

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

• ————— • **3 (314)** • ————— •

**Комплексное
Использование
Минерального
Сырья**

**Complex
Use of
Mineral
Resources**

**ШІЛДЕ - ҚЫРКҮЙЕК 2020
JULY - SEPTEMBER 2020
ИЮЛЬ - СЕНТЯБРЬ 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 **Багдаулет КЕНЖАЛИЕВ**

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

Тех. ғыл. канд. **Ринат АБДУЛВАЛИЕВ**, Металлургия және Кен байыту институты, Қазақстан;
Ph.D, профессор **Ата АҚЧИЛ**, Сулейман Демирел университеті, Испарта, Түркия;
Ph.D, доцент **Рухола АШИРИ**, Исфахан технологиялық университеті, Исфахан, Иран;
ҚР ҰҒА академигі, профессор **Абдуали БАЕШОВ**, Қазақстан;
Тех. және физ.-мат. ғыл. др. **Валерий ВОЛОДИН**, Металлургия және Кен байыту институты, Қазақстан;
Тех. ғыл. др., доцент **Нурхадиянто ДИДИК**, Джокьякарта мемлекеттік университеті, Индонезия;
ҚР ҰҒА академигі, профессор **Мұрат ЖҰРЫНОВ**, Қазақстан;
Химия ғылымдарының докторы **Лариса ЗЕМСКОВА**, Химия институты, Владивосток, Ресей;
Химия ғылымдарының кандидаты **Александр КАСИКОВ**, Ресей ғылым академиясы, Апатити, Ресей;
Хим. ғыл. др. **Зулхаир МАНСУРОВ**, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан;
PhD, доцент **МД Азри Отхуман МИДИН**, Малайзия ғылым университеті, Гелугор, Малайзия;
Ph.D, профессор **Бражендра МИШРА**, Вустер Политехникалық институты, Вустер, АҚШ;
Ph.D, профессор **Эль-Сайед НЕГИМ**, Ұлттық зерттеу орталығы, Каир, Египет;
Тех. ғыл. др. **Анатолий НИКОЛАЕВ**, Наноматериалдарды зерттеу орталығы, Апатити, Ресей;
Ph.D, профессор **Димитар ПЕШЕВ**, Химиялық технология және металлургия университеті, София, Болгария;
Ph.D, профессор **Сергей ТАРАСОВ**, Күш физикасы және материалтану институты, Томск, Ресей;
РҒА академигі, профессор **Валентин ЧАНТУРИЯ**, Мәскеу, Ресей;
Техника ғылымдарының докторы, профессор **Арман ШАХ**, Сұлтан Идрис білім беру университеті, Малайзия.

Ж а у а п т ы х а т ш ы

Гүлжайна Касымова

Редакция мекен жайы:

Металлургия және кен байыту институты
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) 298-45-19
E mail: journal@kims-imio.kz, product-service@kims-imio.kz
www.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 Күәлігі

© «Металлургия және кен байыту институты» АҚ, 2020

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

Editorial board:

Cand. of Tech. Sci. **Rinat ABDULVALIYEV**, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, Kazakhstan;
Ph.D. **Ata AKÇİL**, Professor of Engineering Faculty, Isparta, Turkey;
Ph.D **Rouhollah ASHRI**, associate professor of Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran;
Academician of Kazakh Republic National Academy of Sciences **Abduali BAESHOV**, Kazakhstan;
Dr. Tech., Phys-math. Sci., professor **Valeryi VOLODIN**, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, Kazakhstan;
Dr.Sci.Tech., **Nurhadiyanto DIDIK**, associate professor of Yogyakarta State University, Yogyakarta, Indonesia;
Academician of Kazakh Republic National Academy of Sciences **Murat ZHURINOV**, Kazakhstan;
Dr.Sci.Chem. **Larisa ZEMSKOVA**, Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russia;
Cand.Chem.Sci. **Alexander KASIKOV**, professor of Institute of Chemistry Kola Science Centre, Apatity, Russia;
Dr.Sci.Chem. **Zulhair MANSUROV**, professor of Al Farabi Kazakh National University, Kazakhstan;
Ph.D. **MD Azree Otuman MIDIN** associate professor of University Sains Malaysia, Penang, Malaysia;
Ph.D. **Brajendra MISHRA**, Professor of Metallurgical & Materials Engineering Department, Colorado, USA;
Ph.D. **El-sayed NEGIM**, Professor of National Research Centre, Cairo, Egypt;
Dr. of Tech. Sci. **Anatoliy NIKOLAEV**, Nanomaterials Research Centre Kola Science Centre, Apatity, Russia;
Ph.D **Dimitar PESHEV**, professor of University of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia, Bulgaria;
Ph.D **Sergei TARASOV** professor of Institute of Strength Physics and Materials Science, Tomsk, Russia;
Academician of Russian Academy of Science **Valentin CHANTURIYA**, Moscow, Russia;
Dr.Sci.Tech. **Arman SHAH**, professor of Universiti Pendidikan Sultan Idris, Tanjong Malim, Malaysia.

Executive secretary

Gulzhaina Kassymova

Address:

Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation
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) 298-45-19
E mail: journal@kims-imio.kz, product-service@kims-imio.kz
www.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

Главный редактор доктор технических наук, профессор **Багдаулет КЕНЖАЛИЕВ**

Редакционная коллегия:

Кандидат химических наук **Ринат АБДУЛВАЛИЕВ**, Институт Metallургии и Обогащения, Казахстан;
Ph.D, профессор **Ата АКЧИЛ**, Университет Сулеймана Демиреля, Испарта, Турция;
Ph.D, доцент, **Рухола АШИРИ**, Исфahanский технологический университет, Исфahan, Иран;
Академик НАН РК, профессор **Абдуали БАЕШОВ**, Казахстан;
Доктор технических и физ.-мат. наук **Валерий ВОЛОДИН**, Институт Metallургии и Обогащения, Казахстан;
Др. тех. н., доцент **Нурхадиянто ДИДИК**, Джокьякартский государственный университет, Индонезия;
Академик НАН РК, профессор **Мурат ЖУРИНОВ**, Казахстан;
Др. хим. н. **Лариса ЗЕМСКОВА**, Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия;
Кан. хим. н. **Александр КАСИКОВ**, Институт химии имени Тананаева, Апатиты, Россия;
Др. хим. н., проф. **Зулхаир МАНСУРОВ**, Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Казахстан;
PhD, доцент **МД Азри Отхуман МИДИН**, Научный Университет Малайзии, Гелугор, Малайзия;
Ph.D, профессор **Бражендра МИШРА**, Вустерский политехнический институт, Вустер, США;
Ph.D, профессор **Эль-Сайед НЕГИМ**, Национальный исследовательский центр, Каир, Египет;
Др. тех. н. **Анатолий НИКОЛАЕВ**, Центр исследования наноматериалов, Апатиты, Россия;
Ph.D, профессор **Димитар ПЕШЕВ**, Университет химической технологии и metallургии, София, Болгария;
Ph.D, профессор **Сергей ТАРАСОВ**, Институт физики прочности и материаловедения, Томск, Россия;
Академик РАН, профессор **Валентин ЧАНТУРИЯ**, Москва, Россия;
Кан. хим. н., проф. **Арман ШАХ**, Педагогический университет Султана Идриса, Танджунг Малим, Малайзия.

Ответственный секретарь

Гулжайна Касымова

Адрес редакции:

Институт Metallургии и Обогащения
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) 298-45-19
E mail: journal@kims-imio.kz, product-service@kims-imio.kz
www.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 metallургии и обогащения»

Журнал перерегистрирован в Комитете государственного контроля в област и связи,
информатизации и средств массовой информации
Министерства информации и коммуникации Республики Казахстан
Свидетельство № 16180-Ж от 18 октября 2016 г.



DOI: 10.31643/2020/6445.21

UDC 669.432.669.046.42

IRSTI 53.37.31

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

Converting of copper-lead matte: loss of gold and silver with slag

***Dosmukhamedov N. K., Argyn A. A., Zholdasbay E. E., Kurmanseitov M. B.**

Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

**Corresponding author email: n.dosmukhamedov@satbayev.university*

Received: 01 May 2020 / Peer reviewed: 04 June 2020 / Accepted: 03 July 2020

Abstract. Based on comprehensive studies, including methods of elemental, X-ray phase analysis and mineralogical studies of solid slag and dust samples, quantitative ratios of the forms of finding copper, lead and precious metals are determined, a mechanism for the distribution of gold and silver between converting products is established. It is shown that the loss of gold and silver under the conditions of converting of copper-lead matte is associated with their redistribution between converter slag and dust. It was established that the loss of gold with converter slag and dust is determined by the content of mechanical losses of copper in them. Loss of silver in the slag is determined by the content of lead in them. As a result of mathematical processing of the compositions of the converting products, the regression equation of pair correlation is constructed, which describes the dependence of the gold loss in slag on the mechanical loss of copper in it with a high correlation coefficient ($r = 0.92$). An increase in mechanical losses of copper in slag from 0.5 to 0.95% leads to an increase in the gold content in slag by more than 1.5 times. An increase in the copper content in the form of sulfide in dust from 1.5 to 3% increases the gold content in dust from 2 to 7%. Unlike gold, silver is highly correlated with lead. An increase in the content of lead in slag from 17 to 25% increases the silver content in it from 100 to 150 g / t. It is shown that in the process of converting copper-lead matte, it is necessary to provide measures to minimize losses of copper and lead in slag, which will reduce the gold and silver contents in them and significantly increase their extraction into blister copper. To reduce the loss of gold, a solution is necessary on the one hand, the task of reducing the mechanical loss of copper with slag, and on the other, minimizing dust removal under conditions of converting copper-lead mattes.

Keywords: copper-lead matte, slag, dust, metal loss, extraction, copper, gold, silver.

Information about authors:

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

Argyn Aidar Abdilmalikuly – Doctoral student, Satbayev University, 050013, Almaty, 22 Satbayev st., Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0001-5001-4687, E-mail: aidarargyn@gmail.com

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

Kurmanseitov Murat Baurzhanuly – Researcher, Satbayev University, 050013, Almaty, 22 Satbayev st., Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0001-5008-2866, E-mail: murat.kmb@mail.ru

Introduction

Since copper is the second functional metal after iron, the copper production process has an important value. The most common method for the production of copper is the pyrometallurgical treatment of

sulfide concentrates in two stages: the first one is the smelting operation where copper matte is obtained, and then the second one is the processing of matte by converting to produce blister copper. Almost all

metallurgical plants producing copper, as well as lead, consider processing of mattes in Pierce-Smith converters.

The theory and practice of converting of copper matte is well established and is described in detail in the scientific literature [1, 2, 3]. Nevertheless, despite the extensive theoretical material [4, 5, 6], the issues of the behavior of gold and silver as well as the studies of the causes and factors affecting their extraction into blister copper remain to be further investigated. The study of this issue has an exceptional interest from the point of view of the complexity of the use of raw materials [7] and increasing the extraction of precious metals into the final product. This shows a great interest in studying of the issue particularly related to the process of converting of copper-lead mattes obtained in lead production [8, 9].

A distinctive feature of lead mattes obtained by KazZinc Ltd. in the processes of mine reduction and mine contractile smelting is elevated lead content up to 30 (wt.)% [10]. The high concentration of lead in mattes has a significant effect on the behavior of precious metals in the converting process. It is clearly seen from the results of industrial data: an increase in the lead content in converter slags to 35% leads to an increase in the concentration of silver and gold in slag to 200 and ~ 1.0 g/t, respectively. The circulation of converter slag in the “smelting - converting” chain leads to an increase not only in the total losses of lead, but also in precious metals due to their “smearing” between the smelting products [11].

It is noted that the integration of lead with gold and silver is not entirely unambiguous as it is considered in metallurgy. This is especially pronounced for reduction smelting with the production of copper-lead matte. In article [12], it was established that the losses of gold with slag in the conditions of mine contractile smelting of lead intermediate products and recycled materials does not depend on the lead content in matte and slag. An increase in the losses of gold with slag is accompanied by an increase in the mechanical losses of copper in the slag. Under oxidizing conditions of converting even greater increase in the mechanical losses of copper with slag is expected due to the increased content of magnetite in it. Therefore, the study of the behavior of gold in the process of converting of copper-lead matte depending on the mechanical losses of copper with converter slag requires additional research. According to our view, creating conditions for deep sublimation of lead and reducing losses of lead and copper with slag will significantly increase the extraction of gold and silver into blister copper. The relevance of the study of this issue is enhanced by the fact that a significant concentration of lead and copper in dust (including

the sulfide form of copper) leads to an increase in the losses of gold and silver with dust as well, reducing their overall extraction into blister copper.

The purpose of this work is to study the mechanism of losses of gold and silver with converter slag and dust under conditions of converting of copper-lead mattes.

Methods of conducting technological experiments

From the theory and practice of converting copper mattes it is known that the main factors affecting the distribution of non-ferrous, noble and related metal impurities between the conversion products are their matte content, slag composition, matte metallization and temperature. Acting in conjunction, these factors determine a very complex picture of the transition of non-ferrous metals to slag. It is impossible to quantitatively describe this whole set, not only theoretically, but also statistically, according to factory data. When conducting statistical analysis, significant difficulties arise due to the lack of factory data. Thus, in KazZinc Ltd, in the process of converting copper-lead mattes in shift slag analyzes, the content of copper, noble and related metal impurities (As, Sb, Pb) is not determined. Given these shortcomings, in the experimental part of the work, first of all, the task was to identify the influence of the most significant factors on the distribution of non-ferrous and noble metals between conversion products, to determine the most important dependencies characterizing their losses, and to construct the corresponding statistical dependencies.

During this stage of the work, the main attention was paid to the analysis of these conversion products - copper-lead matte, converter slag and dust. For this, the results of monthly factory analyzes of matte, slag and dust samples were taken and comprehensive studies were carried out to determine the total elemental composition of the samples. In total, data from 65 samples were processed, which is quite enough to identify significant dependencies.

Comprehensive studies of sample compositions included the X-ray spectral microanalysis method using a Super Probe 733 electron probe microanalysis (Jeol, Japan). In order to increase the reliability of the results and evaluate the statistical analysis, the elemental composition of matte, converter slag and dust samples was additionally studied using an Agilent 7700 Series ICP-MS inductively coupled plasma mass spectrometer.

Additional mineralogical studies on the surface structure of solid air-hardened matte and slag samples were carried out using a Neofot microscope (Carl Zeiss AG, Germany). Micro and morphological analysis of the surface of individual slag samples was

carried out using a JEOL EDS System (USA) electron scanning microscope.

X-ray diffractometric analysis was carried out on a Cu K α - radiation, β -filter. Conditions for recording diffractograms: U = 35 kV; I = 20 mA; θ -2 θ survey; detector 2 deg / min.

Results and discussion

Converting of copper-lead matte at KazZinc Ltd. is carried out in 12-ton converters with the addition of quartz flux containing 65% SiO₂. Flux consumption is 2 tons per ton of produced blister copper. The converter is equipped with 10 tuyeres with a diameter of d=38 mm to supply air blast. Air consumption is 7.5 thousand m³/h.

Around 60 tons of matte per day are processed in the converting stage with incomplete loading of production capacities. The blister copper obtained during converting corresponds to the BLC-1 grade (Cu - not less than 95%; Pb - not more than 2%) and BLC-2 grade (Cu - not less than 90%; Pb - not more than 4%) and is regulated by the requirement of CT AO 30884350-004-2007.

As the results of article [8], it indicates that the distribution coefficient of copper varies widely - from 25 to 45, depending on the variation of its content in matte in the range from 30 to 45%. The final lead content in blister copper is strongly correlated with the content of non-ferrous metals in the matte: under converting conditions, the lead content in blister copper decreases with an increase in the total content of non-ferrous metals in matte.

Taking into account that the process of converting of copper-lead matte is carried out without adding any cold additives, a significant influence of the composition of the matte, in particular the content of copper and lead, on the distribution of gold and silver between the converting products should be considered. It was established in article [12] that the losses of gold with slag under the conditions of mine contractile smelting is mainly determined by the part of mechanical losses of copper in the slag. Moreover, the more mechanical losses of copper with slag, the greater the losses of gold with it. At the same time, it was shown that an increase in the content of lead in slags only slightly affects the loss of gold with slag. The lead content in the slag shows a close direct relationship exclusively with the silver content in the slag. Therefore, it can be assumed that the main indicator determining the losses of gold with converter slag and dust is the proportion of mechanical losses of copper in them, and the losses of silver is determined by the content of lead in these products. To check the offered approaches, the samples of converter slags and dust were subjected to X-ray phase and elemental analysis methods as well as mineralogical studies. 12 samples of converter slag and dust were examined. The phase composition of the converter slag and dust showed good constant regardless of fluctuations in the content of copper, lead, gold and silver in them. The results of a semiquantitative X-ray phase analysis of converter slag and dust samples are shown in Tables 1 and 2.

Table 1 – Results of semi-quantitative analysis of converter slag

Name of the phase	Formula	Composition, %
Chalcosine	Cu ₂ S	0.73
Copper oxide	Cu ₂ O	4.41
Intermetallic compounds	Cu ₃ (As, Sb)	1.11
Lead oxide	PbO	23.84
Zinc oxide	ZnO	3.14
Fayalit	Fe ₂ SiO ₄	41.97
Magnetite	Fe ₃ O ₄	4.41
Arsenic oxide	As ₂ O ₅	2.15
Antimony oxide	Sb ₂ O ₅	0.3

Table 2 – Results of semi-quantitative analysis of converter dust

Name of the phase	Formula	Composition, %
Lead sulphate	PbSO ₄	31.06
Lead oxide	PbO	23.71
Chalcosine	Cu ₂ S	5.38
Copper oxide	Cu ₂ O	0.21
Sphalerite	ZnS	5.04
Iron oxide	FeO	0.9
Arsenic oxide	As ₂ O ₃	15.28
Antimony oxide	Sb ₂ O ₃	9.56
Silica	SiO ₂	2.32
Calcium oxide	CaO	1.23

Mineralogical studies of solid samples of converter slag showed the predominant presence of copper in their oxide form (~85%). The proportion of copper identified as a mechanical suspension of matte is ~11.5%. Insignificant amounts of intermetallic compounds of copper with arsenic and antimony as well as ferrites were found.

Lead was found mainly in the form of oxide bound to quartz in silicate and in small amounts in the form of dissolved metal and sulfide, which is in good agreement with the data of work [15].

Lead was found mainly in the form of oxide bound to quartz as silicate. Lead in the form of dissolved metal was detected in negligible amounts. Arsenic is presented in the form of oxide (As_2O_5), which is associated with the silicate part of the slag. Antimony is represented in the form of its oxide (Sb_2O_5) and partially in metallic form (Sb^0). The results obtained are consistent with the data of [14, 15].

The main part of iron was found in the divalent (Fe^{2+}) form bound to fayalite (~78%). The part of

ferric iron (Fe^{3+}) in the form of magnetite is ~ 5%. Also intermetallic compounds of iron with antimony, ferrites and a small proportion of iron sulfide were found.

Lead in converter dust is represented mainly by sulfate (55.61%) and oxide (43%). The proportion of sulfide component of copper in dust is ~80%, oxide - 16.3% of the total copper content in dust. The presence of a significant part of copper in dust in the form of a mechanical suspension of sulfides is a source of gold losses with dust.

The obtained results of the elemental composition of converter slag and dust by calculating their rational composition, taking into account the data of semi-quantitative X-ray phase analysis and mineralogical studies, showed good agreement with each other and with the results of direct determination of the elemental composition by using Super Probe 733 and an Agilent 7700 mass spectrometer.

Table 3 shows a sample array of the elemental composition of the studied converting products.

Table 3 – Elemental composition of sample array of converting products

Products	Composition of metals, (wt.)%										
	Cu	Pb	Zn	Fe	As	Sb	S	CaO	SiO ₂	[Au], g/t	[Ag], g/t
Matte	28.8	19.42	6.75	13.71	3.02	1.06	25.36	-	-	12.1	997
	28.19	19.76	6.84	12.8	2.8	1.02	25.85	-	-	12.7	1037
	36.93	24.09	4.95	9.96	3.22	1.93	18.36	-	-	25.8	1245
	35.8	28.76	4.24	7.87	4.02	1.75	17.15	-	-	28.2	1513
	40.41	29.66	2.96	5.62	5.94	2.62	12.2	-	-	35.8	1570
	42.97	26.42	4.13	8.88	3.91	1.54	10.8	-	-	24.07	1430
Converter dust	8.38	55.85	2.86	0.38	16.36	3.21	5.06	0.12	0.48	2.75	127.6
	8.23	52.75	3.2	0.29	11.89	3.25	5.12	0.15	0.52	2.8	121.5
	6.83	51.36	3.86	0.63	10.65	2.2	4.76	0.11	0.38	2.5	118.6
	7.76	50.12	3.54	0.7	12.35	2.25	4.88	0.13	0.32	2.46	115.2
	6.11	47.69	4.25	0.83	10.23	1.92	4.23	0.14	0.26	1.5	109.6
	5.13	46.13	4.32	0.9	9.48	1.89	4.2	0.15	0.25	1.58	100.9
Converter slag	7.12	23.65	1.56	17.78	1.6	0.34	0.15	1.22	20.17	2.50	125.35
	7.88	23.08	2.18	18.23	1.45	0.26	0.17	1.2	20.89	2.60	115.60
	6.45	20.09	3.89	21.58	1.31	0.2	0.14	0.85	18.48	2.35	108.65
	6.89	24.07	3.41	20.21	1.21	0.22	0.13	0.72	17.32	2.27	144.23
	5.55	17.1	4.42	22.36	1.15	0.11	0.11	0.45	16.32	1.72	100.50
	5.36	17.02	4.35	23.89	1.1	0.1	0.1	0.35	15.58	1.68	100.00
Blister copper	94.3	1.3	-	-	0.53	0.60	-	-	-	110.7	7751
	96.2	1.44	-	-	0.58	0.52	-	-	-	92.5	6975
	92.9	0.7	-	-	0.68	0.48	-	-	-	78.7	5851
	93.18	0.89	-	-	0.75	0.44	-	-	-	84.3	4791
	88.1	1.46	-	-	0.83	0.80	-	-	-	37.4	3328
	87.5	1.6	-	-	0.9	0.76	-	-	-	30.7	4710

The obtained data is well aligned with the results of article [8] and allow calculating the detailed material balance of the process of converting of copper-lead mattes taking into account the content of sulfur, gold, silver and slag-forming components in the converting products (Table 4).

The calculated values of copper extraction into blister copper are ~ 80%, which is associated with its losses with converter slag and dust, 15 and 5%, respectively. High extraction of lead into converter slag (57%) significantly reduces its total extraction into dust, which is only 42%.

In the framework of the copper and lead extractions, the indicators for the extraction of precious metals are not entirely favorable. The extraction of gold and silver into blister copper is ~ 92 and 94%, respectively. A significant part of the gold is lost with converter slag (gold recovery into slag - 6%). The recovery of silver to converter slag (~ 5%) is slightly less. Extraction of gold and silver into dust, constituting 2 and 1.3%, make negative impact to their total extraction into blister copper. Finding the way to reduce the loss of gold and silver with these products requires further research to identify

the causes and nature of these losses.

A primary analysis of industrial data made it possible to establish that the gold content, both in the initial matte and in the converter slag, practically does not correlate with the lead content in them. It was not possible to establish its relationship with the total copper content in the converter slag as well. At the same time, as mentioned above, the gold losses in fayalite slags are determined by the content of mechanical losses of copper in the slag and are directly dependent on them [12].

Apparently, this pattern should also apply under the oxidizing conditions of the converting of copper-lead matte. It is known that the higher is iron content in matte [16], the higher is part of mechanical losses of copper in slag. At low concentrations of iron in matte, typical for copper-lead matte, with an increase of the copper content in matte, the increase of the sulfur content is expected, which leads to increased mechanical losses of copper in the slag. This statement is supported by the dependence shown in Fig. 1, where a high correlation coefficient, $r = 0.82$, characterizes a strong relationship between the considered values.

Table 4 – Average material balance of the process of converting of copper lead mattes

Name of the products	Q-ty, t	%	Cu		Pb		Zn		As		Sb		Fe		S		SiO ₂		CaO		Au	Ag
			I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	g/t	g/t
Loaded:																						
Matte	60	83	35.3	21.18	25.9	15.54	3.4	2.04	3.8	2.28	0.7	0.42	15.15	9.09	15.08	9.05					24.05	1790.6
Quartz Flux	12	17											5.16	0.62			68.0	8.16	3.0	0.36		
Total:	72	100		21.18		15.54		2.04		2.28		0.42		9.71		9.05		8.16		0.36		
Produced:																						
Blister copper	18	25	94.8	17.06	1.1	0.2	n.d.	-	0.9	0.16	0.6	0.11	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	-	73.61	5613
Converter slag	42	58	7.46	3.13	21.1	8.86	3.86	1.62	1.19	0.5	0.17	0.07	22.9	9.62	0.12	0.05	19.23	8.08	0.83	0.35	2.13	120.3
Dust	12	17	8.3	0.99	54	6.48	3.5	0.42	13.5	1.62	2.0	0.24	0.83	0.1	4.16	0.5	0.66	0.08	0.08	0.01	2.37	112.5
Total:	72	100		21.18		15.54		2.04		2.28		0.42		9.71		9.05		8.16		0.36		

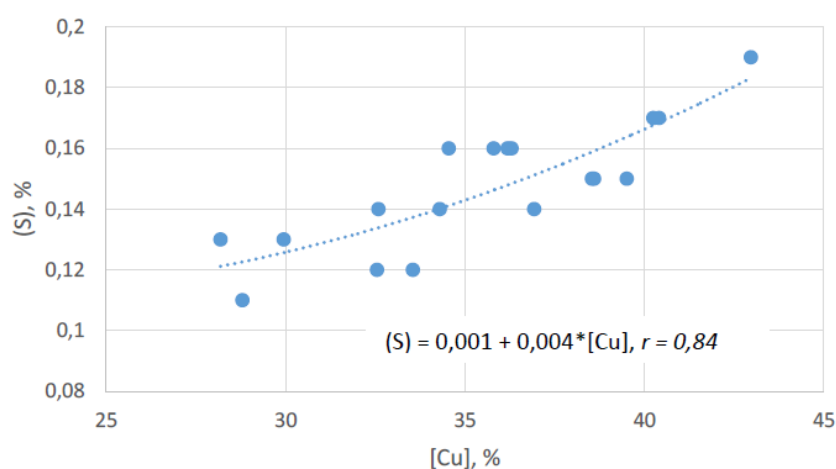


Figure 1 - Change in the content of sulfur in converter slag from the content of copper in matte
Hereinafter, data from the general array corresponding
to minimum, average and maximum contents of copper in matte

The results of the elemental analysis of converter slags by sulfur content (Table 3), as well as XRD data (Tables 1, 2) and mineralogical studies, allowed to carry out calculations to determine the content of copper sulfide component (Cu_2S) in the slag for each point of the industrial array and analyze its connection with copper content in matte. Figure 2 shows the dependence of the content of the sulfide form of copper in the converter slag on the content of copper in matte: the mechanical losses of copper in the converter slag increase with increasing copper content in matte. A high correlation coefficient ($r = 0.93$) shows a close relationship and minimal scatter of data on the graph, which indicates a high reliability of the results and the accuracy of the calculations.

The adequacy of the dependence of gold content in the converter slag on the calculated value of the content of sulfide component of copper in the slag was checked to assess the losses of gold with converter slag. As a result of mathematical processing of a full array of industrial data, the regression equation of pair correlation is obtained, which describes the dependence $(\text{Au}) - f(\text{Cu}_2\text{S})$ with a high correlation coefficient ($r = 0.92$). A graphical

view of the dependence is shown in Fig. 3. It is seen that the losses of gold with converter slag is determined by the mechanical losses of copper in the slag: an increase in the mechanical losses of copper in the slag from 0.5 to 0.95% leads to an increase in the gold content in the slag by more than 1.5 times. The result obtained is supported by the opinion of A.V. Vanyukov that the loss of gold with slag is determined mainly by the presence of a fraction of the mechanical loss of copper [16].

Using the above method, the sulfide component of copper in the converter dust was calculated and its relationship with the gold content in dust was analyzed. As in the case with converter slag, a direct dependence of the gold content with the content of the sulfide component of copper in dust was established (Fig. 4).

As can be seen in Fig. 5, unlike gold and silver, both in converter slag and in dust strongly correlates with the total lead content in them. This indicates the prevailing role of lead and supports the statement that lead is an active collector of silver, irrespective of its form in converting products.

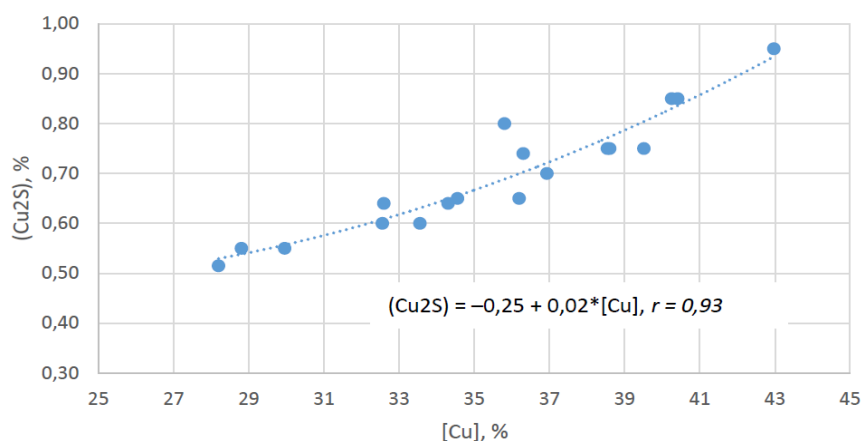


Figure 2 - Dependence of the content of mechanical losses of copper in converter slag on the content of copper in matte

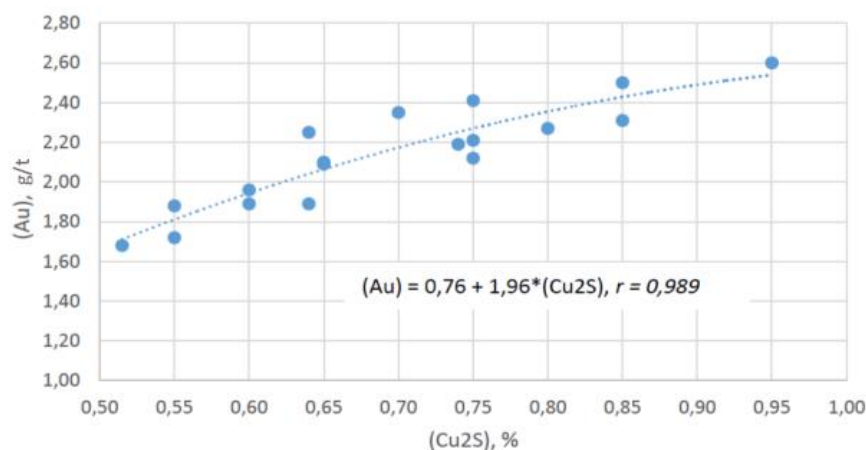


Figure 3 - Dependence of the content of gold in converter slag from the content of copper sulfide in it

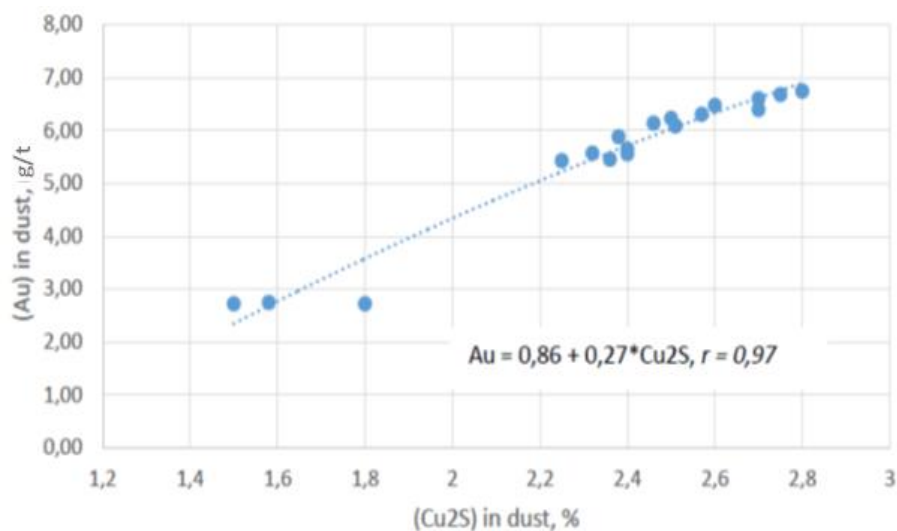
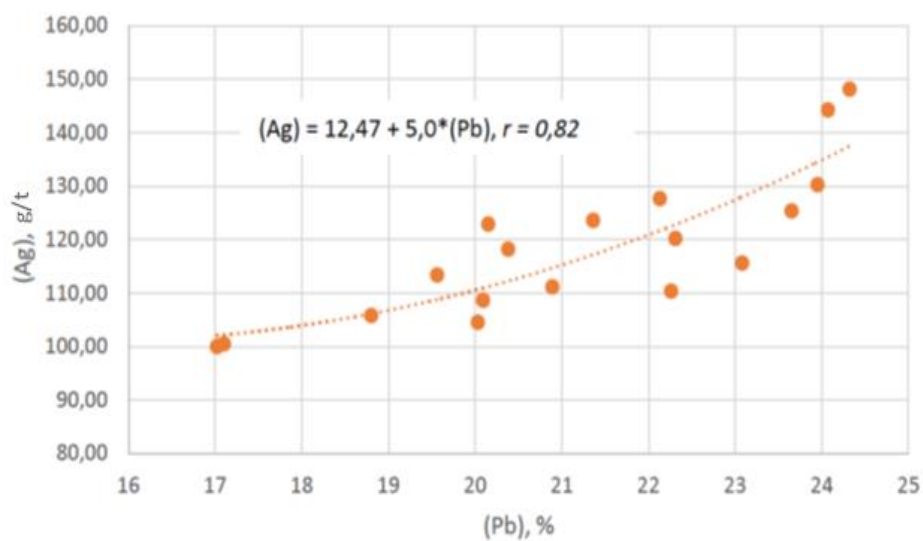
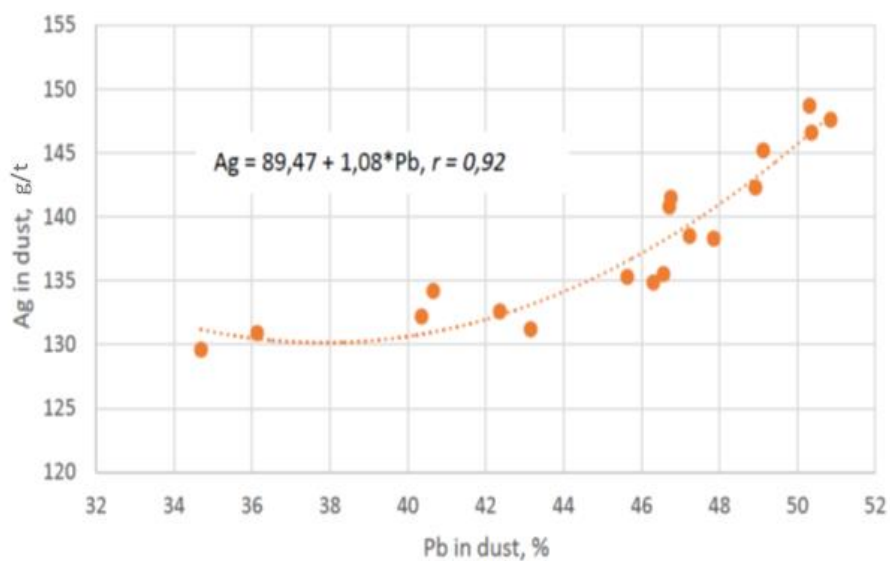


Figure 4 - Dependence of the content of gold in the converter dust from the content of copper sulfide in it



(A)



(B)

(A) - in converter slag; (B) - in converter dust

Figure 5 - Dependence of the content of silver from the content of lead

Thus, the study results show that the loss of gold and silver in the conditions of converting of copper-lead matte are associated with their redistribution between converter slag and dust. Decrease in the lead content in the initial mattes can be considered as one of the conditions for optimizing the process of converting of copper-lead mattes. In cases where it is not possible to reduce the lead content in the obtained mattes, it is necessary to minimize the lead content in the converter slags. This leads to maximize the extraction of silver in blister copper. More complex solutions are required in order to reduce the losses of gold: solving the issue of reducing the mechanical losses of copper with slag, and on the other hand, minimizing the amount of flue dust under conditions of converting of copper-lead mattes.

Conclusions

1. The mechanism for the distribution of gold and silver between converting products has been established based on the comprehensive studies, including the study of elemental and phase composition, the determination of the quantitative ratios of the forms of metals by mineralogical studies of converter slag and dust samples.

2. It was established that the losses of gold with converter slag and dust is determined by the

content of mechanical losses of copper in them. It is necessary to consider measures to minimize losses of copper and lead in slag in order to reduce the losses of gold and silver in the process of converting of copper-lead mattes.

3. It is shown that the process of converting of copper-lead matte is accompanied by a large amount of flue dust. The increased copper content in dust in the form of a sulfide suspension (~ 12% of the total copper content in dust), even minor, but still is a source of gold losses with dust, contributing to a decrease in the total gold recovery into blister copper.

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., Argyn A. A., Zholdasbay E. E., Kurmanseitov M. B. Converting of copper-lead matte: loss of gold and silver with slag // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* - 2020. № 3 (314), pp. 5-14. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.21>

Мысты-қорғасынды штейндерді конвертерлеу: алтын мен күмістің шлакпен жоғалымы

Досмұхамедов Н. К., Арғын А. А., Жолдасбай Е. Е., Құрмансейтов М. Б.

Түйіндеме. Шлак пен шаңның қатты сынамаларын элементтік талдауынан, рентгенді фазалық талдауынан және минералогиялық зерттеулерінен тұратын кешенді зерттеулердің негізінде мыс, қорғасын және асыл металдардың табылу түрлерінің сандық қатынасы, конвертерлеу өнімдерінің арасында алтын мен күмістің бөлініп таралу механизмі анықталынды. Мысты-қорғасынды штейннің конвертерлеу кезінде алтын мен күмістің жоғалуы олардың шлак пен шаң арасында қайта бөлініп таралуымен байланысты екендігі көрсетілген. Шлактармен және шаңдармен алтынның жоғалуы олардағы мыстың механикалық жоғалымымен байланысты екендігі орнатылды. Шлактағы күмістің жоғалымы ондағы қорғасынның мөлшерімен анықталады. Конвертерлеу өнімдерінің құрамын математикалық өңдеу нәтижесінде жұптық корреляциялық регрессия теңдеуі құрылды. Теңдеу шлактағы алтынның жоғалымын ондағы мыстың механикалық жоғалымына тәуелділігін жоғары корреляция коэффициентімен ($r = 0.92$) сипаттайды. Шлактағы мыстың механикалық жоғалымы 0,5-тен 0,95% -ға артуы шлакта алтынның 1,5 еседен астам өсуіне әкеледі. Шаңда мыстың сульфидті мөлшері 1,5-нан 3 %-ға дейін артқан кезде шаң құрамында алтынның мөлшері 2-ден 7%-ға дейін артады. Күміс қорғасынмен өте тығыз байланысты. Шлактағы қорғасынның мөлшері 17-ден 25% -ға дейін жоғарылауы оның құрамындағы күмістің мөлшерін 100-ден 150 г / т-қа дейін арттырады. Мыс-қорғасынды штейндерді конвертерлеу процесі кезінде мыс пен

қорғасынның шлакпен жоғалымын мейлінше азайту шараларын қарастыру қажет, бұл олардың құрамындағы алтын мен күмістің мөлшерін азайтады және қаралы мысқа бөліп алуын едәуір арттыруға мүмкіндік береді. Алтынның жоғалымын азайту үшін, бір жағынан, мыстың шлакпен механикалық жоғалымын азайту, екінші жағынан, мысты-қорғасынды штейндерінің конвертерлеу жағдайында шаңның шығымын азайту қажет.

