальность нормальных климатических условий в современных глубоких шахтах подтверждается еще и тем, что существующие методы нормализации атмосферы требуют дальнейшего усовершенствования и исследования. Это обусловлено изменением величины теплоступлений от горных пород, влиянием влажности, работой технологического оборудования, влиянием теплоты гидратации новых закладочных материалов, повышением статического (потенциального) давления воздуха в результате его сжатия в подающих стволах. Имеющие место случаи профессионального

заболевания подземных горнорабочих, вызванные неудовлетворительными условиями труда, свидетельствуют о социальной проблеме в области климатологии шахт, актуальность которой обостряется с увеличением глубины разработки.

Вместе с положительным решением проблемы безопасности горных работ и улучшения экологии при использовании систем с закладкой возникает проблема выделения тепла при гидратации закладочного материала [8, 9]. По данным исследователей температура закладки в процессе гидратации превышает 40 °С. Выделяемое тепло передается окружающим горным породам и воздуху, который применяется для проветривания горных выработок.

В этой связи разработка и рекомендаций по снижению влияния твердеющей закладки на микроклимат глубоких шахт является актуальной задачей для исследований.

### Экспериментальная часть

*Формы проявления горного давления и влияния очистных работ при комбинированной геотехнологии системой разработки с самообрушением руды*

Комбинированная подземная геотехнология для совместной добычи руды системой с самообрушением руды и горизонтальных нисходящих слоев с твердеющей закладкой принята для отработки запасов 2-ой очереди по увеличению производительности 6,0 млн. т руды. Из 6,0 млн. т руды в год 3,7 млн. т добывается системами с самообрушением руды и 1,3 млн. т руды системой горизонтальных нисходящих слоев с закладкой.

Применение системы разработки с самообрушением руды имеет свои некоторые особенности, связанные с повышенным горным давлением и перераспределением напряжений в очистных выработках, где уже на начальном этапе отработки месторождения все выработки крепятся металлической крепью СВП- 27, которые не выдерживают нагрузки до конца отработки и требуются постоянного перекрепления выработки вслед за обнажением. Это касается и скреперных штреков выпускного горизонта, где производится тройное металлическое крепление СВП -27 с забутовкой закрепного пространства.

Перекрепка выпускных выработок начинается позже выпуска руды из блока через некоторый промежуток времени, графики зависимостей объема выпуска от количества перекрепленных выработок представлены на рисунке 1 [10].

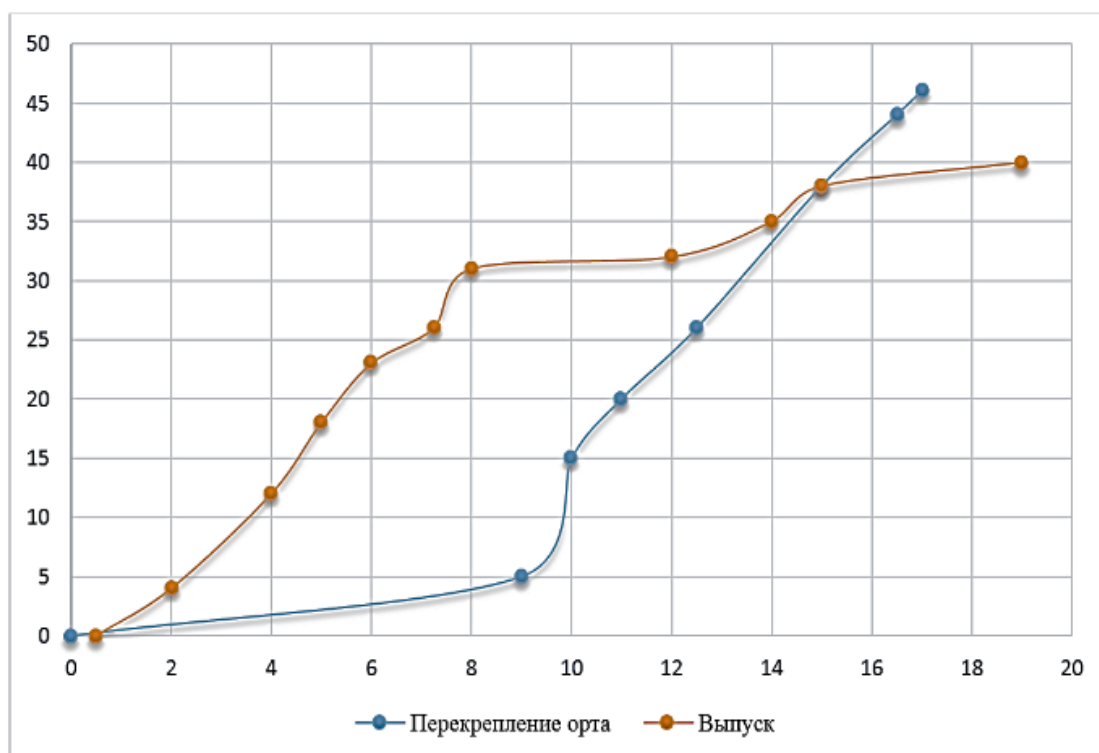
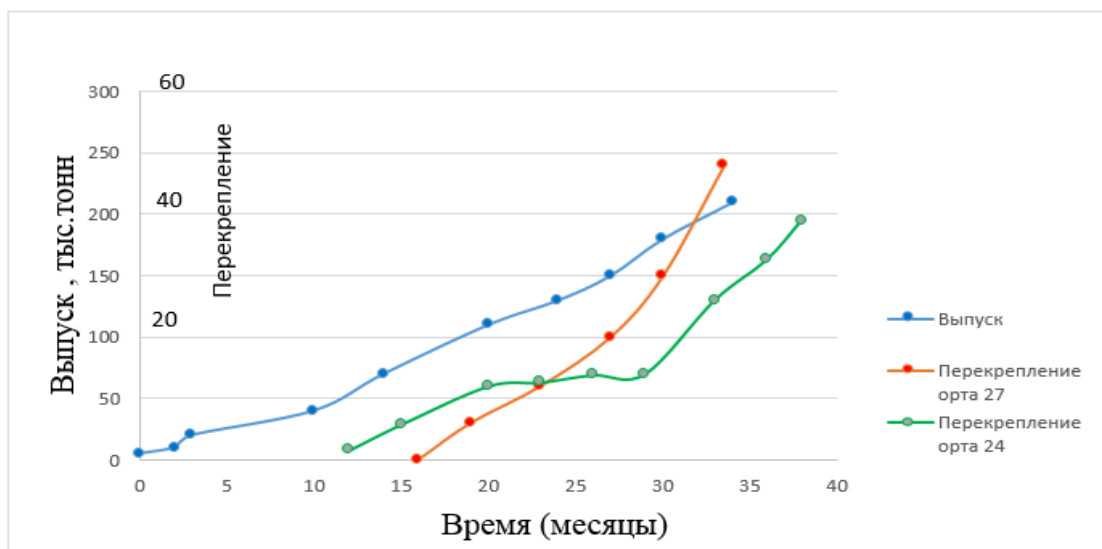


Рисунок 1 Зависимость перекрепки выработок от выпуска руды из блоков

В данной работе [10] также даны главные распределения опорного давления в окрестности очистной выработки и в окрестности блока, имеющие свои отрицательные стороны в условиях отработки хромитов системой с самообрушением руды (рисунок 2). При этом натурными измерениями установлено, что размер зоны влияния очистного пространства составляет не менее 80 метров от границы очистных работ. Поэтому готовящиеся выработки откатки в постоянно находятся в поле опорного давления, что способствует разрушению крепи.

Анализируя распределение опорного давления в условиях применения системы с самообрушением руды необходимо отметить, что исследования проводили по данному вопросу также ИГД им. Д.А. Кунаева [11, 12].

В работе [12] отмечено распределение напряжений в массиве для очистной камеры с шириной днища блока 60 м., и картина распределения напряжений на пике опорного давления по всем сечениям смещается ближе к границе камеры и располагается в пределах 80-100 м. (рисунок 3).





Рисунок 2 Распределение опорного давления в окрестности блока

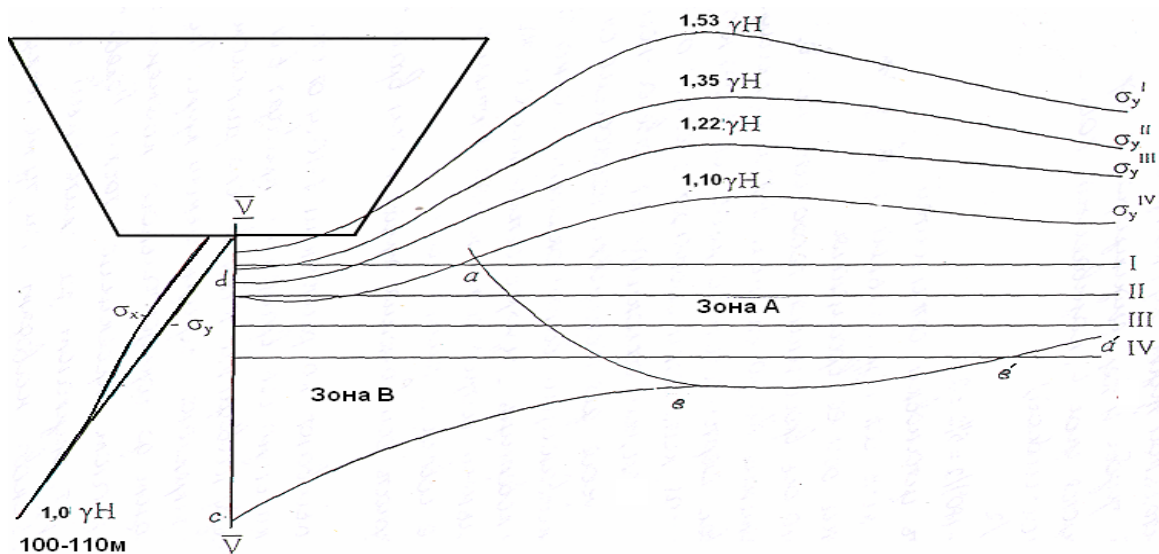


Рисунок 3 Распределение напряжений в массиве при основании днища блока 60 м на шахте ДонГОК

Как видно из рисунка область повышенных напряжений располагается в боковой части камеры от массива, т.е. со стороны нарезки очередного блока и это фактор необходимо учитывать при ведении подготовительных и нарезных работ в процессе подготовки смежного блока.