Түйін сөздер: мысты-қорғасынды штейн, шлак, шаң, металдардың жоғалымдары, бөліп алу, мыс, алтын, күміс.

Конвертирование медно-свинцовых штейнов: потери золота и серебра со шлаком

Досмухамедов Н. К., Аргын А. А., Жолдасбай Е. Е., Курмансейтов М. Б.

Аннотация. На основании комплексных исследований, включающих методы элементного, рентгенофазового анализа и минералогического изучения твердых проб шлаков и пыли, определены количественные соотношения форм нахождения меди, свинца и благородных металлов, установлен механизм распределения золота и серебра между продуктами конвертирования. Показано, что потери золота и серебра в условиях конвертирования медно-свинцовых штейнов связаны с их перераспределением между конвертерным шлаком и пылью. Установлено, что потери золота с конвертерным шлаком и пылью определяются содержанием механических потерь меди в них. Потери серебра в шлаке определяются содержанием свинца в нем. В результате математической обработки составов продуктов конвертирования построено регрессионное уравнение парной корреляции, описывающая зависимость потери золота в шлаке от механических потерь меди в нем с высоким коэффициентом корреляции ($r = 0,92$). Рост механических потерь меди в шлаке с 0,5 до 0,95 % ведет к увеличению содержания золота в шлаке более чем в 1,5 раза. Увеличение содержания меди в виде сульфида в пыли с 1,5 до 3 % увеличивает содержание золота в пыли с 2 до 7%. В отличие от золота, серебро сильно коррелировано с содержанием свинца. Рост содержания свинца в шлаке с 17 до 25 % повышает содержание серебра в нем от 100 до 150 г/т. Показано, что в процессе конвертирования медно-свинцовых штейнов необходимо предусмотреть меры по минимизации потерь меди и свинца в шлаках, что позволит снизить содержания золота и серебра в них и значительно повысит их извлечение в черновую медь. Для снижения потерь золота необходимо решение с одной стороны, задачи снижения механических потерь меди со шлаком, и с другой – обеспечение минимизации пылевыноса в условиях конвертирования медно-свинцовых штейнов.

Ключевые слова: медно-свинцовый штейн, шлак, пыль, потери металлов, извлечение, медь, золото, серебро.

Литература

- [1] Kapusta J.P.T. World non-ferrous metals. Overview, Part I: Copper // JOM. 2004 July, P.21-27.
- [2] Moskalyk R. R., Alfantazi A. M. Review of copper pyrometallurgical practice: today and tomorrow // Minerals Engineering. – 2003. – Vol. 16, iss. 10. – P. 893–919.
- [3] Davenport, W. G., Jones, D. M., King, M. J., & Partelpoeg, E. H. Flash smelting, analysis, control and optimization // 2001. Warrendale, PA: TMS.
- [4] Матусевич Р, Софра Дж. Плавка свинца, меди, а также конвертирование меди с применением процесса AUSMELT // NMD-ATM '02, Бубанешвар, Индия, 18-21 ноября 2002.
- [5] Tesfaye F., Taskinen P. Phase Equilibria and Thermodynamics of the System Zn-As-Cu-Pb-S at Temperatures Below 1173 K // Aalto University. Helsinki 2011. 47 p.
- [6] Matousek J.W. The Thermodynamic properties of Copper mattes // JOM. – 2009. – Vol. 61. № 10. – P.61-63.
- [7] Fonseca R. O. C., Campbell I. H., O'Neill H. S. C., Fitzgerald J. D. Oxygen solubility and speciation in sulphide-rich mattes // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2008. – Vol. 72, Iss. 11. – P. 2619–2635.
- [8] Курмансейтов М.Б., Федоров А.Н., Досмухамедов Н.К. Особенности поведения цветных металлов и примесей при конвертировании медно-свинцовых штейнов // Цветные металлы. -2015. № 12. – С.25-29.
- [9] Dosmukhamedov N.K., Egizekov M.G., Argyn A.A., Zholdasbay E.E. To the thermodynamics of Copper-Lead matte // International University Science Forum Science Education Practice. Toronto, 2020. С.167-175.
- [10] Досмухамедов Н.К., Жолдасбай Е.Е. Қорғасын жартылай өнімдері мен қайтарма материалдарын шахталық қысқартып балқыту процесінен алынатын өнімдерінің сапасын бағалау // Қазақстанның Тау-кен журналы. – 2019. – №2. – Б. 31-36.
- [11] Dosmukhamedov N.K., Zholdasbay E.E., Kurmanseitov M.B., Argyn A.A., Zheldibay M. A. Technological experiments of joint smelting of lead intermediate products, recycled materials and high-sulfur copper-zinc concentrate. // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* –2020. –№2 (313). –P.5-13. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.11>
- [12] Досмухамедов Н.К. Потери меди и благородных металлов со шлаком при переработке промпродуктов и оборотных материалов свинцового производства // Цветные металлы. – 2007. – № 12. – С.45-47.

- [13] Гурьев А.Е. О потерях свинца со шлаками шахтной плавки свинцового агломерата // Цветные металлы. – 1984. – № 5. – С.22-26
- [14] Полювианный И.Р., Лата В.А. Metallurgy of antimony. – Alma-Ata. 1991. – 207 p.
- [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] Ванюков А. В., Зайцев В. Я. Шлаки и штейны цветной металлургии. – М.: Металлургия. 1969. 389 с.

References

- [1] Kapusta J.P.T. World non-ferrous metals. Overview, Part I: Copper // JOM. – 2004 July. – P.21-27. (In Eng.).
- [2] Moskalyk R. R., Alfantazi A. M. Review of copper pyrometallurgical practice: today and tomorrow // *Minerals Engineering*. – 2003. – Vol. 16, iss. 10. – P. 893–919. (In Eng.).
- [3] Davenport, W. G., Jones, D. M., King, M. J., & Partelpoeg, E. H. Flash smelting, analysis, control and optimization // 2001. Warrendale, PA: TMS. (In Eng.).
- [4] Matusevich R, Sofra Dzh. Plavka svinca, medi, a takzhe konvertirovanie medi s primeneniem processa AUSMELT [Smelting of lead and copper, as well as copper converting by using the AUSMELT process] // NMD-ATM '02, Bhubaneswar, India, 18-21 nojabrja 2002, (In Rus.).
- [5] Tesfaye F., Taskinen P. Phase Equilibria and Thermodynamics of the System Zn-As-Cu-Pb-S at Temperatures Below 1173 K // *Aalto University*. Helsinki 2011. 47 p. (In Eng.).
- [6] Matousek J.W. The Thermodynamic properties of Copper mattes // *JOM*. – 2009. – Vol. 61. № 10. – P.61-63. (In Eng.).
- [7] Fonseca R. O. C., Campbell I. H., O'Neill H. S. C., Fitzgerald J. D. Oxygen solubility and speciation in sulphide-rich mattes // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2008. Vol. 72, Iss. 11. – P. 2619–2635. (In Eng.).
- [8] Kurmanseitov M.B., Fedorov A.N., Dosmukhamedov N.K. Osobennosti povedenija cvetnyh metallov i primesej pri konvertirovanii medno-svincovyh shtejnov [Features of the behavior of non-ferrous metals and impurities during the converting of copper-lead matte] // *Cvetnye metally*. – 2015. № 12. – p.25-29. (In Rus.).
- [9] Dosmukhamedov N.K., Egizekov M.G., Argyn A.A., Zholdasbay E.E. To the thermodynamics of Copper-Lead matte // *International University Science Forum Science, Education, Practice*. Toronto, April 22, 2020. P.167-175. (In Eng.).
- [10] Dosmukhamedov N.K., Zholdasbay E.E. Korgasin jartilai onimderi men kaitarma materialdarin shahtalik kiskartip balkitu procesinen alinatin onimderinin sapasin bagalau // *Kazakstannin Tau-ken jurnali*. – 2019. – №2. – B. 31_36. [Evaluation of the quality of the obtained melting products in the conditions of mine contractile melting of lead intermediate materials] (In Kaz)
- [11] Dosmukhamedov N.K., Zholdasbay E.E., Kurmanseitov M.B., Argyn A.A., Zheldibay M. A. Technological experiments of joint smelting of lead intermediate products, recycled materials and high-sulfur copper-zinc concentrate. // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*. – 2020. – №2 (313). – P.5-13. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.11> (In Eng.).
- [12] Dosmukhamedov N.K. Poteri medi i blagorodnyh metallov so shlakom pri pererabotke promproduktov i oborotnyh materialov svincovogo proizvodstva [Losses of copper and precious metals with slag during the processing of intermediate products and recycled materials of lead production] // *Cvetnye metally = Non-ferrous metals*. 2007. No 12. P.45-47. (In Rus.).
- [13] Guriev A.E. O poteriah svintsa so shlakami shahtnoi plavki svintsovogo aglomerata [About losses of lead with slag from the smelting of lead sinter mine] // *Tsvetnye metally = Non-ferrous metals*. 1984. № 5. p.22-26. (In Rus.).
- [14] Polyviannyi I.R., Lata V.A. Metallurgiya svinca [Antimony metallurgy]. – Alma-Ata. 1991. – p.207. (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
- [16] Vanjukov A. V., Zajcev V. Ja. Shlaki i shtejny cvetnoj metallurgii [Slags and mattes of non-ferrous metallurgy]. – M.: Metallurgija. 1969. 389 p. (In Rus.).



DOI: 10.31643/2020/6445.22

UDC 622.02:539.2

IRSTI 52.30.27

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

A mathematical model for determining the influence of factors on the stability of pillars and cameras

* Tutanov S. K., Tutanov M. S., Tutanova M. S.

Karaganda State Technical University, Karaganda, Kazakhstan

* Corresponding author email: ser-tutanov@yandex.ru

Received: 06 June 2020 / Peer reviewed: 24 June 2020 / Accepted: 09 July 2020

Abstract. This article presents the results of the research in determining the parameters of the stress-strain state of the rock mass around pillars, cameras and factors, which affect their stability. The vertical section of cirque around the ledges is considered as well. A flat deformed rectangular plane is divided by triangle grid with a corresponding boundary. Boundary conditions are chosen as a calculation scheme. A multidimensional mathematical model of the pit sides stability was obtained from the geological and mining factors. From the obtained formula for a multidimensional model, we can determine the factors that affect the stability of pillars and cameras. The resulting ratio makes it possible to determine the desired value.

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

Information about authors:

Tutanov Serikpay Kuspanovich – Doctor of Technical Sciences, Professor of Department of Higher Mathematics, Karaganda State Technical University, Karaganda, the Republic of Kazakhstan. E-mail: ser-tutanov@yandex.ru

Tutanov Mereke Serikpaevich – Candidate of Technical Sciences, chief expert, Nur-Sultan, the Republic of Kazakhstan. E-mail: mereke_2030@mail.ru

Tutanova Miruert Serikpaevna – Master of Sciences, Assistant Department "Mine Surveying and Geodesy", Karaganda State Technical University, Karaganda, the Republic of Kazakhstan. E-mail: mikochkat1984@mail.ru

Introduction

The methodological substantiation of the parameters of mineral extraction is based on studies of the technogenic state, a feasibility study and comparison of alternative development options for the field with various technologically feasible production schemes.

The most important parameters that determine the effectiveness of development systems with an open treatment space are the dimensions of the support and barrier pillars,

which mainly depend on natural factors - reservoir power, depth of development, physical and mechanical properties of rocks and ore mass. The optimal parameters of development systems are established on the basis of formalized laws of their influence on the value of the adopted optimality criterion and are adjusted taking into account restrictions on the stability factor of the stress-strain state (SSS) of the surrounding array and pillars.

The purpose of this study is to determine the SSS of the rock mass around pillars and chambers

depending on the depth of development and the parameters of the adopted technological scheme.

Research analysis

The results of theoretical studies of the VAT of the rock mass around pillars and chambers are given, depending on the depth of development and the parameters of the adopted technological scheme. For research, we will take an element of an array (square shape) with technologically formed workings, pillars between them.

The targets between the chambers, as an anthropogenic structure, is the main supporting technological element of ore mining systems. Therefore, an important task is to determine the parameters of the stress-strain state of the array, affecting the stability of pillars and treatment chambers and the entire adjacent array. As the design scheme, a rectangular plane is selected, which is in a plane-deformed state, which is divided by a grid of triangular elements, with the corresponding boundary conditions (Figure 1). The problem is solved by the finite element method (FEM) [1].

In the design scheme, $q = \gamma H$ (γ is the bulk weight, H is the thickness of the overlying rock mass) is the load acting on the boundary BC; At the boundaries of AB and CD there is no horizontal, vertical displacement at AD. To process studies to determine the SSS of a rock mass, in particular, to determine the stable sizes of supporting pillars and chambers when developing shallow deposits, an unconventional method is used for constructing multidimensional mathematical models [2]. The methodological approach is reduced to the sequential implementation of the following steps:

1. Definition of the purpose of modelling
2. Planning an experiment
3. Conducting an experiment
4. Analysis of the simulation results.

Experiment planning involves:

1. The choice of arguments and objective functions
2. Determining the range of changes in the arguments in the experiments
3. The establishment of the number of levels of arguments and their specific values in the experiments

4. Establishing a combination of argument values in each experiment in accordance with the recommended experiment planning matrix. In our case, the planning matrix was adopted with the number of arguments $m = 6$ and the number of levels $n = 5$, which fully reflects the completeness of the research starting points. In order to obtain a mathematical model of the type $y = f(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5,$

$x_6)$, 25 variants of the SSS array were investigated. Assume that the tensile stress is dominant. Then here y is the maximum main tensile stress: $x_1 = \gamma H$, $x_2 = b_2$, $x_3 = b_1$, $x_4 = h_2$, $x_5 = E_b$, $x_6 = h_1$.

In each variant, the problem of determining the SSS of the FEM array was solved. As a result of calculations, vertical and horizontal displacements of nodes, vertical and horizontal normal, as well as tangential and main stresses in the elements.

Figure 2 shows the vertical stress isolines for one of the options, i.e. with the modulus of elasticity of the host rocks, $E_b = 9.6 \cdot 10^4$ MPa, $\gamma H = 15$ MPa, $\sigma_{adm} = 20$ MPa - permissible tensile stress of the rocks, $b_2 = 11$ m. - height of the pillar, $h_1 = 24$ m - width of the barrier pillar, $h_2 = 7$ m the width of the interchamber pillars, $b_1 = 7$ m is the width of the chamber. In all cases, the modulus of elasticity of ore $E_{ruda} = 8 \cdot 10^4$ MPa. As can be seen from the figure, zones of development of tensile stresses are observed in the roof and soil of the chambers.

When solving the flat FEM problem, the parameters (technological and mining-geological factors) varied within the following limits:

$b_1 = 4 \div 16$ (m) - chamber width with an interval of 3 m;

$b_2 = 3 \div 11$ (m) - removable power (pillar height) with an interval of 2 m;

$h_1 = 15 \div 27$ (m) - the width of the barrier pillar with an interval of 2 m;

$h_2 = 5 \div 9$ (m) - the width of the inter-chamber pillars with an interval of 1 m;

$\gamma H = 3.75 \div 18.75$ (MPa) - load with an interval of 3.75 MPa;

$E_b = 3.2 \cdot 10^4 \div 9.6 \cdot 10^4$ (MPa) (MPa) - modulus of elasticity with an interval of $1.6 \cdot 10^4$

According to the above program, a mathematical model is obtained that takes into account the complex of natural and technogenic factors

$$\sigma_1^{\max} = f(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6).$$

The maximum main voltage is selected as the function Y . And by processing the data the following dependencies of the function on the arguments are obtained:

$$\sigma_1^{\max} = A_1 \cdot \gamma H \cdot b_1 + C_1;$$

$$\sigma_1^{\max} = A_2 \cdot \exp(B_2 \cdot b_1) + C_2;$$

$$\sigma_1^{\max} = A_3 + B_3 / h_1;$$

$$\sigma_1^{\max} = A_4 \cdot \exp(B_4 \cdot E_b);$$

$$\sigma_1^{\max} = A_5 \cdot b_2 \cdot h_2 + B_5 \cdot b_2 + C_5;$$

$$\sigma_1^{\max} = A_6 \cdot h_2 \cdot (B_6) + C_6,$$

where $A_1, B_1, C_1, A_2, B_2, C_2, A_3, B_3, A_4, B_4, A_5, B_5, C_5, A_6, B_6, C_6$ are constants.

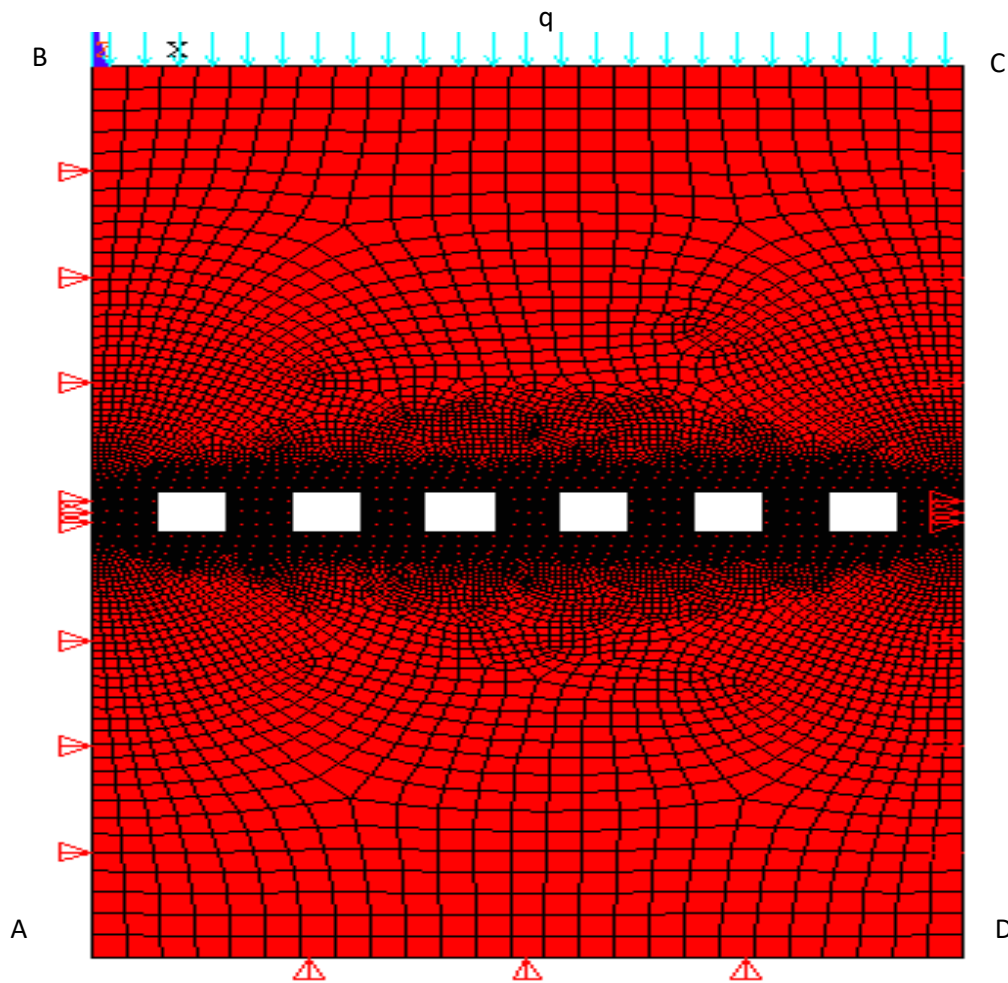


Figure 1 – Design scheme of the problem, adequate field conditions

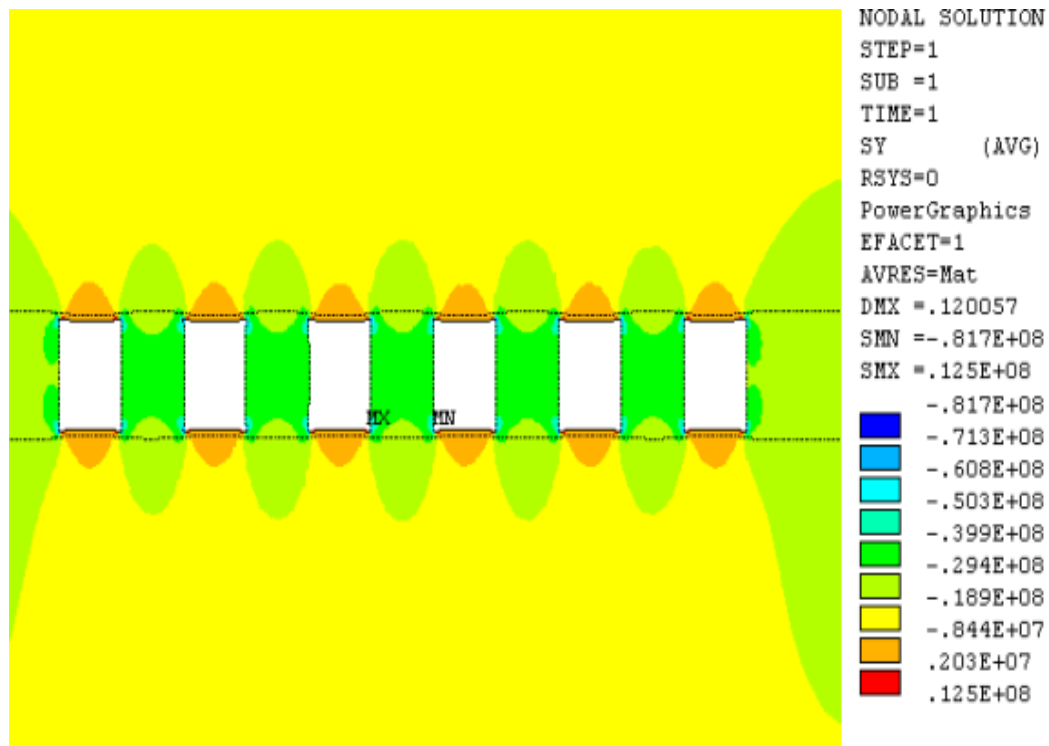


Figure 2 – Isolines of vertical stresses

The correlation coefficient $R = 0.965$ indicates the tightness of the connection, and the generalized equation has the following form:

$$\sigma_1^{\max} = Y(\gamma H) * Y(b_1) * Y(E_B) * Y(b_2) * Y(h_1) + Y(h_2) \quad (1)$$

According to the formula (1) obtained for a multidimensional model, one can analyze a complex of factors affecting the stability of pillars and chambers. According to this dependence, with known data, the desired value is determined from the following conditions of rock strength: $\sigma_1^{\max} \leq \sigma_{adm}^p$, where σ_{adm}^p is the allowable tensile stress.

Testing of the methodology for the changing conditions of the ore deposits of Zhezkazgan is shown in Figures 3-5. At the same time, the dependence of the pillar width on various factors reflecting the main structural elements of the development technology was investigated. When one of the factors changed, the values of the others were fixed. From the results (graphs) of calculations, it follows as:

- a clear (double) effect on the parameter of the pillar is exerted by the power of the deposit;
- the nature of the pressure (density, depth) has the same picture, but in absolute value they qualitatively differ;
- the limit value of the width of the chambers is $b_1 = 10-18$ m., Above which the size of the pillar sharply increases.

The left pillars, the open roof-soil of the panels (chambers) are "in operation" for a long time (more than 1 year), therefore, the conditions for the development of ore deposits can be attributed to a viscoelastic medium with small deformations in time of structural elements of development systems. To solve viscoelastic problems with small strains, an effective calculation method using variable modules

has been developed. It is known [3] that the solution of linearly-hereditary creep comes down to the replacement of elastic ones. The work uses a temporary operator of the following form:

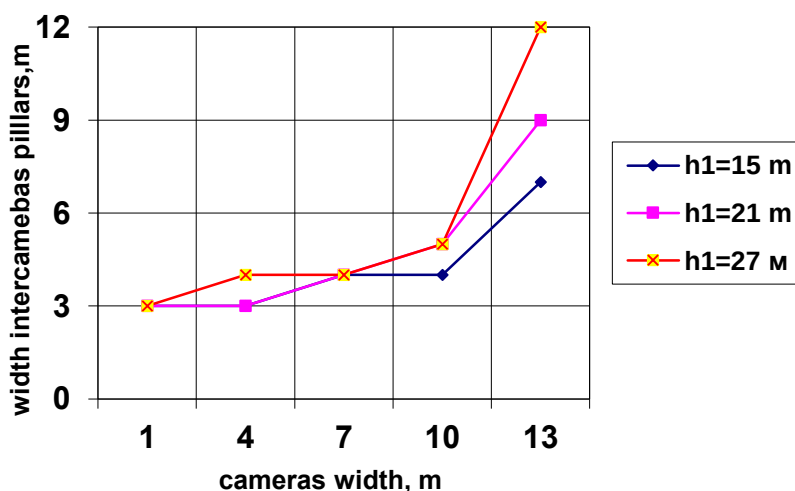
$$E_t = E / (1 + F_t), \quad (2)$$

where $F_t = \delta t^{1-\alpha} / (1-\alpha)$, α , δ are creep parameters, t is time. The objective of the research is to determine the parameters of the stress-strain state (SSS) of the array, affecting the stability of pillars and treatment chambers, taking into account creep constant integral operators. In mining geomechanics, the Abel core $\delta(t-\tau)^{-\alpha}$ is most often used as the creep core (operator).

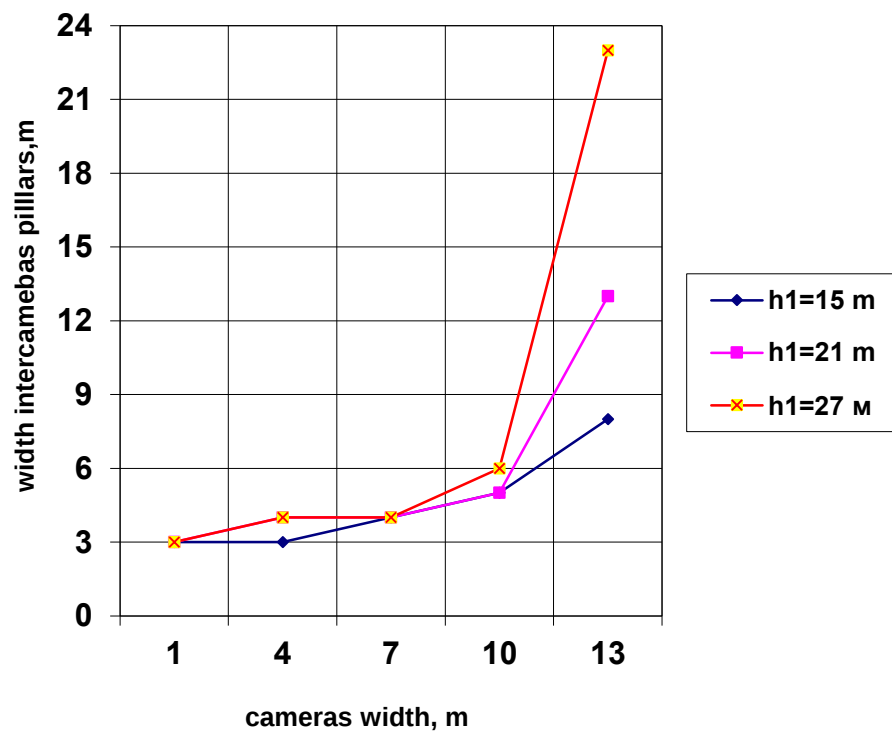
When applying the method of variable modules, the solution of the linear hereditary creep problem under constant boundary conditions is reduced to the formulation of the corresponding solution to the problem of the theory of elasticity no longer as an operator, but as a function of time. Formula (1) using the variable module method has the following form:

$$\sigma_1^{\max} = (A_1 * \gamma H * B_1 + C_1) * (A_2 * \exp(B_2 * b_1) + C_2) * (A_4 * \exp(B_4 * E_B / (1 + \delta t^{1-\alpha} / (1-\alpha)))) * (A_5 * b_2 * B_5 * b_2 + C_5) * (A_3 + B_3 / h_1) + (A_6 * h_2 * B_6 + C_6) \quad (3)$$

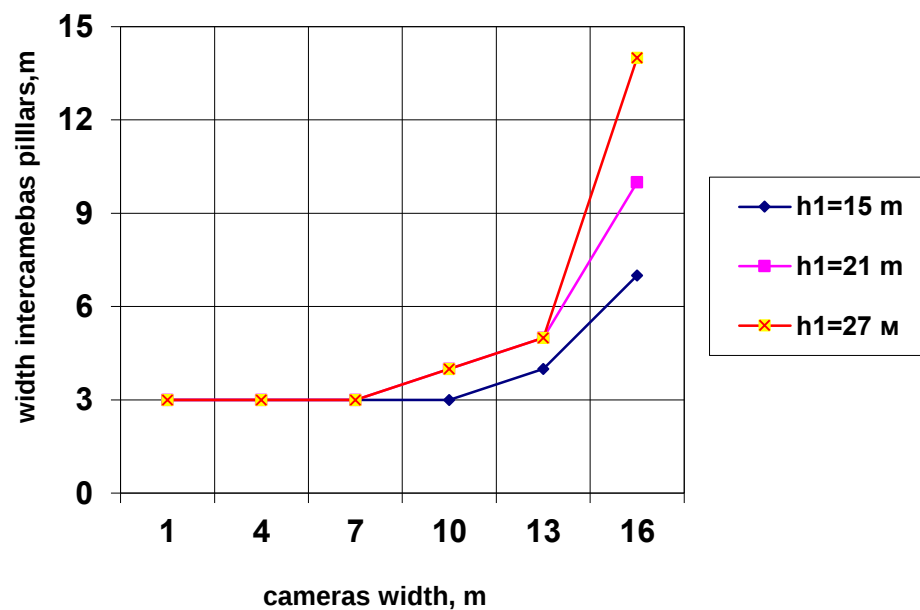
By the formula (3) obtained for the multidimensional model, one can find a complex of factors affecting the stability of pillars and chambers. According to this dependence, the required value is determined from known values from the following conditions of rock strength: $\sigma_1^{\max} \leq \sigma_{adm}^p$, (4) where σ_{adm}^p is the allowable tensile stress.



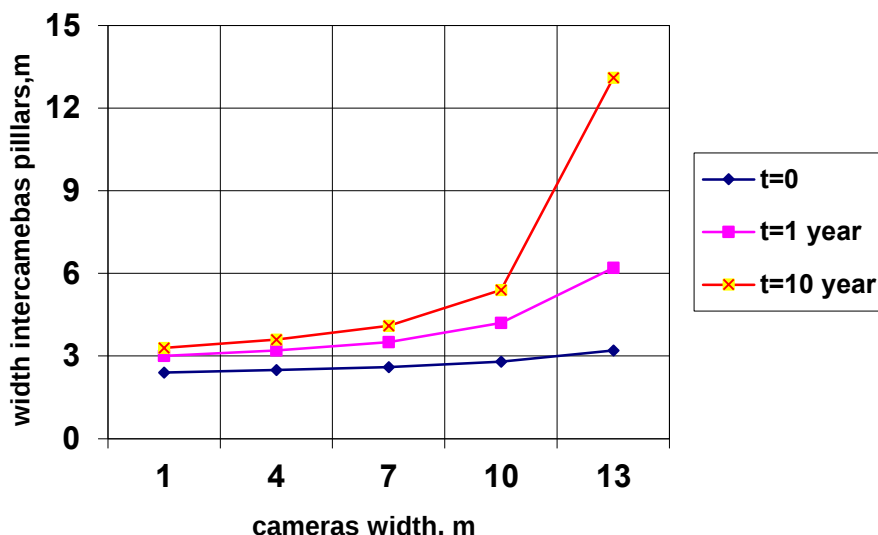
$\gamma H = 7.5$ MPa, $\sigma_{adm} = 20$ MPa, $b_2 = 7$ m., $E_B = 32000$ MPa

Figure 3 - Dependence of the width of the pillars on the width of the cameras

$$\gamma H = 15 \text{ MPa}, \sigma_{\text{adm}} = 20 \text{ MPa}, b_2 = 7 \text{ m}, E_B = 96000 \text{ MPa}$$

Figure 4 - Dependences of the width of the pillars on the width of the cameras

$$\gamma H = 11,25 \text{ МПа}, \sigma_{\text{adm}} = 20 \text{ МПа}, b_2 = 7 \text{ m}, E_{\text{вмещ}} = 96000 \text{ МПа}$$

Figure 5 - Dependence of the width of the pillars on the width of the cameras

$$\gamma H = 7.5 \text{ MPa}, \sigma_{adm} = 20 \text{ MPa}, b_2 = 7 \text{ m}, h_1 = 27 \text{ m}, E_b = 96000 \text{ MPa}$$

Figure 6 - Dependences of the pillar width on b_1

So, the mutual influence of the width of the chambers and the pillars changes in time according to the obtained curves (Figure 6). Above we obtained the approbation of the methodology for the changing Zhezkazgan conditions at $t = 0$. In this case, the dependence of the pillar width on various factors was studied, which reflected the main structural elements of the development technology.

When one of the factors changed, the values of the others were fixed. Under the same conditions in Fig. 6, for different t (in days), using the formula

(1), the dependences of the pillar width on the cameras width are obtained.

Conclusions

Thus, the research methodology allows us to establish technologically necessary ratios of elements of development systems (pillar parameters, cameras, panels, etc.) depending on specific conditions. In this case, the optimization of the parameters will affect the level of regulatory losses and ensure stability during the extraction of reserves.

Cite this article as: Tutanov S. K., Tutanov M. S., Tutanova M. S. A mathematical model for determining the influence of factors on the stability of pillars and cameras // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* - 2020. № 3 (314), pp. 15-21. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.22>

Кентіректер мен кенүңгірлердің орнықтылығына әсер ететін факторларды анықтаудың математикалық моделі

Тутанов С. К., Тутанов М. С., Тутанова М. С.

Түйіндеме. Бұл мақалада кентіректер мен кенүңгірлер айналасындағы тау жыныстары массивінің кернеулі-деформациялық күйінің параметрлерін және олардың орнықтылығына әсер етуші факторларды анықтау бойынша жүргізілген зерттеулер келтірілген. Кентіректер мен кенүңгірлер маңайындағы массивтің вертикаль қимасы қарастырылған. Есептеу сұлбасы (схемасы) ретінде жазық деформация күйіндегі тік бұрышты жазықтық алынған. Ол сәйкес шекаралары бар үшбұрышты элементтер арқылы бөлінген. Нәтижесінде геологиялық және тау-кен факторларына тәуелді кентіректер мен кенүңгірлер орнықтылығының көп факторлы математикалық моделі алынған. Алынған формула арқылы көп факторлы модель үшін кентіректер мен кенүңгірлер орнықтылығына әсер ететін факторларды табуға болады. Алынған тәуелділік қажетті мәнді анықтауға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: тау жыныстары, акырғы элементтер әдісі, кернеулі-деформациялық күй, деформация, кернеу, даму.

Математическая модель определения факторов, влияющих на устойчивость целиков и камер

Тутанов С. К., Тутанов М. С., Тутанова М. С.

Аннотация. В статье приводятся исследования по определению параметров напряженно-деформированного состояния массива горных пород вокруг целиков и камер, а также факторов, влияющих на их устойчивость. Рассматривается вертикальное сечение массива вокруг целиков и камер. В качестве расчётной схемы выбрана прямоугольная плоскость, находящаяся в плоско деформированном состоянии и которая разбивается сеткой треугольных элементов, с соответствующими граничными условиями. Получена многофакторная математическая модель устойчивости целиков и камер от горногеологических и горнотехнических факторов. По формуле, полученной для многомерной модели можно найти комплекс факторов, влияющих на устойчивость целиков и камер. Полученная зависимость дает возможность определить по известным значениям факторов искомую величину.

Ключевые слова: горные породы, метод конечных элементов, напряженно-деформированное состояние, деформация, напряжение, развитие.

Литература

- [1] 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. [https://doi.org/10.1016/0148-9062\(88\)91471-4](https://doi.org/10.1016/0148-9062(88)91471-4)
- [2] Ермеков М. А., Махов А. А. Нетрадиционный метод построения многомерных моделей на ЭВМ. Караганда, 1990, 30 с.
- [3] Амусин Б. З., Линьков А. М. Применение метода переменных модулей в задачах линейно - наследственной ползучести. - В кн.: Горное давление и горные удары. - Л., 1973. С. 180 - 184.
- [4] Бейсембаев К. М., Векслер Ю. А., Жетесов С. С., Каппасов Н., Мендикенов К. К. Исследование состояния горного массива при подвигании лавы // Известия вузов. Горный журнал. 2013. № 3. С.69–76.
- [5] Шпаков П. С., Долгонос В. Н., Нагибин А. А., Кайгородова Е. В. Численное моделирование напряженно-деформированного состояния массива в окрестности очистного пространства в программе «Phase 2» // ГИАБ. 2015. № 9. С. 59–66.
- [6] Тутанов С. К. Геомеханические обоснования технологий разработки месторождений полезных ископаемых, Караганда, ТОО «САНАТ-Полиграфия», 2011, 165 с.
- [7] Tutanov S. K., Tutanova M. S. Determination of rational location working of the pulled together lavas // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu - 2020. - №1(312). - P. 54 – 58. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.07>

References

- [1] 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.). [https://doi.org/10.1016/0148-9062\(88\)91471-4](https://doi.org/10.1016/0148-9062(88)91471-4)
- [2] Ermekov M. A., Makhov A. A. Netraditsionnyy metod postroyeniya mnogomernykh modeley na EVM [Non-traditional method of construction of many-dimensional models on a computer]. Karaganda, 1990, p.30 (In Rus.).
- [3] Amusin B.Z., Linkov A. M. Primeneniye metoda peremennykh moduley v zadachakh lineynoy - nasledstvennoy polzuchesti [Application of the variable module method in linear hereditary creep problems]. - In the book.: Rock pressure and rock blows. - L., 1973. P. 180 – 184. (In Rus.).
- [4] Beisembaev K. M., Veksler Yu. A., Zhetesov S. S., Kappasov N., Mendikenov K. K. Issledovaniye sostoyaniya gornogo massiva pri podviganiy lavy [Investigation of the state of a mountain massif during lava movement] // News of Universities. Mining Journal. 2013. No. 3. P. 69–76. (In Rus.).
- [5] Shpakov P. S., Dolgonosov V. N., Nagibin A. A., Kaygorodova E. V. Chislennoye modelirovaniye napryazhenno-deformirovannogo sostoyaniya massiva v okrestnosti ochistnogo prostranstva v programme «Phase 2» [Numerical modeling of the stress-strain state of an array in the vicinity of the treatment space in the Phase 2 program] // GIAB. 2015. No 9. P. 59–66. (In Rus.).
- [6] Tutanov S. K. Geomekhanicheskiye obosnovaniya tekhnologiy razrabotki mestorozhdeniy poleznykh iskopayemykh [Geomechanical substantiation of technologies for the development of the place of birth of minerals]. - Karaganda LLP "Sanat-printing", 2011. – 165 p. (In Rus.).
- [7] Tutanov S. K., Tutanova M. S. Determination of rational location working of the pulled together lavas // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu - 2020. - №1(312). - P. 54 – 58. (In Eng.). <https://doi.org/10.31643/2020/6445.07>



DOI: 10.31643/2020/6445.23

УДК 669.2/.8

МРНТИ: 53.37.35



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

Study of the process of rhenium extraction from lead slime

Berdikulova F. A., * Ikhlasova A. T.

Department of technology of metals and minerals of chemistry and chemical technology faculty, Al-Farabi Kazakh National University, National Center on Complex Processing of Mineral Raw Materials of the Republic of Kazakhstan

** Corresponding author email: asemzhan.ikhlasova@mail.ru*

Received: 06 June 2020 / Peer reviewed: 22 June 2020 / Accepted: 07 July 2020

Abstract. This article studies the oxidative firing process of lead sludge of copper production for the purpose of extracting rhenium. As an oxidizer, calcium hypochlorite is used, which is simultaneously an oxidizer of low-valent rhenium compounds and a binding reagent of rhenium oxides to calcium perrenate. Optimal conditions for the firing process are found: the firing temperature is 500-600 °C, the firing duration is 30-60 minutes, and the oxidizer consumption is 20-40 % of the sludge mass. As a result of thermal studies and experimental work, it was established that the rhenium oxidation process begins at 180-260 °C after the decomposition of calcium hypochlorite and completely ends at 500-600 °C with the formation of calcium perrenate. During water leaching of the stub under the following conditions: T: W=1: 3, temperature of 70 °C, duration of 60 minutes, a solution containing 546 mg/l of rhenium was obtained. The degree of rhenium recovery in the solution was 93-94 %.