Таким образом, выявленные области зоны влияния очистных работ при системе с самообрушением руды позволяют оценить геомеханическую целесообразность выбора места начала заложения выработок на этаже при параллельном ведении системы горизонтальных нисходящих слоев с твердеющей закладкой в комбинаций технологией с самообрушением руды на глубоких горизонтах шахт «ДНК» ДонГОКа.

### Обсуждение результатов

*Методика и построение предохранительных целиков и бермы безопасности от влияния очистных работ при*

*подземной добыче хромитов с применением комбинированной геотехнологии на глубоком горизонте шахт «ДНК» ДонГОКа*

Для построения предохранительного целика и бермы безопасности от влияния очистных работ необходимо выполнение следующих методических указаний:

1. Исходя из объема геологических запасов месторождения и выбранного горизонта отработываемого по комбинированной геотехнологии системой разработки с самообрушением руды и горизонтальных нисходящих слоев с твердеющей закладкой необходимо совместно с геолого-маркшейдерской службой определить границы по простиранию месторождения применяемых этих систем на выбранном горизонте месторождения шахт.

2. По простиранию месторождения в указанной границе на горизонте выпуска с левой его стороны на всю высоту и ширину указать

контуры блока в соответствии с параметрами применяемой системы разработки с самообрушением руды;

3. На уровне горизонта выпуска с нижнего правого угла блока необходимо поднять наклонную линию вверх под углом сдвижения принятой для систем с самообрушением руды до точки Б по горизонтальной линии контура верхнего горизонта;

4. Согласно работы [12], от точки А по горизонтальной линии контура верхнего горизонта на расстоянии 100 м. оставляется охранный целик от применения системы разработки с самообрушением руды (рисунок 3);

5. Далее от предохранительного целика от В до Г на расстоянии от 30 до 50 м (в условиях шахт «ДНК» принимать – 50 м) необходимо заложить берму безопасности для отработки оставшихся запасов системой горизонтальных нисходящих слоев с твердеющей закладкой (рисунок 3);;

6. После определения параметров предохранительного целика и бермы безопасности в границе по простиранию месторождения для применения комбинированной геотехнологии на выбранном горизонте шахт от центра в отступающем порядке к флангам месторождения сначала ввести отработку запасов системой горизонтальных нисходящих слоев с твердеющей закладкой;

7. После отработки запасов одного блока на данном горизонте системой горизонтальных нисходящих слоев с твердеющей закладкой на выбранном горизонте от центра месторождения и точки В верхнего горизонта предохранительного целика в другом направлении также в

отступающем порядке от центра месторождения необходимо проводить отработку запасов с применением системы с самообрушением руды.

Границы зон влияния подземных разработок на этаже глубокого горизонта шахт и в горном массиве определены от проектной нижней границы горных работ по угловым параметрам сдвижения массива. При этом отмечаем, что согласно проекту «Казгипроцветмета» площадь предполагаемой зоны опасных деформаций, отстроенной по указанным углам для систем с самообрушением, составляет 689,9 га, в том числе [13]:

Построение границ зоны влияния подземных разработок, зоны опасных сдвижений, а также предохранительных целиков и предохранительных зон для комбинированных систем разработки и порядок отработки рудных залежей производится по углам сдвижения [14-17].

Согласно «Правилам охраны сооружений и природных объектов от вредного влияния подземных выработок на месторождениях руд черных металлов Урала и Казахстана», углы сдвижения для систем с самообрушением руд в условиях шахт «ДНК» ДонГОКа составляют:

- по висячему боку –  $60^\circ$ ; - по лежащему боку –  $60^\circ$ ; - по простиранию –  $65^\circ$ .

Согласно вышеуказанной методике и параметрам по углу сдвижения рудного массива по простиранию на примере построены предохранительный целик и бермы безопасности от влияния очистных работ при подземной добыче хромитов с применением комбинированной геотехнологии на глубоком горизонте шахт «ДНК» ДонГОКа (рисунок 4).



**Рисунок 4** Схема бермы безопасности и предохранительного целика от влияния очистных работ при подземной добыче хромитов с применением комбинированной геотехнологии на глубоком горизонте шахт «ДНК» ДонГОКа

## Выводы

При всех своих преимуществах, применение технологии с самообрушением руды и

вмещающих пород на шахтах ДонГОКа является необходимостью, нежели эффективным техническим решением рациональной устойчивой добычи. Распределение напряжений

в массиве при основании днища блока 60 м на шахте ДонГОК показывают, что области зоны влияния очистных работ при системе с самообрушением руды позволяют оценить геомеханическую целесообразность выбора места начала заложения выработок на этаже при параллельном ведении системы горизонтальных нисходящих слоев с твердеющей закладкой в комбинаций технологией с самообрушением руды на глубоких горизонтах шахт «ДНК» донских хромитов.

Поэтому, нами предложена комбинированная геотехнология при отработке запасов в глубоких и сложно-обособленных рудных залежах мощностью до 80-100 м.

В результате проведенных исследований по определению граничного влияния очистных работ комбинированной геотехнологии на глубоких горизонтах шахт, согласно разработанной нами методике и параметрам по углу сдвижения рудного массива на примере хромитовых месторождений построены

предохранительный целик и бермы безопасности от влияния очистных работ при подземной добыче хромитов с применением комбинированной геотехнологии на глубоком горизонте шахт «ДНК» ДонГОКа.

### **Благодарность**

*Работа выполнена в рамках государственного заказа по бюджетной подпрограмме 102 «Грантовое финансирование научных исследований», по приоритету «Рациональное использование природных, в том числе водных ресурсов, геология, переработка, новые материалы и технологии, безопасные изделия и конструкции», подприоритет «Фундаментальные исследования в области естественных наук» 2018 – 2020 годы, №АР05131352 «Разработка и обоснование параметров комбинированной геотехнологии для безопасного и устойчивого развития добычи хромитов на глубоких горизонтах».*

**Ссылка на данную статью:** Бекбергенов Д. К., Джангулова Г. К., Бектур Б. К. Определение граничного влияния очистных работ при комбинированной геотехнологии на глубоких горизонтах шахт Донских хромитов // *Комплексное использование минерального сырья*. № 1 (312), 2020 стр. 69-77. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.09>

**Cite this article as:** Bekbergenov D., Jangulova G., Bektur B. Opredeleniye granichnogo vliyaniya ochistnykh rabot pri kombinirovannoy geotekhnologii na glubokikh gorizontakh shakht Donskikh khromitov [Determination of the boundary influence of cleaning works at combined geotechnology on deep Dongok mines horizons] // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources*. No. 1 (312), 2020, pp. 69-77. (In Russian). <https://doi.org/10.31643/2020/6445.09>

## **Дөң хромит шахталарының терең горизонттарындағы аралас геотехнология кезіндегі тазарту жұмыстарының шекаралық әсерін анықтау**

**Бекбергенов Д.Қ., Джангулова Г.К., Бектур Б.К.**

**Түйіндеме.** Бұл мақалада Дөң хромит шахтасында тазарту жұмыстарының шекаралық әсерін анықтау кезіндегі технологиялық схеманың зерттеу нәтижелері келтірілген. Кен шоғырларын өндеудің технологиялық схемасы мен тәсілін таңдау кезінде негізгі және анықтаушы көрсеткіштер кен денелері мен аралық жыныстардың жатуының тау-геологиялық жағдайлары, олардың геокұрылымдық құрылысы, беріктігі, деформациялануы және тұрақтылығы болып табылады. Осы көрсеткіштерді егжей-тегжейлі және толық зерделеу негізінде тау-кен жұмыстарын жүргізу процесінде массивтің геотехникалық жағдайын бағалау мәселелері шешіледі, қабылданған игеру жүйесінің негізгі технологиялық процестерінің параметрлері анықталады, сондай-ақ пайдалану жұмыстарын жүргізудің тиімділігін, сенімділігін және қауіпсіздігін қамтамасыз ету мәселелері шешіледі. Осыған байланысты осы асқынулардың табиғатын ашу және өндеуге ілесіп тау-кен-техникалық процестердің заңдылықтары негізінде, игерудің технологиялық схемаларының тәсілдерін негізді түрде таңдау, аварияны болдырмау және жер қойнауын ұтымды пайдалануды қамтамасыз ету үшін олардың параметрлерін анықтау қажеттілігі туындайды.

**Түйін сөздер:** Тау жыныстарының массиві, аралас геотехнология, игеру жүйесі, шахталық горизонт, пайдалы қазбаларды өндіру, кен шоғыр.

## **Determination of the boundary influence of cleaning works at combined geotechnology on deep Dongok mines horizons**

**Bekbergenov D., Jangulova G., Bektur B.**

**Abstract.** This article presents the results of studies of the technological scheme when determining the boundary effect of treatment at the DON GOK mine. The main and determining indicators when choosing the method and technological scheme for mining ore deposits are the geological conditions of occurrence of ore bodies and host rocks, their geostructural structure, strength, deformability and stability. Based on a detailed and thorough study of these indicators,

the issues of assessing the geotechnical state of the massif in the process of mining are being resolved, the parameters of the main technological processes of the adopted development system are being determined, and the issues of ensuring the efficiency, reliability and safety of operational work are being addressed. In this regard, there is a need to reveal the nature of these complications and, based on the laws of mining processes associated with mining, it is reasonable to choose methods of technological development schemes, determine their parameters in order to exclude accidents and ensure rational subsoil use.