Keywords: lead sludge, oxidative roasting, calcium perrenate, water leaching, degree of extraction.

Information about authors:

Berdikulova Feruza Asanovna – PhD, Department of technology of metals and minerals of chemistry and chemical technology faculty, Al-Farabi Kazakh National University at the RSE “The National Center on Complex Processing of Mineral Raw Materials of the Republic of Kazakhstan”, Almaty, the Republic of Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0002-3505-4346; E-mail: pheruza_b@mail.ru

Ikhlasova Asemzhan Talgatovna - master student, Department of technology of metals and minerals of chemistry and chemical technology faculty at Al-Farabi Kazakh National University at the RSE “The National Center on Complex Processing of Mineral Raw Materials of the Republic of Kazakhstan”, Almaty, Kazakhstan. E-mail: asemzhan.ikhlasova@mail.ru

Қорғасынды қойырпақтан ренийді бөліп алу үрдісін зерттеу

Бердіқұлова Ф. А., Ихласова А. Т.

«Қазақстан Республикасының минералдық шикізатты кешенді қайта өңдеу жөніндегі ұлттық орталығы» РМК жанынан құрылған әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, Химия және химиялық технология факультетінің Металдар және минералдар технологиясы кафедрасы, Алматы, Қазақстан

Андатпа. Мақалада қорғасынды мыс өндірісінің қорғасынды қойыртпағынан ренийді бөліп алу мақсатында тотықтырып күйдіру үрдісінің зерттеулері көрсетілген. Тотықтырғыш ретінде кальций гипохлориті таңдалынды, кальций гипохлориті әрі төмен валентті рений қосылыстарын тотықтырады, әрі рений оксидтерімен әрекеттесіп кальций перренатын түзуге қатысады. Күйдіру үрдісінің оңтайлы жағдайлары анықталды: күйдіру температурасы 500-600 °C, күйдіру ұзақтығы 30-60 минут, тотықтырғыш шығыны қойыртпақ массасынан санағанда 20-40%. Термиялық және эксперименттік зерттеулер нәтижесінде рений

қосылыстарының тотығуы кальций гипохлоритінің ыдырауынан кейін 180-260 °C-де басталатыны, 500-600 °C-де толығымен кальций перренатты қосылысына өтетіні анықталды. Күйдірілдіні К:С=1:3 ара қатынасы, 70 °C-де, 60 минут уақыт аралығында сумен шаймалағанда құрамында 546 мг/л рений бар ерітінді алынды. Ренийдің ерітіндіге бөліну дәрежесі 93-94 %-ды құрайды.

Түйін сөздер: қорғасынды қойыртпақ, тотықтырып күйдіру, кальций перренаты, сумен шаймалау, бөліп алу дәрежесі.

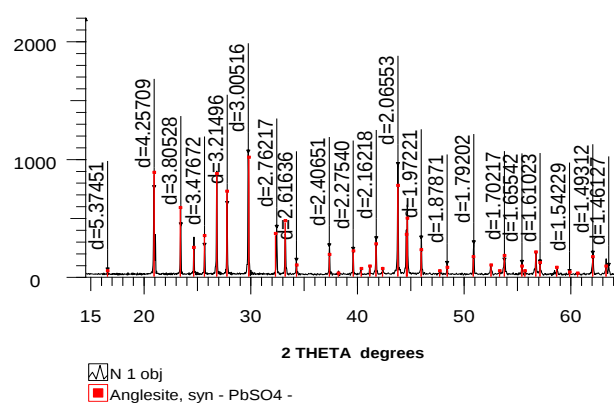
Кіріспе

Мыс өндірісінің техногенді өнімдері құрамында рений мөлшерінің көрсеткіші бойынша осы сирек металдың қосымша шикізаты ретінде қарастырылады. Қазақстанда рений өндірісінің өзі техногенді өнім – шайынды күкірт қышқылын өңдеу негізінде іске асырылады. Мыс өндірісінің басқа да техногенді өнімдері қорғасынды қойыртпақ, қорғасын шаңдары, байыту қалдықтары ренийлі шикізат ретінде өндіріске тартылмаған. Олардың ішінде өндірістік маңызы жоғары өнім – қорғасынды қойыртпақ, ондағы ренийдің мөлшері тоннасына 600-1500 грамм. Қойыртпақтың негізгі құрамдас бөлігі қорғасын сульфаты, рений төменгі тотықты және сульфидті қосылыстары түрінде кездеседі. Қорғасынды қойыртпақты өңдеу мақсатында пирометаллургиялық, гидрометаллургиялық немесе бірлескен пиро- және гидрометаллургиялық әдістер жасалынған. Пирометаллургиялық әдістер шикізатты тотықтырып күйдіріп, рений тотығын Re_2O_7 ұшырындыда концентрлеп алуға бағытталған [1-3]. Гидрометаллургиялық әдістер қойыртпақты тотықтырғыш ерітіндісінде, мысалы сутегі асқын тотығының немесе калий перманганатының әлсіз ерітінділерінде шаймалау арқылы ренийді ерітіндіге бөліп алу мақсатында орындалған [4, 5]. Бірлескен пиро- және гидрометаллургиялық әдістер қорғасынды қойыртпақты сульфидтік күйдіру және күйдірілдінен қорғасын қосылыстарын ерітіп алып, сирек металдарды ерімеген бөлікке концентрлеу немесе қойыртпақты тотықсыздандырып балқыту арқылы металдық қорғасын және ренийқұрамды шлактар алу бағытында зерттелген [6-8].

Осы мақалада қорғасынды қойыртпақты тотықтырып күйдіру арқылы ренийді кальций перренатына ауыстырып бөліп алудың зерттеу нәтижелері қарастырылады [9]. Тотықтырғыш ретінде кальций гипохлориті қолданылады. Кальций гипохлориті тек қана тотықтырғыш емес, сонымен бірге оның ыдырауы кезінде түзілген кальций оксиді рений тотығымен әрекеттесуі нәтижесінде шихтада тұрақты кальций перренатын түзуші қызметін атқарады.

Зерттеу нысаны мен әдістері

Қорғасынды қойыртпақтың химиялық құрамы, %: 62,5 Pb; 14,24 S; 4,5Si; 2,0Fe, 2,5Cu; 0,7Se; 0,5 Al; 0,9Ca; 0,9Na; 0,3Mn; 0,1K; 0,15Zn; 0,14As; 0,1Bi; 0,1Mg; 0,045P; 0,008Ni; <0,01Hg; 0,175 Re. Оның негізін құраушы қосылыс қорғасын сульфаты PbSO_4 (1-сурет).



1 сурет - Қорғасынды қойыртпақтың дифрактограммасы

Тотықтырғыш ретінде техникалық кальций гипохлориті $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ қолданылды, негізгі заттың мөлшері 25 %.

Қорғасынды қойыртпақ кальций гипохлоритінің қажетті мөлшерімен араластырылып шихта дайындалады, шихта алундты тигельге салынып, ұшырынды мен газ фазасын ұстауға арналған қондырғымен жабдықталған тигелді пешке қойылады. Пеш қажетті температураға дейін қыздырылып, берілген уақыт аралығында тотықтырып күйдіру үрдісі жүргізіледі. Эксперимент аяқталған соң, күйдірілді бөлме температурасына дейін суытылады да оның массасы өлшенеді. Күйдірілдіде ренийдің кальций перренатына өту мөлшерін анықтау үшін күйдірілді суда К:С =1:10 ара қатынасында 70 °C-де шаймаланады. Ерітіндіге өткен рений мөлшері бойынша ренийдің кальций перренатына өту дәрежесі анықталды. Ерітінді мен ерімеген бөліктен рений мөлшері фотоколориметриялық әдіспен анықталады [10].

Шихтаның термиялық талдаулары «МОН» - Будапешт (Венгрия) дериватографында орындалды. Пештің қыздыру режимі $dT/dt = 10$ °C/мин, қыздырылған алюминий оксиді Al_2O_3 эталондық зат қызметін атқарды. Шихта массасы 200 мг, таразының сезімталдығы 100 мг. Талдау құрылғының келесідей өлшемдік шектерінде жүргізілді: DTA = 250 μV , DTG = 500 μV , TG= 500 μV , T = 500 μV .

Зерттеу нәтижелері мен оларды талдау

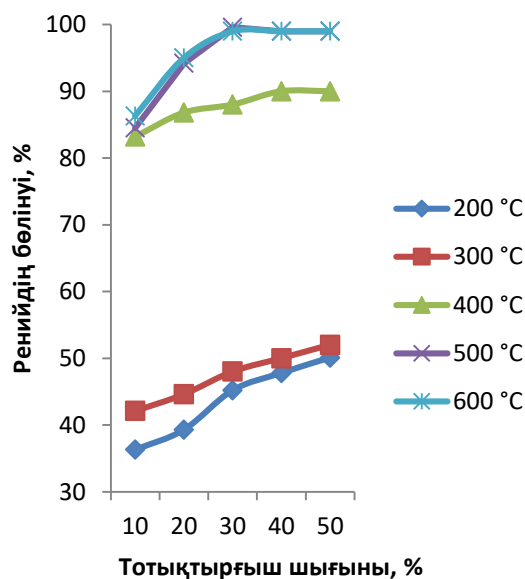
Тотықтырып күйдіру үрдісінің оңтайлы жағдайын табу үшін ренийдің ертінідіге өту, яғни кальций перренатына өту дәрежесіне тотықтырып күйдіру үрдісінің температурасы, ұзақтығы және тотықтырғыш мөлшерінің әсері зерттелді. Тотықтырып күйдіру үрдісі 200 – 600 °C аралықтарында зерттелді. 200 °C –ден төмен температурада кальций гипохлоритінің ыдырауы толық жүрмейді, соның салдарынан ренийдің де кальций перренатына өту мүмкіндігі төмен. 600 °C–тан жоғары температураларда қорғасынды қойыртпақтың жентектелінуі басталады, шаймалау кезінде іріленген бөлшектердің түзілуі ренийдің ерітіндіге өту көрсеткіштерін төмендетеді. Кальций гипохлоритінің мөлшері техникалық кальций гипохлоритінің массасымен өлшенді және қорғасынды қойыртпақ массасынан саналғандағы шығыны есептелді. Мысалы 100 г қойыртпаққа 20 г техникалық кальций гипохлоритін қосқанда оның шихтадағы шығыны 20 % деп алынды.

Ренийдің кальций перренатына өту көрсеткішіне тотықтырғыш шығыны мен күйдіру температурасының әсері 2-суретте көрсетілген. Кальций гипохлориті мөлшерінің және температураның жоғарылауы ренийдің тотығуына және кальций перренатына өтуіне ықпал етеді. Ренийді бөліп алу бойынша ең жоғарғы 94-99 %-дық көрсеткіштер тотықтырғыштың 20-40 % -дық шығынында күйдіру үрдісін 500 -600 °C-де жүргізілгенде алынады.

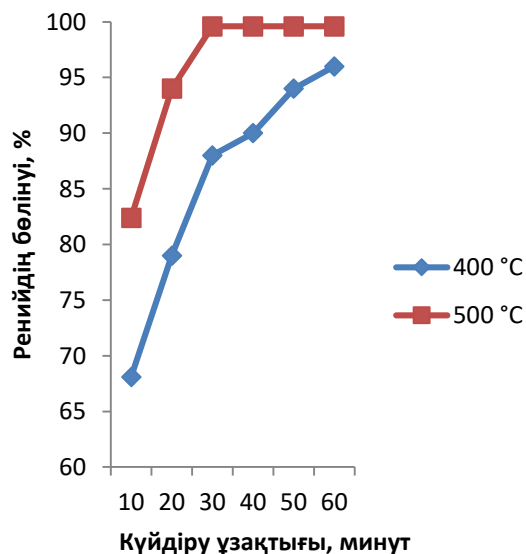
Жалпы ренийдің кальций перренатына, яғни суда ерігіш қосылыстарына өтуі 200 °C–де басталады, бұл жағдайларда тіпті рений мөлшерінің тең жартысы сулы ерітіндіге бөлінеді, бірақ тотықтырғыш мөлшерінің артуы күйдіріндіні шаймалауда су мөлшерін көп қажет етеді. Ерітіндіде рений мөлшері төмендейді. Рениймен концентрленген ерітінді алу мақсатында тотықтырғыш мөлшері төмен, ал күйдіру температурасы жоғары режимдерді таңдау дұрыс технологиялық шешім болып табылады. Күйдіру ұзақтығы да температураның

жоғарылауына байланысты ренийдің бөлінуіне тікелей әсер етеді (3-сурет).

Күйдіру температурасы 400°C-де тотықтыру үрдісін 60 минут бойы жүргізгенде ренийдің бөлінуі 96 %. Ренийдің кальций перренатына өтуі бойынша ең жоғарғы (99,6%) көрсеткіші 500 °C-де 30 минутта байқалған. Сонымен күйдіру ұзақтығының оңтайлы жағдайы 30 минут. Қорыта айтқанда қойыртпақ құрамындағы ренийді үшін шикізатты кальций гипохлоритінің қатысында қыздыру арқылы кальций перренаты күйінде бөліп алуға болатындығы зерттелді.

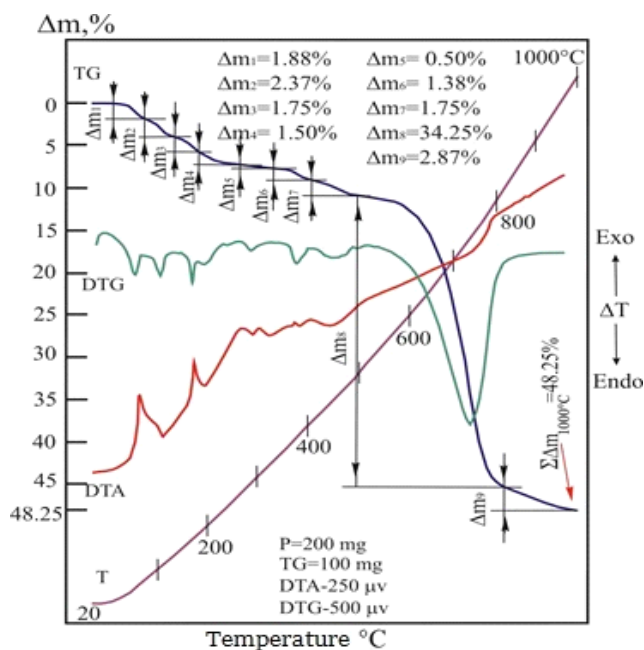


2 сурет - Тотықтырғыш шығыны мен температураның ренийдің бөлінуіне әсері, күйдіру ұзақтығы 60 минут



3 сурет - Күйдіру ұзақтығының ренийдің бөлінуіне әсері, тотықтырғыш шығыны 30 %

Шихтаның құрамы 100 қойыртпақ: 30 кальций гипохлориті. Осы шихтаның термиялық қасиеттерінің зерттеулері 4-суретте көрсетілген. Күйдіру үрдісінің бастапқы кезеңінде 20-80 °C аралығында масса жоғалымы 1,88% және бұл шихтадағы ылғалдың булануына сәйкес, одан жоғары температураларда 80-180 °C-де кальций гипохлоритінің ыдырауынан түзілген хлор мен оттегінің бөлінуі және ылғалдың бөлінуі қатар жүреді. 180-260 °C аралығында оттегінің бөлінуі жалғасады, тотықтырып күйдіру кезінде ренийдің 200 °C-де 50 %-ға жуығы (2-суретте) кальций перренатына өтуі оттегі мен хлордың бөлінуі нәтижесінде болады.



4 сурет - Қорғасын қойыртпағы мен кальций гипохлоритінен тұратын шихтаның термогравиметриялық көрсеткіштері

Шихта массасының ең көп мөлшерде 34,25 % -ға төмендеуі 425-820 °C-ге сәйкес. Ренийдің де кальций перренатына жоғары мөлшерде өтуі осы температура аралықтарында, эксперимент нәтижелері бойынша 500-600 °C-ге сәйкес. Шихтадағы карбонатты қосылыстар мен сульфатты қосылыстардың ыдырауынан газ фазасына көміртегі оксиді CO_2 және күкірт оксиді SO_2 бөлінеді. Бұл жағдайларда рений тек қана кальций перренаты қосылысына емес сонымен қатар түсті металдар перренаты түрінде де шихтада тұрақталуы мүмкін.

Келесі зерттеулер тотықтырып күйдіру өнімін суда шаймалау арқылы ренийді ерітіндіге өткізу мақсатына бағытталды. Ренийді ерітіндіге бөліп алу көрсеткішіне шаймалау температурасы мен Қ:С ара қатынасының әсері қарастырылды. Зерттеу нәтижелері 1-кестеде көрсетілген.

1 кесте - Күйдірілдіні сумен шаймалау нәтижесінде ренийдің ерітіндіге бөліну дәрежесі, %

Температура, °C	Қ:С		
	1:3	1:5	1:7
50	71,2	76,2	91,0
70	93,0	95,2	97,0

Ренийдің ерітіндіге бөлінуі Қ:С ара қатынасы мен шаймалау температурасының жоғарылауына тікелей байланысты. Өндірістік жағдайда жүзеге асыру мүмкіндігі мен ренийдің ерітіндідегі концентрленген мөлшерін алуды ескере отырып шаймалаудың оңтайлы жағдайы ретінде Қ:С =1:3 ара қатынасы, 70 °C шаймалау температурасы таңдалынды, шаймалау уақыты 60 минут. Ренийдің ерітіндідегі мөлшері 546 мг/л, бөліну дәрежесі 93 %. Ерітіндінің химиялық құрамы мен оған қоспа элементтердің бөліну дәрежесі 2-кестеде көрсетілген.

2 кесте - Шаймалау кезінде қоспа элементтердің ренийлі ерітіндіге өтуі

Көрсеткіштер	Cu	Pb	Ca	K	Na	Cl
Мөлшері, мг/л	395	838,9	9670	329	1873	20590
Ерітіндіге бөліну дәрежесі, %	4,7	0,4	44,8	98,12	62,04	67,2

Ерітіндіге негізінен сілтілік металдар өтеді де, түсті металдардың басым бөлігі ерімеген қалдықта қалады. Ерітінді ортасы рН=6-7. Шикізатты сумен шаймалау рений құрамды ерітінділерде қышқылдық шаймалауға қарағанда қоспа элементтердің аз мөлшерімен ерекшеленеді. Одан басқа сумен шаймалау әдісін өндіріске енгізу қышқылға төзімді қымбат кондырғыларды қажет етпейді.

Қорытынды

Эксперименттік жұмыстар нәтижесінде қорғасынды қойыртпақтан ренийді кальций перренатына өткізудің оңтайлы жағдайлары жасалынды. Тотықтырғыш ретінде рений қосылыстарын тотықтыру және оны кальций перренатына ауыстыру қызметін атқаратын кальций гипохлориті таңдалынды, оның қойыртпақ массасынан санағандағы шығыны 20-40 %. Тотықтырып күйдіру температурасы 500-

600°C, ұзақтығы 30-60 минут. Ренийді толығымен кальций перренатты қосылысына өткізу нәтижесінде күйдіру өнімін сумен шаймалаудан кейін рений мөлшері 500-550 мг/л ерітінді алуға қол жеткізілді. Ренийді бөліп алу дәрежесі 93-94 %-ын құрайды.

Осы мақалаға сілтеме: Бердикулова Ф. А., Ихласова А.Т. Қорғасынды қойырпақтан ренийді бөліп алу үрдісін зерттеу // *Комплексное использование минерального сырья = Complex Use of Mineral Resources = Минералдық шикізаттарды кешенді пайдалану*. 2020. – №3 (314). – С. 22-27. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.23>

Cite this article as: Berdikulova F. A., Ikhlasova A. T. Issledovaniye processa izvlecheniya renia [Study of the process of rhenium extraction from lead slime] // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*. 2020. – №3 (314). – pp. 22-27, (In Kazakh). <https://doi.org/10.31643/2020/6445.23>

Исследование процесса извлечения рения из свинцового шлама

Бердикулова Ф. А., Ихласова А. Т.

Кафедра «Технология металлов и минераллов» факультета Химии и химической технологии КазНУ им. аль-Фараби при РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья РК», Алматы, Республика Казахстан

Аннотация. Исследован процесс окислительного обжига свинцового шлама медного производства с целью извлечения рения. В качестве окислителя использован гипохлорит кальция, который одновременно является окислителем низковалентных соединений рения и связывающим реагентом оксидов рения в перренат кальция. Найдены оптимальные условия проведения процесса обжига: температура обжига - 500-600°C, продолжительность обжига 30-60 минут, расход окислителя 20-40 % от массы шлама. В результате термических исследований и экспериментальных работ установлено что процесс окисления рения начинается при 180 - 260 °C после разложения гипохлорита кальция и полностью заканчивается при 500 - 600 °C с образованием перрената кальция. При водном выщелачивании огарка в следующих условиях: Т:Ж=1:3, температура - 70 °C, продолжительность - 60 минут, получен раствор содержащей 546 мг/л рения. Степень извлечения рения в раствор составила 93-94%.

Ключевые слова: свинцовый шлам, окислительный обжиг, перренат кальция, водное выщелачивание, степень извлечения.

Әдебиеттер

- [1] A. G. Vodop'yanov and G. N. Kozhevnikov. Recovery of Rhenium and Osmium from Sulfurous Gases with Solid Carbon // *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, Vol. 85, No. 10, pp. 1567–1569
- [2] Беляев С.В., Ниязбеков К.К., и др. Разработка перспективной технологии обжига гранулированного ренийсодержащего материала // *Промышленность Казахстана*. – 2000. -№1. –С.78-79
- [3] Патент РФ. № 2051193. Андреев Ю.В., Грейвер Т.Н., Петров Г.В. Способ отгонки рения и осмия в газовую фазу из свинцовистых ренийсодержащих пылей и сернокислотных шламов медного производства. Опубл. 27.12.1995.
- [4] Zharmenov A.A., Sydykov A.O., Berdikulova Ph. A., Idrisova K.S. Hydro-metallurgical method of rhenium recovering from lead slime of copper production //6th Conference on Environment and Mineral processing - Czech Republic, 2002. – P. 245-248
- [5] Кокушева, А. А., Г. А. Дайрабаева, А. Ш. Усабекова Извлечение рения из сернокислотных шламов Джезказганского медеплавильного завода // *Цветные металлы*. 1992. - №5. - С. 14-15
- [6] Serikbayeva A.K., Berdikulova F.A. Review of technologies of processing of technogenic products of copper production // *Metallurgijia*. 2015, Volume 54, Issue, 4. Pages 715-717
- [7] Сыдыков А.О., Бердикулова Ф.А. Особенности концентрирования осмия в свинцовом сплаве при восстановительной плавке свинцовых шламов // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*. - 2007. - № 3. - С. 50-55. www.kims-imio.kz

- [8] Сыдықов Ә.О., Серікбаева А.Қ. Мыс өндірісіндегі қорғасынды қойырtpaқтан алынған осмий-, ренийқұрамды концентраттың сипаты // Промышленность Казахстана. - 2007. - № 2 (41). - С. 89-91
- [9] Патент РК №33641. Жарменов А.А., Сыдықов А.О., Мазулевский Е.А., Ишкенов А.Р. Способ извлечения осмия и рения из свинцовых промпродуктов медного производства. Оpubл. 24.05.2019г, бюл.№21
- [10] Борисова Л.В., Ермаков А.Н.. Аналитическая химия рения. Изд-во «Наука», М.: 1974г, 319стр

References

- [1] A. G. Vodop'yanov and G. N. Kozhevnikov. Recovery of Rhenium and Osmium from Sulfurous Gases with Solid Carbon // *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, Vol. 85, No. 10, pp. 1567–1569 (In Eng.).
- [2] Belyaev S.V., Niyazbekov K.K., i dr. Razrabotka perspektivnoi tekhnologii obzhiga granulirovannogo reniisoderzhashego materiala [Development of a promising technology for firing granulated rhenium-containing material]. // *Promyshlennost Kazakhstan*. – 2000. -№1. –P.78-79 (In Rus.).
- [3] Patent RF. № 2051193. Andreev Yu.V., Graver T.N., Petrov G.V. Spособ otgonki reniya I osmiya v gazovuyu fazu iz cvintsovishtyx reniisoderzhashikh pylei i sernokislotnykh shlamov mednogo proizvodstva. [Method for distilling rhenium and osmium into a gas mixture containing rhenium compounds containing dusts and sulfuric acid slurries of copper production]. *Publ.* 27.12.1995. (In Rus.).
- [4] Zharmentov A.A., Sydykov A.O., Berdikulova Ph. A., Idrisova K.S. Hydro-metallurgical method of rhenium recovering from lead slime of copper production // *6th Conference on Environment and Mineral processing - Czech Republic*, 2002. – P. 245-248 (In Eng.).
- [5] Kokusheva A. A., G. A. Dairbaeva, A. Sh. Usabekova Izvlecheniye reniya iz sernokislotnykh shlamov Dzhezkazganskogo medepilavilnogo zavoda [Extraction of rhenium from sulfuric acid slurries of the Dzheskazgan copper smelter]. // *Tsvetnye Metally*. 1992. - №5. - С. 14-15 (In Rus.).
- [6] Serikbayeva A.K., Berdikulova F.A. Review of technologies of processing of technogenic products of copper production // *Metallurgiya*. 2015, Volume 54, Issue, 4, Pages 715-717 (In Rus.).
- [7] Sydykov A.O., Berdikulova F.A. Osobennosti kontsentrirvaniya osmiya v svintsovom splave pri vostonovlennoi plavke svintsovykh shlamov [Especially the concentration of osmium in the alloy lead to reduction melting of lead sludge]. // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*. - 2007. - № 3. - p. 50-55 (In Rus.). www.kims-imio.kz
- [8] Sydykov A.О., Serikbayeva A.Q. Mys o'ndirisindegi qorg'asyndy qoiyrtpaқтан аlyng'an osmii-, reniiquramdy kontsentrattyn' sipaty. [Description of osmium-, rhenium containing concentrate obtained from lead sludge in copper production]. // *Promyshlennost Kazakhstan*. - 2007. - № 2 (41). - С. 89-91 (In Kaz.).
- [9] Патент РК №33641. Zharmenov A.A., Sydykov A.O., Mazulevskiy E.A., Ishkenov A.R. Spособ izlecheniya osmiya i reniya iz promproduktov mednogo proizvodstva. [Method for extracting osmium and rhenium from lead industrial products of copper production]. *Publ.* 24.05.2019, byul.№21. (In Rus.).
- [10] Borisova L.V., Ermakov A.N. Analiticheskaya khimiya reniya. [Analytic chemistry of rhenium]. *Izd-vo «Nauka»*, М.: 1974, -P. 319 (In Rus.).



DOI: 10.31643/2020/6445.24

UDC 669.21.053.4

IRSTI 53.37.91

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

Research of hydrometallurgical method of leaching gold from flotation tails with using bio-oxidation

*^{1,2} Koizhanova A. K., ^{1,2} Toktar G., ³ Craig E. Banks., ^{1,2} Magomedov D. R., ¹ Kubaizhanov A. A.

¹ Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

² Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, Almaty, Kazakhstan

³ Manchester Metropolitan University, Manchester, UK

* Corresponding author email: a.koizhanova@satbayev.university

Received: 04 May 2020 / Peer reviewed: 08 June 2020 / Accepted: 21 July 2020

Abstract. This paper shows the results of the comparative study of the efficiency of gold extraction methods from technogenic flotation tails by agitation cyanidation and biooxidation followed by leaching. A representative sample of flotation tails was taken at gold extraction plant of Altyntau Kokshetau LLP. It was established that in the test sample contains 0.47 g / t Au and 0.62 g / t Ag. The gold extraction degree from flotation tailings with 80% content of 0.071 mm fraction was 50%, and that with 90% content of 0.071 mm fraction was 60%. Gold extraction plant's flotation tailings grinded to 0-0.044 mm fraction with sodium peroxide were subjected to pre-oxidation. The gold extraction degree from flotation tailings with 90% content of 0.044mm fraction at a solid-liquid ratio of 1:4 and a cyanide concentration of 1 g/dm³ is 65.2%. By using an active strain of thionic cultures the gold extraction degree was 72.1%.

Keywords: gold hydrometallurgy, bio-leaching, flotation tails, bio-oxidation.

Information about authors:

Koizhanova Aigul Kayrgeldyevna – candidate of technical sciences, Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, 050013, Almaty, Shevchenko str., 29/133, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0001-9358-3193, E-mail: a.koizhanova@satbayev.university

Toktar Gulmira – PhD, Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, 050013, Almaty, Shevchenko str., 29/133, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0001-9358-3193, E-mail: toktar.gulmira@mail.ru

Craig Edward Banks – Professor Manchester Metropolitan University, ORCID ID: 0000-0002-0756-9764 E-mail: c.banks@mmu.ac.uk

Magomedov David Rasimovich - lead engineer, Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, 050013, Almaty, Shevchenko str., 29/133, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0001-7216-2349. E-mail: d.magomedov@stud.satbayev.university

Kubaizhanov Alibek Aitzhanovich – a master degree student, Satbayev University, 050013, Almaty, 22 Satbayev st., Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0002-3112-6840. E-mail: alibekkub@mail.ru

Introduction

The development and mastering of the technology for extracting gold from accumulated technogenic mineral objects, primarily from dumps, tailings, the water of gold recovery plants and industries are particular importance for many gold mines in which the raw material reserves of conditioned ores are close to depletion. In this regard, the relevance of this area of research is due

to the presence in our country's a large number of poor gold ores and their production waste, which is a potential reserve for increasing gold production.

One of the most important areas of overcoming the technical and economic problems of the gold mining industry is the abandonment of outdated technology, designed for the practically disappeared category of large gold. It is necessary to move to new high-tech processes and devices, a new environmentally friendly technology that ensures

the extraction of very thin classes of precious metals [1–9].

In recent years, researchers have paid attention to the development of new methods that can be competitive and effective in terms of mining precious metals. Currently, the use of achievements in the field of biotechnology, methods of bioleaching and bio-opening, in the process of industrially valuable strains of microorganisms are used for bio-extraction of gold and associated metals from technogenic raw materials, it is the most acceptable and less expensive [10-19].

Therefore, the research aimed at improving the efficiency of gold extraction from technogenic mineral raw materials is not only of scientific and practical but also social and environmental importance.

In concerning with this depletion of gold ore deposits in Kazakhstan, the extraction of gold from the tailings and dumps of gold recovery factories becomes relevant. The technology for processing ore raw materials with a low content of precious metals should be inexpensive, to ensure a sufficiently high degree and complexity of their extraction, and provide for effective measures to protect the environment.

A characteristic feature of the sample under study, as gold-bearing raw materials, is the low content in the main valuable component. The extraction of gold in the industry is carried out in the ore preparation cycle (crushing, grinding), during the enrichment processes (gravity, flotation). Often, even ultra-fine grinding of the material does not allow to achieve the necessary degree of opening, since the gold-bearing raw materials are very diverse in their material composition and gold content forms, it is needed an individual technology for each specific case in their processing.

Methods of conducting technological experiments

The phase and chemical composition of the content of the main components of the sample was

studied by using a complex of modern physico-chemical methods of analysis, which including the following types: atomic absorption spectrophotometric analysis, X-ray phase, X-ray fluorescence (elemental, semi-quantitative), electron microscopic. To perform the assay, chemical, X-ray fluorescence, mineralogical, X-ray spectral analyzes, private samples with a particle size of 90% of -0.074 mm were selected.

The estimated gold content in the sample according to chemical analysis is given in Table 1. It has been established that the sample of flotation tailings that was get averaged and crushed to a particle size of 0.074 mm contains Au - 0.47 g/t and Ag - 0.62 g/t. The content of the main and impurity components in the samples are characterized by the spectral analysis data shown in Figure 1.

As a result of IR spectrophotometry, it was revealed that α -SiO₂ quartz is present in the spectrum - 1086, 797, 777, 694, 464, 397, 373 cm⁻¹, muscovite KAl₂[(OH, F)₂] AlSi₃O₁₀ – KAl₂[(OH, F)₂] AlSi₃O₁₀ – 3618, 1031, 534, 476, 429 cm⁻¹, oligoclase – (Ca_{0.1-0.3}, Na_{0.9-0.7}) (Al, Si) Si₂O₈ – 1008, 760, 728, 646, 534, 464, 429 cm⁻¹, microcline – K[AlSi₃O₈] – 1141, 1086, 777, 728, 646, 608, 584, 534, 464, 429 cm⁻¹, carbonates – 1418, 874 cm⁻¹. The valent vibrations of Fe³⁺ – O (in silicates, carbonates) manifest themselves in the range of 400-300 cm⁻¹; Fe²⁺ – O (silicates, carbonates) – 373, 330 cm⁻¹. Cu⁺ – O bonds (in salts) – 266 cm⁻¹.

Currently, the study of the mineral composition of gold-bearing ores, as well as the forms in which are found precious metals, is not without mineralogical analysis based on modern research methods. Associated ore components are presented (Table 2):

- quartz (SiO₂) – 46%;
- sulfides: marcasite (FeS₂) -10%, pyrite (FeS₂)- 9%, (FeS₂) and bismuthin (Bi₂S₃) are very rare.
- iron oxides and hydroxides: magnetite (FeFe₂O₄) – 35%, hematite (α Fe₂O₃), goethite/hydroheterite (HFeO₂/HFeO₂ · ag) are present in insignificant amounts.

Table 1 – The chemical composition of samples flotation tailings

Components	Content
Gold (Au) fire assay (tigelt smelting)	0.47 g/t
Gold (Au) atomic absorption analysis	0.43 g/t
Silver (Ag) atomic absorption analysis	0.62 g/t
Iron (Fe) atomic absorption analysis	1.86 %
Zinc (Zn) atomic absorption analysis	0.003 %
Lead (Pb) atomic absorption analysis	0.003 %

Copper (Cu) atomic absorption analysis	0.002 %
Arsenic (As) atomic absorption analysis	0.145 %

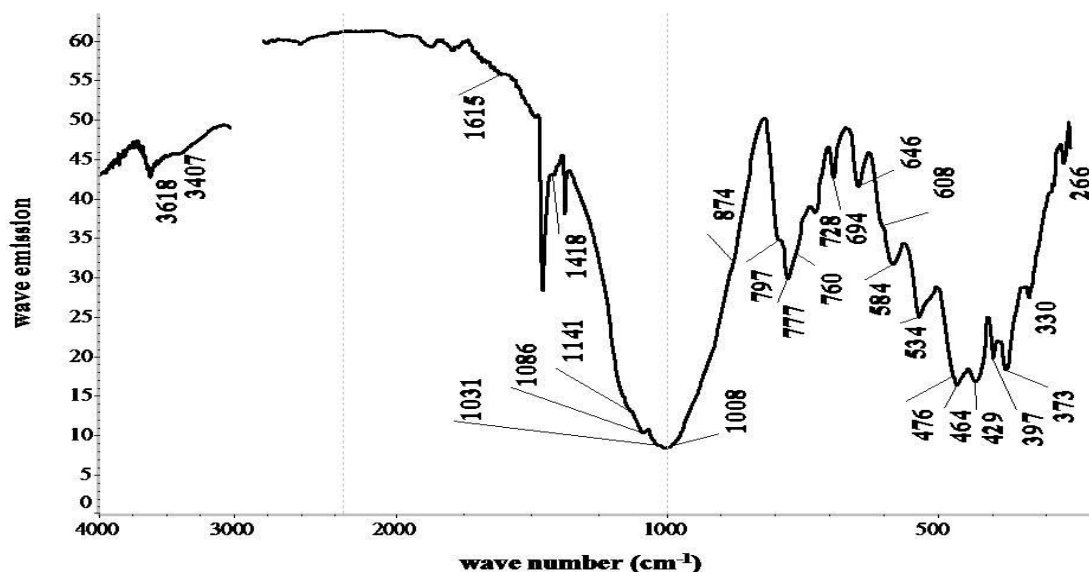


Figure 1 Infrared spectrum of the initial sample of flotation tailings

Results and discussion

Micrographs of related components and gold particles are detected which shown in Figures 2-5.

As a result of mineralogical studies, it was established that the particle size of fine-dispersed gold particles in free form is 2.5×3.9 microns, in aggregations the particle size of Au particles is 1.2-8.2 microns, and it is also in fine-dispersed form. The shape of the grains is irregular, isometric. The color of gold is bright yellow. Gold in the flotation tailings is in associations with aggregates of quartz (a hydrophobic mineral).

The elemental composition and presence of gold have been studied using SEM-RSMA. It is known that scanning electron microscopy allows to study directly the surface of materials and to obtain, with comparatively high resolution, both qualitative and quantitative information on the chemical composition of the object in conjunction with the surface topography. An electron probe microscope with energy dispersive (EDX) and wave dispersive (WDX) analyzers are used to analyze the elemental composition. The results of topographic images of the scanning microscope are shown in Figure 6.

Table 2 - Characteristics of the dimensions and prevalence of the main components

List of main components	Chemical formula of mineral	% of the studied minerals	Component sizes, mkm/ mkm ²
Quartz	SiO ₂	46	5-150
Magnetite Mgt	FeFe ₂ O ₄	35	8-10
Marcasite	FeS ₂	10	10-30
Pyrite Py	FeS ₂	9	5 -20
Arsenopyrite Ars	FeAsS	rare	20-27
Hematite Hem	α Fe ₂ O ₃	rare	18-27
Goethite/ Hydroheterite /Fe	HFeO ₂ / HFeO ₂ ·ag	rare	30 -40
Bismuthin	Bi ₂ S ₃	rare	2 -5
Gold Au	Au	rare	1,2-8,2
Total:		100	



Figure 2 Finely dispersed gold in association with waste rock and bismuthin

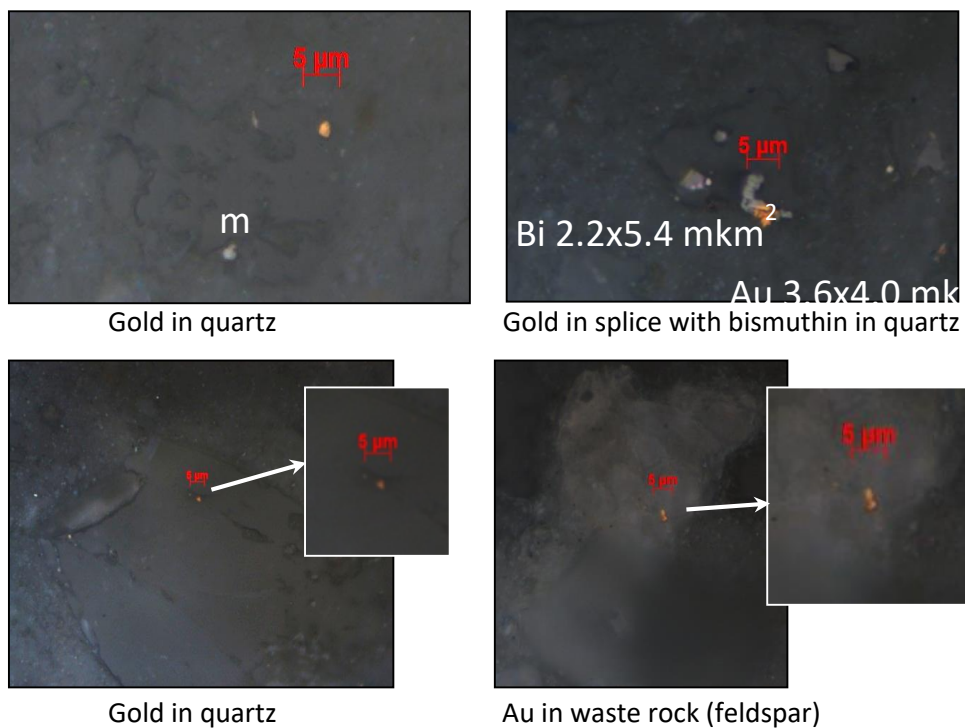


Figure 3 - Finely Dispersed Gold in Association with Waste Rock and Bismuthin

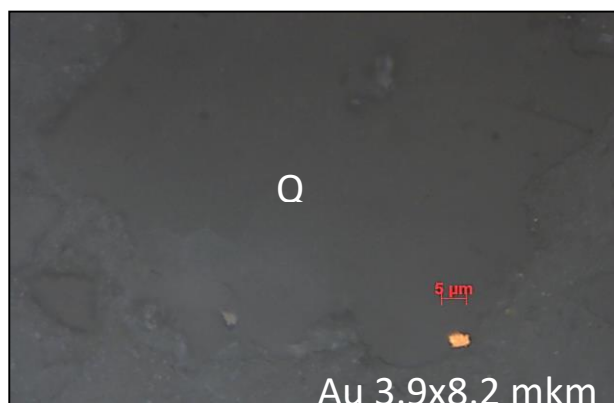


Figure 4 - Fine-dispersed gold in association with quartz

In the sample under study, elements such as silicon, oxygen are largely present, and when focused on individual fragments, iron, sulfur, and gold are noted. Thus, with an increase in resolution of 1,500 times in the residual fragments of sulfide minerals, the spectra of gold associated with pyrite were recorded. Next, to obtain results on the phase composition of the sample under study, modern spectroscopic methods of investigation were used - X-ray fluorescence and X-ray phase analyzes (Table 3). Studies of X-ray fluorescence analysis showed that samples of flotation tailings have the following composition, %: Si - 14.2; Fe - 12.7; Ca - 12.9; S - 4.8; Al - 2.1; Na - 0.7; Zn - 0.3; Pb - 0.3; Mg - 0.2; Cu - 0.1; As - 0.02. As a result of X-ray phase analysis, it was found that the composition of the sample contains the following mineral compounds: quartz - 35.7%, clinocllore - 11.1%, muscovite - 5.8%, calcite - 10.0%, dolomite - 15.2%, albite - 14.3%, pyrite - 7.9%.