**Keywords:** rock massif, combined geotechnology, development system, mine horizon, mining, deposit.

### Литература

- [1] Едильбаев И., Шашкин В., Елпашев Г. Хромиты Кемпирская - сырьевая база АО «Донской ГОК» // Горный журнал – 1998. - № 6. – С. 6-8.
- [2] Заурбекова З., Тиль В.В. Лидеру добычи хромитового сырья—60 лет // Горный журнал, 1998. № 6. С.2-5.
- [3] Едильбаев И.Б. Возрождение (1995-2005 гг.). Алматы, 2004. - 57 с.
- [4] Хром Казахстана. Справочник / Под общей редакцией М.И. Гасика, В.И. Гриненко, В.Н. Шашкина // М. – «Металлургия». - 2001. - 461 с.
- [5] Проект на отработку шахты «10-летие независимости Казахстана» // Казгипроцветмет, часть геологическая, том 2, книга 1, - Усть –Каменогорск, 2003. -135 с
- [6] Проект на отработку шахты «10-летие независимости Казахстана»// Казгипроцветмет, часть технологическая, том 2, книга 3, Усть-Каменогорск, 2003. -150 с
- [7] Сморгачев, Ю. Обеспечение комфортных условий труда в тупиковых выработках при буровзрывном способе проходки. / Ю. Сморгачев, Г. Петрунин // Безопасность труда в промышленности. — 2008. — № 7. — С. 31–34.
- [8] Казаков, Б. П. Влияние закладочных работ на формирование теплового режима в горных выработках в условиях рудников ОАО «Норильский никель» / Б. П. Казаков, А. В. Шалимов, А. В. Зайцев // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. 2012. № 2. С. 110–114.
- [9] Лапшин, А. А. Проблема теплового режима глубоких железорудных шахт и создание эффективных способов его нормализации / А. А. Лапшин, А. Е. Лапшин, И. Б. Ошмянский // Форум горняков — Днепрпетровск: НГУ, 2008. — С. 98 -105.
- [10] Отчет о НИР «Изучение напряженно-деформированного состояния массива горных пород с целью изыскания эффективных способов управления горным давлением на шахтах Донского ГОКа»// СП «ЭКО-ТРЕНДЗ ЛТД Фирма «Инженеринг Тренд, М, 1982. – 86 с.
- [11] Жеребко Л.Н., Пивоварова Л.М., Джангулова Г.К. Особенности проявления горного давления и определение нагрузок на крепь выработок нижних горизонтов шахт Донского ГОКа // Монография РГП НЦ КПМС, №2-УС-03 Горные науки и проблемы освоения недр Казахстана, том I, 2003. С. 66-74.
- [12] Джангулова Г.К. Разработка научно – методических положений прогнозирования поведения поверхности над зоной очистных работ в структурнонарушенных массивах. Дисс. на соискание ученой степени канд. технических наук. Алматы. – 2009 г. – 125 с.
- [13] Проект на отработку шахты «10-летие независимости Казахстана»// Казгипроцветмет, часть технологическая, том 2, книга 4,- Усть –Каменогорск, 2003. -200 с
- [14] Bekbergenov D., Jangulova G., Bektur B. Study of the effect of refining on the sustainability of the level of the system with ore self-mining on the deep levels of the “DNK” colliery// International Journal of Civil Engineering and Technology (IJCET) Volume 10, Issue 01, January 2019, pp.
- [15] Kenzhaliyev B.K, Surkova T.Y, Yessimova D.M. Concentration of rare-earth elements by sorption from sulphate solutions // Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'â [Complex Use of Mineral Resources]. 2019. 3, 5-9. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.22>
- [16] Kenzhaliyev B. K. Innovative technologies providing enhancement of nonferrous, precious, rare and rare earth metals extraction // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a [Complex Use of Mineral Resources]. – 2019. – №3 (310). -Page: 64-75. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.30>
- [17] Bondarenko I.V., Tastanov Y.E. Obtaining Multi-Component Pellets from Finely Dispersed Chromium Concentrates Refined Ferrochrome Slags and Diatomite Raw Materials of Kazakhstan //Metallurgist. March 2019. - P.1213-1218.

### References

- [1] Edilbayev I. Shashkin V. Elpashev G. Khromity Kempirsaya - syryevaya baza AO 'Donskoy GOK' [Khromity Kempirsaya - the raw material base of DonGOK] // Gornyy zhurnal – 1998. - № 6. – p. 6-8.2. (In Rus.).
- [2] Zaurbekova Z. T. Til V.V. Lideru dobychi khromitovogo syria - 60 let [The leader in the production of chromite raw materials is 60 years old] // Gornyy zhurnal – 1998. - № 6. – p.2-5. (In Rus.).

- [3] Edilbayev I. B. Vozrozhdeniye (1995-2005 gg.). [Revival (1995-2005)] Almaty. – **2004**. – 57 p. (In Rus.).
- [4] Gasika M. I. Grinenko V. I. Shashkina V.N. Khrom Kazakhstana. Spravochnik [Chrome of Kazakhstan. Guide] / Pod obshchey redaktsiyey // M. – «Metallurgiya». – **2001**. – 461 p. (In Rus.).
- [5] Proyekt na otrabotku shakhty «10-letiyey nezavisimosti Kazakhstana» [Mine development project " 10th anniversary of independence of Kazakhstan»] // Kazgiprotsvetmet. chast geologicheskaya. tom 2. kniga 1.- Ust –Kamenogorsk. – **2003**. – 135 p. (In Rus.).
- [6] Proyekt na otrabotku shakhty «10-letiyey nezavisimosti Kazakhstana» [Mine development project " 10th anniversary of independence of Kazakhstan»] // Kazgiprotsvetmet. chast tekhnologicheskaya. tom 2. kniga 3.- Ust –Kamenogorsk. – **2003**. – 150 p. (In Rus.).
- [7] Smorchkov Yu. Petrunin G. Obespecheniye komfortnykh usloviy truda v tupikovykh vyrabotkakh pri burovzryvnom sposobe prokhodki. [Providing comfortable working conditions in dead-end workings with the drilling and blasting method of sinking] // Bezopasnost truda v promyshlennosti. **2008**. №7. – p. 31-34. (In Rus.).
- [8] Kazakov. B. P. Vliyaniye zakladochnykh rabot na formirovaniye teplovogo rezhima v gornykh vyrabotkakh v usloviyakh rudnikov OAO «Norilskiy nikel» [Influence of laying operations on the formation of the thermal regime in mine workings in the conditions of the mines of JSC Norilsk Nickel] / B. P. Kazakov. A. V. Shalimov. A. V. Zaytsev // Vestnik Permskogo natsionalnogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. – 2012. – №2. – p. 110-114. (In Rus.).
- [9] Lapshin. A. A. Lapshin A. E. Oshmyanskiy I. B. Problema teplovogo rezhima glubokikh zhelezorudnykh shakht i sozdaniye effektivnykh sposobov ego normalizatsii [The problem of the thermal regime of deep iron ore mines and the creation of effective ways to normalize it] // Forum gornyakov – Dnepropetrovsk: NGU. – **2008**. – p. 98-105. (In Rus.). (In Rus.).
- [10] Otchet o NIR «Izucheniye napryazhenno-deformirovannogo sostoyaniya massiva gornykh porod s tselyu izyskaniya effektivnykh sposobov upravleniya gornym davleniyem na shakhtakh Donskogo GOKa» [Research report" Study of the stress-strain state of the rock mass in order to find effective ways to control the mining pressure in the mines of the DonGOK»] // «EKO-TRENDZ LTD» Inzhenering Trend. M. **1982**. 86 p. (In Rus.).
- [11] Zhrebko L.N. Pivovarova L. M. Dzhangulova G.K. Osobennosti proyavleniya gornogo davleniya i opredeleniye nagruzok na krep vyrabotok nizhnikh gorizontov shakht Donskogo GOKa [Features of the mountain pressure manifestation and determination of loads on the support of the workings of the lower horizons of the mines of the don GOK] // Monografiya RGP NTs KPMS RK №2-US-03 Gornyye nauki i problemy osvoyeniya nedr Kazakhstana. tom I. **2003**. – p. 66-74. (In Rus.).
- [12] Dzhangulova G. Razrabotka nauchno – metodicheskikh polozheniy prognozirovaniya povedeniya poverkhnosti nad zonoy ochistnykh rabot v strukturnonarushennykh massivakh [Devel-t of scientific and methodological provisions for predicting the behavior of the surface above the cleaning zone in structurally damaged arrays.] // Diss. na soiskaniye uchenoy stepeni kand. tekhnicheskikh nauk. Almaty. **2009**. 125 p. (In Rus.).
- [13] Proyekt na otrabotku shakhty «10-letiyey nezavisimosti Kazakhstana» [Mine development project " 10th anniversary of independence of Kazakhstan»] // Kazgiprotsvetmet. chast tekhnologicheskaya. tom 2. kniga 4.- Ust –Kamenogorsk. **2003**. – 200 p.
- [14] Bekbergenov D. Jangulova G. Bektur B. Study of the effect of refining on the sustainability of the level of the system with ore self-mining on the deep levels of the “DNK” colliery// International Journal of Civil Engineering and Technology (IJCIET) Volume 10. Issue 01. January **2019**. pp.2090-2103. Article ID: IJCIET\_10\_01\_188. Scopus Indexed. (In Eng.).
- [15] Kenzhaliyev B.K, Surkova T.Y, Yessimova D.M. Concentration of rare-earth elements by sorption from sulphate solutions // Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'â [Complex Use of Mineral Resources]. **2019**. 3, 5-9. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.22> (In Eng.).
- [16] Kenzhaliyev B. K. Innovative technologies providing enhancement of nonferrous, precious, rare and rare earth metals extraction // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a [Complex Use of Mineral Resources]. – **2019**. – №3 (310). -Page: 64-75. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.30> (In Eng.).
- [17] Bondarenko I.V., Tastanov Y.E. Obtaining Multi-Component Pellets from Finely Dispersed Chromium Concentrates Refined Ferrochrome Slags and Diatomite Raw Materials of Kazakhstan //Metallurgist. March **2019**. - P.1213-1218. (in Eng.).