Based on data from analytical studies, it can be seen that gold in the sample under study is in associations with both quartz and pyrite, and is present in a generally finely dispersed form in intergrowths, which requires a careful approach when choosing a method of extracting gold. The presence of sulphide minerals of marcasite and pyrite is because these tailings were obtained in the process of selective flotation, with the use of depressant reagents that reduce the transfer of these minerals to concentrate. In several scientific works,

the authors considered similar types of raw materials and methods for their processing [20-23].

Selection of nutrient media and optimal growing conditions for the cultivation of microorganisms. Determination of the technological parameters of the opening of flotation tailings by the biochemical method. Waste of flotation beneficiation differs from ores and concentrates both in the content of the main components and in the content of mineral components and nutrient substrates necessary for the full development of the natural microbiocenosis. In this regard, the next stage of research was the study of flotation tails microflora, identifying the main groups of microorganisms among native cultures, isolating individual bacterial cells, isolating active strains for further use in the process of bioleaching gold. The conducting microbiological studies one of the most important tasks is the selection and optimization of nutrient media. The selecting media is not only the necessary to take into account not only the components (sources of nitrogen, carbohydrate, protein, amino acids, vitamins) necessary for the growth and accumulation of biomass, but also include the compounds necessary for the optimum growth of some difficultly identifiable groups of microorganisms. Thus, for the isolation of chemolithotrophic and heterotrophic microorganisms, nutrient media were selected from the sample under study, which positively influenced the optimal growth and development of the native microbiota.

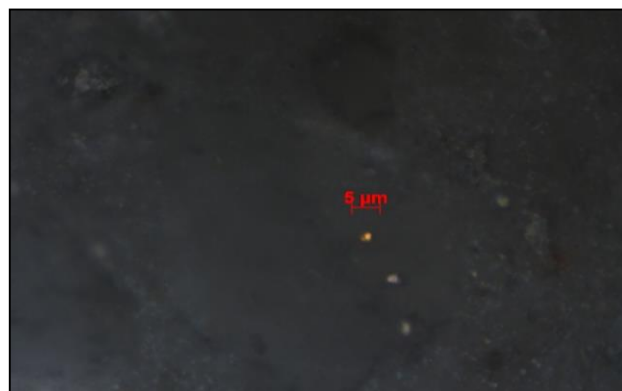


Figure 5 - Rare particle of free fine-dispersed gold

Table 3 Phase composition of flotation tailings

Quartz, syn	SiO_2	35,7
Clinocllore	$\text{Mg}_{4.882}\text{Fe}_{0.22}\text{Al}_{1.881}\text{Si}_{2.96}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	11,1
Muscovite	$\text{K}_{0.932}\text{Al}_2(\text{Al}_{0.932}\text{Si}_{3.068}\text{O}_{10})((\text{OH})_{1.744}\text{F}_{0.256})$	5,8
Calcite	CaCO_3	10,0
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	15,2
Albite, low	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	14,3
Pyrite, syn	FeS_2	7,9

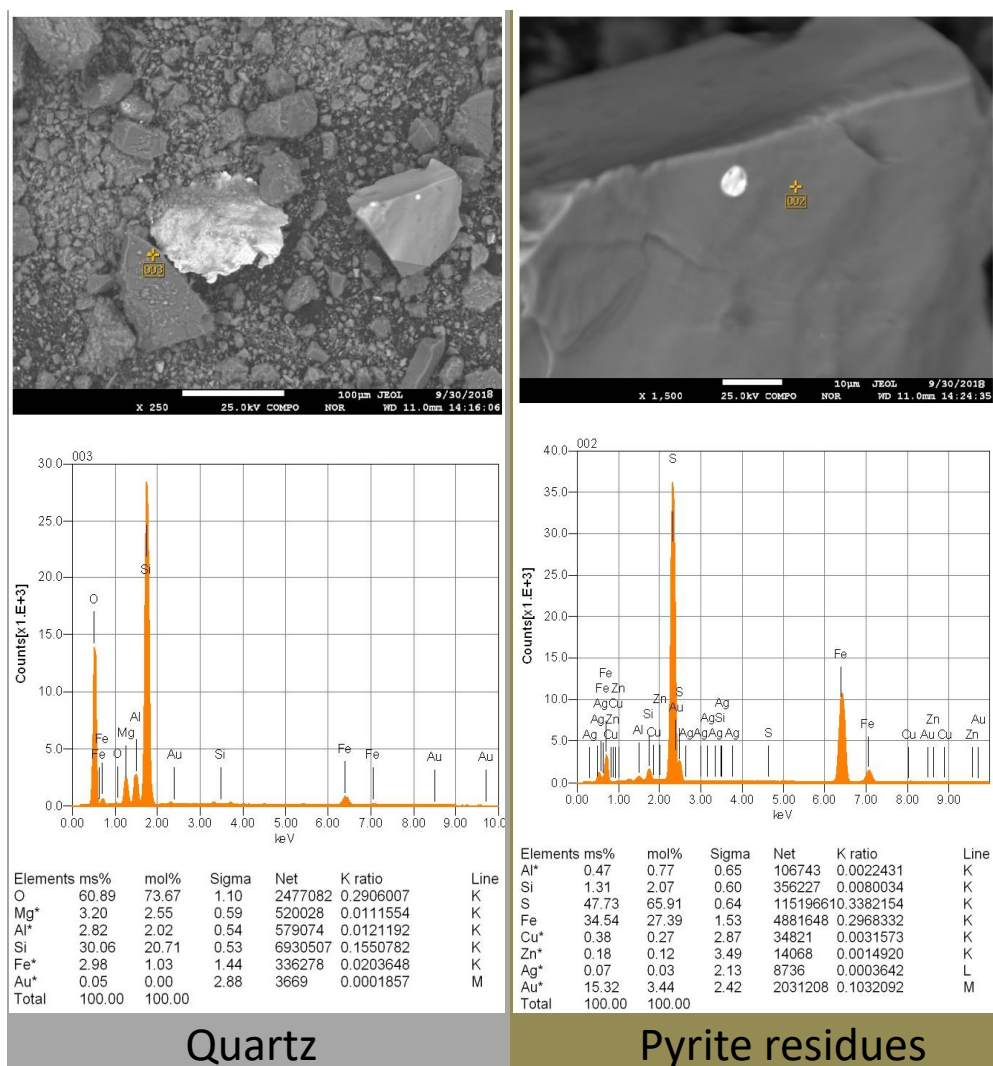


Figure 6 - EMF Analysis of the quartz and sulphide parts of the original sample of flotation tailings at SEM-RSMA

It is known that various microorganisms take part in the microbiological processes occurring in the tailing dumps. Therefore, various selective media were used to detect the above groups of bacteria, respectively. To identify acidophilic thionic bacteria in the microflora of the object under study, the elective nutrient media were prepared - Silverman and Lyundgren's 9K media with different concentrations of iron (5 and 44.2 g/l) pH ~ 2.5-3.0; media 9KS pH ~ 1.5; Leten's media pH ~ 4.0; To count for thionic bacteria, Waxman's media pH is ~ 4.0 For the detection of saprophytic heterotrophic groups of microorganisms, the FPB media (fish peptone broth) and FPA (fish peptone agar) pH ~ 7.0-7.4 was used, as well as to account for microscopic fungi Chapek's media pH ~ 4.0 and yeast-like fungi Saburo's media pH ~ 6.5.

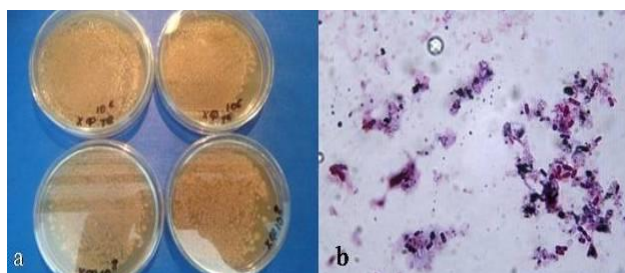
In the process of cultivation, in addition to the main components that make up the prescription basis of differential media, other parameters were also taken into account, such as temperature, aeration, redox potential and pH, purity of reagents and sterility of the used nutrient media.

Based on this, and scientific achievements of other researchers, optimal conditions were selected for the cultivation of aboriginal strains and the laboratory strain of acidophilic bacteria: temperature conditions of 18 – 20° C under the conditions of a thermoshaker or thermostat depending on the allocated groups of microorganisms, mixing speed 200-250 t.p.m., the amplitude of rotation 5.

The analysis showed that after 7 days, an active growth of heterotrophic groups of microorganisms was observed, the color of the nutrient medium changes from light yellow to brown, the surface of the medium was covered with a thin film, a precipitate forms on the bottom of the flask, and a specific smell was observed. To establish the morphological features of the bacteria, present in the sample, a microslip was prepared with further Gram differential staining. The results are shown in Fig. 7.

As can be seen from the figures, the microflora is mainly represented by rod-shaped forms of gram-negative cells, which are arranged in pairs or singly. Before the start of the main experiments, the regularity of the influence of such parameters as the

size class of pulp, the concentration of cyanide and the ratio Solid: Liquid was analyzed. Indicators of gold extraction at different ratios of these parameters are shown in table 4.



A) - in petri dishes; B) - photo from leicadmled optical microscope, gram-stained

Figure 7 - Microflora of flotation tails

So, it was found that the optimal choice of the ratio Solid: Liquid will be a ratio equal to 1: 4. The optimal concentration of sodium cyanide was 0.1%, a further increase in concentration to 0.2% no longer leads to a significant increase in gold recovery rates. As an optimal sample particle size, the best option is to grind it to a size class of - 0.071 mm at least 90%. It is about reaching this fineness of grinding that there is an increase in the rate of gold extraction by 10% (~ from 50% to 60%). Ultrafine grinding to a particle size of 0.044 mm does not give a significant increase in gold extraction, also such grinding is difficult under production conditions. However, it was decided to test one version of a sample of this size in combination with an oxidizing reagent.

The next stage of the work was tasked with comparative testing a biochemical method for extracting gold from flotation tailings. For comparison, the following leaching variants were carried out:

Variant No. 1 - agitation leaching using NaCN 1 g/dm³, Solid: Liquid ratio = 1:4, without prior acid washing and bacterial dissection (control variant);

Variant No. 2 - agitation leaching - cyanidation with preliminary acid washing for 3 hours and bacterial dissection with a duration of 120 hours, Solid: Liquid ratio = 1:4; temperature 25°C; concentration of cyanide solution 1 g/dm³; concentration of sulfuric acid wash solution 20 g/dm³;

Variant No. 3 - agitation leaching with using sodium peroxide 10 g/dm³ and solution sodium cyanide with a concentration of 1 g/dm³, Solid: Liquid ratio = 1:4, with a preliminary acidic washing without bacterial opening;

Variant No. 4 - agitation leaching using NaCN 1 g/dm³, Solid: Liquid ratio = 1:4, with prior acid washing.

After filtration, the resulting solution was submitted for chemical analysis to determine the gold content, the cake was subjected to drying and

further bacterial dissection (variants No. 1 and No. 2). Next, the second stage is a bacterial dissection for 5 days with a bacterial solution of *A. Ferrooxidans* containing Fe³⁺-5 g/dm³, the number of bacteria is 10⁶ cells/ml. For the accumulation of *A. Ferrooxidans* biomass for the purpose of their subsequent use of bacterial dissection, a nutrient media was prepared for bacteria *A. Ferrooxidans*: FeSO₄ - 5 g/dm³; (NH₄)₂SO₄ - 1.5 g/dm³; MgSO₄ - 0.5 g/dm³; K₂HPO₄ - 0.5 g/dm³; H₂SO₄ - 1 ml/dm³. The ratio of Solid: Liquid with bacterial dissection was also set in a ratio at 1:4.

Table 4 Indicators of gold extraction at different ratios solid: liquid

Size class	NaCN, %	Solid : Liquid ratio				
		1:1	1:2	1:3	1:4	1:5
0,1 mm 90%	0,05	15,7	24,2	27,5	29,7	30,9
	0,1	27,4	36,5	41,6	44,6	45,2
	0,2	30,1	38,2	41,9	45,5	48,1
0,071 mm 80%	0,05	18,1	25,4	29,4	32,4	34,6
	0,1	30,2	37,3	43,3	50,3	50,5
	0,2	33,6	38,7	45,1	52,0	53,8
0,071 mm 90%	0,05	19,6	26,3	32,3	43,3	44,1
	0,1	31,2	38,0	44,1	60,1	60,2
	0,2	35,4	40,5	45,5	60,2	60,5
0,044 mm 90%	0,05	23,8	29,7	32,8	45,6	46,4
	0,1	35,3	41,4	45,6	60,6	61,0
	0,2	37,7	44,4	47,0	61,0	61,3

During the entire period of bacterial dissection, daily sampling of the solution was carried out in small quantities (1-2 ml), in order to assess the activity and viability of microorganisms, and also determined the change in pH and ferric concentration (Table 4). Upon completion of the bacterial dissection, the solution obtained after filtration was analyzed for the content of gold and related elements, and the cake after drying was used for the next stage, cyanidation.

The third stage - cyanidation was carried out with a solution of NaCN 1 g/dm³ (variants No. 1 and 2) and cyanidation with solutions of hypochlorite and sodium cyanide with a concentration of 1 g/dm³ (variants No. 3 and No. 4) for 24 hours. After the cyanation process, filtration was carried out, the resulting solution and the cake were sent for chemical analysis to determine the content of gold and accompany metals to determine the degree of the extracted noble metal, which passed into the cyanide solution after the agitation leaching. Results in the extraction of gold, as well as the concentration of accompanying metals in the solution, are presented in Tables 5-6.

As shown from table 4, in the process of bioleaching there is an intensive growth of bacterial cells, the number of which on the 5th day of reaches

5.9×10^7 . At the same time, the pH of the pulp decreases to 1.8 and the concentration of ferric iron is 7.6 g/dm^3 , whereas in the initial solution was 2.8 g/dm^3 , which indicates that the ferrous iron gradually becomes trivalent due to the active oxidation of iron by acidophilic bacteria.

Table 5 Characterization of the growth and cultivation of bacteria in the leaching solution

Parameters	Initial indicator	Indicator after 5 days
pH	2,2	1,8
Eh, mV	897	821
Fe^{3+} , g/dm^3	2,8	7,6
Fe_{total} , g/dm^3	2,8	7,6

From the data, it can be seen that during normal cyanidation without prior acid washing and bacterial dissection, part of the cyanide is spent on the extraction of accompanying elements, such as copper, iron, arsenic, zinc. It also leads to a decrease in the extraction of the main valuable component - gold. Preliminary acid washing of the sample with subsequent neutralization allows transferring a

significant part of the interfering impurities in the acid solution, which increases the efficiency of further cyanidation. Thus, with conventional cyanidation, gold recovery amounted to 57.41%, and during cyanidation with preliminary acid washing, it was 62.1%.

The use of sodium peroxide as an additional oxidizing agent, in combination with a preliminary acid washing, made it possible to extract 65.2%. The use of the bacterial culture of *A. Ferrooxidans* in the preliminary oxidation of the raw material under study, later on during cyanidation, made it possible to achieve the maximum, compared to other options, gold recovery rate - 72.0%. As a result of the experiments, a method was developed for the extraction of gold from the flotation tailings, including pretreatment of flotation tailings with sulfuric acid and *A. Ferrooxidans* bacterial solution for 120 hours, followed by neutralization of the acidic medium and cyanidation. On the basis of the obtained data, a technological scheme was developed for processing this type of raw material, shown in Figure 8.

Table 6 - Extraction of gold and impurities of other elements into solutions with different variants

Options	Extraction of elements into solution, %				
	Cu	Zn	Fe	As	Au
Solute after acid washing	78.02	5.53	18.43	2.16	0.0
Solute after bacterial dissection	67.39	5.70	92.49	4.68	0.0
Variant 1 (Final productive solute)	82.94	1.73	66.70	14.04	57.41
Variant 2 (Final productive solute)	3.11	0.23	8.84	1.44	72.0
Variant 3 (Final productive solute)	1.06	0.16	6.26	1.33	65.2
Variant 4 (Final productive solute)	1.61	0.28	13.63	0.25	62.1

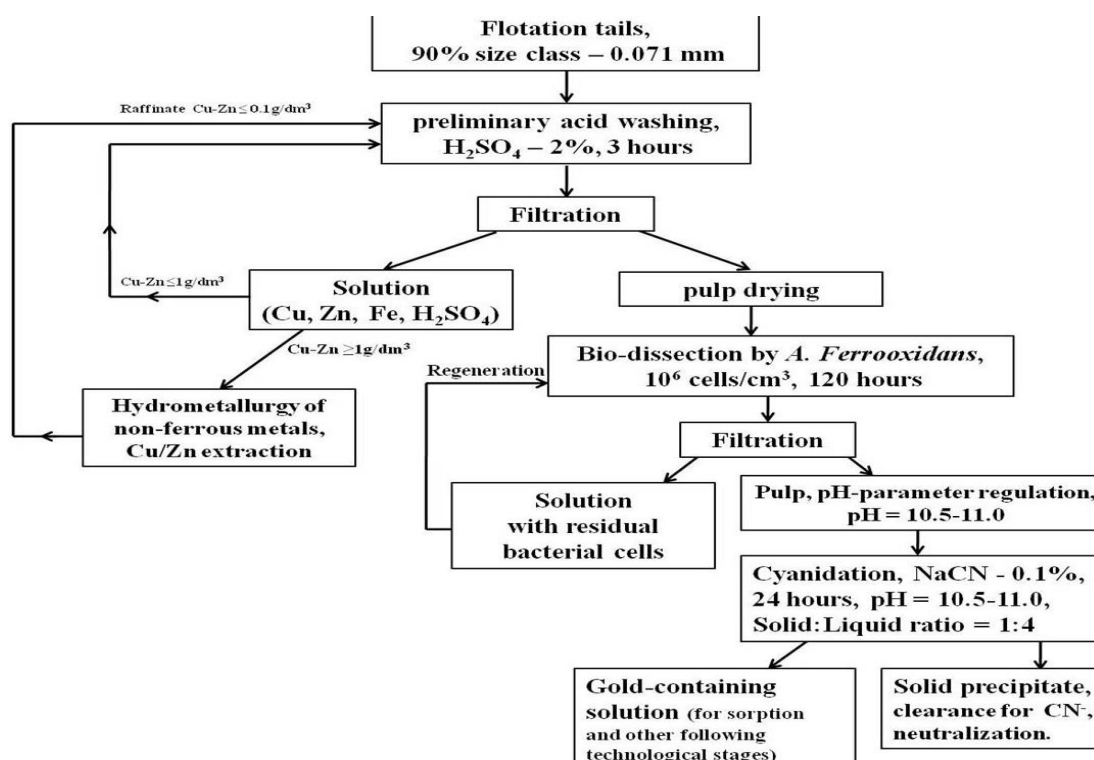


Figure 8 - Scheme of the biochemical method of gold recovery from the flotation tailings of the gold production plant

Conclusions

Thus, from the obtained data on the study of gold-bearing raw materials - dump flotation tailings, the following main conclusions are formulated:

Physical and chemical properties, mineralogical composition of the technological sample of flotation tailings were studied using modern methods and analytical instruments of research. Electron microscopic and mineralogical studies have established the presence of gold by irregular, isometric morphology in fine form in free form and intergrowths, with a particle size of 2.5×3.9 microns and 1.2-8.2 microns, respectively, gold grain, it is also found as a residual sulfide mineral and quartz.

The main studied element in the composition of the samples studied is gold, and to the chemical method of analysis it was revealed that the gold content in the initial sample is in the range of 0.43-0.47 g / t, the accompanying element of silver is 0.62 g / t. As a result of X-ray phase analysis, it was found that the main rock-forming minerals are quartz - 35.7%, dolomite - 15.2%, albite - 14.3%, and the presence of residual sulfides in the form of pyrite - 7.9%;

The expediency of preliminary removal of non-ferrous metal and iron impurities by sulfuric acid washing was confirmed, which makes it possible to increase the efficiency of cyanidation;

The positive effect of preliminary oxidation of the technological sample, contributing to the additional extraction of gold from residual sulphides;

The optimal concentration of 9K nutrient medium for *Acidithiobacillus Ferrooxidans* strains used for bio-opening of the flotation tailings was selected, the adaptation of the bacterial culture to this raw material was analyzed.

The most accepted biochemical method of processing flotation tailings has been established - including preliminary acid washing, subsequent bacterial oxidation, neutralization and cyanation. The degree of extraction of gold from the flotation tailings during biochemical leaching reached 72%, which is 6.8% more than with the use of a chemical oxidant sodium peroxide. In addition, the bacterial solution is less expensive and non-toxic in comparison with the oxidizing agent - sodium peroxide. Spent biochemical solutions, after measuring the residual living cells of bacteria and their nutrients, can be regenerated and reused. Also, with the accumulation of sufficient concentrations of non-ferrous metals in waste solutions after acid washing, their further processing by hydrometallurgical technologies for producing copper and zinc is possible.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan within the framework of grant and program-targeted financing of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (No. AP05130143 and No. BR05236406).

Cite this article as: Koizhanova A.K., Toktar G., Craig E. Banks., Magomedov D.R., Kubaizhanov A.A. Research of hydrometallurgical method of leaching gold from flotation tails with using bio-oxidation. // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldiki Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* - 2020. № 3 (314), pp. 28-39. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.24>

Биототықтыруды қолдана отырып алтынды флотациялық қалдықтардан ерітінділеудің гидрометаллургиялық әдісін зерттеу

Қойжанова А. Қ., Тоқтар Г., Грейг Э. Бэнкс, Магомедов Д. Р., Құбайжанов А. А.

Түйіндеме. Мақалада алтынды техногендік флотация қалдықтарынан агитациялық цианидтеу әдісімен алудың және алдын ала биототықтыру әдісімен алудың салыстырмалы зерттеу нәтижелері келтірілген. Флотациялық қалдықтардың үлгісі «Алтынтау Көкшетау» ЖШС алтын өндіру фабрикасынан алынды. Тексерілген сынамада 0,47 г / т Au және 0,62 г / т Ag бар екендігі анықталды. 80% 0,071 мм ірілік класындағы (фракциясындағы) флотация қалдықтарынан алтынның алыну деңгейі 50% құрайды, ал 90% 0,071 мм фракциясында 60% құрайды. 0 – 0,044 мм фракциясына дейін ұнтақталған алтын өндіретін фабриканың флотациялық қалдықтары натрий пероксидімен алдын ала тотықтырылды. Қатты заттың сұйыққа қатынасы 1:4 және цианид

концентрациясы 1 г / дм^3 болғанда флотация қалдықтарының ірілігі 0,044 мм 90% фракциясынан алтынның алыну дәрежесі 65,2% құрайды. Тионды дақылдардың белсенді штамдарын қолданғанда алтынның алыну деңгейі 72,1% құрады.

Түйінді сөздер: алтын гидрометаллургиясы, биологиялық ерітінділеу, флотация қалдықтары, биототықтыру.

Исследование гидрометаллургического метода выщелачивания золота из хвостов флотации с использованием биоокисления

Койжанова А. К., Токтар Г., Грейг Э. Бэнкс, Магомедов Д. Р., Кубайжанов А. А.

Аннотация. В статье приведены результаты сравнительного исследования эффективности методов извлечения золота из техногенных хвостов флотации методом агитационного цианирования и с предварительным биоокислением. Представительный образец хвостов флотации был взят на золотоизвлекательной фабрике ТОО «Алтынтау Кокшетау». Установлено, что в исследуемом образце содержится 0,47 г / т Au и 0,62 г / т Ag. Степень извлечения золота из хвостов флотации с содержанием 80% класса крупности (фракции) 0,071 мм составляла 50%, а с содержанием 90% класса крупности (фракции) 0,071 мм составляла 60%. Флотационные хвосты золотоизвлекательной фабрики, измельченные до фракции 0-0,044 мм, подвергались предварительному окислению перекисью натрия. Степень извлечения золота из хвостов флотации с содержанием 90% фракции 0,044 мм при соотношении твердого вещества и жидкости 1: 4 и концентрации цианида 1 г / дм^3 составляет 65,2%. При использовании активного штамма тионных культур степень извлечения золота составила 72,1%.

Ключевые слова: гидрометаллургия золота, биологическое выщелачивание, хвосты флотации, биоокисление.

Литература

- [1] Алгебраистова Н.К., Самородский П.Н., Колотушкина Д.М., Прокопьев И.В. Технология извлечения золота из промышленного золотосодержащего сырья // Обогащение руд. - 2018, № 1, -С. 31-35.
- [2] Adams M.D. Gold Ore Processing. Project Development and Operations. - Amsterdam: Elsevier Science, 2016. - 980 p.
- [3]. Gupta A., Yan D. Mineral processing design and operations. An introduction. 2nd ed. Elsevier, 2016. 882 p.
- [4]. Бочаров В.А., Игнаткина В. А., Абрютин Д. В. Технология переработки золотосодержащего сырья. — М.: Изд. дом МИСиС, - 2011. - 326 с.
- [5]. Кондратьев С. А., Ростовцев В. И., Бочкарев Г. Р. Пушкарёва Г. И., Коваленко К. А. Научное обоснование и разработка инновационных технологий комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. -2014. -№ 5. -С. 187-202.
- [6]. Чантурия В. А., Маляров П. В. Обзор мировых достижений и перспективы развития техники и технологии дезинтеграции минерального сырья при обогащении полезных ископаемых // Современные методы технологической минералогии в процессах комплексной и глубокой переработки минерального сырья: материалы Междунар. совещ. “Плаксинские чтения-2012”, Петрозаводск, 10 – 14 сентября 2012 г. — Петрозаводск: КНЦ РАН, 2012.
- [7]. Михайлова А. Н., Минеев Г. Г., Гудков С. С. Укрупненно-лабораторные испытания процесса биохимического окисления сульфидной золотосодержащей руды в условиях кучного выщелачивания // Журнал Вестник Иркутского государственного технического университета. - 2012. №6. – С. 116-120.
- [8]. Медков М. А., Крысенко Г. Ф., Эпов Д. Г., Юдаков А. А. Переработка техногенного золотосодержащего сырья // Вестник ДВО РАН. 2010. № 5. С. 75-79.
- [9]. Erdenova M.B., Kojzhanova A.K., Kamalov E.M., Abdyldayev N.N., Abubakriyev A.T. Additional recovery of gold from waste after processing of gold-containing ores of Kazakhstan // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. / Complex Use of Mineral Resources / Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*. 2018. 305(2), 12–20. <https://doi.org/10.31643/2018/6445.2> (in Rus)
- [10]. Койжанова А. К., Арыстанова Г. А., Седельникова Г. В., Есимова Д. М. Исследование биогидрометаллургической технологии извлечения золота из хвостов сорбции золотоизвлекательной фабрики // Цветные металлы. -2016. № 9. – С 52-56. ISSN 0372-2929. (in Rus)
- [11] Богудлова А. И., Войлошников Г. И., Матвеева Т. Н. Повышение эффективности переработки золотосодержащей сульфидной руды // Журнал Вестник Иркутского государственного технического университета. - 2017. – Т. 21, № 12. – С. 195.
- [12]. Кенжалиев Б. К., Койжанова А. К., Абдыкирова Г. Ж., Камалов Э. М., Магомедов Д. Р. Выщелачивание золотосодержащего сырья с использованием окислителя. Международная научно-практическая конференция. Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов. Алматы, 2018. - С. 185-190. <https://doi.org/10.31643/2018-7.14>
- [13]. Canda L., Heput T., Ardelean E. Methods for recovering precious metals from industrial waste // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 106, No. 1. P. 12–20. <https://doi.org/10.1088/1757->

899x/106/1/012020

[14]. Syed S. Recovery of gold from secondary sources — A review // *Hydrometallurgy*. 2012. Vol. 115–116. P. 30–51. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.12.012>

[15]. Bhattacharyya D., Depci T., Elnathan F., Miller J. D. Effect of activated carbon particle size on the adsorption/desorption of gold from alkaline cyanide solution // *Proc. of 2014 SME Annual Meeting and Exhibit*. — Salt Lake City, 23–26 February 2014. P. 418–420.

[16]. Wikedzi A., Arinanda M. A., Leibner T., Peuker U. A., Mütze T. Breakage and liberation characteristics of low grade sulphide gold ore blends // *Minerals Engineering*. 2018. Vol. 115. P. 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.10.009>

[17]. Kenzhaliyev B.K., Koizhanova A. K., Sedelnikova G., V., Surkova T. Yu., Kamalov E.M., Erdenova M.B., Magomedov D.R. Extraction of gold from flotation tails of gold-processing plant. *News of the national academy of sciences of the Republic of Kazakhstan-series chemistry and technology*. - 2017, 6. pp. 62-69. (in Eng).

[18]. Абдылдаев Н. Н., Койжанова А. К., Камалов Э. М., Жанабай Ж. Д., Акчулакова С. Т. Доизвлечение золота в концентрат из лежалых хвостов методом флотации // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. / Complex Use of Mineral Resources / Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*. – 2018. – №4. – С. 11-16. <https://doi.org/10.31643/2018/6445.25> (in Eng).

[19]. Семенченко Г.В., Абубакриев А.Т. Биохимическая технология извлечения благородных металлов из упорных руд // *Комплексное использование минерального сырья*. – 2014. – № 3. – С. 28-37. <https://doi.org/10.31643/2018/166445> (in Rus)

[20]. Borisov F.F., Filippova N.A., Makaranetz L.O. Prospects for the processing of pyrite tailings. «Miner's week – 2003», Workshop # 19 <https://cyberleninka.ru/article/n/perspektivy-pererabotki-piritnyh-hvostov>

[21]. Volodin V. N., Tuleushev Y. Zh., Kenzhaliyev B. K., Trebukhov S. A. (2020). Thermal degradation of hard alloys of the niobiumcadmium system at low pressure. // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'a / Complex Use of Mineral Resource s/ Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 1(312), 41–47. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.05>

[22]. Koizhanova, A. K.; Kenzhaliyev, B. K.; Kamalov, E. M.; Erdenova, M.B.; Magomedov, D. R.; Abdyladaev, N. N.; (2020). Research of gold extraction technology from technogenic raw material, *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan-series Chemistry and Technology*, Volume 1, Number 439 (2020), 95 – 101. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.12>

[23]. Ferenc Moricz, Ferenc Madai, Ingar F. Walder. Pyrite oxidation changes in sulphidic mine wastes from the Itos Sn-Ag deposit, Bolivia. “Mine Water – Managing the Challenges”. IMWA 2011. Aachen, Germany. p. 683-688.

References

[1] Algebraistova N.K., Samorodskiy P.N., Kolotushkina D.M., Prokopyev I.V. Tekhnologiya izvlecheniya zolota iz promyshlennogo zolotosoderzhashchego syria // *Obogashcheniye rud*. - 2018. № 1. -S. 31-35. (In Rus.).

[2] Adams M.D. Gold Ore Processing. Project Development and Operations. - Amsterdam: Elsevier Science, 2016, p. 980. (In Eng.).

[3] Gupta A., Yan D. Mineral processing design and operations. *An introduction. 2nd ed. Elsevier*, 2016, p. 882. (In Eng.).

[4] Bocharov V.A., Ignatkina V.A., Abryutin D.V. Technology of processing gold-bearing raw materials. - M.: Ed. House MISiS, 2011, p.326. (In Rus.).

[5] Kondratyev S. A., Rostovtsev V. I., Bochkarev G. R. Pushkareva G. I., Kovalenko K. A. Scientific substantiation and development of innovative technologies for complex processing of hard-to-refractory ores and technogenic raw materials // *Physico-technical problems of the development of minerals*, 2014, № 5, pp. 187-202. (In Rus.).

[6] Chanturia V.A., Malyarov P.V. Review of world achievements and prospects for the development of technology and technology for the disintegration of mineral raw materials during mineral processing // *Modern methods of technological mineralogy in the processes of integrated and deep processing of mineral raw materials: Intern. meeting “Plaksinsky readings-2012”*, Petrozavodsk, September 10 - 14, 2012 - Petrozavodsk: KSC of RAS, 2012. (In Rus.).

[7] Mikhailova A.N., Mineev G.G., Gudkov S.S. Enlarged laboratory tests of the process of biochemical oxidation of sulfide gold-bearing ore in conditions of heap leaching // *Journal of Irkutsk State Technical University*, 2012. №6, pp. 116-120. (In Rus.).

[8] Medkov M.A., Krysenko G.F., Epov D.G., Yudakov A.A. Processing of technogenic gold-bearing raw materials // *Vestnik DVO RAN*, 2010, No. 5, pp. 75-79. (In Rus.).

[9] Erdenova M.B., Koizhanova A.K., Kamalov E.M., Abdyladayev N.N., Abubakriyev A.T. Additional recovery of gold from waste after processing of gold-containing ores of Kazakhstan. // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo*

Syr'a. / *Complex Use of Mineral Resources / Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*. 2018. 305(2), pp. 12–20. <https://doi.org/10.31643/2018/6445.2> (In Rus.)

[10] Koizhanova A.K., Arystanova G.A., Sedelnikova G.V., Esimova D.M. Investigation of the biohydrometallurgical technology for extracting gold from the sorption tailings of a gold recovery plant // *Tsvetnye Metally*, 2016, No. 9, pp. 52–56. (In Rus.)

[11] Bogudlova A.I., Vojloshnikov G.I., Matveeva T.N. Increasing the efficiency of processing gold-bearing sulfide ore // *Journal of Irkutsk State Technical University*, 2017, T. 21, № 12, p. 195. (In Rus.)

[12] Kenzhaliyev B.K., Koizhanova A.K., Abdykirova G. Zh., Kamalov E.M., Magomedov D.R. Leaching of gold-bearing raw materials using an oxidizer. *International Scientific and Practical Conference. Efficient production technology of non-ferrous, rare and precious metals*. Almaty, 2018, pp. 185–190. <https://doi.org/10.31643/2018-7.14>. (In Rus.)

[13] Canda L., Heput T., Ardelean E. Methods for recovering precious metals from industrial waste // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016, Vol. 106, No. 1, pp. 12–20. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/106/1/012020>. (In Eng.)

[14] Syed S. Recovery of gold from secondary sources — A review // *Hydrometallurgy*, 2012, Vol. 115–116, pp. 30–51. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.12.012>. (In Eng.)

[15] Bhattacharyya D., Depci T., Elnathan F., Miller J. D. Effect of activated carbon particle size on the adsorption/desorption of gold from alkaline cyanide solution // *Proc. of 2014 SME Annual Meeting and Exhibit*. — Salt Lake City, 23–26 February 2014, pp. 418–420. (In Eng.)

[16] Wikedzi A., Arinanda M. A., Leißner T., Peuker U. A., Mütze T. Breakage and liberation characteristics of low grade sulphide gold ore blends // *Minerals Engineering*, 2018, Vol. 115, pp. 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.10.009>. (In Eng.)

[17] Kenzhaliyev B.K., Koizhanova A. K., Sedelnikova G., V., Surkova T. Yu., Kamalov E.M., Erdenova M.B., Magomedov D.R. Extraction of gold from flotation tails of gold-processing plant. *News of the national academy of sciences of the Republic of Kazakhstan-series chemistry and technology*, 2017, No. 6, pp. 62–69. (In Eng.)

[18] Abdyldaev N.N., Koizhanova A.K., Kamalov E.M., Zhanabay Zh.D., Akchulakova S.T. Extraction of gold into the concentrate from old tailings by flotation method // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. / Complex Use of Mineral Resources / Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*. 2018, №4, pp. 11–16. <https://doi.org/10.31643/2018/6445.25>. (In Rus.)

[19] Semenchenko G.V., Abubakriev A.T. Biochemical technology of extraction of precious metals from refractory ores // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a Complex Use of Mineral Resources*, 2014, № 3, pp. 28–37. <https://doi.org/10.31643/2018/166445> (In Rus.)

[20] Borisov F.F., Filippova N.A., Makaranetz L.O. Prospects for the processing of pyrite tailings. «Miner's week – 2003», Workshop # 19. <https://cyberleninka.ru/article/n/perspektivy-pererabotki-piritnyh-hvostov>. (In Rus.)

[21] Volodin V. N., Tuleushev Y. Zh., Kenzhaliyev B. K., Trebukhov S. A. (2020). Thermal degradation of hard alloys of the niobium-cadmium system at low pressure. // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'a / Complex Use of Mineral Resource s/ Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 1(312), 41–47. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.05>. (In Eng.)

[22] Koizhanova, A. K.; Kenzhaliyev, B. K.; Kamalov, E. M.; Erdenova, M.B.; Magomedov, D. R.; Abdyldaev, N. N.; (2020). Research of gold extraction technology from technogenic raw material, *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan-series Chemistry and Technology*, Volume 1, Number 439 (2020), 95 – 101. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.12>. (In Eng.)

[23] Ferenc Moricz, Ferenc Madai, Ingar F. Walder. Pyrite oxidation changes in sulphidic mine wastes from the Itosn-Ag deposit, Bolivia. “Mine Water – Managing the Challenges”. *IMWA 2011*, Aachen, Germany, pp. 683–688. (In Eng.)



DOI: 10.31643/2020/6445.25
UDC 669.85/.86 553.3/.4(574)
IRSTI 53.37.35



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

On the issue of minimizing carbon dioxide emissions into the atmosphere during the processing of industrial waste

^{1*} Dikhanbaev B.I., ² Dikhanbaev A. B.

¹ S. Seifullin Kazakh Agro Technical University, Nur-Sultan, Kazakhstan

² University of Energy and Communications, Almaty, Kazakhstan

* Corresponding author email: otrar_kz@mail.ru

Received: 01 July 2020 / Peer reviewed: 07 July 2020 / Accepted: 22 July 2020

Abstract. The industrial activity of mankind using mineral raw materials and fossil fuels is steadily increasing man-made waste and carbon dioxide emissions. These factors, in turn, lead to pollution of the soil, air and an increase in the temperature of the earth's atmosphere. This article discusses an example of waste-free processing of excavated slag and the search for a method of minimizing carbon dioxide in the exhaust gases of the smelting unit. When solving this problem, the main provisions of the method of extreme energy saving were used: 1) selection of a high-performance melting unit; 2) the formation of a technology that allows decreasing carbon dioxide emissions into the atmosphere; 3) development of a heating scheme for an energy-saving, waste-free, environmentally friendly processing of industrial waste. On the basis of the created energy-saving unit "reactor inversion phase – rotary kiln", a thermal scheme for waste-free processing of zinc-containing slag has been developed. It is proposed that "CO₂, H₂O" in the reactor exhaust gas be reduced with zinc vapors to "CO, H₂". The resulting excess hydrogen will be used to displace from CO elemental carbon, which will serve as reducing agent in the zinc distiller. In case of implementation, the proposed system expects integrated waste management, minimization of CO₂ emissions into the atmosphere up to 50% and a five-fold reduction in the specific fuel consumption per process.

Keywords: carbon dioxide, reactor inversion phase, rotary kiln, zinc distillation, zinc-containing slag, zinc sublimates.

Information about authors:

Dikhanbaev Bayandy Ibragimovich, Doctor of Technical Sciences, acting Associate Professor of the Department of Thermal Power Engineering, S. Seifullin Kazakh Agro Technical University, Nur-Sultan, Kazakhstan. Email: otrar_kz@mail.ru, orcid id: <https://orcid.org/0000-0002-0626-6139>

Dikhanbaev Arystan Bayandievich, Senior Lecturer, Department of Heat Power Engineering, University of Energy and Communications, Almaty, Kazakhstan. Email: arystan.d74@gmail.com

К вопросу минимизации выбросов диоксида углерода в атмосферу при переработке техногенных отходов

¹ Диханбаев Б. И., ² Диханбаев А. Б.

¹ Казахский Агротехнический Университет имени С. Сейфуллина, Нур-Султан, Казахстан

² Алматинский Университет Энергетики и Связи, Алматы, Казахстан

Аннотация. Производственная деятельность человечества с использованием минерального сырья и ископаемого вида топлива неуклонно увеличивает техногенные отходы и выбросы углекислого газа. Эти факторы в свою очередь приводит к загрязнению почвы, воздуха и повышению температуры атмосферы земли. В предлагаемой

статье рассматриваются пример безотходной переработки отвальных шлаков и поиск способа минимизации диоксида углерода в отходящих газах плавильного агрегата. При решении поставленной задачи использованы основные положения метода предельного энергосбережения: 1) отбор высокопроизводительного плавильного агрегата; 2) формирование технологии сокращающей выбросы диоксида углерода в атмосферу; 3) разработка тепловой схемы системы энергосберегающей, комплексной, экологически чистой переработки техногенных отходов. На основе созданного энергосберегающего агрегата «реактор инверсии фаз-вращающаяся печь» разработана тепловая схема безотходной переработки цинксодержащих шлаков. «CO₂, H₂O» в отходящих газах реактора предлагается восстанавливать цинковыми парами до «CO, H₂». Получаемый при этом, избыточный водород будет использоваться для вытеснения из «CO» элементарного углерода, который будет служить как восстановитель в дистилляторе цинка. В случае внедрения, в предлагаемой системе ожидается комплексная переработка отходов, минимизация выбросов «CO₂» в атмосферу до 50% и пятиразовое сокращение приведенного удельного расхода топлива в процессе.

Ключевые слова: диоксид углерода, реактор инверсии фаз-вращающаяся печь, дистилляция цинка, цинксодержащие шлаки, возгоны цинка.

Введение

В отвалах металлургических предприятий РК накоплены миллиарды тонн твердых отходов, в которых содержание ценных компонентов нередко выше чем в рудах природных месторождений [1-3]. Однако, в области переработки техногенных отходов пока еще нет хорошо зарекомендовавшего себя технического решения, комплексно учитывающее технологический, энергоэкономический и экологический аспекты проблемы.

Общеизвестно, что парниковый газ, оказывающий наибольшее влияние на потепление - это пары воды. Но он остается в атмосфере всего несколько дней. Другие газы, такие как метан и закись азота, также выделяются в результате деятельности человека, но их меньше, чем углекислого газа. Углекислый газ (CO₂), сохраняется в атмосфере гораздо дольше. Ученые считают, чтобы вернуть его содержание к доиндустриальному уровню, (начало индустриальной революции ~1750) потребуются сотни лет.

Глобальная инициатива по охране окружающей среды путем регулирования выбросов CO₂ посредством увеличения налогообложения, вызывает непропорциональное повышение стоимости металлов. По данным ряда авторов при выработке металлов из техногенных отходов (шламы флотации, шлаки, клинкера, кеки цинкового производства и т.п.) удельный расход первичного топлива (соответственно выбросов CO₂) повышается в ~2 раза, по сравнению с выработкой их из природного сырья [4]. Если еще учесть, что прогнозируемый срок исчерпания запасов богатого по ценным компонентам природного полиметаллического сырья Республики Казахстан составляет 30-35 лет, то, в недалеком будущем, производство металлов из

вторичного сырья и «бедных» руд может оказаться под угрозой. Поэтому, разработка и создание высокоэффективного плавильного оборудования, безотходной технологии энергосберегающей переработки минерального сырья, в совокупности многократно сокращающий удельный расход топлива, минимизирующий выбросы CO₂ в атмосферу и таким образом отвечающий современным техногенным вызовам относится в разряд особо актуальных и острых задач современности.

Методология

Диоксид углерода может быть отделен от воздуха или дымовых газов с помощью технологий абсорбции, адсорбции, очистки аминами, мембранного газоразделения или газогидратов [5-11]. Конечной целью перечисленных технологий является захват CO₂ из газов, транспортировка к месту хранения и долгосрочная изоляция от атмосферы. Однако, при всей важности указанных работ в них не ставится задача использования энергетической составляющей газа – углерода. В данной работе предлагается вариант очистки газов от CO₂ с последующим выделением из него углерода с целью его дальнейшего использования в процессе. Поставленная задача решалась путем отбора энергосберегающего плавильного оборудования, безотходной технологии и разработки тепловой схемы переработки шлаков, исключаяющей вредные выбросы в окружающую среду [12-17].

Результаты экспериментально-расчетных работ

Для переработки шлаков шахтной плавки, руководству (бывшего, ныне не существующего) Шымкентского свинцового

завода (ШСЗ), было предложено новый способ извлечения цинка из шлаков - «кипящий слой расплава». На его основе на ШСЗ были построены две установки «реактор кипящего слоя расплава - трубчатая печь» производительностью 4т/ч и 15 т/ч. Однако проведенные опыты не дали желаемых результатов, извлечение цинка не превышало 35 - 40%. Впоследствии, установка была демонтирована [18, 19].

В результате дальнейших поисков был разработан энергосберегающий способ восстановления цинка из шлаков названный «слой расплава инверсии фаз» [20]. Данный способ базировался на комбинации режимов «идеального» смешения и «идеального» вытеснения, и дал возможность повысить извлечение цинка из «бедных» шлаков до 70%. На его основе, на территории ТОО «ОТПАР», при финансировании РГП «НЦ Комплексная переработка минерального сырья» и Британской компанией “ZincOx” был создан пилотная установка (ПУ), по переработке отвальных шлаков производительностью 1,5 т/ч. Общая сумма инвестиции составила ~700 000\$ США, при долевом участии партнеров – 0,09:0,19:0,72 соответственно.

ПУ (рисунок 2-4), состоит из следующих узлов: реактор инверсии фаз с паропроизводящими кессонами, с огневой поверхностью 10м²; вращающаяся печь длиной 9м, внутренним диаметром 0,8 м; воздухоподогреватель (ВЗП) конвективный с поверхностью нагрева 200м²; тягодутьевая

система, включающая турбовоздуходувку ТВ - 80/1,8, три дымососа ДН-10, скруббер и узел химической водоочистки. Энерго и газоснабжение осуществляется через автономную подстанцию с трансформаторами 100 и 630 кВА и автономный газораспределительный узел, подключенный к магистральному газопроводу.

Эксперименты проведены на 150 тоннах «богатых» (Zn 9-11%) шлаках Усть-Каменогорского свинцово-цинкового комбината и 250 т «бедных» (Zn 3-4%) шлаках Шымкентского свинцового завода. Установка проработала в температурном режиме расплава 1300-1400⁰С около 1000 часов и показала надежность конструкции плавильного агрегата.

Опытами подтверждено, что скорость восстановления цинка из «бедных» шлаков в слое инверсии фаз в ~2 раза выше, чем в кипящем слое расплава. С уменьшением производительности реактора скорость возгонки цинка возрастает (рис.1).

Сравнение характеристик агрегата «реактор инверсии фаз-вращающаяся печь» перерабатывающий «бедный» шлак с действующей вельц-печью, использующий «богатый» шлак, показали его преимущество по сокращению удельного расхода условного топлива на тонну цинка в 1,5 - 1,7 раза, а по повышению удельной объемной производительности в 1,4 - 1,5 раза [20, 21]. Макет и общий вид установки показаны на рисунках 2,3.

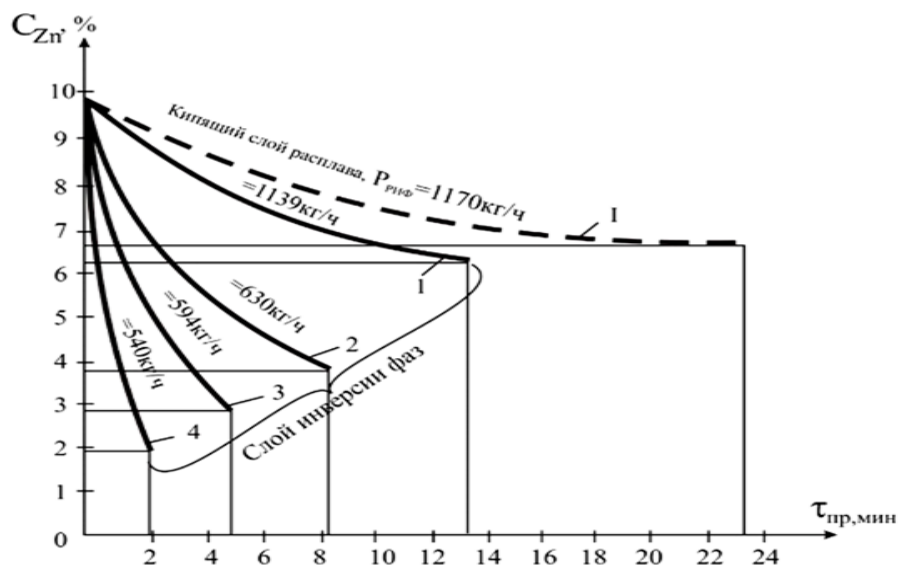


Рисунок 1 – Скорость восстановления цинка в режимах кипящего слоя расплава и слоя расплава инверсии фаз в зависимости от производительности реактора по шлаку

$v_1=0,0166$ 1/мин (1170кг/ч); $v_2=0,0344$ (1139 кг/ч); $v_3=0,11$; $v_4=0,785$

C_{Zn} - концентрация цинка в шлаке, $\tau_{пр. мин}$ – время пребывания шлака в реакторе, $P_{риф}$ – производительность реактора по шлаку.

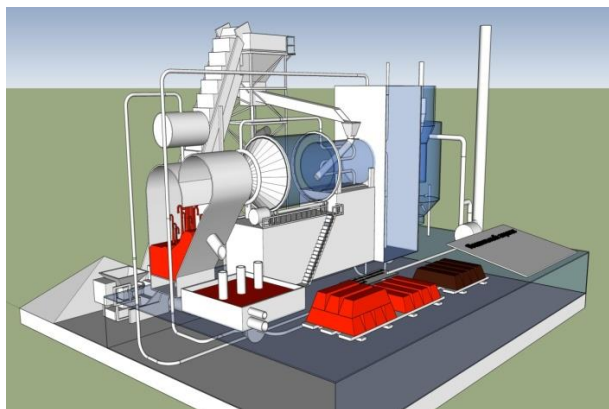


Рисунок 2 - 3D эскиз пилотной установки

Структурная схема пилотной установки показана на рисунке 3. Режим действия установки непрерывный. Шихта поступает во вращающуюся часть печи 2, нагревается отходящими газами реактора 1 до $900-1000^{\circ}\text{C}$, затем вдвигается под расплав реактора для восстановления металлов. Расплав из реактора, в отстойнике, разделяется на медьсодержащий чугун и силикатный шлак, пригодный для изготовления строительных материалов. Горючие газы (ГГ) после печи 2 нагревает природный газ, с частичным его разложением на сажеводородистую смесь (СВС). Последняя используется как топливо в реакторе 1. ГГ печи 3, после охлаждения в воздухоподогревателе 4 очищаются от возгонов цинка в скруббере 10 и далее может использоваться для технологических целей.

С целью обеспечения безотходности переработки, на пилотной установке, были проведены эксперименты по восстановлению железа из шлаков шахтной свинцовой плавки.

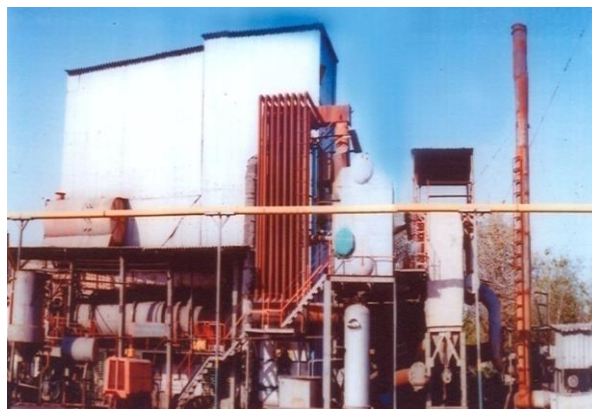


Рисунок 3 - Общий вид пилотной установки

Состав конечного шлака, в %: 1,66 Zn, 0,15Pb, 0,17Cu, 7,5FeO, 41SiO₂, 27,8 CaO, 12,5Al₂O₃, 8,5MgO, 30-40 г/т Ge.

Получено продукции: цинк в возгонах – 90 кг/ч, углеродсодержащий железомедный сплав (медистый чугун) – 200 кг/ч, горючий газ низшей теплотой сгорания $7100-7200 \text{ кДж/м}^3$ и жаропроизводительностью $1600-1700^{\circ}\text{C}$, силикатный расплав пригодный для камнелитья – 600-700 кг/ч. Шлаковата произведенная из такого расплава будет удовлетворять следующим нормативным условиям указанных в скобках: модуль кислотности расплава – $1,88 > (M_K \geq 1,5)$; модуль вязкости расплава $1,1 < (M_g < 1,2)$; показатель водостойкости $3,95 < (P_g < 5)$. Вязкость гомогенного расплава для вышеуказанного состава, для интервала температур $1400^{\circ}\text{C} - 1450^{\circ}\text{C}$ – $\eta = 5.2 - 4.8 \text{ Пуаз}$, что позволяет легко выпускать расплав из летки РИФ [14].

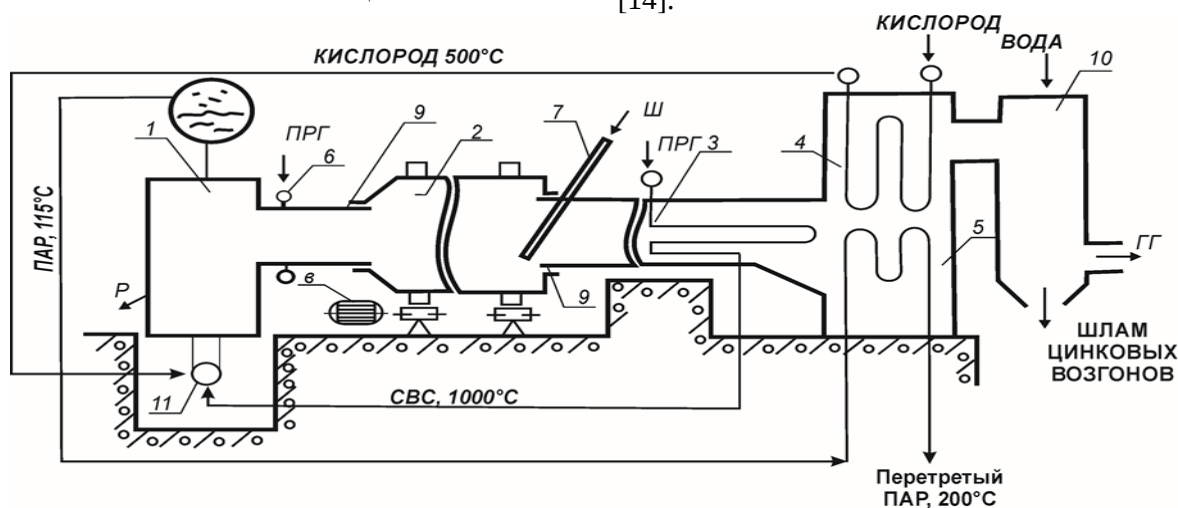


Рисунок 4 - Структурная схема пилотной установки

1 – реактор инверсии фаз с барабан-сепаратором, 2 – вращающаяся часть печи, 3- неподвижная часть печи с теплообменными трубами из стали 12ХН9Т, для пиролиза природного газа, 4- воздухоподогреватель из труб 12ХМФ, 5- пароперегреватель из труб 15ХМ, 6 – коллектор ввода дополнительного природного газа, 7 – шлакозагрузочная труба, 8 – привод печи, 9- уплотнение зазоров вращающейся печи, 10 –скруббер, 11 – топка, ПРГ – природный газ, СВС – сажеводородистая смесь, ГГ – горючий газ, Ш – шлак, Р – расплав.

Теоретические предпосылки к решению проблемы

Однако, несмотря на достигнутые результаты по энергосбережению и безотходности процесса, данная технология не удовлетворяет главному требованию экологии - сокращению выбросов диоксида углерода в атмосферу.

Одним из путей к решению проблемы может быть использование цинка, вырабатываемого в системе, как реагента, преобразующего CO_2 , H_2O в CO , H_2 по формуле: $\text{Zn} + \text{CO}_2 = \text{ZnO} + \text{CO}$ и $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnO} + \text{H}_2$. Выделение углерода из его монооксида может протекать по выражению: $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{C} + \text{H}_2\text{O}$.

Согласно [22], цинк - химически активный металл, обладает выраженными восстановительными свойствами, по активности уступает только щелочноземельным металлам. Реагирует с парами воды при температуре красного каления (550 - 650 °C) с образованием оксида цинка и водорода.

Таблицы 1-3 демонстрируют восстановительную способность цинка и водорода в пределах температур 300-1000°C [23]. В данном интервале все три реакции экзотермические, константы равновесия реакций и абсолютное значение фактора изменения энергии Гиббса (ΔG) растет с уменьшением температуры, что подтверждает о высокой реакционной способности цинка. При примерно одинаковом значении (ΔG) константа равновесия (K) реакции восстановления водяных паров цинком (табл.1) почти в два раза выше чем « K » реакции восстановления диоксида углерода цинком (табл.2), из чего можно ожидать вероятный опережающий темп развития реакции $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnO} + \text{H}_2$ перед $\text{Zn} + \text{CO}_2 = \text{ZnO} + \text{CO}$.

Таблица 1

$\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnO} + \text{H}_2$			
T	ΔH	ΔG	K
C	кДж	кДж	
700,000	-108,362	-56,359	1060
800,000	-107,393	-51,063	306
900,000	-106,438	-45,857	110
1000,000	-105,497	-40,733	46,9

Таблица 2

$\text{Zn} + \text{CO}_2 = \text{ZnO} + \text{CO}$			
T	ΔH	ΔG	K
C	кДж	кДж	
700,000	-73,225	-52,664	671
800,000	-73,277	-50,548	288
900,000	-73,306	-48,429	143
1000,000	-73,301	-46,308	79

Таблица 3

$\text{CO} + \text{H}_2 = \text{C} + \text{H}_2\text{O}$			
T	ΔH	ΔG	K
C	кДж	кДж	
300,000	-134,304	-53,336	72640
400,000	-134,887	-39,158	1093
500,000	-135,293	-24,906	48
600,000	-135,564	-10,610	4.3

Максимальное значение константы равновесия реакции $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{C} + \text{H}_2\text{O}$ (табл.3) примерно на семь порядка выше чем наибольшее значение « K » реакции $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnO} + \text{H}_2$. Последнее обстоятельство позволяет сделать вывод, что восстановление « CO » водородом будет протекать интенсивно и не будет лимитировать протекание остальных реакций.

Обсуждение результатов

При экспериментах, интенсивность протекания реакций $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnO} + \text{H}_2$, $\text{Zn} + \text{CO}_2 = \text{ZnO} + \text{CO}$ изучали во время возгонки цинка из шлака. При переходе **восстановительных** цинксодержащих газов с реактора ($t=1400-1500^\circ\text{C}$) во вращающуюся печь с начальной ($1400-1500^\circ\text{C}$) и конечной температурной зоной ($600-550^\circ\text{C}$), со временем пребывания частиц газов в печи 2-3 секунды, следов конденсированного цинка на поверхности печи не наблюдалось. Последнее обстоятельство подтверждает предположение о высокой скорости протекания реакций, представленных в таблицах 1-3.

На базе пилотной установки, разработана тепловая схема энергосберегающей, безотходной и экологически чистой системы переработки отвальных шлаков показанный на рисунке 4. Принцип действия системы следующий. Процесс непрерывный. Отвальный «бедный» шлак загружается во вращающуюся печь 1, нагревается в нем до $900-1000^\circ\text{C}$ отходящими газами реактора инверсии фаз (РИФ) и затем вдувается под расплав в РИФ 2. В РИФ шлак перегревается, возгоняется из него цинк и восстанавливается железо в виде медистого чугуна. Расплав направляется в отстойник для разделения на медистый чугун и силикатный шлак. Последний будет использоваться для производства стройматериалов. Отходящие восстановительные газы РИФ 2 используются по двухпоточной схеме. Первый поток через трубчатую печь 1 поступает в воздухоподогреватель 4 (ВЗП), а второй поток, после обогрева ретортной печи установки «дистиллятор - конденсатор цинка» 3, также направляется в ВЗП, 4. CO -газ из

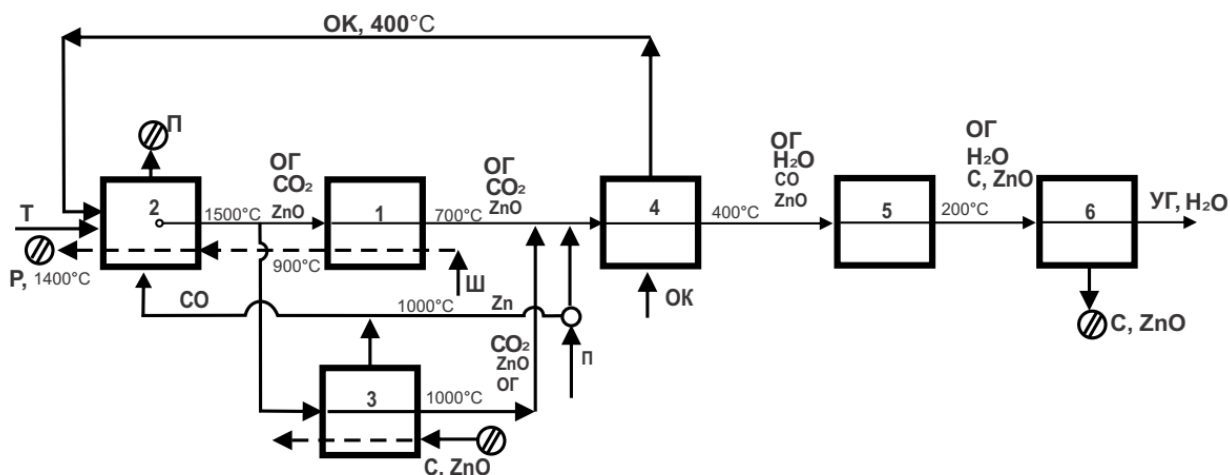


Рисунок 5 – Предлагаемая тепловая схема энергосберегающей, безотходной и экологически чистой переработки отвальных цинкостержащих шлаков. 1-вращающаяся печь, 2 – реактор инверсии фаз, 3 – установка «дистиллятор-конденсатор цинка», 4 – воздухоподогреватель, 5 –реакционная камера восстановления углерода из его монооксида, 6 – электрофильтр. Ш – шлак, Р – шлакометаллический расплав, Т – топливо, ОК – окислитель, П – пар, ОГ – отходящие газы, УГ – уходящие газы, С, СО, СО₂, Н₂О – углерод, монооксид и диоксид углерода, пары воды соответственно, Zn^п, ZnO – пары цинка и возгоны цинка, соответственно

конденсатора направляется в РИФ как дополнительное топливо. Конденсаторный цинк из 3, посредством водяного пара вырабатываемого в кессонах РИФ 2, вдувается в межтрубное пространство ВЗП, 4. В межтрубном пространстве ВЗП 4 происходят основные реакции восстановления - $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnO} + \text{H}_2$ и $\text{Zn} + \text{CO}_2 = \text{ZnO} + \text{CO}$. Отходящие газы, содержащие H_2 , CO и ZnO подаются в реакционную камеру 5, где происходит реакция замещения - $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{C} + \text{H}_2\text{O}$, с выделением атомарного углерода. Далее газы с камеры 5 состоящие из H_2O , C , ZnO поступает в электрофильтр 6 (ЭФ) для сепарации сажи (С) и возгонов ZnO от газов. Окашки из смеси сажи (С) и возгонов (ZnO) направляется в ретортную печь установки «дистиллятор - конденсатор цинка», основными продуктами которой являются конденсированный цинк и CO -газ. Уходящие газы с ЭФ, включающие в себе в основном H_2O , N_2 , с сокращенным количеством CO_2 выпускаются в атмосферу. Прогнозные расчеты показывают, что при соответствующей доводке предложенной технологии выбросы CO_2 в атмосферу можно сократить до 50%.

Таким образом. при решении поставленной задачи использованы основные положения метода предельного энергосбережения: 1) отбор высокопроизводительного плавильного агрегата – «реактор инверсии фаз-вращающаяся печь» 2) формирование безотходной технологии

минимизирующей выбросы диоксида углерода в атмосферу; 3) разработка энергосберегающей тепловой схемы, экологически чистой переработки техногенных отходов.

Общеизвестно, что есть аналогия к между тепловой работой установки «плавильная печь-котел-утилизатор» и котельный агрегат. Поэтому другой областью реализации предлагаемой технологии может быть котлы электростанций сжигающие угли [24].

Одним из способов определяющий энергоэффективность выбранной тепловой схемы является сравнение теплотехнических характеристик разработанной системы и термодинамически идеальной установки. В работе [25] представлены теоретически минимальный уровень расхода условного топлива в термодинамически идеальной установке «перерабатывающей» отвальные цинкостержащие шлаки - $v_{\text{ТИУ}} = 778 \frac{\text{кг у.т.}}{\text{т Zn}}$ и действующей системе (Лениногорский полиметаллический комбинат) вельцевания шлаков - $v_{\text{ВП}} = 6000 \frac{\text{кг у.т.}}{\text{т Zn}}$. Расчетное значение приведенного удельного расхода условного топлива в предлагаемой системе - $v_{\text{пр}}^{\text{ПС}} = 1136 \frac{\text{кг у.т.}}{\text{т Zn}}$.

Тогда, по отношению к идеальной установке:

- коэффициент полезного использования первичного топлива в действующей системе вельцевания шлаков:

$$\eta_{\text{ВП}}^{\text{ТИУ}} = \frac{B_{\text{ВП}}^{\text{ТИУ}}}{B_{\text{ВП}}} = \frac{778}{6000} \cdot 100 = 13,0\% \quad (1)$$

- коэффициент полезного использования первичного топлива в предлагаемой системе:

$$\eta_{\text{ПС}}^{\text{ТИС}} = (B_{\text{пр}}^{\text{ТИС}} / B_{\text{пр}}^{\text{ПС}}) = \frac{778}{1136} 100 = 68\% \quad (2)$$

- отношение удельного расхода условного топлива в вельц-печи к приведенному удельному расходу топлива в предлагаемой схеме, (ПС):

$$B_{\text{ВП}}^{\text{ВП}} / B_{\text{пр}}^{\text{ПС}} = 6000 / 1136 = 5,28 \quad (3)$$

Таким образом, расчетно установлено, что коэффициент полезного использования первичного топлива в предлагаемой системе относительно термодинамически идеальной установки составляет 68%, удельный расход

условного топлива в системе будет почти в 5 раз меньше чем в вельц-печи перерабатывающей аналогичный шлак.

Выводы

Предложена технология последовательного разделения углерода от его диоксида: сначала восстановлением CO_2 , H_2O цинковыми парами до «CO, H_2 », а затем, вытеснением из «CO» «C» водородом, с последующим возвратом углерода в систему, как восстановителя окиси цинка.

Разработана, на основе метода предельного энергосбережения, энергоэффективная тепловая схема безотходной переработки отвальных цинксодержащих шлаков, минимизирующая выбросы CO_2 в атмосферу до 50%.

Ожидается, что в случае реализации предлагаемой системы удельный расход топлива уменьшится почти в пять раз по сравнению с действующей системой переработки шлаков.

Ссылка на данную статью: Диханбаев Б. И., Диханбаев А. Б. К вопросу минимизации выбросов диоксида углерода в атмосферу при переработке техногенных отходов // *Комплексное использование минерального сырья = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* -2020. №3(314), pp.40-49. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.25>

Cite this article as: Dikhanbaev B.I., Dikhanbaev A. B. K voprosu minimizatsii vybrosov dioksida ugleroda v atmosferu pri pererabotke tekhnogennykh otkhodov [On the issue of minimizing carbon dioxide emissions into the atmosphere during the processing of industrial waste] // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* - 2020. № 3 (314), pp. 40-49. (In Rus.). <https://doi.org/10.31643/2020/6445.25>

Өнеркәсіптік қалдықтарды өңдеу кезінде атмосфераға көмірқышқыл газының шығарылуын азайту туралы

Диханбаев Б. И., Диханбаев А. Б.

С. Сейфуллин атындағы Қазақ Агротехникалық Университеті, Нур-Султан қ, Қазақстан
Алматы энергетика және байланыс университеті, Алматы, Қазақстан

Түйіндеме. Минералдық шикізат пен қазбалы отынды пайдаланатын адамзаттың өндірістік белсенділігі техногендік қалдықтар мен көмірқышқыл газының шығарындыларын тұрақты түрде арттырып келеді. Бұл факторлар өз кезегінде топырақтың, ауаның ластануына және жер атмосферасының температурасының жоғарылауына әкеледі. Бұл мақалада қожды қалдықсыз өңдеудің және балқыту қондырғысының шығарылған газдарындағы көмірқышқыл газын минимизациялау әдісін іздеудің мысалдары қарастырылады. Бұл мәселені шешуде энергияны максималды үнемдеудің негізгі ережелері қолданылды: 1) жоғары өнімді балқытатын қондырғыны таңдау; 2) атмосфераға көмірқышқыл газының шығарылуын болдырмайтын технологияны қалыптастыру; 3) өндірістік қалдықтарды энергия үнемдейтін, қалдықсыз, экологиялық таза өңдеудің жылу схемасын әзірлеу. Құрылған «фазаларды инверсиялау реакторы-айналмалы пеш» энергия үнемдейтін қондырғының негізінде құрамында мырыш бар қожды қалдықсыз өңдеудің жылу схемасы жасалды. Реактордан шығатын газдағы « CO_2 , H_2O »-ні мырыш буларымен «CO, H_2 »-ге дейін тотықсыздандыру ұсынылады. Алынған артық сутегі мырыш дистилляторында қалыптастырғыш ретінде қызмет ететін элементарлы көміртекті СО-дан

ығыстырып шығару үшін қолданылады. Іске асырылған жағдайда, аталмыш жүйе қалдықтарды кешенді өңдеуге, атмосфераға CO₂ шығарындыларын 50%-ке дейін азайтуға және процесте нақты отын шығынын бес есе азайтуға мүмкіндік туғызады.

Түйінді сөздер: көміртегі диоксиді, фазаларды инверсиялау реакторы-айналмалы пеш, мырыш дистилляциясы, құрамында мырыш бар қож, цинк ұшырындысы.

Литература

- [1] Болатбаев К., Состояние, проблемы и резервы технологии обогащения полиметаллического сырья. // Промышленность Казахстана. – 2001. – №4. С.91-93.
- [2] Даукеев С.Ж. Минерально-сырьевые ресурсы Казахстана - возможности научно-технического развития. // Вопросы комплексной переработки сырья Казахстана: Тр. Первой Междунар.Конф. – Алматы, Казахстан, 2003. – С.11 (457с)
- [3] Кошумбаев М. Б. Переработка промышленных и бытовых отходов. Учебное пособие. – Астана. 2018. 270 с
- [4] R. Hansson, H. Holmgren and T. Lehner “Recovery of recycled zinc by slag fuming at the Rönnskär smelter”, Journal of The Minerals, Metals & Materials, 2009, P.15-24.
- [5] Fanchi, John R; Fanchi, Christopher J (2016). Energy in the 21st Century. World Scientific Publishing Co Inc. p. 350. ISBN 978-981-314-480-4.
- [6] Birch, E. L. (2014). A Review of “Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability” and “Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change.” Journal of the American Planning Association, 80(2), 184–185. <https://doi.org/10.1080/01944363.2014.954464>
- [7] Rhodes, J. S., & Keith, D. W. (2008). Biomass with capture: negative emissions within social and environmental constraints: an editorial comment. Climatic Change, 87(3-4), 321–328. <https://doi.org/10.1007/s10584-007-9387-4>
- [8] Werner, C., Schmidt, H.-P., Gerten, D., Lucht, W., & Kammann, C. (2018). Biogeochemical potential of biomass pyrolysis systems for limiting global warming to 1.5 °C. Environmental Research Letters, 13(4), 044036. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aabb0e>
- [9] Phelps, J. J. C., Blackford, J. C., Holt, J. T., & Polton, J. A. (2015). Modelling large-scale CO₂ leakages in the North Sea. International Journal of Greenhouse Gas Control, 38, 210–220. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.10.013>
- [10] Sumida, K., Rogow, D. L., Mason, J. A., McDonald, T. M., Bloch, E. D., Herm, Z. R., ... Long, J. R. (2011). Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks. Chemical Reviews, 112(2), 724–781. <https://doi.org/10.1021/cr2003272>
- [11] Bryngelsson, M., & Westermark, M. (2009). CO₂ capture pilot test at a pressurized coal fired CHP plant. Energy Procedia, 1(1), 1403–1410. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.184>
- [12] Диханбаев Б.И., Жарменов А.А., Терликбаев А.Ж., Тельбаев С.А., Романов Г.А., Диханбаев А.Б. Создание пилотной установки по энергосберегающей переработке отвальных шлаков // Минералды шикізатты кешенді ұқсату: Халықаралықғылыми-тәжірибелік конферен. матер. Қарағанды, Қазақстан, 2008. – Б. 380-384.
- [13] Dikhanbaev, B., Gomes, C., & Dikhanbaev, A. B. (2017). Energy-saving method for technogenic waste processing. PLOS ONE, 12(12), e0187790. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0187790>
- [14] Dikhanbaev B.I., Dikhanbaev A.B., Ibray S., Rusowicz A. Development of hydrogen-enriched water gas production technology by processing ekibastuz coal with technogenic waste //Archive of mechanical engineering. –2018. – V. LXV, – N 2. Warszawa, Republic Polska, doi: 10.24425/123022, <http://journals.pan.pl/dlibra/journal/97806>
- [15] Диханбаев Б.И., Интенсивное энергосбережение в переработке минерального сырья. – Астана: КазАТУ. 2018. – 167с.
- [16] Ключников А.Д. Метод предельного энергосбережения как методологическая основа формирования энергоматериалосберегающих и экологически совершенных теплотехнологических систем. // Сб.науч. трудов. - №105. - М.: - Моск. Энерг. ин-т. -1986. - С.3-7
- [17] Dikhanbaev, B., Gomes, C., & Dikhanbaev, A. B. (2019). Energy Efficient System for Galena Concentrate Processing. IEEE Access, 7, 23388–23395. <https://doi.org/10.1109/access.2019.2895591>
- [18] Байдаулетова Т. Прибыль приносит шлак // Газета «Южный Казахстан». - 1999. – №43. –С.2.
- [19] Диханбаев Б.И. Разработка и создание энергосберегающих установок по переработке цинк содержащих отходов на базе реактора инверсии фаз // Промышленность Казахстана. –2003. –№4. –С.79-81.
- [20] Диханбаев А.Б., Диханбаев Б.И. Слой расплава с инверсией фаз – высокоэффективный способ обработки шлаков // Комплексное использование минерального сырья. -Алматы, -2011. -№2. -С.44-51. www.kims-imio.kz
- [21] Диханбаев, Б. И., & Диханбаев, А. Б. (2019). Разработка энергосберегающего способа для переработки техногенных отходов // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu, 4(311), 82–92. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.41>
- [22] Wieser, M. E., Holden, N., Coplen, T. B., Böhlke, J. K., Berglund, M., Brand, W. A., ... Zhu, X.-K. (2013). Atomic weights of the elements 2011 (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 85(5), 1047–1078. <https://doi.org/10.1351/pac-rep-13-03-02>

[23] Outokumpuhsc Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Version 5.1. October 31, 2002.

[24] Заявка № 67883 - Патент РК на изобретение. Способ утилизации диоксида углерода в отходящих газах агрегатов. / А.Б. Диханбаев, Б.И. Диханбаев. Оpub. 01.07.2020.

[25] Диханбаев А.Б., Диханбаев Б.И. Прогнозные характеристики установки по переработке отвальных цинксодержащих шлаков // Труды междунар.науч. прак. конф. «Перспективные направления развития химии и химической технологии». –Шымкент, 1999. –С.137-138.

References

[1] Bolatbaev K., Sostoyaniye, problemy i rezervy tekhnologii obogashcheniya polimetallicheskogo syr'ya [State, problems and reserves of technology for enrichment of polymetallic raw materials] // Industry of Kazakhstan. - 2001. - No. 4 P.91-93. (in Russ)

[2] Daukeev S.Zh. Mineral'no-syr'yevyye resursy Kazakhstana - vozmozhnosti nauchno-tekhnicheskogo razvitiya [Mineral resources of Kazakhstan - opportunities for scientific and technological development] // Issues of complex processing of raw materials in Kazakhstan: Proceedings of the First International Conference. - Almaty, Kazakhstan, 2003. -- P.11 (457p). (in Russ).

[3] Koshumbaev M. B. Pererabotka promyshlennykh i bytovykh otkhodov [Processing of industrial and household waste]. Tutorial. - Astana. - 2018.- 270p. (in Russ).

[4] Hansson R., Holmgren H. and Lehner T. “Recovery of recycled zinc by slag fuming at the Rönnskär smelter”, Journal of The Minerals, Metals & Materials, 2009, P.15-24. (in Eng).

[5] Fanchi, John R; Fanchi, Christopher J (2016). Energy in the 21st Century. World Scientific Publishing Co Inc. p. 350. ISBN 978-981-314-480-4. (in Eng).

[6] Birch, E. L. (2014). A Review of “Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability” and “Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change.” Journal of the American Planning Association, 80(2), 184–185. <https://doi.org/10.1080/01944363.2014.954464> (in Eng).

[7]. Rhodes, J. S., & Keith, D. W. (2008). Biomass with capture: negative emissions within social and environmental constraints: an editorial comment. Climatic Change, 87(3-4), 321–328. <https://doi.org/10.1007/s10584-007-9387-4> (in Eng).

[8] Werner, C., Schmidt, H.-P., Gerten, D., Lucht, W., & Kammann, C. (2018). Biogeochemical potential of biomass pyrolysis systems for limiting global warming to 1.5 °C. Environmental Research Letters, 13(4), 044036. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aabb0e> (in Eng).

[9] Phelps, J. C.; Blackford, J.; Holt, J.; Polton, J. (2015). Modelling large-scale CO₂ leakages in the North Sea. International Journal of Greenhouse Gas Control, 38, 210–220. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.10.013> (in Eng).

[10] Sumida, K., Rogow, D. L., Mason, J. A., McDonald, T. M., Bloch, E. D., Herm, Z. R., ... Long, J. R. (2011). Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks. Chemical Reviews, 112(2), 724–781. <https://doi.org/10.1021/cr2003272> (in Eng).