DOI: 10.31643/2020/6445.10

УДК 669+519.2

МРНТИ 53.03.11

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

# Мониторинг качественных и количественных показателей технологических схем производства меди на предприятиях Казахстана

Кажикенова С. Ш.

Received: 17 February 2020 / Peer reviewed: 29 February 2020 / Accepted: 06 March 2020

**Абстракт.** Получены новые расчетные формулы для оценки технологической неопределенности и завершенности каждого передела и схемы в целом. Установлена высокая корреляция идеальной иерархической структуры сложных систем со структурой технологических схем реальных металлургических производств меди. Тем самым решена проблема по теоретическому обоснованию и практическому применению единых информационных закономерностей для сравнительной оценки конкурирующих технологических схем и совершенствования действующих металлургических производств, обеспечивающих достижение поставленной цели наиболее технологичным способом. Исследования, проводимые в нашей работе, являются полностью оригинальными. Достаточно высокий научный уровень работы определяется использованием современных информационных технологий при решении практических задач в производстве с целью сравнительной оценки и совершенствования отдельных технологических процессов и схем в целом на основе единого показателя, который отображает объективную комплексную технологическую ценность химико-металлургического (и любого другого) производства на основе фундаментальных законов сохранения. Получены формулы для расчета комплексной неопределенности и полноты технологической схемы в целом на примере типичных металлургических производств, прежде всего, цветных металлов, характеризующихся наибольшим разнообразием. Предложены новые аспекты энтропийно-информационного анализа химико-металлургических процессов и технологических схем в целом, новые расчетные формулы для определения уровней и системных характеристик технологических систем.

**Ключевые слова:** энтропия, информационный анализ, производство меди, металлургические процессы, технологические схемы, закон сохранения, содержание, извлечение.

## Information about the author / Сведения об авторе:

**Kazhikenova S. Sh.** - Doctor of Technical Sciences, Professor, Karaganda State Technical University, Kazakhstan. E-mail: sauleshka555@mail.ru; ORCID ID: 0000-0002-6937-1577

**Кажикенова С. Ш.** - Доктор технических наук, профессор, Карагандинский государственный технический университет, Казахстан. E-mail: sauleshka555@mail.ru; ORCID ID: 0000-0002-6937-1577

## Введение

При разработке химико-металлургических процессов и их практической реализации широко используются открытые в XIX в. всеобщие законы сохранения. Так, закон сохранения и превращения энергии воплощен в началах термодинамики и применяется на практике для составления тепловых балансов процессов. Закон сохранения массы обязательно учитывается в кинетике химических реакций и в материальных балансах процессов. Однако новый и столь же универсальный закон сохранения суммы информации и энтропии (или

закон сохранения максимума энтропии), сформулированный в середине XX в., пока что используется только для абстрактного анализа любых сложных систем, но не для конкретных процессов при реализации сложных химико-металлургических схем. Между тем этот закон можно было бы применить для определения баланса между неопределенностью и завершенностью технологических переделов или схемы в целом, то есть для экспертной оценки любых производственных процессов. Следует иметь в виду, что предлагаемый подход к определению объективной меры совершенства и

полноты технологической самоорганизации любых процессов является дополнением к известным методам термодинамического, кинетического, теплотехнического, экономического и экологического анализа. В определенном отношении новый подход можно рассматривать как развитие энтропийного анализа, при котором учитывалось только стремление энтропии к максимуму. В нашем подходе это стремление учитывается совместно с информационной составляющей, причем не в энергетических единицах, а в информационных битах.

Добычу медьсодержащих руд на территории Республики Казахстан осуществляют дочерние компании АО «Казахмыс», дочерние структуры АО «Казцинк», Актюбинская медная компания, «Майкаинзолото». Основное количество производимого медного концентрата используется для выпуска рафинированной меди, часть выпущенного в Республике медного концентрата экспортируется. Мощности по выпуску рафинированной меди в Казахстане имеются на 4-х предприятиях. К ним, прежде всего, относятся дочерние подразделения компании «Казахмыс» - ПО «Жезказганцветмет» и ПО «Балхашцветмет». Небольшое количество рафинированной меди производится АО «Казцинк» - на площадке Усть-Каменогорского свинцово-цинкового комбината. В 2015 году дан старт работе Бозшакольского горно-обогатительного комбината ТОО «KAZ Minerals Vozshakol» в Павлодарской области.

Целью наших исследований является мониторинг качественных и количественных показателей технологических схем производства меди в зависимости от способа плавки на металлургических предприятиях Казахстана.

Исследуемая в работе проблема является весьма актуальной, направлена на объединение разрозненных до сих пор показателей по содержанию и извлечению ценных компонентов в технологических продуктах и их использование для выбора рациональных технологических схем и процессов в цветной и черной металлургии. Практическая значимость полученных на основе подобного подхода результатов для науки состоит в возможности использования единых информационных критериев для экспертной оценки конкурирующих схем на стадии выбора альтернативных проектов, так и способов усовершенствования существующих технологий, что особенно важно в условиях рыночных отношений.

## Обсуждение результатов

В результате проведенных исследований с целью мониторинга реальных производственных схем на металлургических предприятиях Казахстана ПО «Жезказганцветмет», ПО «Балхашцветмет», АО «Казцинк», ТОО «KAZ Minerals Vozshakol» с точки зрения энтропийно-информационных закономерностей Шеннона нами предложены расчетные формулы, устанавливающие критерий качественной оценки рассматриваемых металлургических процессов.

Для энтропийно-информационного анализа любых объектов широко используется статистическая формула Шеннона для выражения неопределенности любой системы [1,2]:

$$H = - \sum_{i=1}^N p_i \log_2 p_i, \quad (1)$$

где  $p_i$  – вероятность обнаружения какого-либо однородного элемента системы в их множестве

$$N; \sum_{i=1}^N p_i = 1, p_i \geq 0, i = 1, 2, \dots, N.$$

Для конкретного численного выражения степени детерминации и стохастичности рассмотрим формулу Р.Хартли, которая применительно к уровневой имеет вид:

$$H_{n(\max)} = k^n \log N_0, \quad (2)$$

Рассмотрим технологическую схему с длиной кода  $k=2$ , то есть  $k$  в данном случае это выборка из множества – элемент и не элемент, содержащихся в продукте. Технологический смысл этого ограничения сводится к тому, что детерминация системы в первом приближении оценивается по одному какому-то элементу, главному и целевому, например, по меди и железу, а остальные принимаются в каждом переделе как единый остаток, то есть не элемент. Тогда (2) примет вид:

$$H_{n(\max)} = 2^n \log N_0 = 2^n \log_2 2 = 2^n$$

В таблице 1 приведены расчетные показатели уровневой (дифференцированной) и системной (интегральной) детерминации для первых десяти уровней построенной на основании формулы (2) абстрактной технологической системы [3].

**Таблица 1** - Расчетные показатели на каждом уровне технологической схемы переделов в иерархической системе для  $k, N_0 = 2$

$n$	$I_n(d)$ бит/эл.	$H_{n(\max)}$ бит/эл.	$d_n = \frac{I_n(d)}{H_{n(\max)}}$	$I_{\sum_n}(d)$ бит/эл.	$H_{\sum_n(\max)}$ бит/эл.	$d_{\sum_n} = \frac{I_{\sum_n}(d)}{H_{\sum_n(\max)}}$
0	0	1,0	0	0	1,0	0
1	1,00	2,0	0,50	1,00	3,0	0,33
2	3,33	4,0	0,83	4,33	7,0	0,62
3	7,67	8,0	0,96	12,0	15,0	0,80
4	15,9	16,0	0,99	27,9	31,0	0,90
5	32,0	32,0	1,0	59,8	63,0	0,95
6	64,0	64,0	1,0	124,0	127,0	0,98
7	128,0	128,0	1,0	252,0	255,0	0,99
8	256,0	256,0	1,0	508,0	511,0	0,99
9	512,0	512,0	1,0	1020,0	1023,0	0,998
10	1024,0	1024,0	1,0	2044,0	2047,0	0,999

В качестве характеристики вероятности обнаружения главного элемента системы можно принять его содержание, выраженное в долях единицы. Тогда применительно к единственному контролируруемому элементу системы обычные математические расчеты для выражения информационной неопределенности становятся более краткими и сводятся к следующему. Если  $p$  – вероятность обнаружения в продукте или перехода при извлечении контролируемого элемента, то неопределенность каждого из этих событий равна обратной величине от его определенной идентификации. В нашем варианте оценки неопределенности поведения только одного элемента системы эта неопределенность выразится следующей формулой:

$$H = \log_2 \frac{1}{p} = -\log_2 p = -\frac{\ln p}{\ln 2} \quad (3)$$

Определим качество технологических переделов и переделных продуктов на основании сравнительного анализа конкурирующих схем по единому обобщенному критерию комплексной неопределенности и завершенности технологической схемы производства меди. Поскольку извлечение любого компонента пропорционально его содержанию в исходном веществе и обратно пропорционально содержанию в продукте, то:

$$\beta_0 \cong \frac{\alpha_{\text{в.в.}}}{\alpha_{\text{п.п.}}} \cdot 100\%,$$

где  $\beta_0$  – показатель извлечения на нулевом уровне схемы,  $\alpha_{з.к.}, \alpha_{р.м.}$  – показатели

содержания в земной коре и в рудном месторождении.