[11] Bryngelsson, M., & Westermarck, M. (2009). CO₂ capture pilot test at a pressurized coal fired CHP plant. Energy Procedia, 1(1), 1403–1410. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.184> (in Eng).

[12] Dikhanbaev B. I., Zharmenov A. A., Terlikbaev A. Zh., Telbaev S. A., Romanov G. A., Dikhanbaev A. B. Sozdaniye pilotnoy ustanovki po energosberegayushchey pererabotke otval'nykh shlakov [Creation of a pilot plant for energy-saving processing of waste slag] // Mineraldu shikizatty keshendi Uksatu: Khalygaralygylymy-tenzhiribelikkonferen. mater. Karagandy, Kazakhstan, 2008. - P. 380-384. (in Russ).

[13] Dikhanbaev, B., Gomes, C., & Dikhanbaev, A. B. (2017). Energy-saving method for technogenic waste processing. PLOS ONE, 12(12), e0187790. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0187790> (in Eng).

[14] Dikhanbaev B.I., Dikhanbaev A.B., Ibray S., Rusowicz A. Development of hydrogen-enriched water gas production technology by processing ekibastuz coal with technogenic waste //Archive of mechanical engineering. –2018. – V. LXV, – N 2. Warszawa, Republic Polska, doi: 10.24425/123022, <http://journals.pan.pl/dlibra/journal/97806>. (in Eng).

[15] Dikhanbaev B.I. Intensivnoye energosberezheniye v pererabotke mineral'nogo syr'ya [Intensive energy saving in mineral processing]. - Astana: KazATU. -2018. —167p. (in Russ).

[16] Klyuchnikov A.D. Metod predel'nogo energosberezheniya kak metodologicheskaya osnova formirovaniya energomaterialosberegayushchikh i ekologicheskikh sovershennykh teplotekhnologicheskikh sistem [The method of limiting energy saving as a methodological basis for the formation of energy-saving and environmentally perfect heat technology systems] // Coll. works. - No. 105. - M. : - Mosk. Energ. institute -1986. - P.3-7. (in Russ).

[17] Dikhanbaev, B., Gomes, C., & Dikhanbaev, A. B. (2019). Energy Efficient System for Galena Concentrate

Processing. IEEE Access, 7, 23388–23395. <https://doi.org/10.1109/access.2019.2895591> (in Eng).

[18] Baidauletova T. Pribyl' prinosit shlak [Profit brings slag] // Newspaper "South Kazakhstan". - 1999. - №43. - P.2. (in Russ).

[19] Dikhanbaev B.I. Razrabotka i sozdaniye energosberegayushchikh ustanovok po pererabotke tsinksoderzhashchikh otkhodov na baze reaktora inversii faz [Development and creation of energy-saving plants for processing zinc-containing waste based on the reactor inversion phase] // Industry of Kazakhstan. –2003. –№4. –P.79-81. (in Russ).

[20] Dikhanbaev A.B., Dikhanbaev B.I. Sloy rasplava s inversiyey faz – vysokoeffektivnyy sposob obrabotki shlakov [A melt layer with phase inversion is a highly efficient method of slag processing] // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'a/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu. -Almaty, -2011. - №2. -P.44-51. www.kims-imio.kz (in Russ).

[21] Dikhanbaev A.B., Dikhanbaev B.I. Razrabotka energosberegayushchego sposoba dlya pererabotki tekhnogennykh otkhodov [Development of an energy-saving method for processing industrial waste] // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'a/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu. 2019, 4(311), 82–92. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.41> (in Russ).

[22] Wieser, M. E., Holden, N., Coplen, T. B., Böhlke, J. K., Berglund, M., Brand, W. A., ... Zhu, X.-K. (2013). Atomic weights of the elements 2011 (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 85(5), 1047–1078. <https://doi.org/10.1351/pac-rep-13-03-02> (in Eng).

[23] Outokumpuhs Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Version 5.1. October 31, 2002. (in Eng).

[24] Application No. 67883 - Patent RK na izobreteniyе. Sposob utilizatsii dioksida ugleroda v otkhodyashchikh gazakh agregatov [RK patent for invention. Method of utilization of carbon dioxide in waste gases of units] / A.B. Dikhanbaev, B.I. Dikhanbaev. Publ. 07/01/2020. (in Russ).

[25] Dikhanbaev A.B., Dikhanbaev B.I. Prognoznnyye kharakteristiki ustanovki po pererabotke otval'nykh tsinksoderzhashchikh shlakov [Predictive characteristics of the installation for the processing of dump zinc-containing slag] // Proceedings of the international scientific research. practical conf. "Perspective directions of development of chemistry and chemical technology". –Shymkent, 1999. –P.137-138. (in Russ).



DOI: 10.31643/2020/6445.26

UDC 669.52

IRSTI 31.15.33

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

Extraction of copper from pregnant leaching solutions of lead dusts by liquid extraction

*¹ Altaibayev B. T., ² Khabiyev A.T., ² Baigenzhenov O.S., ³ Bulenbayev M. Zh., ⁴ Turan M.D.

¹ LLP "Space of Implementation Research Testing", Nur-Sultan, Republic of Kazakhstan

² Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

³ LLP "Joint Venture "Southern Mining and Chemical Company", Shymkent, Republic of Kazakhstan

⁴ Firat University, Engineering Faculty, Metallurgical and Materials Eng, 23119, Elazig, Turkey

* Corresponding author email: alibek1324@mail.ru

Received: 27 July 2020 / Peer reviewed: 05 August 2020 / Accepted: 13 August 2020

Abstract. This paper presents the results of studies of intermediate processing for liquid extraction and re-extraction of copper from sulfate solutions obtained during agitation sulfuric acid leaching of lead dusts, which are technogenic wastes of the Zhezkazgan copper smelter and contain valuable components: more than 38 % lead, 2.4 % iron, 3 % zinc, 3.5% copper, 0.7 % arsenic, etc. The utilization of them can provide additional commercial products and improve the ecological environment of the area where they are located. The article also presents the results of the material balance of the processes of liquid extraction and copper re-extraction.

Keywords: metal impurities, extraction, re-extraction, lead dust, Acorga M5640.

Information about authors:

Altaibayev B. Tolbasuly - Doctor Ph.D., LLP "Space of Implementation Research Testing", Nur-Sultan, Republic of Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0002-7405-6854. Email: bagdat777_87@mail.ru

Khabiyev Alibek Talgatbekovich - Doctor Ph.D., Assoc. Professor. Non-commercial joint-stock company "Satbayev University", the department "Metallurgical processes, heat engineering and technology of special materials", Almaty, the Republic of Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0001-9397-2367. Email: a.khabiyev@satbayev.university

Baigenzhenov Omirserik Sabyrzhanovich - Doctor Ph.D., Assoc. Professor. Doctor Ph.D., Assoc. Professor. Non-commercial joint-stock company "Satbayev University", the department "Metallurgical processes, heat engineering and technology of special materials", Almaty, the Republic of Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0001-5803-7680. E-mail: o.baigenzhenov@satbayev.university

Bulenbayev Maxat Zhumabayevich - LLP "Joint Venture "Southern Mining and Chemical Company", Shymkent, Republic Of Kazakhstan, Doctor Ph.D., mbulenbaev@mail.ru

Turan Mehmet Deniz - Firat University, Engineering Faculty, Metallurgical and Materials Engineering, Elazig, Turkey, Assoc. Professor Doctor Ph.D., mdturan@firat.edu.tr

Introduction

At present, a large amount of lead dust has accumulated on the territory of the Zhezkazgan copper smelting plant, which pollutes the environment and at the same time is a source of valuable components such as a lead, copper, cadmium, zinc and others. Utilization of this waste

can contribute to the improvement of the environment of the territories of their burial and the receipt of additional expensive products [1].

When developing extraction technology for complex processing of lead dust, the following processes are carried out: agitational leaching of lead dust with an oxidizer - H_2SO_4 , extraction of copper from a product solution with an extractant grade - "ACORGA M5640", re-extraction with

sulfuric acid electrolyte, and then, in order to obtain pure commercial copper, the copper electrolyte is subjected to electrolysis, and the raffinate obtained after copper extraction is sent to obtain the remaining valuable components using traditional technology [2-5].

The use of a selective extractant allows only copper ions to be isolated from the solution. When analyzing the literature data, it was found that chelate extractants (ACORGA M5640) are most selective for liquid extraction of copper from sulfuric acid solutions [6,7].

The objective of this study is to determine the possibility of obtaining copper in the electrolyte from copper solutions of agitational leaching of lead dust and adapting the process to the conditions of copper extraction existing at the Production Association "Zhezkazgantsvetmet".

Composition of the solution after the leaching of lead dust

The initial product for carrying out the processes of extraction and stripping is a solution obtained after agitational leaching of lead dust with an average content of the components shown in Table 1.

Table 1 - Quantitative composition of the copper-containing solution of agitational acid leaching of lead dust

Component name	Fe _{total}	Cu	Zn	As _{total}
Substance, g/dm ³	2,6	15	16	12

Reagents for copper extraction and stripping

include: extractant - ACORGA M5640, density $\rho = 0.95\text{--}0.97$ g / dm³, flash point ~ 62 °C; diluent - kerosene (purified sulfonated or lighting), $\rho = 0.811\text{--}0.815$ g / dm³, viscosity $0.780\text{--}0.784$ N·s/m² (20-21 °C), flash point > 40 °C; sulfuric acid (reagent grade, $\rho = 1.83\text{--}1.84$ g / dm³); cationized water (cation exchanger CU-1).

Methodology for the extraction and stripping process

For the extraction, a clarified extractant, ACORGA M5640, was preliminarily prepared by diluting it with kerosene (purified sulfided or clarified) in a ratio of 1: 4. The kerosene was preliminarily purified 2 times with concentrated sulfuric acid in a ratio of 3: 1, then washed with cationized water in a ratio of 1: 1.

To carry out the experiments of extraction and stripping, it was necessary to carry out the

maximum loading of the selected extractants with copper.

Extraction of copper. For copper extraction from solutions after leaching of lead dusts, the optimal copper content in the solution should be no more than 9 g / l. With such a content, the end-to-end extraction of copper will be at least 95% with the production of cathode copper grade M00K. Therefore, the original copper solution was diluted with technical water 1: 1. With such a copper content, to obtain these parameters, the extraction should be carried out in two stages.

For this, 0.5 dm³ of organic extractant ACORGA M5640 (20%, diluent-kerosene) with a ratio of aqueous and organic phases during extraction 1: 1 was placed in a separating funnel, then 0.5 dm³ of a copper-containing solution was added, after which the phases were subjected to active stirring in within 3 minutes. Further, the aqueous phase (A) separated from the organic phase (O) was sent to copper extraction (stage 2) with a fresh portion of the finished extractant with a volume of 0.5 dm³. After the 2nd stage of extraction, a sample was taken from the raffinate (aqueous phase), which was sent for chemical analysis to determine the content of copper, total iron, zinc, total arsenic and residual acidity.

ACORGA M5640 is a mixture of C₉ aldoximes modified with ether: 5-nonyl salicylaldoxime. A key molecule in the production of copper by liquid extraction is aldoxime - 5-nonylsalicylaldoxime or 5-dodecylsalicylaldoxime [2], the structure of which is shown below in Figure 1.

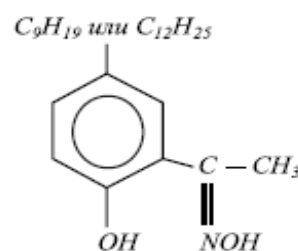


Figure 1 - General structure of aldoximes

When copper is extracted from stock solutions, molecules of the ACORGA extractant form chelate compounds with the copper cation inside (Figure 2).

The extractant selectively binds copper cations into a complex, without reacting to the presence of other metal cations. In this case, a reaction occurs between the copper cation and the ACORGA hydroxyoximes [8,9].

Copper re-extraction. After the extraction, the obtained extract was subjected to back-extraction in separating funnels with a capacity of 1 dm³. In this case, manual stirring was used for 2 minutes. A

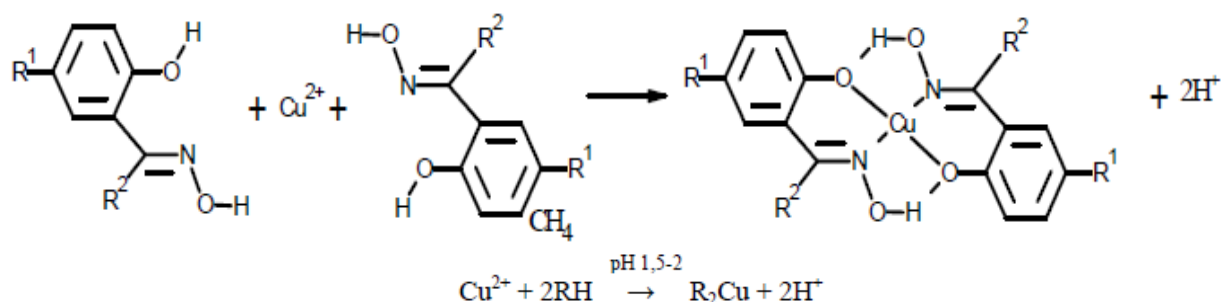


Figure 2 - Chemical equation of the process of copper extraction with ACORGA extractant

Table 2 - Reagents and process parameters

Process names	Reagents	Technological parameters
Copper extraction	Extractant: ACORGA M5640 (20%), kerosene (80%)	O: A ratio = 1: 1, mixing time 3 min, room temperature 20-25°C
Re-extraction of copper	acid H ₂ SO ₄ , conc.: 240 g / l	O: A ratio = 1: 1, duration 6-8 min, temperature 20-25°C
Organic washing	Washing liquid: cationized water 0,994 dm ³ + 0,06 dm ³ H ₂ SO ₄ (ρ=1,83 g/dm ³)	O: A ratio = 1:10, mixing time 2-3 minutes

Table 3 - Results of studies of extraction and re-extraction of copper (copper concentration in the initial solution Cu = 7.5 g/l)

Technological parameters of extraction processes	Cu content in ref. solution, g / dm ³	Extraction of Cu into extract, %	Cu content in extract, g/dm ³	Extraction of Cu into re-extract, %	Cu content in extract, g / dm ³
Extraction: O: A=1:1, τ _{mixing} = 3min., τ _{sed.} = 15 min.	7,5	96,8	7,26		
Re-extraction: H ₂ SO ₄ (conc. 240 g / l), O: A = 1: 1, τ _{mixing} = 2 min., τ _{sed.} = 12 min.				98,0	7,1148

solution of sulfuric acid with a concentration of 240 g / dm³ at a ratio of "O: A = 1: 1" was used as a stripping agent. Then the suspension was defended on a vertical stand. Reextraction was carried out in one stage. The time for complete separation of the spent extract and re-extract was 12-15 minutes. After separate draining of the extract and the productive solution (re-extract-electrolyte), they were analyzed for copper content. The spent extract was sent for regeneration, and the copper solution was sent for further processing in order to extract copper from it by one of the methods of copper extraction, which includes electrolysis.

Results and discussion

The test results showed a high selectivity of the "ACORGA M5640" extractant in the presence of relatively high concentrations of other elements in solutions, such as arsenic, zinc and iron. The extraction of copper from solutions after two stages of extraction amounted to 97%, with an insignificant transfer of other elements to the electrolyte. The

content of copper in the rich electrolyte after stripping was 45-65 g / l.

Table 2 shows the technological conditions for the extraction and stripping of copper. Table 3 shows the results of extraction, washing and re-extraction of copper from a productive agitational leaching solution.

The results of the conducted studies of the extraction method for separating copper from the solution showed the enrichment of the re-extract copper by 15-25 times when using the extractant ACORGA M5640. The bulk of the impurities of elements remains in the raffinate (Zn, Fe, Cd, etc.), for the extraction of which cementation and carbonization methods are used.

As can be seen from Table 4, the best re-extraction results were obtained using sulfuric acid with a concentration of 240 g / dm³. In this case, the extraction of copper in the re-extract reaches 98.03 %. A further increase in the concentration of sulfuric acid 300 g / dm³ does not give a significant effect. As a result of the research carried out, a

Table 4 - Results of balance tests of extraction and re-extraction of copper

Processes	Refined products, volume (mass), extraction (%), content (g), (g / dm ³)		Name and content of components, g; g / dm ³					
			Cu	Fe	Zn	As		
			52,5	9,1	56	42		
Extraction, V _{solution} = 7 dm ³ , O: A = 1: 1 V _{org} = 0.5 dm ³	Extract: 0,485 dm ³	Extraction		96,8	5,4	4,7	6,8	
		Content	g	50,82	0,4914	2,632	2,856	
			g / dm ³	7,26	0,0702	0,376	0,408	
	Raffinate: 6,95 dm ³	Extraction		2,2	93	94	90	
		Content	g	1,155	8,463	52,64	37,8	
			g / dm ³	0,165	1,209	7,52	5,4	
	Re-extraction, O: A = 1: 1 V _{electrolyte} = 0.8 dm ³	Reextract (electrolyte): 0,8 dm ³	Extraction		98	98,2	99	95
			Content	g	49,8036	0,4825	2,6057	2,7132
g / dm ³				7,1148	0,0689	0,3422	0,3876	
Extractant, 0,465 dm ³		Extraction		1,2	0,8	0,5	2	
		Content	g	0,60984	0,0039	0,0132	0,0571	
			g / dm ³	0,08712	0,0005	0,0019	0,0082	
Discrepancy, Losses		%		1	1,6	1,3	3,2	
		g		0,525	0,1456	0,728	1,344	

solution enriched with copper (copper electrolyte) with a copper content of 62.25 g / dm³ was obtained.

Balance tests of copper extraction from a solution of agitational acid leaching of lead dust. Balance tests were carried out according to the method described above, the test results are shown in Table 4.

The results of balance tests showed the end-to-end recovery of copper from the clarified agitational leaching solution to a copper-containing re-extract is 94.86%. A significant part of zinc (94%), iron (93%), arsenic (90%) remains in the raffinate of the copper extraction process. To purify the raffinate from iron and zinc, the following processes are carried out: hydrolytic purification from iron and carbonization to obtain a rich zinc cake. The best re-extraction results were obtained using sulfuric acid with a concentration of 240 g / dm³.

Conclusions

As a result of the study, it was possible to establish the optimal parameters and efficiency of the "ACORGA M5640" extractant for copper extraction. Balance tests showed 94.86% copper throughput. In the process of extraction and re-extraction, a significant part of the impurity components in the solution after leaching of lead dust - zinc, iron and arsenic (over 93%) remains in the raffinate.

Acknowledgements

This work was financially supported by the LLP «Space of Implementation Research Testing»

Cite this article as: Altaibayev B. T., Khabyev A.T., Baigenzhenov O.S., Bulenbayev M. Zh., Turan M.D. Extraction of copper from pregnant leaching solutions of lead dusts by liquid extraction. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* - 2020. № 3 (314), pp. 50-55. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.26>

Қорғасын тозандарын агитациялық ерітінділеу процесінде алынған ерітінділерден сұйық экстракция әдісімен мыс алу

Алтайбаев Б.Т., Хабиев А.Т., Байгенженов О.С., Буленбаев М.Ж., Туран М.Д.

Түйіндеме. Жұмыста сульфатты ерітінділерден мысты сұйықтықтық экстракция және реэкстракциялау бойынша зерттеу нәтижелері келтірілген. Құрамында қорғасынның 38 % - дан астамы, темірдің 2,4% - ы, мырыштың 3 % - ы, мыстың 3,5 % - ы, 0,7 % мышьяк және тағы басқалар бар бұл ерітінділер Жезқазған мыс балқыту зауытының техногендік қалдықтары болып табылады және құрамында бағалы компоненттері бар қорғасын шандарын күкірт қышқылымен агитациялық ерітінділеу кезінде алынды. Қорғасын шандарын кәдеге

жарату арқылы қосымша тауарлық өнім алынады және зауыттың орналасқан ауданының экологиялық ортасы жақсарады. Сондай-ақ, мақалада мысты сұйықтықтық экстракция және реэкстракциялау процестерінің материалдық балансының нәтижелері келтірілген.

Түйінді сөздер: металл қоспалары, экстракция, реэкстракция, қорғасын шаңы, Acorga M5640.

Извлечение меди из растворов агитационного выщелачивания свинцовых пылей методом жидкостной экстракции

Алтайбаев Б.Т., Хабиев А.Т., Байгенженов О.С., Буленбаев М.Ж., Туран М.Д.

Аннотация. В данной работе представлены результаты исследований промежуточного передела по жидкостной экстракции и реэкстракции меди из сульфатных растворов. Данные растворы были получены при агитационном сернокислотном выщелачивании свинцовых пылей, которые являются техногенными отходами Жезказганского медеплавильного завода и содержат ценные компоненты: более 38 % свинца, 2,4 % железа, 3 % цинка, 3,5 % меди, 0,7 мышьяка, и др. Утилизация свинцовых пылей может обеспечить получение дополнительной товарной продукции и оздоровить экологическую среду района их расположения. Также в статье представлены результаты материального баланса процессов жидкостной экстракции и реэкстракции меди.

Ключевые слова: примеси металлов, экстракция, реэкстракция, свинцовая пыль, Acorga M5640.

Литература

- [1] Резниченко А.В., Валитова Н.А. Влияние состава экстрагента на показатели экстракции обезмеженного медного электролита // *Сборник научных трудов: Интеграция науки и производства в горно-металлургической промышленности.* – 2016, – С.61-67.
- [2] Жумақынбай Н., Козлов В.А., Журинов М.Ж., Ережеп Н. Исследование технологических закономерностей экстракции меди реагентом Akorga M5910 из сульфатных растворов месторождения Бозшаколь // *Химический журнал Казахстана.* – 2016, -№4, - С. 277-285
- [3] Меретуков, М. А. Процессы жидкостной экстракции в цветной металлургии / М. А. Меретуков. – М.: *Металлургия*, 1985. – 222 с.
- [4] Ross, A. M. Solvent Extraction Newcomer to the Colorado Plateau // *Mining Engineering.* – 1957. – Vol. IX. – p. 21-25.
- [5] House, J. E. The development of the LIX reagents // *Minerals and Metallurgical Processing.* – 1989. – № 6 (1). – p. 1-6.
- [6] Power, K. L. Operation of the First Commercial Copper Liquid Ion Exchange and Electrowinning Plant // *AIME Annual Meeting.* – New York, 1970. – p. 1–26.
- [7] Кенжалиев Б.К., Суркова Т.Ю., Юлусов С.Б., Пирматов Э.А., Дуленин А.П. Получение концентрата редкоземельных элементов из отходов и промпродуктов урановой промышленности // *Комплексное использование минерального сырья.* – 2017. – №1. – С.70–77. www.kims-imio.kz
- [8] Copper statistics [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/copper/mcs-2015-coppe.pdf>
- [9] Крейн, Ф. Экстракция в гидрометаллургии меди: Развитие и современное состояние / Ф. Крейн // *Комплексное использование минерального сырья.* – 2004. – № 2. – С. 36-55.

References

- [1] Reznichenko A.V., Valitova N. A. Vliyaniye sostava ekstragenta na pokazateli ekstratsii obezmezhenogo mednogo elektrolita [Influence of the extractant composition on the parameters of extraction of depersonalized copper electrolyte] // *Collection of scientific papers: Integration of science and production in the mining and metallurgical industry.* - 2016, - P. 61-67. (In Russ.).
- [2] Zhumakynbay N., Kozlov V. A., Zhurinov M. Zh., Yerezhep N. Issledovaniye tekhnologicheskikh zakonornostey ekstratsii medi reagentom Akorga M5910 iz sul'fatnykh rastvorov mestorozhdeniya Bozshakol' [Research of technological regularities of copper extraction by Akorga m5910 reagent from sulphate solutions of the Bozshakol Deposit] // *Chemical journal of Kazakhstan*, 2016, no. 4, Pp. 277-285. (In Russ.).
- [3] Meretukov, M. A. Protsessy zhidkostnoy ekstratsii v tsvetnoy metallurgii [Processes of liquid extraction in non-ferrous metallurgy] / M. A. meretukov. - Moscow: *Metallurgy*, 1985. - 222 p. (In Russ.).
- [4] Ross, A. M. Solvent Extraction Newcomer to the Colorado Plateau // *Mining Engineering.* – 1957. – Vol.

- IX. – p. 21-25. (In Eng.).
- [5] House, J. E. The development of the LIX reagents // *Minerals and Metallurgical Processing*. – 1989. – № 6 (1). – p. 1-6. (In Eng.).
- [6] Power, K. L. Operation of the First Commercial Copper Liquid Ion Exchange and Electrowinning Plant // *AIIME Annual Meeting*. – New York, 1970. – p. 1–26. (In Eng.).
- [7] Kenzhaliev B. K., Surkova T. Yu., Yulusov S. B., Pirmatov E. A., Dulenin A. P. Polucheniye kontsentrata redkozemel'nykh elementov iz otkhodov i promproduktov uranovoy promyshlennosti [Obtaining a concentrate of rare earth elements from waste and industrial products of the uranium industry] // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* – 2017. –. №1. – C.70 –77. www.kims-imio.kz (In Russ.).
- [8] Copper statistics [Electronic resource]. - Access mode: <https://www.usgs.gov/energy-and-minerals/mineral-resources-program> (In Eng.).
- [9] Krein, F. Ekstraktsiya v gidrometallurgii medi: Razvitiye i sovremennoye sostoyaniye [Extraction in hydrometallurgy of copper: Development and current state] // *Complex use of mineral raw materials*, 2004, no. 2, Pp. 36-55. (In Russ.).



DOI: 10.31643/2020/6445.27

УДК 622.2.022; 622.7:669.2

МРНТИ 53.37.15

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

Testing of the modified reagent during the dressing of oxidized copper ore in the enlarged laboratory conditions

Oskembekov I. M., Burkitseterkyzy G., Akubaeva M. A., *Gizatullina D. R., Zhunussov E. M.

Zh. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan

** Corresponding author email: dilurin@mail.ru*

Received: 27 July 2020 / Peer reviewed: 04 August 2020 / Accepted: 25 August 2020

Abstract. In connection with the depletion of the ore base of the copper industry, there is a question of replenishing raw materials. In this regard, the involvement of oxidized copper ores in the processing is an urgent task. The paper presents the results of testing on an enlarged laboratory scale of the technology of flotation beneficiation of oxidized copper ore in the Balkhash region, based on preliminary sulfidization of the ore with a modified reagent. Research has been carried out to study the kinetics of the main, control and cleaning operations of oxidized copper ore flotation. Based on the data obtained, graphs of the dependence of copper extraction on the duration of operations were constructed. It has been established that preliminary sulfidization of ore with a modified reagent at its consumption of 20% of the stoichiometrically required amount makes it possible to obtain a commercial flotation copper concentrate with a content of 21% and recovery of 85% of copper.

Keywords: beneficiation, oxidized copper ores, sulfidization, modified reagent, flotation.

Information about authors:

Oskembekov Ilyas Malikovich - Senior researcher, Zh. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Republic of Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0002-3910-7599. E-mail: ilyasosk@yandex.kz

Burkitseterkyzy Gulmarzhan - Junior researcher, Zh. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Republic of Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0003-0545-264X. E-mail: gulmarzhan.94@mail.ru

Akubaeva Makizhan Aubakirovna - Researcher, Zh. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Republic of Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0003-4685-1268. E-mail: makijan_65@mail.ru

Gizatullina Dilara Rafailovna - Junior researcher, Researcher, Zh. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Republic of Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0002-0999-4828. E-mail: dilurin@mail.ru

Zhunussov Erlan Makhsutzhonovich - Technician of the highest category, Zh. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Republic of Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0002-1540-1136. E-mail: xx_m9_xx@mail.ru

Испытание модифицированного реагента при обогащении окисленной медной руды в укрупненно-лабораторных условиях

Оскембеков И. М., Буркитсетеркызы Г., Акубаева М. А., Гизатуллина Д. Р., Жунусов Е. М.

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

Аннотация. В связи с истощением рудной базы медной промышленности, стоит вопрос о восполнении сырья. В этой связи вовлечение в переработку окисленных медных руд является актуальной задачей. В работе приведены результаты опробования в укрупненно-лабораторном масштабе технологии флотационного обогащения окисленной медной руды Балхашского региона, основанной на предварительной сульфидизации руды модифицированным реагентом. Проведены исследования по изучению кинетики основной, контрольной и перечистной операций флотации окисленной медной руды. На основании полученных данных построены графики зависимости извлечения меди от продолжительности операций. Установлено, что предварительная сульфидизация руды модифицированным реагентом при его расходе 20 % от стехиометрически необходимого

количества позволяет получить товарный флотационный медный концентрат с содержанием 21 % и извлечением 85 % меди.

Ключевые слова: обогащение, окисленные медные руды, сульфидизация, модифицированный реагент, флотация.

Введение

В Республике Казахстан в настоящее время остро стоит проблема обеспечения предприятий медной промышленности качественным минеральным сырьем вследствие истощения минерально-сырьевой базы. Согласно данным министерства индустрии и новых технологий РК разведанных запасов меди и полиметаллов в Казахстане осталось на 10-15 лет [1]. Одним из способов решения проблемы является активный геологический поиск новых месторождений для последующей добычи сырья. Однако, при разработке медных месторождений около 20 % из общего объема, добываемого медного минерального сырья, приходится на долю окисленных руд. На данный момент отсутствует рентабельная технология обогащения такого вида сырья, что приводит к накоплению его в виде отвалов, занимающих большие площади и требующих затрат на содержание, увеличивая издержки производства предприятий медной промышленности [2].

Существующие методы переработки окисленных медных руд можно разделить на три группы – флотационное обогащение с использованием различных флотационных реагентов, гидрохимические и термохимические методы.

Флотационным методом перерабатывают окисленные медные руды с использованием оксигидрильных (фабрика Катанга, Республике Конго), сульфгидрильных собирателей («Камото» Заир, «Кристалмас» США, «Сакатон» США и др.) и их смесью («Банкрофт» Замбия, «Нчанга» Замбия и др.). Для эффективного действия собирателей необходимо их предварительное эмульгирование при температуре 50-60 °C и подогрев всей пульпы до 30-35 °C [3]. Данный метод является малоэффективным вследствие дороговизны реагентов и низкого извлечения меди.

Сернокислотное выщелачивание применяют в регионах с жарким климатом при подземном («Майами» США и др.) и кучном выщелачивании («Маркоппер» Филиппины, «Эсперанца», «Сильвер Белл», «Рей» США и др.). Применение данного метода в республике Казахстан ограничено климатическими условиями, так как раствор будет замерзать при отрицательной температуре, а в Казахстане

период низких температур длится около 6 месяцев.

Существует метод бактериологического выщелачивания, однако к недостаткам данного процесса относится повышенная чувствительность микроорганизмов к качеству используемой воды и воздуха в системе перемешивания пульпы и т.д.

В Чили, США, Перу и Замбии применяют восстановительный обжиг с последующей флотацией образующихся зерен металлической меди. Данный метод требует использования сложной системы пылеулавливания и газоочистки и является экологически опасным.

Гидрометаллургические методы переработки окисленного медного сырья, основаны на процессах кислотного, хлоридного аммиачного выщелачивания и предусматривают извлечение меди из раствора посредством сорбции, экстракции и цементации [4, 5, 6]. Применение методов гидрометаллургии ограничено переработкой труднообогатимых и забалансовых руд.

Основным методом подготовки медного рудного сырья к металлургическому переделу является флотационное обогащение. В него могут быть вовлечены и окисленные руды, минералы которых поддаются сульфидизации [7].

Анализ схем обогащения окисленных и смешанных типов сырья показывает, что наиболее перспективными представляются процессы перевода окисленных форм меди в сульфидные. Такое изменение свойств для окисленных минералов может быть достигнуто путем их принудительного гидротермального сульфидирования.

Перевод окисленных форм меди в сульфидные приводит к изменению свойств окисленных минералов в сторону гидрофобизации поверхности, что позволяет повысить эффективность флотационного метода обогащения. Сульфидирующими реагентами выступают серосодержащие вещества – элементарная сера, неорганические сульфиды и полисульфиды [8, 9]. Использование элементарной серы в процессе сульфидизации требует применения автоклавной технологии и повышенных энергозатрат. Для получения наносер используется дорогостоящее измельчительное оборудование. Использование неорганических полисульфидов позволяет

отказаться от автоклавного оборудования, но также требует относительно больших энергозатрат на процесс сульфидизации.

Для повышения эффективности применения методов сульфидизации окисленных руд необходимо решить задачу снижения энергоемкости процесса.

В данной работе для сульфидирования окисленной медной руд использован модифицированный реагент, который позволяет вести процесс без нагрева и не требует отдельного оборудования для проведения сульфидизации.

Цель работы – испытание модифицированного реагента при подготовке окисленного медного сырья к флотационному обогащению в укрупненно-лабораторных условиях.

Объекты и методы исследований

Объектом исследований является проба окисленной медной руды состава, масс., %: $\text{Cu}_{\text{общ.}}$ – 1,2; $\text{Cu}_{\text{ок}}$ – 1,08; SiO_2 – 66,57; Al_2O_3 – 9,91; CaO – 2,01; Fe – 2,67; MgO – 1,29; $\text{S}_{\text{общ.}}$ – 0,08. Окисленные минералы в руде представлены малахитом, азурином и хризоколлой. Модифицированный реагент получается при смешивании растворов полисульфида натрия и сульфата аммония.

Методы проведения работы – рентгенофазовый, химический, фотометрический и сравнительный анализы, методы флотации в открытом и замкнутом циклах. Флотация проведена на флотомашине 240 – ФЛ, 237 – ФЛ – А, 189 ФЛ.

Экспериментальная часть

Перед укрупненно-лабораторными испытаниями проведены исследования кинетических характеристик флотации медной руды месторождения Балхашского региона для определения оптимальных параметров ведения процесса: продолжительности основной и контрольной флотаций, количества перечистных операций [10]. Подготовку пробы к флотационному обогащению во всех экспериментах осуществляли следующим образом: пробу окисленной медной руды измельчали в лабораторной шаровой мельнице МШЛ-1 мокрым способом при отношении твердого, руды, (Т) к жидкому, воде, (Ж) в пульпе, равном Т:Ж = 1:1, до 76 %-го выхода частиц класса -0,071 мм. Далее измельченную руду сульфидировали модифицированным реагентом во флотационной камере флотационной машины 237-ФЛ-А с объемом камеры 0,5 литра при Т:Ж = 1:3 в течение 5 мин. при перемешивании. После сульфидизации руду флотировали.

На рисунке 1 представлена схема флотации руды для определения продолжительности основной флотации. Время каждой отдельной основной флотации 2 мин.

Расходы реагентов: модифицированный реагент (по сульфиду натрия) – 2,6 кг/т; собиратель бутиловый ксантогенат калия – 520 г/т; вспениватель оксаль Т-92 – 126 г/т. Продукты флотации анализировали химическим методом. Результаты эксперимента приведены в таблице 1.

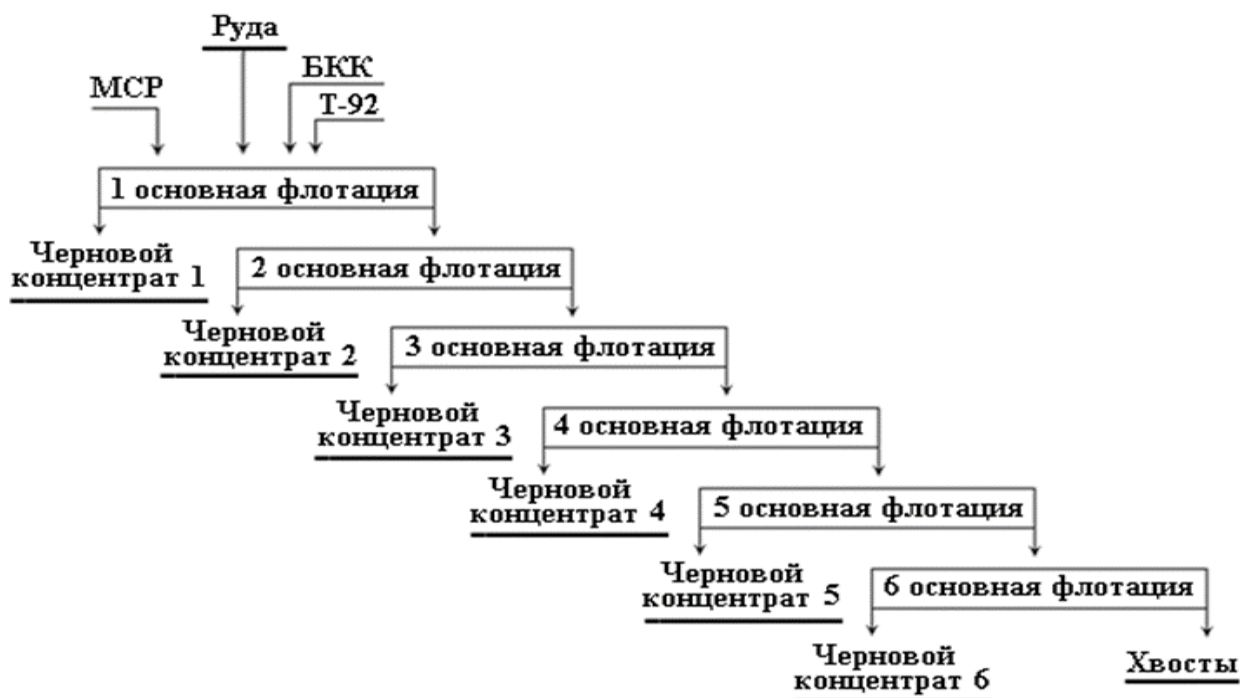
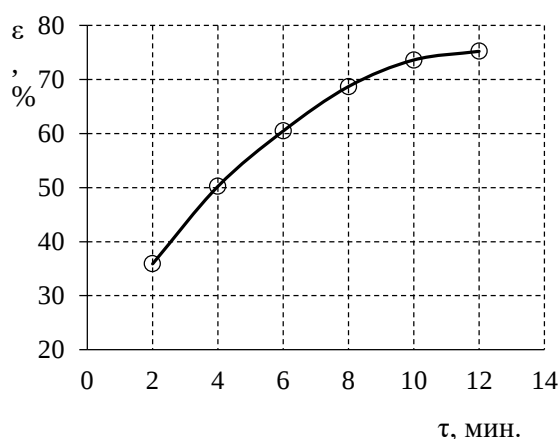


Рисунок 1 Технологическая схема по кинетике основной флотации

Таблица 1 Показатели по кинетике основной флотации руды с предварительной сульфидизацией модифицированным реагентом

Продукт флотации	Выход продукта, γ , %	Содержание меди, α (Cu), %	Извлечение меди, ϵ (Cu), %
черновой концентрат 1	6,17	7,10	35,90
черновой концентрат 2	2,67	6,56	14,34
черновой концентрат 3	1,93	6,47	10,25
черновой концентрат 4	1,57	6,38	8,20
черновой концентрат 5	1,17	5,14	4,92
черновой концентрат 6	0,5	4,0	1,64
хвосты	86,0	0,35	24,75
Руда	100,0	1,22	100,0

**Рисунок 2** Зависимость извлечения меди в черновой концентрат от времени основной флотации

По данным таблицы 1 можно видеть, что с течением времени основной флотации происходит плавное уменьшение выхода продуктов и такое же плавное уменьшение в них содержания и извлечения меди.

**Рисунок 3** Технологическая схема по кинетике контрольной флотации

Таблица 2 Показатели по кинетике контрольной флотации руды с предварительной сульфидизацией модифицированным реагентом

Продукт флотации	γ , %	α (Cu), %	ε (Cu), %
черновой концентрат	13,60	6,30	70,80
промежуточный продукт 1	5,0	2,70	11,16
промежуточный продукт 2	2,20	2,27	4,13
промежуточный продукт 3	1,53	1,96	2,48
промежуточный продукт 4	0,70	1,90	1,10
промежуточный продукт 5	0,40	1,67	0,55
промежуточный продукт 6	0,17	2,0	0,28
хвосты	76,40	0,15	9,50
Руда	100,0	1,21	100,0

Расходы реагентов: модифицированный реагент (по сульфиду натрия) – 2,6 кг/т (на основную флотацию); бутиловый ксантогенат калия – 520 г/т (на основную флотацию) и 180 г/т (на контрольную флотацию); Т-92 – 126 г/т (на основную флотацию) и 84 г/т (на контрольную флотацию).