Так как по справочным данным [1] для меди  $\alpha_{з.к.} = 0,010\%$ ,  $\alpha_{р.м.} \cong 1,0\%$ , то в первом приближении извлечение меди из земной коры в рудное месторождение можно оценить как:

$$\beta_{0,медь} \cong \frac{0,010}{1,0} \cdot 100\% = 1,0\% .$$

На основании информационной формулы Шеннона (1) проведем энтропийно-информационный анализ каждого технологического передела для расчета комплексной неопределенности и завершенности технологической схемы в целом на примере производств меди. Для оценки комплексной неопределенности  $H_k$  на основе аддитивных свойств энтропии находим этот показатель как сумму вкладов неопределенности как по извлечению и содержанию, так и по переделам технологической схемы:

$$H_k = \sum_{i=0}^n H_i, \text{ бит/эл.} \quad (4)$$

Получив характеристику комплексной неопределенности технологической схемы  $H_k$  можно с помощью обращенной формулы [3]

$$p_k = \exp(-H_k \ln 2) = 2^{-H_k}, \text{ доли единицы} \quad (\text{д.е.}). \quad (5)$$

найти соответствующую ей характеристику комплексной определенности технологической схемы производства меди и стали. Здесь впервые показатели содержания и извлечения используются объединенно как единые оценки детерминации технологического передела и для



схемы в целом. Следует подчеркнуть, что данная величина  $P_k$  будучи рассчитанная через информационную характеристику  $H_k$  учитывает ценность каждого добавленного процента или его доли не аддитивно, а синергетически.

Проведем энтропийно-информационный анализ качества технологических продуктов, а вместе с тем и технологических операций, приводящих к получению этих продуктов, по результатам технологических переделов производства меди в зависимости от способа плавки (таблицы 2-10).

**Таблица 2** - Мониторинг технологических переделов производства меди по способу отражательной плавки

Технологические переделы	Содержание $\alpha$		Извлечение $\beta$		$H_{\alpha\beta}$	$P_{\alpha\beta}$
	$\alpha$	$H_{\alpha'}$ , бит	$\beta$	$H_{\beta'}$ , бит		
Добыча	0,0100	6,6439	0,0100	6,6439	13,2878	0,0001
Обогащение	0,1900	2,3959	0,8250	0,2776	2,6735	0,1568
Плавка	0,2750	1,8625	0,9490	0,0755	1,9380	0,2610
Конвертирование	0,9750	0,0365	0,9280	0,1078	0,1443	0,9048
Огневое рафинирование	0,9920	0,0116	0,9830	0,0247	0,0363	0,9751
Электролитическое рафинирование	0,9999	0,0001	0,9999	0,0001	0,0002	0,9998
$H_k$ , бит	-	10,9505	-	7,1296	18,0801	-

**Таблица 3** - Мониторинг технологических переделов производства меди по способу медно-серной плавки

Технологические переделы	Содержание $\alpha$		Извлечение $\beta$		$H_{\alpha\beta}$	$P_{\alpha\beta}$
	$\alpha$	$H_{\alpha'}$ , бит	$\beta$	$H_{\beta'}$ , бит		
Добыча	0,0100	6,6439	0,0100	6,6439	13,2878	0,0001
Обогащение	0,1050	3,2515	0,8270	0,2740	3,5255	0,0868
Плавка	0,2300	2,1203	0,9225	0,1164	2,2367	0,2122
Конвертирование	0,8000	0,3219	0,9250	0,1125	0,4344	0,7400
Огневое рафинирование	0,9920	0,0116	0,9570	0,0634	0,0750	0,9493
Электролитическое рафинирование	0,9999	0,0001	0,9999	0,0001	0,0002	0,9998
$H_k$ , бит	-	12,3493	-	7,2103	19,5596	-

**Таблица 4** - Мониторинг технологических переделов производства меди по способу электроплавки

Технологические переделы	Содержание $\alpha$		Извлечение $\beta$		$H_{\alpha\beta}$	$P_{\alpha\beta}$
	$\alpha$	$H_{\alpha'}$ , бит	$\beta$	$H_{\beta'}$ , бит		
Добыча	0,0100	6,6439	0,0100	6,6439	13,2878	0,0001
Обогащение	0,2050	2,2863	0,9500	0,0740	2,3603	0,1948
Плавка	0,3750	1,4150	0,9660	0,0499	1,4649	0,3623
Конвертирование	0,9850	0,0218	0,9435	0,0839	0,1057	0,9294
Огневое рафинирование	0,9920	0,0116	0,9870	0,0189	0,0305	0,9791
Электролитическое рафинирование	0,9999	0,0001	0,9999	0,0001	0,0002	0,9998
$H_k$ , бит	-	10,3787	-	6,8707	17,2494	-

**Таблица 5** - Мониторинг технологических переделов производства меди по способу «УОРКА»

Технологические переделы	Содержание $\alpha$		Извлечение $\beta$		$H_{\alpha\beta}$	$P_{\alpha\beta}$
	$\alpha$	$H_{\alpha'}$ , бит	$\beta$	$H_{\beta'}$ , бит		
Добыча	0,0100	6,6439	0,0100	6,6439	13,2878	0,0001
Обогащение	0,2150	2,2176	0,9270	0,1094	2,3270	0,1993
Плавка	0,5900	0,7612	0,9715	0,0417	0,8029	0,5732
Конвертирование	0,9885	0,0167	0,9285	0,1070	0,1237	0,9178

Огневое рафинирование	0,9930	0,0101	0,9860	0,0203	0,0304	0,9791
Электролитическое рафинирование	0,9999	0,0001	0,9999	0,0001	0,0002	0,9998
$H_k$ , бит	-	9,6496	-	6,9224	16,5720	-

**Таблица 6** - Мониторинг технологических переделов производства меди по способу плавки в жидкой ванне

Технологические переделы	Содержание $\alpha$		Извлечение $\beta$		$H_{\alpha\beta}$	$P_{\alpha\beta}$
	$\alpha$	$H_{\alpha'}$ , бит	$\beta$	$H_{\beta'}$ , бит		
Добыча	0,0100	6,6439	0,0100	6,6439	13,2878	0,0001
Обогащение	0,2400	2,0589	0,9610	0,0574	2,1163	0,2306
Плавка	0,5950	0,7490	0,9730	0,0395	0,7885	0,5789
Конвертирование	0,9750	0,0365	0,9470	0,0786	0,1151	0,9233
Огневое рафинирование	0,9930	0,0101	0,9810	0,0277	0,0378	0,9741
Электролитическое рафинирование	0,9999	0,0001	0,9999	0,0001	0,0002	0,9998
$H_k$ , бит	-	9,4985	-	6,8472	16,3457	-

**Таблица 7** - Мониторинг технологических переделов производства меди по способу ПВС

Технологические переделы	Содержание $\alpha$		Извлечение $\beta$		$H_{\alpha\beta}$	$P_{\alpha\beta}$
	$\alpha$	$H_{\alpha'}$ , бит	$\beta$	$H_{\beta'}$ , бит		
Добыча	0,0100	6,6439	0,0100	6,6439	13,2878	0,0001
Обогащение	0,2650	1,9159	0,9215	0,1179	2,0338	0,2442
Плавка	0,5700	0,8110	0,9625	0,0551	0,8661	0,5486
Конвертирование	0,9750	0,0365	0,9385	0,0916	0,1281	0,9150
Огневое рафинирование	0,9930	0,0101	0,9825	0,0255	0,0356	0,9756
Электролитическое рафинирование	0,9999	0,0001	0,9999	0,0001	0,0002	0,9998
$H_k$ , бит	-	9,4175	-	6,9341	16,3516	-

**Таблица 8** - Мониторинг технологических переделов производства меди по способу кислородно-факельной плавки

Технологические переделы	Содержание $\alpha$		Извлечение $\beta$		$H_{\alpha\beta}$	$P_{\alpha\beta}$
	$\alpha$	$H_{\alpha'}$ , бит	$\beta$	$H_{\beta'}$ , бит		
Добыча	0,0100	6,6439	0,0100	6,6439	13,2878	0,0001
Обогащение	0,2650	1,9159	0,9215	0,1179	2,0338	0,2442
Плавка	0,5700	0,8110	0,9625	0,0551	0,8661	0,5486
Конвертирование	0,9750	0,0365	0,9385	0,0916	0,1281	0,9150
Огневое рафинирование	0,9930	0,0101	0,9825	0,0255	0,0356	0,9756
Электролитическое рафинирование	0,9999	0,0001	0,9999	0,0001	0,0002	0,9998
$H_k$ , бит	-	9,4175	-	6,9341	16,3516	-

**Таблица 9** - Мониторинг технологических переделов производства меди по способу КИВЦЭТ плавки

Технологические переделы	Содержание $\alpha$		Извлечение $\beta$		$H_{\alpha\beta}$	$P_{\alpha\beta}$
	$\alpha$	$H_{\alpha'}$ , бит	$\beta$	$H_{\beta'}$ , бит		
Добыча	0,0100	6,6439	0,0100	6,6439	13,2878	0,0001
Обогащение	0,2500	2,0000	0,9650	0,0514	2,0514	0,2413
Плавка	0,6000	0,7370	0,9810	0,0277	0,7647	0,5886
Конвертирование	0,9750	0,0365	0,9215	0,1179	0,1544	0,8984
Огневое рафинирование	0,9950	0,0072	0,9870	0,0189	0,0261	0,9821
Электролитическое рафинирование	0,9999	0,0001	0,9999	0,0001	0,0002	0,9998