Продукты флотации анализировали химическим методом. Результаты эксперимента приведены в таблице 2.

По данным таблицы 2 можно видеть, что с течением времени контрольной флотации тоже происходит плавное уменьшение выхода продуктов и такое же плавное уменьшение в них содержания и извлечения меди.

Кинетическая характеристика контрольной флотации представлена на рисунке 4 в виде графической зависимости.

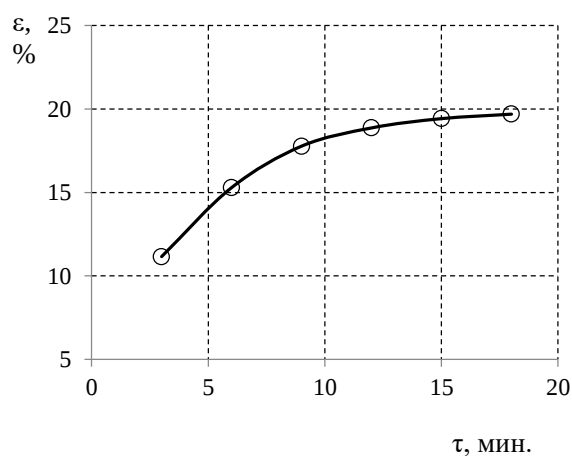
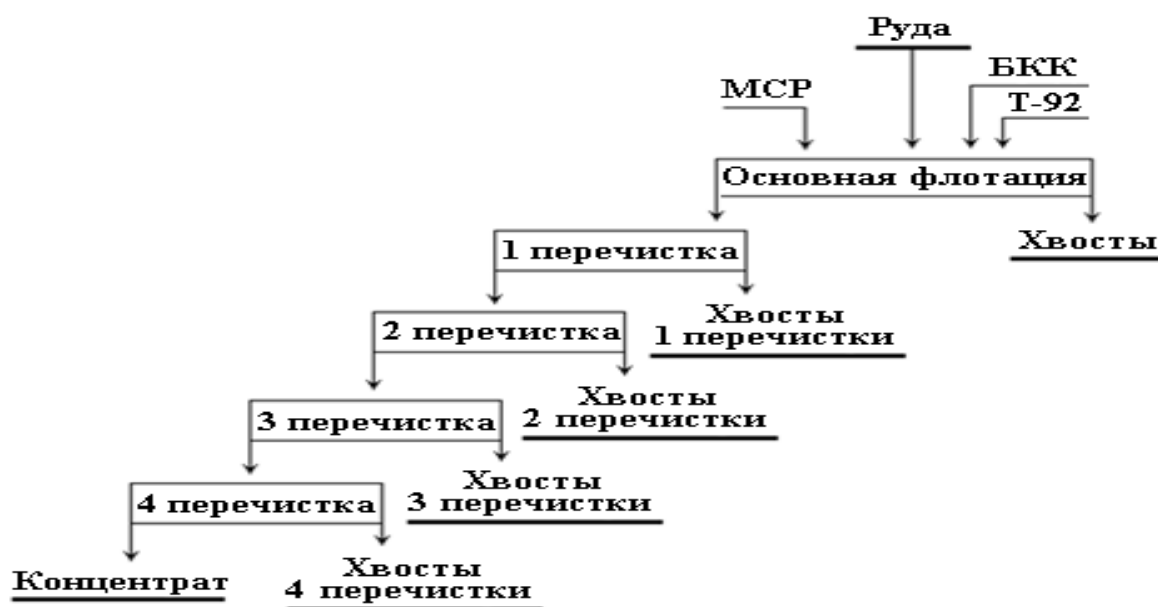
**Рисунок 4** Зависимость извлечения меди в промежуточный продукт от времени контрольной флотации**Рисунок 5** Технологическая схема флотации с перечистками

Таблица 3 Показатели флотации руды с предварительной сульфидизацией модифицированным реагентом по перечистным операциям

Продукт флотации	γ , %	α (Cu), %	ε (Cu), %
концентрат 4 перечистки	1,90	24,82	38,66
хвосты 1 перечистки	8,60	1,50	10,57
хвосты 2 перечистки	1,60	4,13	5,41
хвосты 3 перечистки	0,83	10,0	6,83
хвосты 4 перечистки	0,67	17,50	9,56
хвосты	86,41	0,41	28,96
Руда	100,0	1,22	100,0

Зависимость, представленная на рисунке 4, в сравнении с показателями основной флотации указывает на более выраженное снижение эффективности контрольной флотации с течением времени. Это снижение также усиливается после 10 мин. флотации.

На основании полученной зависимости оптимальное время контрольной флотации определено в 12 мин. Следующим этапом исследования явилось определение оптимального числа операций по перечистке чернового концентрата основной флотации окисленной медной руды. Измельченную руду после сульфидизации флотировали по схеме, представленной на рисунке 5.

Основную флотацию проводили при Т:Ж = 1:3. Флотацию по перечистке проводили во флотомашине 189-ФЛ с 0,25-, 0,15- и 0,1-литровыми камерами. Время основной флотации 10 мин. Время 1, 2, 3 и 4 перечистки, соответственно, 10, 8, 5 и 4 мин.

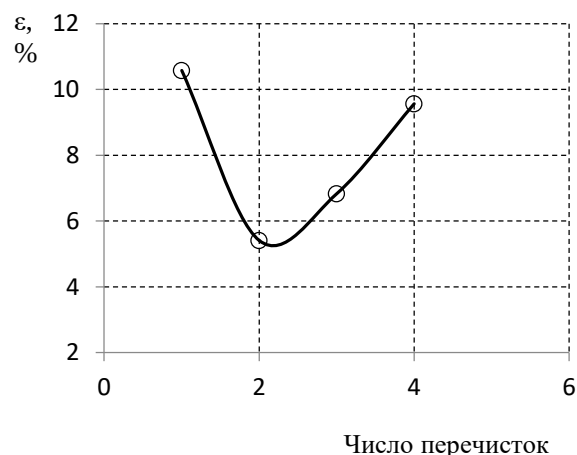
Расходы реагентов: модифицированный реагент (по сульфиду натрия) – 2,6 г/т; бутиловый ксантогенат калия – 520 г/т; Т-92 – 126 г/т.

Продукты флотации анализировали химическим методом. Результаты эксперимента приведены в таблице 3.

По данным таблицы 3 можно видеть, что выход следующего продукта (хвостов) перечистки уменьшается. Однако содержание меди в данных продуктах увеличивается. Это связано с тем, что происходит вымывание собирателя с поверхности медного минерала и снижение гидрофобности.

На основании данных таблицы 3 построена графическая зависимость для извлечения меди в хвосты перечистки, представленная на рисунке 6.

На рисунке 6 можно видеть, как резко меняются, а именно увеличиваются потери меди с хвостами после второй перечистки. Это дает основание считать оптимальным проведение не более двух операций по перечистке.

**Рисунок 6** Зависимость извлечения меди в хвосты перечисток от числа перечистных операций

Проведены укрупненно-лабораторные испытания по флотации окисленной медной руды с предварительной сульфидизацией модифицированным реагентом.

Испытания проведены по известной методике [11] в замкнутом цикле по схеме, представленной на рисунке 7, на 3 кг пробы окисленной медной руды, измельченной в три приема (по 1 кг) в лабораторной шаровой мельнице МГП мокрым способом при Т:Ж = 1:1 до 76 %-го выхода частиц класса -0,071 мм.

Измельченную руду сульфидировали модифицированным реагентом при перемешивании в 3-литровой камере флотационной машины 240-ФЛ при Т:Ж = 1:3. После сульфидизации руду флотировали.

Основную и контрольную флотации проводили во флотационной машине 240-ФЛ с 3-литровой камерой при Т:Ж = 1:3. Флотацию по 1 перечистке проводили во флотационной машине 237-ФЛ-А с 0,5-литровой камерой. Флотацию по 2 перечистке проводили во флотомашине 189 ФЛ с 0,25-литровой камерой.

Для предварительной сульфидизации использовали модифицированный реагент, для флотации – собиратель бутиловый ксантогенат калия, вспениватель оксаль Т-92.

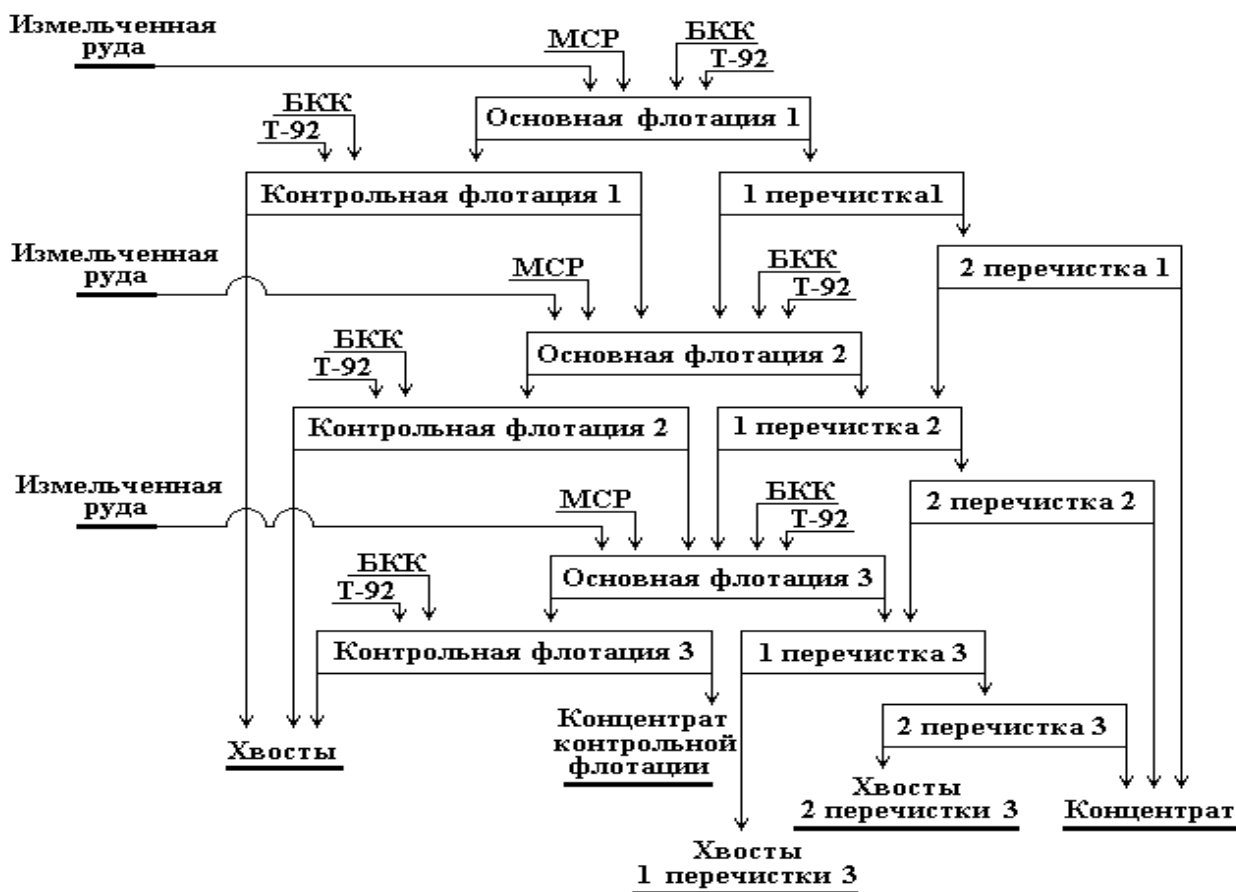


Рисунок 7 Схема укрупненно-лабораторных испытаний по флотации в замкнутом цикле окисленной медной руды с предварительной сульфидизацией модифицированным реагентом

Режим предварительной сульфидизации: пульпа объемом 3 литра, приготовленная из исходной руды, концентрата контрольной флотации и хвостов флотации 1 перечистки; расход модифицированного реагента 2,6 кг/т с агитацией 5 мин.

Режим основной флотации: пульпа после предварительной сульфидизации; расход собирателя 520 г/т с агитацией 1 мин.; расход вспенивателя 126 г/т с агитацией 1 мин.; продолжительность флотации 10 мин.

Режим контрольной флотации: пульпа объемом 3 литра из хвостов основной флотации; расход собирателя 180 г/т с агитацией 1 мин.; расход вспенивателя 84 г/т с агитацией 1 мин.; продолжительность флотации 12 мин.

Режим 1-ой перечистки: пульпа объемом 0,5 литра, приготовленная из концентрата основной флотации и хвостов 2-ой перечистки; без реагентов; продолжительность флотации 10 мин.

Режим 2-ой перечистки: пульпа объемом 0,25 литра, приготовленная из концентрата 1-ой перечистки; без реагентов; продолжительность флотации 8 мин.

Продукты флотации анализировали химическим методом на содержание меди. На основе данных химического анализа определяли извлечение меди в продукты флотации. Результаты флотации приведены в таблице 4.

На основании результатов флотации была произведена оценка общего извлечения меди ($\varepsilon_{\text{общ.}}$) по формуле

$$\varepsilon_{\text{общ.}} = \varepsilon_{\text{к}} / (\varepsilon_{\text{к}} + \varepsilon_{\text{х}}), \quad (1)$$

где $\varepsilon_{\text{к}}$ – извлечение меди в объединенный концентрат, $\varepsilon_{\text{х}}$ – извлечение меди в объединенные хвосты.

По формуле (1) общее извлечение меди составляет 85,12 %.

Объединенный концентрат, имея состав, масс., %: $\text{Cu}_{\text{общ.}}$ – 20,66; $\text{Cu}_{\text{ок}}$ – 18,04; SiO_2 – 19,42; Al_2O_3 – 4,86; Fe – 9,71; $\text{S}_{\text{общ.}}$ – 9,71, является товарным по содержанию меди. Его дальнейшая переработка может быть осуществлена известными гидрометаллургическими методами, так как основной компонент на 87 % представлен окисленными минералами.

Таблица 4 Результаты флотации в замкнутом цикле

Продукт флотации	γ , %	α (Cu), %	ε (Cu), %
объединенный концентрат	4,15	20,66	70,91
хвосты 1 перерешетки	3,94	1,62	5,26
хвосты 2 перерешетки	0,73	4,46	2,70
концентрат контрольной флотации	3,83	2,76	8,73
объединенные хвосты	87,35	0,17	12,40
Руда	100,0	1,21	100,0

Выводы

1. Установлено, что оптимальное время основной флотации окисленной медной руды равно 10 мин., контрольной флотации – 12 мин. Оптимальное число перерешеток черного концентрата равно 2.

2. В результате укрупненно-лабораторных испытаний из руды, содержащей 1,2 % общей и 1,08 % окисленной меди, после сульфидизации модифицированным реагентом и флотации в замкнутом цикле в оптимальном режиме получен товарный флотационный медный концентрат с

содержанием 21 % и общим извлечением 85 % меди.

Конфликт интересов

От имени всех авторов корреспондент автор заявляет, что конфликта интересов нет.

Благодарность

Работа выполнена при грантовой поддержке МОН РК (грант №AP05130454).

Ссылка на данную статью: Оскембеков И. М., Буркитсетеркызы Г., Акубаева М. А., Гизатуллина Д. Р., Жунусов Е. М. Испытание модифицированного реагента при обогащении окисленной медной руды в укрупненно-лабораторных условиях // *Комплексное использование минерального сырья* = *Complex Use of Mineral Resources* = *Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*. -2020. №3 (314), pp.56-64. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.27>

Cite this article as: Oskembekov I. M., Burkitseterkyzy G., Akubaeva M. A., Gizatullina D. R., Zhunussov E. M. Ispytaniye modifitsirovannogo reagenta pri obogashchenii okislennoy mednoy rudy v ukрупnenno-laboratorykh usloviyakh [Testing of the modified reagent during the dressing of oxidized copper ore in the enlarged laboratory conditions]. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a*. = *Complex Use of Mineral Resources* = *Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*. - 2020. № 3 (314), pp. 56-64. (In Rus.). <https://doi.org/10.31643/2020/6445.27>

Ірілендірілген-зертханалық жағдайда тотыққан мыс кенін байыту үшін түрлендірілген реагентті сынау

Өскембеков И. М., Буркитсетеркызы Г., Акубаева М. А., Гизатуллина Д. Р., Жүнісов Е. М.

Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды қаласы, Қазақстан

Түйіндеме. Мыс өнеркәсібінің кендік базасының сарқылуына байланысты шикізаттың орнын толтыру мәселесі туындайды. Осыған байланысты тотыққан мыс кендерін өңдеуге тарту өзекті мәселе болып табылады. Зерттеу жұмысында Балқаш аймағының алдын ала сульфидтелген тотыққан мыс кенін түрлендірілген реагентпен флотациялық байыту технологиясының ірілендірілген-зертханалық масштабта жүргізілген сынақтарының нәтижелері көрсетілген. Тотыққан мыс кені флотациясының негізгі, бақылау және қайта тазарту жұмыстарының (операцияларының) кинетикасын зерттеу бойынша зерттеулер жүргізілді. Алынған нәтижелер негізінде өндірілген мыстың жұмыс ұзақтылығына тәуелділік графиктері тұрғызылды. Түрлендірілген реагентпен кенді алдын-ала сульфидтеу стехиометриялық талап етілетін мөлшердің 20% тұтынғанда, құрамында 21% құрайтын флотациялық мыс концентратын алуға және 85% мыс алуға болатындығы анықталды.

Түйін сөздер: байыту, тотыққан мыс кендері, сульфидтеу, түрлендірілген реагент, флотация.

Литература

- [1] Исекешев А. Разведанные запасы меди и полиметаллов в Казахстане. [Электрон. ресурс] – 2012. – URL: https://tengrinews.kz/kazakhstan_news/razvedannyyih-zapasov-medi-polimetallov-kazahstane-ostalos-10-217792/ (дата обращения: 01.06.2020).
- [2] Бектурганов Н.С. Технологические и экологические аспекты комплексной переработки труднообогатимого минерального и техногенного сырья Казахстана // Плаксинские чтения 2014: матер. междунар. научно-практической конф. - Алматы, Казахстан, 2014. - С. 9 -12.
- [3] Абрамов А.А. Технология переработки и обогащения руд цветных металлов. В 2 кн. – М.: Изд. МГТУ, 2005. – Кн. 1. – 575 с.
- [4] Медведев А.С. Выщелачивание и способы его интенсификации. – М.: МИСИС, 2005. - 240 с.
- [5] Дамдинжав Ж., Сизяков В.М., Бричкин В.П. и др. Практика применения кучного выщелачивания труднообогатимых руд месторождения Эрдэнэтийн Овоо. // Обогащение руд. – 2009. - №5. – С. 3-5.
- [6] Дмитриева Т.А. Организационно-экономические и экологические аспекты обоснования целесообразности гидрометаллургической переработки медьсодержащих руд и концентратов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2008. - № 3. – С. 65-72.
- [7] Абрамов А.А. Переработка, обогащение и комплексное использование твердых полезных ископаемых. Технология обогащения полезных ископаемых. - М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2004. Т. II. - 510 с.
- [8] Рябой В.И. Проблемы использования и разработки новых флотореагентов в России // Цветные металлы. - 2011. - №3. - С. 7-14.
- [9] Зайганов В. Г. Увеличение минерально-сырьевых ресурсов меди за счет развития технологий извлечения окисленных разновидностей металла. // Горный журнал Казахстана. – 2010. № 2. – С. 14-19.
- [10] Рубинштейн Ю. Б., Филиппов Ю. А. Кинетика флотации. – М.: Недра, 1980. – 350 с.
- [11] Митрофанов С.И., Барский Л.А., Самыгин В.Д. Исследование полезных ископаемых на обогатимость. – М.: Недра, 1974. - 352 с.

Reference

- [1] Isekeshhev A. Razvedannyye zapasy medi i polimetallov v Kazakhstane [Explored reserves of copper and polymetals in Kazakhstan]. Elektron. resurs. 2012. URL: https://tengrinews.kz/kazakhstan_news/razvedannyyih-zapasov-medi-polimetallov-kazahstane-ostalos-10-217792/ (data obrashcheniya (date of the application): 01.06.2020). (in Russ.).
- [2] Bekturganov N.S. Tekhnologicheskiye i ekologicheskiye aspekty kompleksnoy pererabotki trudnoobogatimogo mineralnogo i tekhnogennogo syria Kazakhstana [Technological and environmental aspects of complex processing of refractory mineral and technogenic raw materials in Kazakhstan]. Plaksinskiye chteniya 2014: mater. mezhdunar. nauchno-prakticheskoy konf. [Plaksin Readings 2014: Materials of the International Scientific and Practical Conference] Almaty, Kazakhstan, 2014. 9-12. (in Russ.).
- [3] Abramov A.A. Tekhnologiya pererabotki i obogashcheniya rud tsvetnykh metallov [Technology of processing and beneficiation of non-ferrous metal ores]. Moscow: MGGU. 2005. I, 575. (in Russ.).
- [4] Medvedev A.S. Vyshchelachivaniye i sposoby yego intensivatsii [Leaching and methods of its intensification]. Moscow: MISIS. 2005. 240. (in Russ.).
- [5] Damdinzhav ZH., Sizyakov V.M., Brichkin V.P. i dr. Praktika primeneniya kuchnogo vyshchelachivaniya trudnoobogatimyykh rud mestorozhdeniya Erdenetiyn Ovoo [Practice of heap leaching of refractory ores of the Erdenetiin Ovoo deposit]. Obogashcheniye rud = Processing of ores. 2009. 5, 3-5 (in Russ.).
- [6] Dmitriyeva T.A. Organizatsionno-ekonomicheskiye i ekologicheskiye aspekty obosnovaniya tselesoobraznosti gidrometallurgicheskoy pererabotki med'soderzhashchikh rud i kontsentratov [Organizational, economic and environmental aspects of justifying the feasibility of hydrometallurgical processing of copper-containing ores and concentrates]. Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten = Gorny information and analytical bulletin]. 2008. 3, 65-72 (in Russ.).
- [7] Abramov A.A. Pererabotka, obogashcheniye i kompleksnoye ispol'zovaniye tverdykh poleznykh iskopayemykh. Tekhnologiya obogashcheniya poleznykh iskopayemykh [Processing, beneficiation and complex use of solid minerals. Mineral processing technology]. Moscow: Publishing house of the Moscow State Mining University, 2004, II, 510. (in Russ.).
- [8] Ryaboy V.I. Problemy ispol'zovaniya i razrabotki novykh flotoreagentov v Rossii [Problems of using and developing new flotation reagents in Russia]. Tsvetnye metally = Non-ferrous metals. 2011. 3, 7-14 (in Russ.).
- [9] Zayganov V. G. Uvelicheniye mineralno-syryevykh resursov medi za schet razvitiya tekhnologiy izvlecheniya okislennykh raznovidnostey metalla [Increase in mineral resources of copper due to the development of technologies for the extraction of oxidized varieties of metal]. Gornyy zhurnal Kazakhstana = Mining Journal of Kazakhstan. 2010. 2, 14-19 (in Russ.).
- [10] Rubinshteyn Yu. B., Filippov Yu. A. Kinetika flotatsii [Flotation kinetics]. Moscow. 1980, 350. (in Russ.).
- [11] Mitrofanov S. I., Barskiy L.A., Samygin V.D. Issledovaniye poleznykh iskopayemykh na obogatimost' [Research of minerals for beneficiation]. Moscow: Nedra. 1974, 352. (in Russ.).



DOI: 10.31643/2020/6445.28

УДК 622.765.061.28

МРНТИ 52.45.19

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

Study of the stability of the emulsion of ultramicroheterogeneous flotation reagents obtained by the method of ultrasonic dispersion

* Yessengaziyev A. M., Barmenshinova M. B., Bilyalova S. M., Mukhanova A. A., Muhamedilova A. M.

Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

* Corresponding author email: a.esengaziev@satbayev.university

Received: 24 July 2020 / Peer reviewed: 07 August 2020 / Accepted: 27 August 2020

Abstract. The results of studies of the stability of the microemulsion of an ultramicroheterogeneous flotation reagent obtained from a mixture of oil from the Zhanazhol field and butyl xanthate (BX) in the following ratios are presented: oil: BX = 1: 1; oil: BX = 2: 1; oil: BX = 4: 1. It was found that the microemulsion has the greatest stability when the ratio of oil: BX = 4: 1, which was 99.3% after 120 hours of exposure. The supposed emulsifying effect of butyl xanthate in symbiosis with natural emulsifiers of the oil itself over newly formed globules of ultrasonic (US) dispersion was found. At an ultrasonic treatment power of 250 W for 10 min, a microemulsion with an average globule size of 123.4 nm was obtained. It is shown that an increase in the duration of ultrasonic treatment for more than 10 minutes does not have a significant effect on the stability of the obtained microemulsion of an ultramicroheterogeneous reagent.

Keywords: microemulsion, stability, ultrasonic dispersion, oil, butyl xanthate.

Information about authors:

Yessengaziyev Azamat Muratovich, PhD student, junior researcher. Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0002-4989-4119.

Email: a.esengaziev@satbayev.university

Barmenshinova Madina Bogembaevna, Candidate of Technical Sciences, leading researcher. Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0003-0534-2387. Email: m.barmenshinova@satbayev.university

Bilyalova Saltanat Manapovna, junior researcher. Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0002-6326-4287.

Email: s.bilyalova@satbayev.university

Mukhanova Ainur Aitkazievna, researcher. Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0002-2130-683X.

Email: a.mukhanova@satbayev.university

Muhamedilova Ainur Muhametkalievna, lead engineer. Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan. Email: a.muhamedilova@satbayev.university

Исследование устойчивости эмульсии ультрамикрогетерогенных флотореагентов, полученной методом ультразвукового диспергирования

**Есенгазиев А. М., Барменшинова М. Б.,
Биялова С. М., Муханова А. А., Мухамедилова А. М.**

Институт металлургии и обогащения, Satbayev University, Алматы, Казахстан

Аннотация. Приведены результаты исследований устойчивости микроэмульсии ультрамикрорегетерогенного флотореагента, полученного из смеси нефти Жанажолского месторождения и бутилового ксантогената (БКс) в следующих соотношениях: нефть: БКс = 1:1; нефть: БКс = 2:1; нефть: БКс = 4:1. Установлено, что наибольшей стабильностью обладает микроэмульсия при соотношении нефть: БКс = 4:1, которая составила 99,3% через 120 часов выдержки. Обнаружено предполагаемое эмульгирующее действие бутилового ксантогената в симбиозе с природными эмульгаторами самой нефти над новообразованными глобулами ультразвукового (УЗ) диспергирования. При мощности УЗ обработки 250 Вт в течение 10 мин, получена микроэмульсия со средним размером глобул 123,4 нм. Показано, что увеличение продолжительности ультразвуковой обработки более 10 минут не оказывают существенного влияния на устойчивость полученной микроэмульсии ультрамикрорегетерогенного реагента.

Ключевые слова: микроэмульсия, устойчивость, ультразвуковое диспергирование, нефть, бутиловый ксантогенат.

Введение

В обогащательной практике одним типом собирателя создать высокое извлечение зернистой и тонкодисперсной фракций флотируемого материала, как правило не удается. Чаще всего это достигается использованием двух видов собирателей: то есть каждый собиратель применяется отдельно в последовательных стадиях процесса, либо оба собирателя используются одновременно в оптимальных сочетаниях, обеспечивая синергетический эффект [1].

Применяемые дополнительные реагенты, чаще всего, не отличаются значимым собирательным эффектом, но в разы усиливают действие базового реагента-собирателя, что в свою очередь способствует существенно снизить расход последнего при сохранении, но и очень часто при улучшении, основных показателей процесса в целом. Наблюдается заметное снижение концентрации реагентов – собирателей в сточных (оборотных) водах, что дает определенный социальный эффект [2].

Повышенное внимание заслуживает совместное применение ионогенных и аполярных собирателей, сочетание которых обеспечивает высокую эффективность технологического процесса флотации. Первоначальная гидрофобизация минералов ионогенными собирателями с последующим введением аполярного реагента, закрепляющегося на участках поверхности гидрофобизированным ионогенным реагентом, позволяет значительно улучшить технологические показатели процесса флотации [3,4]. Разумное использование такого способа флотации открывает перспективы применения аполярных реагентов.

В статье [5] исследована свинцово-цинковая руда, в качестве интенсификатора обогащения применена смесь аполярных собирателей и ксантогената. На фоне оптимального соотношения применяемых реагентов извлечение свинца и цинка в

коллективный концентрат возросло до 6,0 %, расход ксантогената при этом сократился на 20,0 – 30,0 %. Так же, в работах [6] показано, что при флотации свинцово – цинковых руд использование в качестве аполярного реагента эмульсии индустриального масла или керосина позволяет поднять извлечение свинца и цинка при одновременном заглублении помола.

На базе АО “Института металлургии и обогащения” были проведены исследования по изучению возможности переработки хвостов флотационного обогащения Жезказганской обогащательной фабрики с применением композиционного флотореагента [7]. В качестве исходных реагентов были взяты: бутиловый ксантогенат, аполярный флотореагент марки ТС – 1000 и композиционный аэрофлот, синтезированный из очищенного сивушного масла, пентасульфида фосфора (V) и гидроксида натрия. Соотношение реагентов составило – композиционный аэрофлот: ТС – 1000: бутиловый ксантогенат – 1:1:3.

Показано, что применение композиционного собирателя в цикле флотации хвостов обогащения Жезказганской медной обогащательной фабрики позволяет существенно улучшить технологические показатели обогащения по сравнению с другими реагентами. Применение ТС–1000 (60 г/т) и его сочетания с бутиловым ксантогенатом позволяет повысить содержание меди в черновом медном концентрате до 12,1% и извлечение меди до 76,65%. Наилучшие показатели по содержанию и извлечению меди достигнуты при применении композиционного флотореагента, расход которого ниже базовых реагентов (25 г/т). При его применении получен черновой медный концентрат с содержанием 13,0% при извлечении 80,22%. По сравнению с базовой технологией содержание меди в черновом концентрате повышается на 5,1%, извлечение – на 31,4%.

Появление работ с успешным применением аполярных масел в сочетании с другими собирателями, привело к разногласиям

поводу адсорбции аполярных реагентов на поверхности гидрофобных минералов и механизма их действия во флотационном процессе.

В своих работах [8] В.А. Глембоцкий с соавторами отмечают, что, поскольку аполярные реагенты не растворимы в воде, закрепление на поверхности происходит тем легче, чем меньше она гидратирована. Следовательно, минералы (сера, углерод, молибденит) проявляющие наиболее высокие природные гидрофобные свойства активно взаимодействуют с аполярными реагентами. Обычно аполярные собиратели не могут вытеснить воду с минеральной поверхности, из-за этого закрепление аполярного реагента происходит в капельном виде [9,10] и если количество капелек будет достаточным, то они, объединяясь, образуют сплошную аполярную прослойку реагента на поверхности минерала. Так же установлено, что природа взаимосвязи аполярного собирателя с поверхностью минерала является типичным для физической адсорбции.

Интерес к изучению флотационных свойств аполярных реагентов, полученных на основе сернистых нефтей, вызвано наличием в их составе серосодержащих соединений. В трудах [11] исследовались флотационные и сорбционные свойства Джаркурганской сернистой нефти и ее температурных погонов на мономинералах – галените, халькопирите, пирите. Во фракции содержится до 3,0 % серы. Ароматические и нафтеновые углеводороды представлены элементарной серой, сероводородом и сульфидами. Впоследствии обработки галенита, халькопирита и пирита продуктами разгонки Джаркурганской сернистой нефти, по данным ИК – спектроскопии, нефтепродукты адсорбируются на поверхности сульфидных минералов. Закрепление их не стойкое и после отмывки реагент десорбируется. В связи с этим авторы предполагают наличие физической сорбции сернистых нефтей на поверхности минеральных частиц. Все же, для различных минералов сорбционная активность сернистых нефтей разная. А именно, сорбция реагентов на пирите выше, чем на галените и халькопирите. Обогащение медных сульфидных руд Жезказгана с применением сочетания собирателей ксантогенат – фракция Джаркурганской сернистой нефти показало возможность уменьшения расхода ксантогената до 54,0 % без снижения технологических показателей процесса.

На сегодняшний день, заметно вырос заинтересованность сероорганическим соединениям нефти в плане их использования

при флотации полиметаллических руд [12-14]. Некогда сероорганические соединения нефти рассматривались как нежелательный и вредный компонент многих нефтепродуктов, то сейчас разрабатываются и осваиваются технологические процессы, предусматривающие выделение из нефтепродуктов органических серосодержащих соединений. Отмечено, что серо-органические соединения нефти в основном состоят из сульфидов, тиофенов и меркаптанов, причем 80,0 – 95,0 % сульфидов и тиофенов различного строения.

Тем не менее, использование аполярных масел с собирателями ионогенного типа до сих пор не получило широкого распространения, вследствие недостаточной изученности проблем действия аполярных реагентов на минералы.

В этой связи актуальной задачей является разработка нового класса аполярных ультрамикрорегетерогенных флотореагентов на основе сероорганических соединений нефти. Благодаря воздействию на физико-химические характеристики флотационного комплекса, флотореагенты данного типа существенно усилят собирательный эффект традиционных флотореагентов.

Целью настоящей работы являлось получение нового класса ультрамикрорегетерогенных аполярных флотореагентов из нефти Казахстанского месторождения, повышающих флотационную активность собирателей ионогенного типа для извлечения тонкодисперсных частиц ценных компонентов.

Экспериментальная часть и обсуждения результатов

Одним из перспективных путей тонкого диспергирования твердых тел является использование ультразвуковой кавитации. Разрушение твердых частиц в этом случае происходит под действием ударных волн, микроструек жидкости и так называемых фрикционных потоков, образующихся при торможении течений, вызванных схлопыванием кавитационных пузырьков у твердой поверхности [15,17]. Благодаря диспергированию нерастворимых компонентов удается получить устойчивые смеси веществ, а также интенсифицировать целый ряд химических и массообменных процессов. Ультразвуковое диспергирование позволяет получать высокодисперсные, однородные и химически чистые наносuspензии и наноэмульсии.

Применяемый в наших исследованиях ультразвуковой диспергатор УЗДН-М1200

(рисунок 1) это multifunctional инструмент, которые используются для равномерного эмульгирования, измельчения, перемешивания, ускорения химических и физических процессов в образцах различной природы.

УЗДН-М1200 состоит из двух основных частей: ультразвукового генератора и преобразователя, а также звукоизолирующего кожуха и соединенных кабелей. Генератор преобразует питание 220В/50 Гц в 20-25кГц электрическую энергию; преобразователь превращает высокочастотную электрическую энергию в механическую энергию продольной вибрации, что приводит к кавитационному эффекту в жидкости.

В качестве объекта исследования для получения устойчивой эмульсий ультрамикрорегетерогенных флотореагентов был выбран нефть Жанажолского месторождения. Месторождение Жанажол находится в пределах Предуральского плато, расположенного между Мугоджарскими горами и долиной реки Эмба и в административном отношении, входит в состав Мугоджарского района Актюбинской области. Нефти месторождения Жанажол представляют собой углеводороды сравнительно высоким содержанием сернистых соединений. В таблице 1 представлен содержание сернистых соединений в Жанажольской нефти.

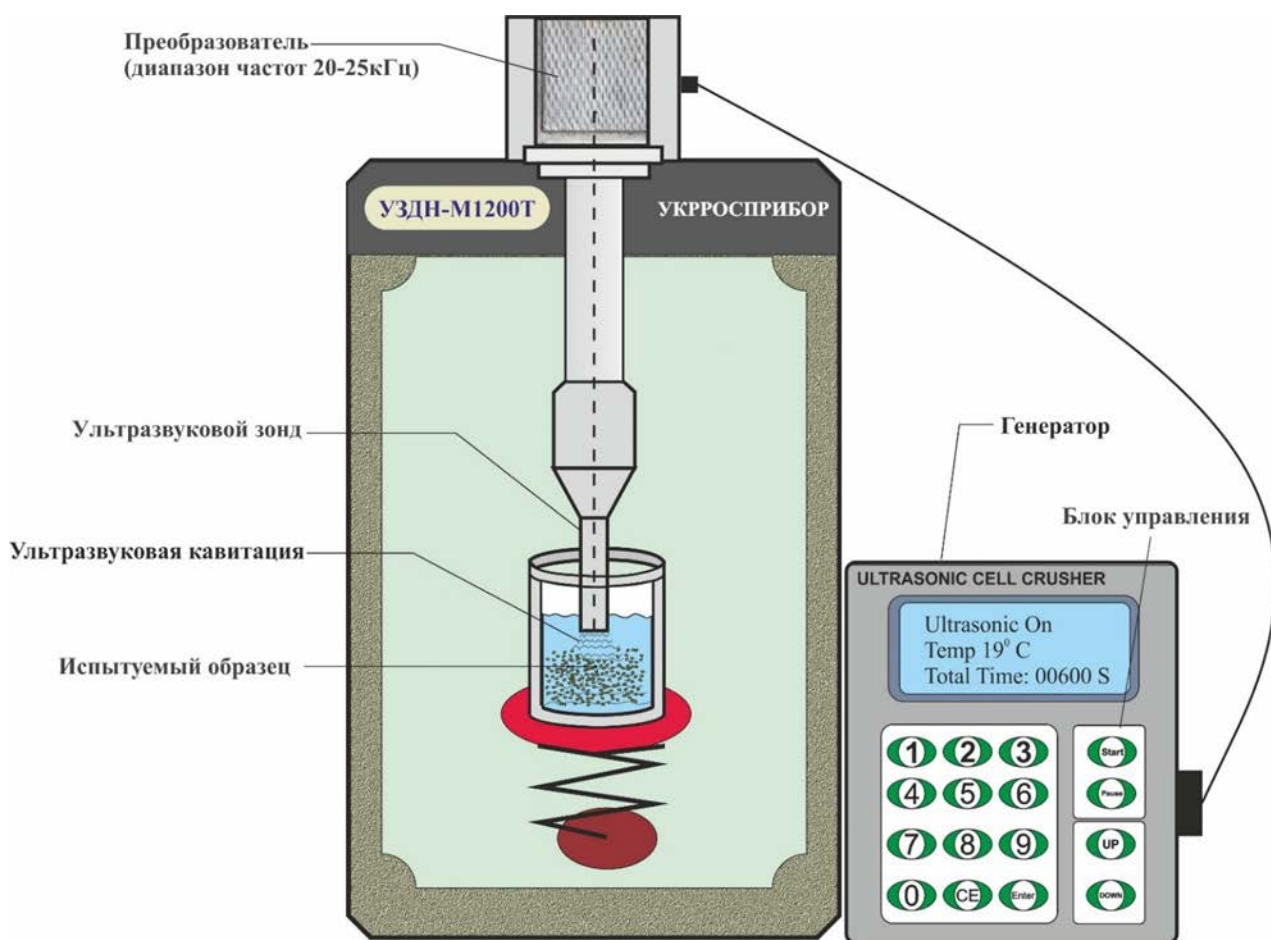


Рисунок 1 Функциональная схема ультразвукового диспергатора «УЗДН-М1200»

Таблица 1 Индивидуальный состав сернистых соединений в нефти Жанажол [16]

Наименование компонента	Жанажол, S, ppmw	Наименование компонента	Жанажол, S, ppmw
Сероводород	60	Вторбутилмеркаптан	104
Метилмеркаптан	49	Метилизопропилсульфид + Метилбутилмеркаптан	24
Этилмеркаптан	249	Третабилмеркаптан	13

Диметилсульфид	22	Диэтилсульфид	27
Изопропилмеркаптан	125	Бутилмеркаптан	12
Третбутилмеркаптан	19	Метилпропилсульфид	5
Пропилмеркаптан	46	2,2-Диметилпропилмеркаптан	6
Метилэтилсульфид	43	Амилмеркаптан-3 + Метилтретбутилсульфид	7

Получение ультрамикрорегетерогенных реагентов на основе нефти, стабилизированные эмульгаторами базовых реагентов, проводили следующим образом: в стеклянный стакан наливали 50 мл дистиллированной воды и 1 г смеси нефть+бутиловый ксантогенат натрия. Как известно, бутиловый ксантогенат натрия (БКс), широко применяемый во флотации руд тяжелых цветных металлов является базовым реагентом-собирателем. Для оценки устойчивости получаемых микроэмульсий, выбраны три разные соотношения нефти и бутилового ксантогената: нефть: БКс = 1:1; нефть: БКс = 2:1; нефть: БКс = 4:1. Ультразвуковой зонд, выполненный из титана в форме конусного концентратора, погружался в стакан так, чтобы излучающий конец наконечника находился в центральной части объема жидкости. Обработку проводили на рабочей частоте 25 кГц с регулируемой полезной мощностью в жидкой среде от 150 Вт до 350 Вт. Время ультразвуковой обработки варьировалось от 10 до 30 минут. Температура полученной микроэмульсии после УЗ обработки составила $t = 45-50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Анализ устойчивости эмульсии была проведен визуально, по степени выделения водной фазы над поверхностью эмульсии через 72 и 120 часов. Как показал анализ полученных результатов данный метод позволил с достаточной точностью определить устойчивость микроэмульсии в зависимости от времени выдержки, после прекращения ультразвукового воздействия.