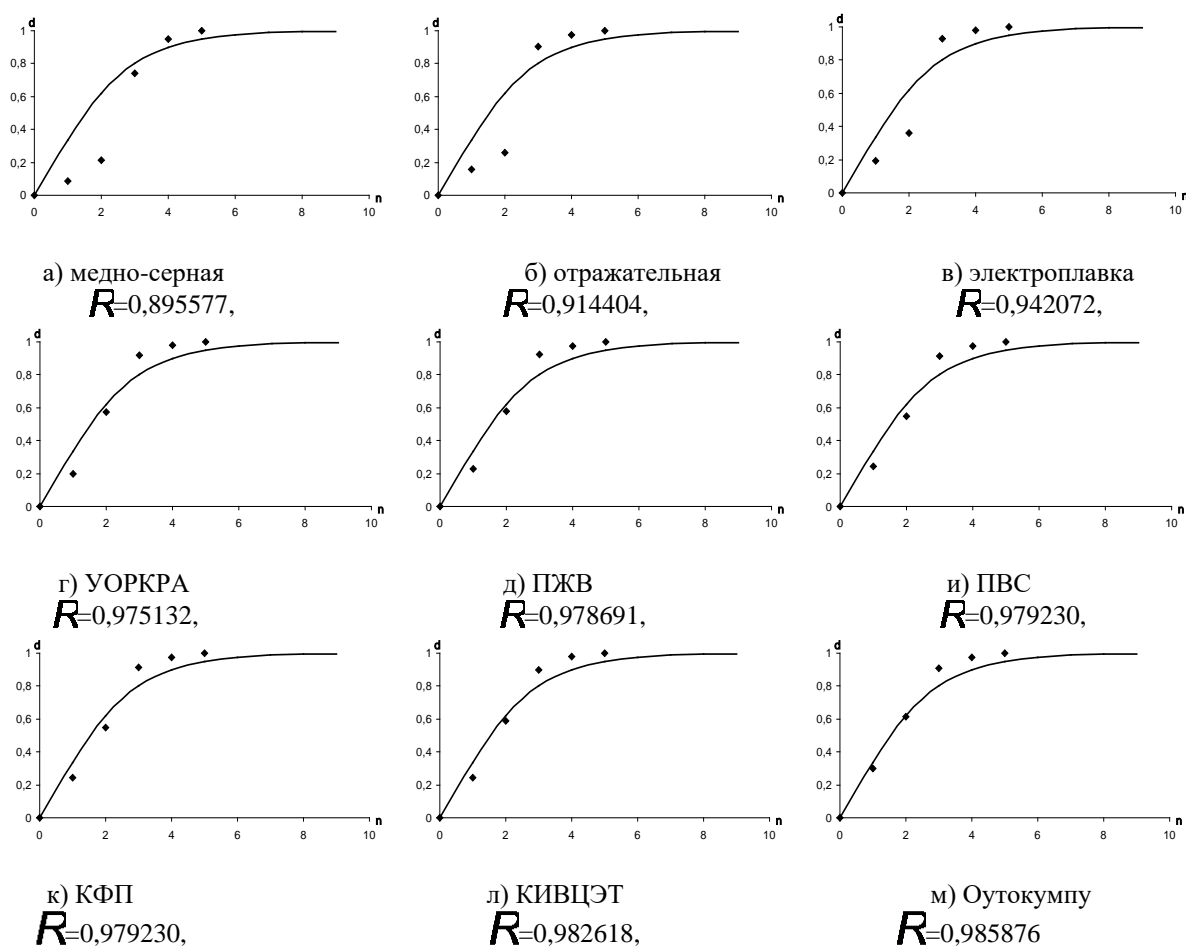
$H_k$ , бит	-	9,4247	-	6,8599	16,2846	-
-------------	---	--------	---	--------	---------	---

Таблица 10 - Мониторинг технологических переделов производства меди по способу «Оутокумпу»

Технологические переделы	Содержание $\alpha$		Извлечение $\beta$		$H_{\alpha\beta}$	$P_{\alpha\beta}$
	$\alpha$	$H_{\alpha}$ , бит	$\beta$	$H_{\beta}$ , бит		
Добыча	0,0100	6,6439	0,0100	6,6439	13,2878	0,0001
Обогащение	0,3050	1,7131	0,9770	0,0336	1,7467	0,2980
Плавка	0,6200	0,6897	0,9870	0,0189	0,7086	0,6119
Конвертирование	0,9750	0,0365	0,9320	0,1016	0,1381	0,9087
Огневое рафинирование	0,9930	0,0101	0,9840	0,0233	0,0334	0,9771
Электролитическое рафинирование	0,9999	0,0001	0,9999	0,0001	0,0002	0,9998
$H_k$ , бит	-	9,0934	-	6,8214	15,9148	-

Сопоставление расчетных данных по предлагаемой интегральной модели с практическими данными технологии производства меди проиллюстрируем в координатах  $n, d$  в соответствии с рисунком 1, расположив графики по мере возрастания их

корреляционной зависимости. Тесноту связи справочных и рассчитанных по предлагаемой модели данных оценим с помощью коэффициента нелинейной множественной корреляции.



$n$  – номер уровня,  $d$  – детерминация

Рисунок 1 – Сопоставление расчетных данных по интегральной модели (линии) с объединенными практическими показателями содержания и извлечения (точки) для различных технологий производства меди

В результате проведенных исследований с целью мониторинга реальных производственных схем на металлургических предприятиях Казахстана ПО «Жезказганцветмет», ПО «Балхашцветмет», АО «Казцинк», ТОО «KAZ Minerals Bozshakol» выявляется высокая корреляционная зависимость для автогенных процессов, среди которых ведущее место занимает финская плавка - «Оутокумпу». Наименьшей корреляционной зависимостью с новой моделью связаны шахтная и отражательная плавки, что в действительности указывает на то, что эти способы плавки далеко не удовлетворяют требованиям к современному металлургическому процессу [4]. На основании проведенных исследований [1,2,4,6] по способам плавки цветных металлов на примере производства меди нами установлены приоритетные автогенные процессы. Как показывает опыт развития металлургического производства, технология переработки медных, никелевых и некоторых свинцово-цинковых руд совершенствуется на базе автогенных процессов [8,9]. Данный факт подтверждается приведенными в данной работе расчетами, полученными на основе информационной энтропии Шеннона.

### Выводы

В качестве основных инструментов комплексного энтропийно-информационного анализа различных металлургических процессов производства цветных металлов с целью их усовершенствования использован новый метод оценки комплексной неопределенности технологической схемы, позволяющий установить ее надежность на основе фундаментальных закономерностей теории информации. Полученные информационные формулы для расчета уровневой и комплексной неопределенности и завершенности технологических переделов и схем могут быть использованы не только в металлургической, но и в любой другой технологии [10 - 15].

### Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного заказа по бюджетной подпрограмме 101 «Грантовое финансирование научных исследований», по приоритету «Интеллектуальный потенциал страны», подприоритет «Фундаментальные исследования в области естественных наук» 2012 – 2014 годы, № госрегистрации 0112PK02722 «Фундаментальные характеристики надежности технологических процессов как основа достижения требуемого качества продукции в области цветной и черной металлургии».

*Ссылка на данную статью:* Кажикенова С. Ш. Мониторинг качественных и количественных показателей технологических схем производства меди на предприятиях Казахстана // Комплексное использование минерального сырья. № 1 (312), 2020 стр. 79-86. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.10>

*Cite this article as:* Kazhikenova S. Sh. Monitoring of qualitative and quantitative indicators technological schemes for the production of copper at the enterprises of Kazakhstan [Monitoring of qualitative and quantitative indicators technological schemes for the production of copper at the enterprises of Kazakhstan] // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources*. No. 1 (312), 2020 pp. 79-86. (In Russian). <https://doi.org/10.31643/2020/6445.10>

## Сапалық және сандық көрсеткіштерді бақылау мыс өндірісінің технологиялық сұлбалары Қазақстанның кәсіпорындарында

Кажикенова С. Ш.

**Түйіндеме.** Әрбір процестің технологиялық белгісіздігін және толықтығын және схемасын бағалау үшін жаңа есептеу формулалары алынады. Күрделі жүйелердің идеалды иерархиялық құрылымы мен нақты металлургиялық мыс өндірістерінің технологиялық схемаларының құрылымы арасында жоғары корреляция пайда болады. Осылайша, бәсекелес технологиялық схемаларды салыстырмалы бағалау және қазіргі металлургиялық салаларды жетілдіру үшін теориялық негіздеу және бірыңғай ақпараттық заңдарды практикалық қолдану мәселесі ең технологиялық жолмен мақсатқа жетуді қамтамасыз етеді. Біздің жұмысымызда жүргізілетін зерттеулер толығымен өзіндік болып табылады. Жұмыстың айтарлықтай жоғары ғылыми деңгейі маңызды сақталу заңдарының негізінде химия-металлургиялық (және кез келген басқа) өндірістің объективті кешенді технологиялық құндылығын бейнелей-тін, тұтас алғанда бірыңғай көрсеткіш негізінде жеке технологиялық процестер мен сұлбаларды салыстырмалы бағалау және жетілдіру мақсатында өндірістегі практикалық міндеттерді шешу кезінде қазіргі ақпараттық технологияларды пайдаланумен анықталады. Тұтас алғанда типтік металлургия, бірінші кезекте, аса үлкен алуан түрлілікпен ерекшеленетін, түсті металдар өндірістерінің мысалында технологиялық сұлбаның кешенді

анықталмағандығын және аяқталғандығын есептеу үшін әрбір технологиялық операцияның алынған анықталмағандығы және аяқталғандығы формулаларын қолдану қарастырылған. Химия-металлургиялық процестерді және тұтас алғанда технологиялық сұлбаларды энтропия-ақпараттық талдаудың жаңа аспектілері, технологиялық жүйелердің деңгейлік және жүйелік детерминацияларын анықтау үшін жаңа есептеу формулалары ұсынылған.

**Түйін сөздер:** энтропия, ақпаратты талдау, мыс өндіру, металлургиялық процестер, технологиялық схемалар, сақталу заңы, мазмұны, өндіру.

## Monitoring of qualitative and quantitative indicators technological schemes for the production of copper at the enterprises of Kazakhstan

Kazhikenova S.Sh.

**Abstract.** New calculation formulas for estimating the technological uncertainty and completeness of each process and the scheme as a whole are derived. A high correlation is established between the ideal hierarchical structure of complex systems and the structure of technological schemes for real metallurgical copper productions. Thus, the problem of theoretical substantiation and practical application of unified information laws for the comparative assessment of competing technological schemes and improvement of existing metallurgical industries, ensuring the achievement of the goal in the most technological way, is solved. The studies carried out in the work are completely original. A significantly high scientific level of the work is defined by the use of modern information technologies in solving practical problems in the production with the aim of comparative estimation and improving individual technological processes and schemes on the whole on the basis of the unified index which represents an objective complex technological value of chemical-and-metallurgical (and any other) production on the basis of fundamental laws of conservation. There is considered using the formulae obtained for uncertainty and completeness of each technological operation for calculating the complex uncertainty and completeness of the technological scheme on the whole on the example of typical metallurgical productions, first of all, nonferrous metals characterized with the most variety. There are suggested new aspects of entropy-and-information analysis of chemical-and-metallurgical processes and technological schemes on the whole, new calculation formulae for determining the level and system determinations of technological systems.

**Keywords:** entropy, information analysis, copper production, metallurgical processes, technological schemes, conservation law, content, extraction.

### Литература

- [1] Kazhikenova S.Sh. , Information estimation on extraction and contents of technological redistribution at steel production // *Geomaterials. - Scientific Research Publishing, USA, 2012. – Vol.2. - №1. – P.24-27.* <https://doi.org/10.4236/gm.2012.21004>
- [2] Кажикенова С., Малышев В.П. Синергетическое совершенство производства стали путем рафинирования чугуна // *Известия вузов. Черная металлургия. - М., 2012.№1.С.5-8.*
- [3] Хартли Р. Передача информации / Теория информации и ее приложения. – М.: ИЛ, 1959. – С. 5-35.
- [4] Кажикенова С.Ш. Мониторинг технологических схем в производстве черных металлов // *Новые огнеупоры. – 2016.-№7. –С. 33-36.*
- [5] Malyshev V. P., Kazhikenova S.Sh., Turdukozhaeva A. A Qualitative and Quantitative Evaluation of the Technological Processes in the Metallurgy of Nonferrous Metals // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2009. - Vol. 50. No.4. – pp. 335–337.* <https://doi.org/10.3103/s106782120904004x>
- [6] Гудима Н. В., Шейн Я. П. Краткий справочник по металлургии цветных металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 536 с.
- [7] Kazhikenova S.Sh. Monitoring of Process Flow Diagrams in the Production of Ferrous Metals // *Refractories and Industrial Ceramics. – SpringerLink, 2016. - Vol.57, № 4. – P. 360-363* <https://doi.org/10.1007/s11148-016-9984-8>
- [8] Тарасов А. В. Производство цветных металлов и сплавов. Справочник в 3-х томах. – М.: Металлургия, 2001.
- [9] Кожахметов С.М. Исследования в области теории и технологии автогенных процессов: Избранные труды. – Алматы, 2005. – 460с.
- [10] Volodin V. N., Tuleushev Y. Zh., Kenzhaliyev B. K., Trebukhov S. A. Thermal degradation of hard alloys of the niobium-cadmium system at low pressure // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a [Complex Use of Mineral Resources]. № 1 (312), 2020. pp. 41-47.* <https://doi.org/10.31643/2020/6445.05>

- [11] Kenzhaliyev B.K, Surkova T.Y, Yessimova D.M. Concentration of rare-earth elements by sorption from sulphate solutions // *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'a* [Complex Use of Mineral Resources]. 2019. 3, 5-9. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.22>
- [12] Kenzhaliyev B. K. Innovative technologies providing enhancement of nonferrous, precious, rare and rare earth metals extraction // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a* [Complex Use of Mineral Resources]. – 2019. – №3 (310). -Page: 64-75. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.30>
- [13] Zhabbasbayev, U., Ramazanova, G., Kenzhaliev, B., Sattinova, Z., & Shakhov, S. Experimental and calculated data of the beryllium oxide slurry solidification. *Applied Thermal Engineering*, 96, 2016, 593–599. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.11.114>
- [14] Malyshev V. P., Makasheva A. M. Distribution and entropy of Boltzmann as infinite convergent consequences // *Bulletin of the University of Karaganda-Physics*. – 2018. – Vol.3, (91).- P. 42-58
- [15] Malyshev V. P., Makasheva A. M., Zubrina Yu. S. Gambling as a Social Evil Which Has Been Grown on the Real Probability of a Random Win // *Bulletin of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan*. – 2015. – Vol.5. - P.115-118

## References

- [1] Kazhikenova S.Sh. , Information estimation on extraction and contents of technological redistribution at steel production // *Geomaterials*. - Scientific Research Publishing, USA, **2012**. – Vol.2. - №1. – P.24-27, (In Eng.). <https://doi.org/10.4236/gm.2012.21004>
- [2] Kazhikenova S., Malyshev V.P. Sinergeticheskoye sovershenstvo proizvodstva stali putem rafinirovaniya chuguna // *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya* [Synergetic perfection of steel production by refining cast iron // *News of universities. Ferrous metallurgy*]. - M., **2012**. №1.p.5-8. (In Rus.).
- [3] Khartli R. Peredacha informatsii / *Teoriya informatsii i yeye prilozheniya* [Information Transfer / Information Theory and Its Applications]. – M., **1959**. – P. 5-35. (In Rus.).
- [4] Kazhikenova S.SH. Monitoring tekhnologicheskikh skhem v proizvodstve chernykh metallov // *Novyye ognepory* [Monitoring of technological schemes in the production of ferrous metals // *New refractories*]. – **2016**.-№7. –p. 33-36. (In Rus.).
- [5] Malyshev V. P., Kazhikenova S.Sh., Turdukozhaeva A. A Qualitative and Quantitative Evaluation of the Technological Processes in the Metallurgy of Nonferrous Metals // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. – **2009**. - Vol. 50. No.4. – pp. 335–337, (In Eng.) <https://doi.org/10.3103/s106782120904004x>
- [6] Gudima N. V., Sheyn Ya. P. *Kratkiy spravochnik po metallurgii tsvetnykh metallov*. – M.: Metallurgiya [A brief guide to the metallurgy of non-ferrous metals. - M.: Metallurgy], **1975**. p. 536 (In Rus.).
- [7] Kazhikenova S.Sh. Monitoring of Process Flow Diagrams in the Production of Ferrous Metals // *Refractories and Industrial Ceramics*. – SpringerLink, **2016**. - Vol.57, № 4. – P. 360-363, (In Eng.). <https://doi.org/10.1007/s11148-016-9984-8>
- [8] Tarasov A. V. *Proizvodstvo tsvetnykh metallov i splavov. Spravochnik v 3-kh tomakh*. – M.: Metallurgiya [Production of non-ferrous metals and alloys. Reference book in 3 volumes. - M.: Metallurgy], **2001**. (In Rus.).
- [9] Kozhakhmetov S.M. *Issledovaniya v oblasti teorii i tekhnologii avtogennykh protsessov: Izbrannyye trudy* [Research in the theory and technology of autogenous processes], Almaty, **2005**. p. 460. (In Rus.).
- [10] Volodin V. N., Tuleushev Y. Zh., Kenzhaliyev B. K., Trebukhov S. A. Thermal degradation of hard alloys of the niobium-cadmium system at low pressure // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a* [Complex Use of Mineral Resources]. № 1 (312), **2020**. pp. 41-47. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.05> (In Eng.).
- [11] Kenzhaliyev B.K, Surkova T.Y, Yessimova D.M. Concentration of rare-earth elements by sorption from sulphate solutions // *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'a* [Complex Use of Mineral Resources]. **2019**. 3, 5-9. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.22> (In Eng.).
- [12] Kenzhaliyev B. K. Innovative technologies providing enhancement of nonferrous, precious, rare and rare earth metals extraction // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a* [Complex Use of Mineral Resources]. – **2019**. – №3 (310). -Page: 64-75. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.30> (In Eng.).
- [13] Zhabbasbayev, U., Ramazanova, G., Kenzhaliev, B., Sattinova, Z., & Shakhov, S. Experimental and calculated data of the beryllium oxide slurry solidification. *Applied Thermal Engineering*, 96, **2016**, 593–599. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.11.114> (In Eng.).
- [14] Malyshev V. P., Makasheva A. M. Distribution and entropy of Boltzmann as infinite convergent consequences // *Bulletin of the University of Karaganda-Physics*. – **2018**. – Vol.3, (91).- P. 42-58, (In Eng.).
- [15] Malyshev V. P., Makasheva A. M., Zubrina Yu. S. Gambling as a Social Evil Which Has Been Grown on the Real Probability of a Random Win // *Bulletin of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan*. – **2015**. – Vol.5. - P.115-118, (In Eng.).

## МАЗМҰНЫ

*Козырева Л. В., Фадеев О. В., Юдин А. О.*

МЕТАЛЛ ОРГАНИКАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ CVD-ӘДІСІМЕН МЕТАЛЛ  
ЖАБЫНДАРЫН ЖАҒУДЫҢ ҚАУІПСІЗ ӘДІСТЕРІН ӘЗІРЛЕУ АЛГОРИТМІ ..... 5

*Мейірбеков М. Н., Исмаилов М. Б.*

КӨМІРПЛАСТИК ПЕН ЭПОКСИД ШАЙЫРЫНЫҢ МЕХАНИКАЛЫҚ  
ҚАСИЕТТЕРІНЕ КАУЧУКТИҢ ӘСЕРІ (ШОЛУ) ..... 11

*Крысенко Г. Ф., Эпов Д. Г., Медков М. А., Меркулов Е. Б.*

ИЛЬМЕНИТ КОНЦЕНТРАТЫН АММОНИЙ СУЛЬФАТЫМЕН АШУ  
МҮМКІНДІГІН ЗЕРТТЕУ ..... 22

*Досмұхамедов Н.Қ., Жолдасбай Е.Е.*

МЫСТЫ-ҚОРҒАСЫНДЫ ШТЕЙННЕН Cu, Pb, As, Sb ШЛАКҚА ЕРІГШТІГІ ..... 31

*Володин В. Н., Тулеушев Ю. Ж., Кенжалиев Б. К., Требухов С. А.*

ТӨМЕН ҚЫСЫМДА НИОБИЙ-КАДМИЙ ЖҮЙЕСІНДЕГІ ҚАТТЫ  
ҚОРЫТПАЛАРДЫҢ ТЕРМИЯЛЫҚ ҚҰЛДЫРАУЫ ..... 41

*Тусбаев Б.Н., Акимжанов Ж.А., Колесниченко В.Е., Стогов А.В.*

ХРОМ ТҮЙІРШКТЕРІН ӨНДІРУ КЕЗІНДЕ ПАЙДА БОЛАТЫН ШЛАМДЫ ТИІМДІ  
СУСЫЗДАНДЫРУҒА БАЙЛАНЫСТЫ ХРОМ ШЫҒЫНЫН АЗАЙТУ ..... 48

*Тутанова С.К., Тутанова М. С.*

ЖАҚЫНДАТЫЛҒАН ҚАТТАР ҚАЗБАЛАРЫНЫҢ ҰТЫМДЫ ОРНАЛАСУЫН  
АНЫҚТАУ ..... 54

*Есенгараев Е. К., Баимбетов Б. С., Мамяченков С. В., Сурымбаев Б. Н., Прозор Н.Г.*

КЕННІҢ ӘР ТҮРЛІ ІРІЛГІНДЕ НАТРИЙ АЦЕНАТЫН ҚОЛДАНУМЕН АЛТЫНДЫ  
ЦИАНИДТЫ ШАЙМАЛАУ ПРОЦЕСІН ЗЕРТТЕУ ..... 59

*Бекбергенов Д. К., Джангулова Г. К., Бектур Б. К.*

ДОН ХРОМИТ ШАХТАЛАРЫНЫҢ ТЕРЕҢ ГОРИЗОНТТАРЫНДАҒЫ АРАЛАС  
ГЕОТЕХНОЛОГИЯ КЕЗІНДЕГІ ТАЗАРТУ ЖҰМЫСТАРЫНЫҢ ШЕКАРАЛЫҚ  
ӘСЕРІН АНЫҚТАУ ..... 69

*Кажикенова С. Ш.*

САПАЛЫҚ ЖӘНЕ САНДЫҚ КӨРСЕТКІШТЕРДІ БАҚЫЛАУ МЫС ӨНДІРІСІНІҢ  
ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ СҰЛБАЛАРЫ ҚАЗАҚСТАННЫҢ КӘСІПОРЫНДАРЫНДА ....78

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Козырева Л. В., Фадеев О. В., Юдин А. О</i> АЛГОРИТМ РАЗРАБОТКИ БЕЗОПАСНЫХ СПОСОБОВ НАНЕСЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ CVD-МЕТОДОМ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ .....	5
<i>Мейірбеков М. Н., Исмаилов М. Б.</i> ВЛИЯНИЕ КАУЧУКА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ И УГЛЕПЛАСТИКА (ОБЗОР) .....	11
<i>Крысенко Г. Ф., Эпов Д. Г., Медков М. А., Меркулов Е. Б.</i> ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ВСКРЫТИЯ ИЛЬМЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА СУЛЬФАТОМ АММОНИЯ .....	22
<i>Досмухамедов Н.К., Жолдасбай Е.Е.</i> РАСТВОРИМОСТЬ Cu, Pb, As, Sb ИЗ МЕДНО-СВИНЦОВЫХ ШТЕЙНОВ В ШЛАК	31
<i>Володин В. Н., Тулеушев Ю. Ж., Кенжалиев Б. К., Требухов С. А.</i> ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ НИОБИЙ- КАДМИЙ ПРИ НИЗКОМ ДАВЛЕНИИ .....	41
<i>Тусбаев Б.Н., Акимжанов Ж.А., Колесниченко В.Е., Стогов А.В.</i> СНИЖЕНИЕ ПОТЕРЬ ХРОМА ЗА СЧЕТ ЭФФЕКТИВНОГО ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ШЛАМОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ХРОМОВЫХ ОКАТЫШЕЙ	48
<i>Тутанова С.К., Тутанова М. С.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЦИОНАЛЬНОГО РАСПОЛОЖЕНИЯ ВЫРАБОТОК СБЛИЖЕННЫХ ПЛАСТОВ .....	54
<i>Есенгараев Е. К., Баимбетов Б. С., Мамяченков С. В., Сурымбаев Б. Н., Прозор Н. Г.</i> ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ЦИАНИДНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА С ПРИМЕНЕНИЕМ АЦЕТАТА НАТРИЯ ПРИ РАЗЛИЧНОЙ КРУПНОСТИ РУДЫ ....	59
<i>Бекбергенов Д. К., Джангулова Г. К., Бектур Б. К.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНИЧНОГО ВЛИЯНИЯ ОЧИСТНЫХ РАБОТ ПРИ КОМБИНИРОВАННОЙ ГЕОТЕХНОЛОГИИ НА ГЛУБОКИХ ГОРИЗОНТАХ ШАХТ ДОНСКИХ ХРОМИТОВ .....	69
<i>Кажикенова С. Ш.</i> МОНИТОРИНГ КАЧЕСТВЕННЫХ И КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ПРОИЗВОДСТВА МЕДИ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ КАЗАХСТАНА.....	78



## CONTENTS

<i>Kozyreva L. V., Fadeev O. V., Yudin A. O.</i> THE ALGORITHM OF DEVELOPMENT SAFE METHODS FOR DEPOSITING METALLIC COATINGS BY CVD-METHOD OF ORGANOMETALLIC COMPOUNDS	5
<i>Meirbekov M. N., Ismailov M. B.</i> THE EFFECT OF RUBBER ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY AND CARBON FIBER (REVIEW)	11
<i>Krysenko G. F., Epov D. G., Medkov M. A., Merkulov E. B.</i> STUDYING OF POSSIBILITY FOR BREAKDOWN OF ILMENITE CONCENTRATE WITH AMMONIUM SULPHATE	22
<i>Dosmukhamedov N. K., Zholdasbay E. E.</i> THE SOLUBILITY OF CU, PB, AS, SB OF COPPER-LEAD MATTE IN THE SLAG	31
<i>Volodin V. N., Tuleushev Y. Zh., Kenzhaliyev B. K., Trebukhov S. A.</i> THERMAL DEGRADATION OF HARD ALLOYS OF THE NIOBIUM-CADMIUM SYSTEM AT LOW PRESSURE	41
<i>Tusbayev B.N., Akimzhanov Z.A., Kolesnichenko V.Y., Stogov A.</i> DECREASE IN CHROMIUM LOSSES DUE TO THE EFFECTIVE DEHYDRATION OF SLUDGE GENERATED DURING THE PRODUCTION OF CHROMIUM PELLETS	48
<i>Tutanov S.K., Tutanova M.S.</i> DETERMINATION OF RATIONAL LOCATION OF WORKING OF THE PULLED TOGETHER LAYERS	54
<i>Yessengarayev Ye. K., Baimbetov B. S., Mamyachenkov S. V., Surimbayev B. N., Prozor N. G.</i> STUDY OF THE PROCESS OF CYANIDE LEACHING OF GOLD USING SODIUM ACETATE AT DIFFERENT ORE SIZES	59
<i>Bekbergenov D., Jangulova G., Bektur B.</i> DETERMINATION OF THE BOUNDARY INFLUENCE OF CLEANING WORKS AT COMBINED GEOTECHNOLOGY ON DEEP DONGOK MINES HORIZONS	69
<i>Kazhikenova S.Sh.</i> MONITORING OF QUALITATIVE AND QUANTITATIVE INDICATORS TECHNOLOGICAL SCHEMES FOR THE PRODUCTION OF COPPER AT THE ENTERPRISES OF KAZAKHSTAN	78

Технические редакторы:

*Г.К. Касимова, Т. И. Кожрахметов, Ж. А. Карбоз, Н. Ж. Артыкбаев*

Верстка на компьютере:

*Г.К. Касимова, Н. Ж. Артыкбаев*

Веб дизайнер:

*Н. Ж. Артыкбаев*

Подписано в печать 11.03.2020 г.

Издание Satbayev university

Институт металлургии и обогащения

Отдел интеллектуальной собственности и международного сотрудничества

050010, г. Алматы, Казахстан, ул. Шевченко, д.29/133

Телефон рабочий: +7 (727) 298-45-19

E-mail: [journal@kims-imio.kz](mailto:journal@kims-imio.kz)