Процентное соотношение объема распада, над поверхностью эмульсии, к исходному объему показывает степень её расслоения и выражение для устойчивости эмульсии можно записать следующим образом:

$$W = (1 - V_{\text{отд.}}/V_{\text{исх.}}) \cdot 100\%$$

где W – устойчивость эмульсии, $V_{\text{отд.}}$ – объем агрегативно-неустойчивого водно-

нефтяного слоя, $V_{\text{исх.}}$ – исходный объем эмульсии.

На основании полученных данных были построены графики зависимости устойчивости эмульсии от времени выдержки после обработки ультразвуком при разных соотношениях компонентов, а также при различных значениях времени обработки и мощности.

Выявлено, что с большей устойчивостью (рис. 2) обладает микроэмульсия соотношение нефть: БКс = 4:1 по сравнению с микроэмульсиями соотношения которых нефть: БКс = 1:1; нефть: БКс = 2:1. Анализ полученных данных показывает, с течением времени 72 и 120 часов, объем отделившегося компонента от общего объема эмульсии для нефти: БКс = 4:1 был практически ничтожным. В таких же отрезках времени для соотношения нефть: БКс = 1:1 и нефть: БКс = 2:1 наблюдалось значительное расслоение, и выделение нестабильной фазы над поверхностью микроэмульсии. С повышением концентрации нефти в смеси со ксантогенатом и соответственно с увеличением общей вязкости среды скорость агрегации микроэмульсии снижается и соответственно увеличивается её устойчивость. Так же, наличие сернистых соединений в эмульсии нефти, которые могут являться природными эмульгаторами, вероятнее всего, оказывают значительное влияние на стабильность микроэмульсии.

Как известно, эмульсий подразделяются на два типа: масло в воде (М/В) и вода в масле (В/М). В эмульсии первого типа (прямая) масло является дисперсной фазой, а вода – дисперсионной средой. В эмульсии второго типа (обратная) вода является раздробленной в виде капелек дисперсной фазой, а масло – дисперсионной средой. В нашем случае бутиловый ксантогенат относится к гидрофильным эмульгаторам, которые лучше растворимы в воде, чем в нефти и стабилизируют “прямые” эмульсии.

На рисунке 3 представлено предполагаемое эмульгирующее действие бутилового

ксантогената в симбиозе с природными эмульгаторами самого нефти над новообразованными глобулами УЗ диспергирования. Данные эмульгаторы обоюдно располагаясь понижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз и создают вокруг частиц дисперсной фазы прочные адсорбционные оболочки. При этом, аполярный участок эмульгирующего вещества будет аффилировано к нефтяной фазе, а полярная часть к водной фазе.

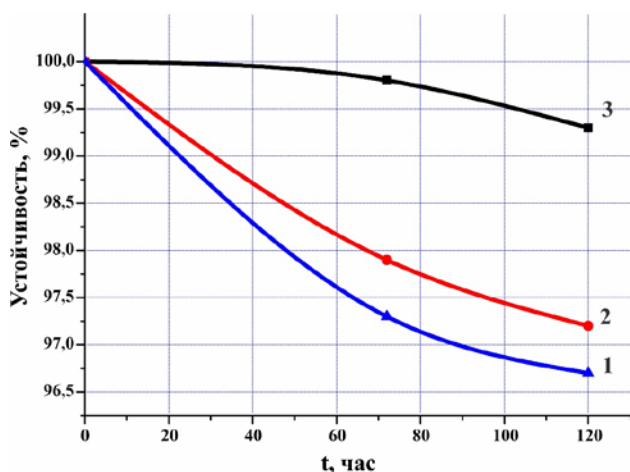


Рисунок 2 Зависимость устойчивости эмульсии от времени выдержки после обработки ультразвуком (частотой 25 кГц, мощностью 250 Вт) смеси нефти с бутиловым ксантогенатом натрия в течение 10 минут при соотношениях: 1 – нефть: БКс = 1:1; 2 – нефть: БКс = 2:1 и 3 – нефть: БКс = 4:1

Как известно, эмульсий подразделяются на два типа: масло в воде (М/В) и вода в масле (В/М). В эмульсии первого типа (прямая) масло является дисперсной фазой, а вода – дисперсионной средой. В эмульсии второго типа (обратная) вода является раздробленной в виде капелек дисперсной фазой, а масло – дисперсионной средой. В нашем случае бутиловый ксантогенат относится к гидрофильным эмульгаторам, которые лучше растворимы в воде, чем в нефти и стабилизируют “прямые” эмульсии.

На рисунке 3 представлено предполагаемое эмульгирующее действие бутилового ксантогената в симбиозе с природными эмульгаторами самого нефти над новообразованными глобулами УЗ диспергирования. Данные эмульгаторы обоюдно располагаясь понижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз и создают вокруг частиц дисперсной фазы прочные адсорбционные оболочки. При этом, аполярный участок эмульгирующего вещества будет аффилировано к нефтяной фазе, а полярная часть к водной фазе.

Проведены исследования по подбору оптимальной мощности УЗ обработки. Построен график зависимости устойчивости эмульсии от времени выдержки после обработки при различных значениях мощности обработки. Показано, что с увеличением мощности УЗ обработки более чем 300 Вт не наблюдалось

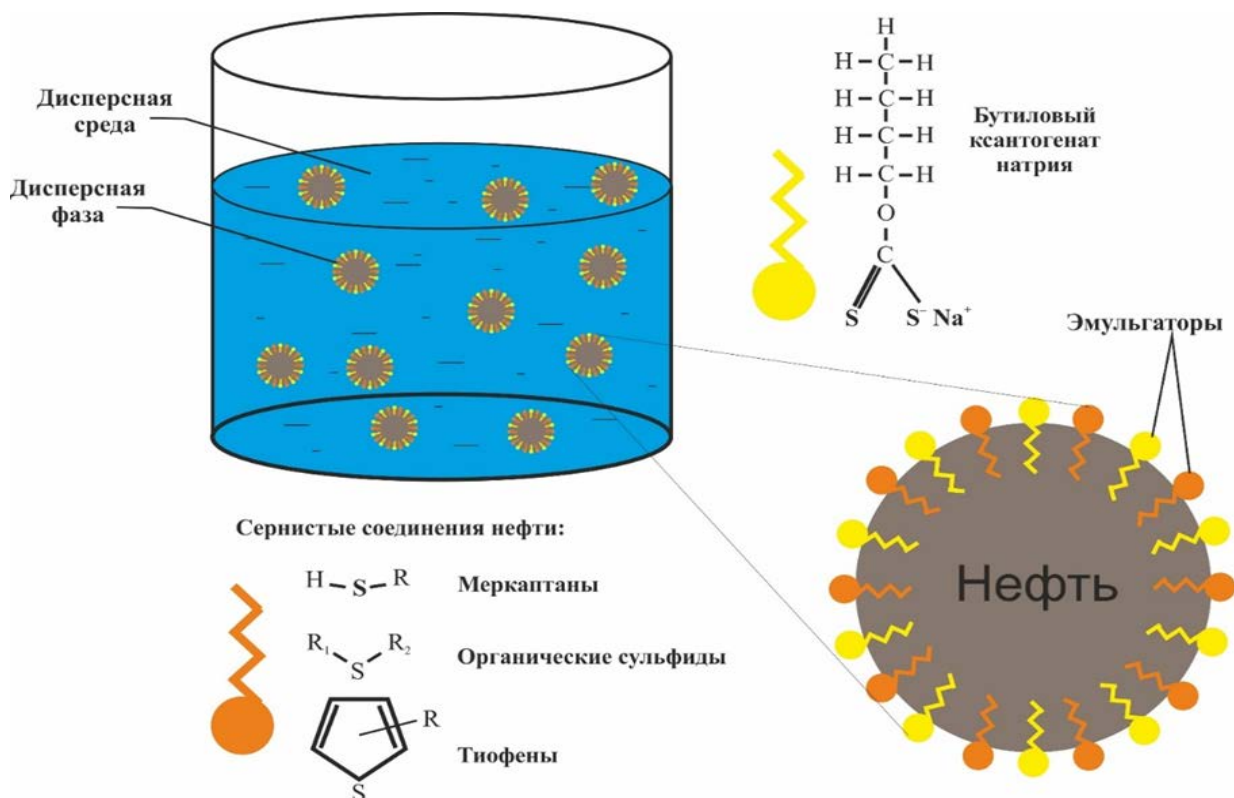


Рисунок 3 Эмульгирующие действие бутилового ксантогената и природных эмульгаторов самой нефти над новообразованными глобулами УЗ диспергирования

существенных изменений в устойчивости полученных эмульсии (рис.4). Иными словами, при выдержке 72 и 120 часов, при мощности обработки 250 Вт и 350 Вт соответственно и в микроэмульсиях наблюдается одинаковая высокая стабильность, без видимого выделения агрегативно-неустойчивой фазы. В то время, с уменьшением мощности до 150 Вт устойчивость эмульсии при выдержке 72 и 120 часов довольно снижается. Предполагалось, что при малой мощности нефтяные глобулы не приобретает оптимального размера для успешной полной стабилизации всего объема микроэмульсии.

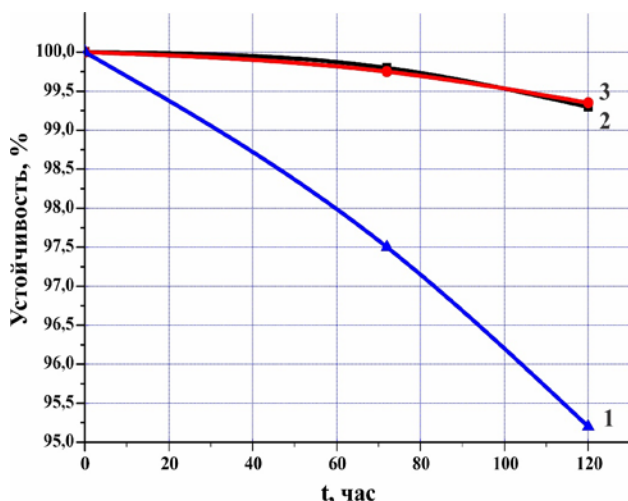


Рисунок 4 Зависимость устойчивости эмульсии от времени выдержки после обработки ультразвуком (частотой 25 кГц) смеси нефти с бутиловым ксантогенатом натрия (соотношение 4:1) в течение 10 минут при различных значениях мощности обработки: 1 - 150 Вт, 2 - 250 Вт, 3 - 350 Вт

Для оценки влияние мощности УЗ обработки на размер глобул микроэмульсии, образцы были сняты на анализаторе размеров частиц Photocor Compact. Данный прибор позволяет измерить следующие характеристики дисперсных частиц: размер частиц, дзета-потенциал частиц, коэффициент диффузии. Результаты проведенных испытаний по определению среднего размера масляной фазы микроэмульсии представлены на рисунках 5-7. При мощности УЗ обработки 150 Вт продолжительностью $t_{\text{уз}}=10$ мин средний размер дисперсной фазы эмульсии составил 473,2 нм. УЗ диспергирование при мощностях 250 Вт и 350 Вт позволило получить эмульсии со средним размером глобул 123,4 нм и 108,7 нм соответственно. Вероятно, размельчение размера глобулы до данных величин позволяет получить устойчивые эмульсии. В итоге, сравнивая полученные результаты, мощность УЗ обработки 250Вт был выбран как наиболее практичным для оптимального диспергирования масляной фазы и для последующей успешной стабилизации его эмульгаторами. Принцип работы анализатора Photocor Compact основан на методе статического и динамического рассеяния света (фотонной корреляционной спектроскопии). Размер диспергированных в жидкости частиц и молекулярная масса полимерных молекул определяется измерением корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света и интегральной интенсивности рассеяния. Диапазон измеряемых размеров находится в пределах от 1 нм до 10 мкм.

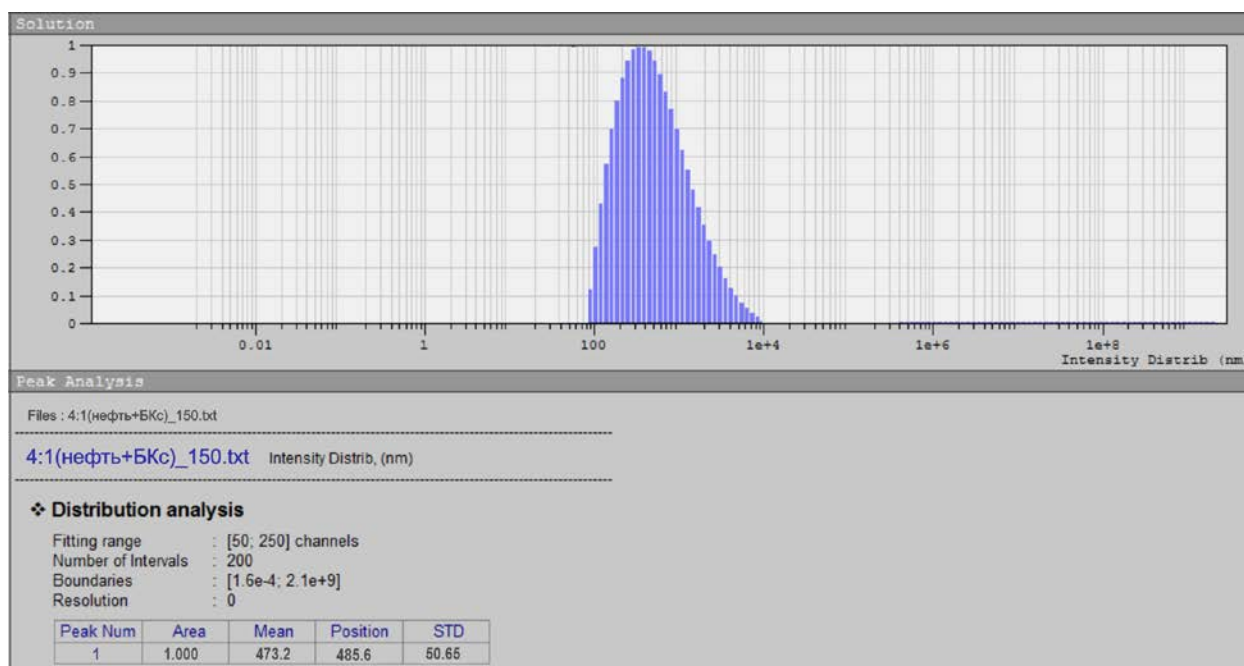


Рисунок 5 Средний размер нефтяных глобул микроэмульсии ультрамикрорегетерогенного реагента нефть:БКс = 4:1, диспергированного на УЗДН M1200, мощность УЗ обработки 150 Вт

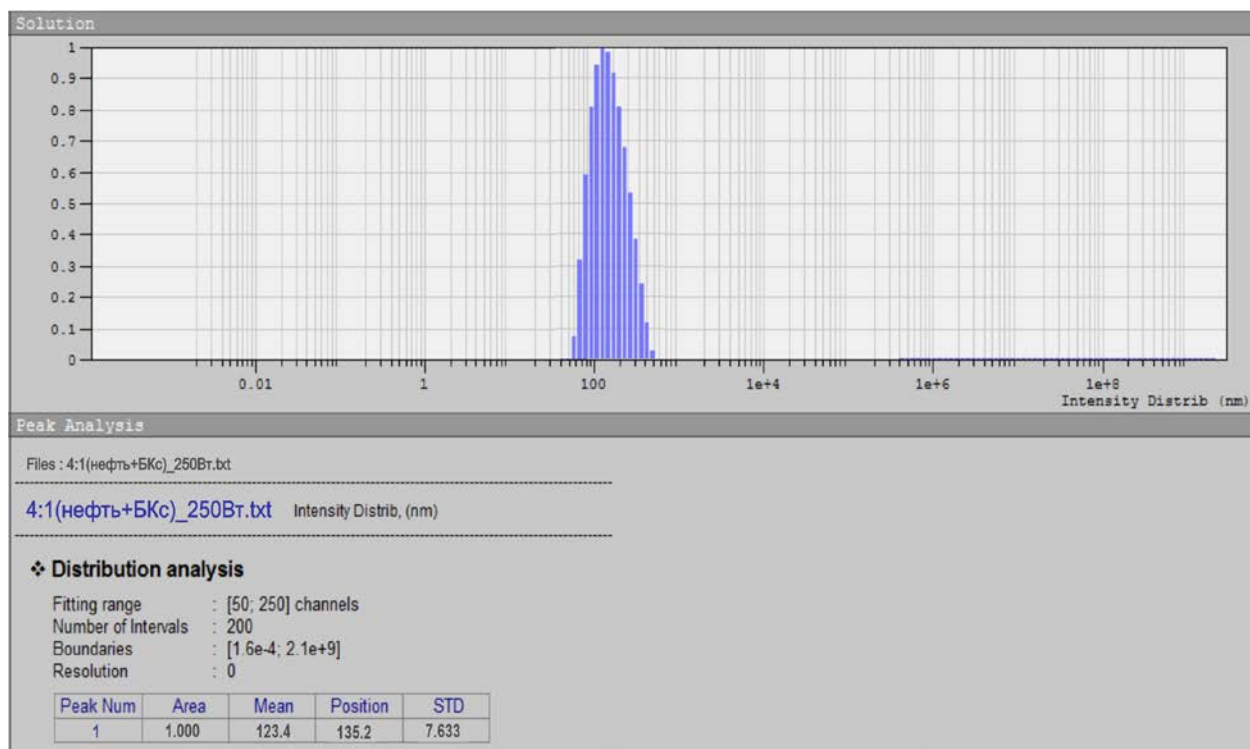


Рисунок 6 Средний размер нефтяных глобул эмульсии ультрамикрогетерогенного реагента нефть: БКс = 4:1, диспергированного на УЗДН М1200, мощность УЗ обработки 250 Вт

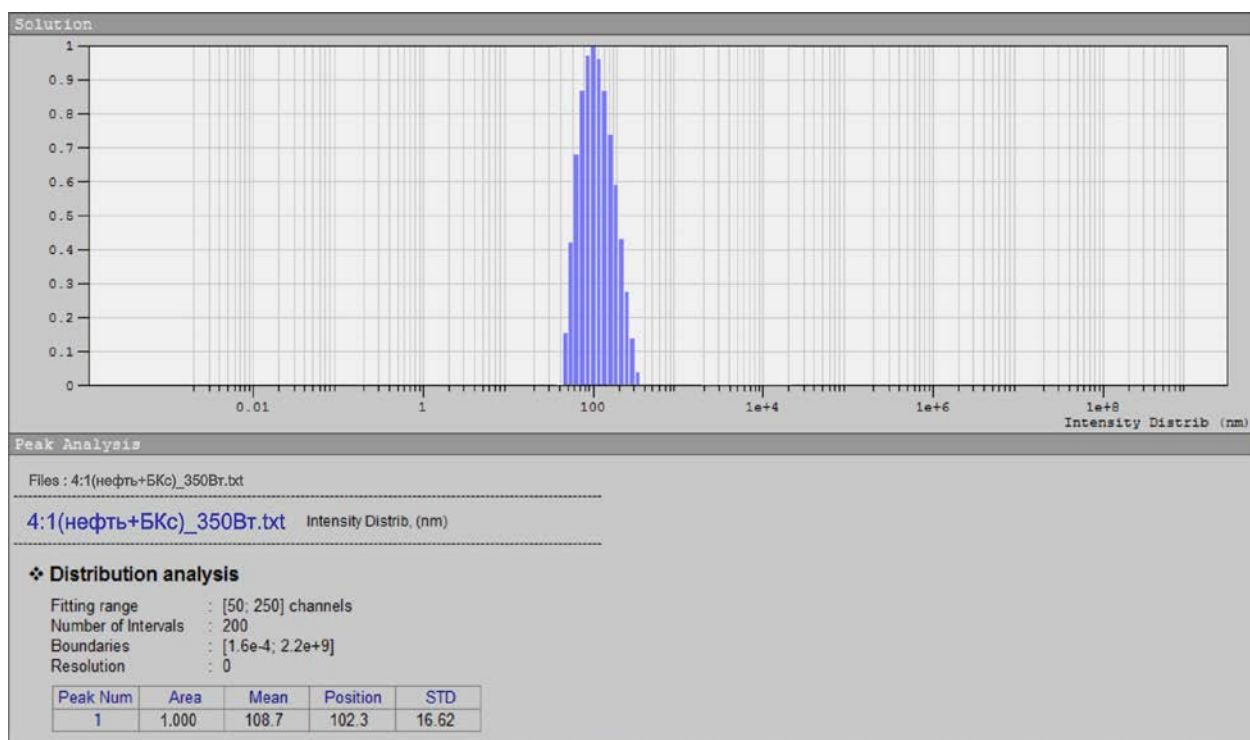


Рисунок 7 Средний размер нефтяных глобул эмульсии ультрамикрогетерогенного реагента нефть: БКс = 4:1, диспергированного на УЗДН М1200, мощность УЗ обработки 350 Вт

Исследовано влияние продолжительности УЗ обработка на стабильность эмульсии после 72 и 120 часовой выдержки. УЗ обработка образцов осуществлялась при 10, 20 и 30 минутах (рисунок 8). Установлено, что продолжительность УЗ обработки в свыше 10 минут не оказывает

существенного влияния на устойчивость полученной микроэмульсии. В полученных эмульсиях после выдержки отмечается высокая стабильность с наименьшими объемами отделившейся фазы.

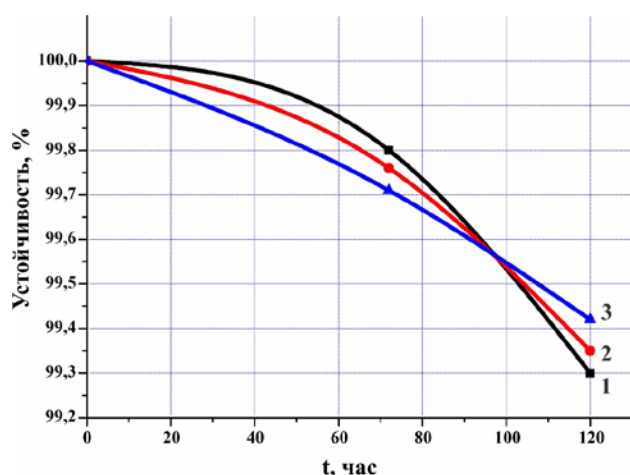


Рисунок 8 Зависимость устойчивости микроэмульсии от времени выдержки после обработки ультразвуком (частотой 25 кГц, мощностью 250 Вт) смеси нефти с бутиловым ксантогенатом натрия (соотношение 4:1) при различной продолжительности обработки: 1 – 10 мин, 2 – 20 мин, 3 – 30 мин

Выводы

Проведены исследования с целью определения устойчивости эмульсии ультрамикроретерогенного флотореагента, полученного из смеси нефти Жанажолского месторождения и бутилового ксантогената в соотношениях нефть: БКс = 1:1; нефть: БКс = 2:1 и нефть: БКс = 4:1.

Наибольшей стабильностью обладает микроэмульсия при соотношении нефть: БКс = 4:1, которая составила 99,3% через 120 часов выдержки. Обнаружено предполагаемое эмульгирующее действие бутилового ксантогената в симбиозе с природными эмульгаторами самой нефти над новообразованными глобулами УЗ диспергирования.

Наиболее оптимальное диспергирование масляной фазы с последующей стабилизации ее эмульгаторами наблюдалось при мощности УЗ обработки 250Вт. При этом в течение 10 мин получена микроэмульсия со средним размером глобул 123,4 нм.

Увеличение продолжительности ультразвуковой обработки свыше 10 минут не оказывают существенного влияния на устойчивость полученной микроэмульсии.

Конфликт интересов

От имени всех авторов корреспондент автор заявляет, что конфликта интересов нет.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке грантового финансирования для молодых ученых МОН РК (№ AP08052653).

Ссылка на данную статью: Есенгазиев А. М., Барменшинова М. Б., Билялова С. М., Муханова А. А., Мухамедилова А. М. Исследование устойчивости эмульсии ультрамикроретерогенных флотореагентов, полученной методом ультразвукового диспергирования // *Комплексное использование минерального сырья = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* -2020. №3 (314), pp.65-75. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.28>

Cite this article as: Yessengaziyev A. M., Barmenshinova M. B., Bilyalova S. M., Mukhanova A. A., Мухамедилова А. М. Issledovaniye ustoychivosti emul'sii ul'tramikrogeterogennykh flotoreagentov, poluchennoy metodom ul'trazvukovogo dispergirovaniya [Study of the stability of the emulsion of ultramicroheterogeneous flotation reagents obtained by the method of ultrasonic dispersion]. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* - 2020. № 3 (314), pp. 65-75. (In Rus.). <https://doi.org/10.31643/2020/6445.28>

Ультрадыбыстық диспергирлеу әдісімен алынған ультрамикроретерогенді флотореагент эмульсиясының тұрақтылығын зерттеу

Есенгазиев А. М., Барменшинова М. Б., Билялова С. М., Муханова А. А., Мухамедилова А. М.

Металлургия және кен байыту институты, Сәтбаев университеті, Алматы, Қазақстан

Түйіндеме. Жанажол кен орны мұнайы мен бутил ксантогенатынан (БКс) келесідей қатынастарда: мұнай : БКс = 1:1; мұнай : БКс = 2:1; мұнай : БКс = 4:1 алынған ультрамикроретерогенді флотореагент микроэмульсиясының тұрақтылығын зерттеудегі нәтижелер келтірілген. Ең жоғарғы тұрақтылыққа, мұнай: БКс = 4:1 қатынасындағы микроэмульсия ие екені анықталды және 120 сағаттық ұсталым кезінде тұрақтылық 99,3% құрады. Ультрадыбыстық диспергирлеу (УД) барысында түзілген глобулаларға, бутил ксантогенаты мен мұнай құрамындағы табиғи эмульгаторлар симбиозінің эмульгациялық әсері анықталған. 250 Вт қуаттылықта 10 мин мерзімде ультрадыбыстық өңдеу барысында, глобулалардың орташа өлшемі 123,4 нм құрайтын микроэмульсиялар алынған. Ультрадыбыстық өңдеу ұзақтығының 10 минуттан астам уақытқа ұлғаюуы алынған

ультрамикрогетерогенді реагент микроэмульсияларының тұрақтылығына айтарлықтай әсер етпейтіні көрсетілген.

Түйін сөздер: микроэмульсия, тұрақтылық, ультрадыбыстық диспергирлеу, мұнай, бутил ксантогенаты.

Литература

- [1] Митрофанов С.М., Кузькин А.С. Теоретические и практические аспекты комбинирования собирателей и вспенивателей при флотации сульфидов. *Цветные металлы*. – 1993. – № 12. – С. 52 - 56.
- [2] Жереб В.П., Самойлов В.Г., Тимошенко Л.И., Маркосян С.М. Реагенты - интенсификаторы во флотационном обогащении сульфидных медно- никелевых руд. Сбор. науч. трудов. *Обогащение руд*. Иркутск. – 1994 – С.106 - 111.
- [3] Глембоцкий В.А. Проблемы применения аполярных собирателей при флотации. *Цветные металлы*. – 1983. – № 8. – С. 96 - 98.
- [4] Patrakov, Y. F., Semenova, S. A., Klein, M. S., & Vahonina, T. E. (2017). Coal flotation by ozonized spent motor oil. *Coke and Chemistry*, 60(4), 154–157. <https://doi.org/10.3103/s1068364x17040068>
- [5] Глембоцкий В. А. Интенсификация флотации свинцово-цинковых руд с применением раздельного кондиционирования пульпы с реагентами и использованием аполярных собирателей. Сб. реф. НИР и ОКР - *Металлургия*. – 1976. – №2. – С.15.
- [6] Киценко В.Ф. Исследование по повышению извлечения цинка и улучшению качества цинкового концентрата по содержанию в нем кремнезема. Сб. реф. НИР и ОКР. *Металлургия*. 1976. – № 8. – С. 33.
- [7] Семушкина Л.В., Турысбеков Д.К., Тусупбаев Н.К., Котова О.Б. Технологические основы переработки хвостов флотационного обогащения с применением комбинированных флотореагентов. *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН*. – 2016. – №6. – С. 28-32.
- [8] Глембоцкий В.А., Василевич М.Р., Кузнецова А.Н. Некоторые проблемы использования аполярных масел при флотации. Межвуз. сборник Иркут. политехн. ин - та. *Обогащение руд*. – 1983. – С. 9 -11.
- [9] Классен В.И. Проблемы теории действия аполярных реагентов при их флотации. Сб. Физико-химические основы действия аполярных собирателей при флотации руд и углей. М.: Наука. – 1965. – С. 3 -11.
- [10] Matveeva T.N., Gromova N.K. & Koporulina E.V. Analysis of adsorption of phytogenous collecting agents at the gold-containing sulfides during flotation. *Journal of Mining Science*. – 2015. – №51. – P. 601–608. <https://doi.org/10.1134/s1062739115030254>
- [11] Орел М.А., Кагарлицкая И.В., Лапатухин И.В. О механизме взаимодействия реагентов - собирателей на основе сернистых нефтей с поверхностью сульфидных минералов. Сб. научных трудов. *Обогащение руд тяжелых цветных металлов*. Ташкент. – 1978. – №20. – С.71-75.
- [12] Никитин Ю.Е., Ляпина Н.К., Толстиков Г.А. О применении сероорганических соединений нефти. Сборник тр. Всесоюз. конф. по развитию производительных сил Сибири. Новосибирск. 1980. С. 215-225.
- [13] Муханова А.А., Тусупбаев Н.К., Семушкина Л.В. Новые подходы в формировании модифицированного собирателя. *Труды Конгресса с международным участием и конференции молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований»*. Екатеринбург. – 2019. – С. 219-222.
- [14] Tussupbayev N. K., Syemushkina L. V., Turysbekov D. K., Bekturganov N. S., Mukhamedilova A. M. Modified reagents using for flotation tailings recycling // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources*. – 2017. – № 1. – p. 78-82. www.kims-imio.kz
- [15] Свиридов Д.П., Семенов И. А., Ситников Д.Н., Романовский А. А., Ульянов Б.А., Засухин Е.П. К расчету ультразвукового диспергатора для измельчения частиц твердого материала в водной среде. *Известия Вузов. Прикладная химия и биотехнология*. – 2011. – №1. – С.126-129.
- [16] Мазгаров А.М., Корнетова О.М. Сернистые соединения углеводородного сырья. *Учебно-методическое пособие*. Казань. – 2015. – С.36
- [17] Бейсембетов И.К., Бекибаев Т.Т., Жапбасбаев У.К., Махмотов Е.С., Кенжалиев Б.К. (2016). Управление энергосберегающими режимами транспортировки нефтесмесей, Алматы. ISBN: 9786012690750. <https://doi.org/10.31643/2016-2019.001>

Reference

- [1] Mitrofanov S.M., Kuzkin A.C. Teoreticheskiye i prakticheskiye aspekty kombinirovaniya sobirateley i vspenivateley pri flotatsii sulfidov [Theoretical and practical aspects of combining collectors and frothers for

- sulfide flotation]. *Tsvetnyye metally = Non-ferrous metals*. 1993. 12, 52 - 56. (in Russ).
- [2] Zhareb V.P., Samoylov V.G., Timoshneko L.I., Markosyan S.M. Reagenty - intensivatory vo flotatsionnom obogashchenii sulfidnykh medno- nikelovykh rud [Reagents - intensifiers in flotation concentration of sulfide copper-nickel ores]. *Obogashcheniye rud = Beneficiation of ores*. Irkutsk. 1994. 106 - 111. (in Russ).
- [3] Glembotskiy V.A. Problemy primeneniya apolyarnykh sobirateley pri flotatsii [Problems of using apolar collectors in flotation]. *Tsvetnyye metally = Non-ferrous metals*. 1983. 8, 96 - 98. (in Russ).
- [4] Patrakov, Y. F., Semenova, S. A., Klein, M. S., & Vahonina, T. E. (2017). Coal flotation by ozonized spent motor oil. *Coke and Chemistry*, 60(4), 154–157. <https://doi.org/10.3103/s1068364x17040068> (in Eng).
- [5] Glembotskiy V. A. Intensifikatsiya flotatsii svintsovo-tsinkovykh rud s primeneniym razdel'nogo konditsionirovaniya pulpy s reagentami i ispol'zovaniym apolyarnykh sobirateley [Intensification of flotation of lead-zinc ores using separate conditioning of pulp with reagents and using apolar collectors]. Sb. ref. NIR i OKR - *Metallurgiya*. 1976. 2, 15. (in Russ).
- [6] Kitsenko V.F. Issledovaniye po povysheniyu izvlecheniya tsinka i uluchsheniyu kachestva tsinkovogo kontsentrata po sodержaniyu v nem kremnezema [Research on increasing zinc recovery and improving the quality of zinc concentrate in terms of its silica content]. *Metallurgiya*. 1976. 8, 33. (in Russ).
- [7] Semushkina L.V., Turysbekov D.K., Tusupbayev N.K., Kotova O.B. Tekhnologicheskiye osnovy pererabotki khvostov flotatsionnogo obogashcheniya s primeneniym kombinirovannykh flotoreagentov [Technological bases for processing flotation tailings using combined flotation reagents]. *Vestnik IG Komi NTs UrO RAN*. 2016. 6, 28-32. (in Russ).
- [8] Glembotskiy V.A., Vasilevich M.R., Kuznetsova A.N. Nekotoryye problemy ispol'zovaniya apolyarnykh masel pri flotatsii [Some problems of using apolar oils in flotation]. *Mezhvuz. sbornik Irkut. politekh. in - ta. Obogashcheniye rud*. 1983. 9 -11. (in Russ).
- [9] Klassen V.I. Problemy teorii deystviya apolyarnykh reagentov pri ikh flotatsii [Problems of the theory of the action of apolar reagents during their flotation]. Sb. nauch. trudov. *Fiziko-khimicheskiye osnovy deystviya apolyarnykh sobirateley pri flotatsii rud i ugley*. M.: Nauka 1965. 3 -11. (in Russ).
- [10] Matveeva T.N., Gromova N.K. & Koporulina E.V. Analysis of adsorption of phylogenous collecting agents at the gold-containing sulfides during flotation. *Journal of Mining Science*. 2015. 51, 601–608. <https://doi.org/10.1134/s1062739115030254> (in Eng).
- [11] Orel M.A., Kagarlitskaya I.V., Lapatukhin I.V. O mekhanizme vzaimodeystviya reagentov - sobirateley na osnove sernistykh neftey s poverkhnostyu sulfidnykh mineralov [On the mechanism of interaction of reagents - collectors based on sulfurous oils with the surface of sulfide minerals]. Sb. nauchnykh trudov. *Obogashcheniye rud tyazhelykh tsvetnykh metallov*. Tashkent. 1978. 20, 71-75. (in Russ).
- [12] Nikitin Yu.E., Lyapina N.K., Tolstikov G.A. O primenении seroorganicheskikh soyedineniy nefiti [On the use of organosulfur oil compounds]. *Materials of International conference*. Novosibirsk. 1980. 215-225. (in Russ).
- [13] Mukhanova A.A., Tusupbayev N.K., Semushkina L.V. Novyye podkhody v formirovaniі modifitsirovannogo sobirateleya [New approaches to the formation of a modified collector]. *Trudy Kongressa c mezhdunarodnym uchastiyem i konferentsii molodykh uchenykh «Fundamentalnyye issledovaniya i prikladnyye razrabotki protsessov pererabotki i utilizatsii tekhnogennykh obrazovaniy»*. Ekaterinburg. 2019. 219-222. (in Russ).
- [14] Tusupbayev N. K., Syemushkina L. V., Turysbekov D. K., Bekturganov N. S., Mukhamedilova A. M. Modified reagents using for flotation tailings recycling // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources. – 2017. – № 1. – p. 78-82. www.kims-imio.kz* (In Eng.).
- [15] Sviridov D.P., Semenov I. A., Sitnikov D.N., Romanovskiy A. A., Ulianov B.A., Zasukhin E.P. K raschetu ultrazvukovogo dispergatora dlya izmelcheniya chastits tverdogo materiala v vodnoy srede [To the calculation of an ultrasonic disperser for grinding solid particles in an aqueous medium]. *Izvestiya Vuzov = News of the University. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya*. 2011. 1, 126-129. (in Russ).
- [16] Mazgarov A.M., Kornetova O.M. Sernistyye soyedineniya uglevodorodnogo Syria [Sulfur compounds of hydrocarbons]. *Manual book*. Kazan. 2015. 36. (in Russ).
- [17] Beysembetov I.K., Bekibaev T.T., Zhabasbaev U.K., Makhmotov E.S., Kenzhaliev B.K. (2016). Upravleniye energosberegayushchimi rezhimami transportirovki neftesmesey [Management of energy-saving modes of transportation of oil mixtures]. ISBN: 9786012690750, Almaty. <https://doi.org/10.31643/2016-2019.001> (In Rus.).



DOI: 10.31643/2020/6445.29

UDC 533.9:538.9

IRSTI 76.09.99

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

Obtaining hydroxyapatite coatings by mechanochemical interaction

¹ Mamaeva A. A., ^{1*} Kenzhegulov A. K., ¹ Panichkin A. V., ² Shah A.

¹ Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, Almaty, Kazakhstan

² Faculty Technical and Vocational, Sultan Idris Education University, 35900 Tanjung Malim, Perak Malaysia

* Corresponding author email: kazakh_1403@mail.ru, a.kenzhegulov@satbayev.university

Received: 17 August 2020 / Peer reviewed: 31 August 2020 / Accepted: 07 September 2020

Abstract. The research represents a newly-developed simple method to apply hydroxyapatite by gas-dynamic spraying. The hydroxyapatite coating formed on VT1-0 titanium were obtained following the mechanochemical interaction of hydroxyapatite and titanium with gas-dynamic spraying. The article proposes the phase composition, surface morphology, and roughness of these coatings. The surface morphology of the hydroxyapatite coating had a porous structure. The transverse sections of coatings were researched to study the interaction of hydroxyapatite with a titanium base. It was shown that the coatings mainly form in the titanium bedding depressions. Analyzing the roughness parameter R_a of hydroxyapatite coatings made it possible to conclude that the samples obtained fell almost within the same limits. These data are within the roughness optimum ($R_a = 2-3 \mu\text{m}$) of artificial surfaces aimed to manifest the best human osteogenic properties. The analyzed phase composition enabled to establish the fact that the hydroxyapatite layer composition does not change significantly after spraying that is important for biomedical use.

Keywords: coating, powder, titanium, hydroxyapatite, implant, cold spraying, nozzle, sandblasting.

Information about authors:

Mamaeva Aksaule Alipovna, Candidate of physical and mathematical sciences, Head of the Laboratory of Metall Science, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, Almaty, Kazakhstan. Email: ak78@mail.ru, ORCID ID: 0000-0002-9659-8152

Kenzhegulov Aidar Karaulovich, PhD, Researcher of the Laboratory of Metall Science, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, Almaty, Kazakhstan. Email: kazakh_1403@mail.ru, ORCID ID: 0000-0001-7001-2654

Panichkin Aleksandr Vladimirovich, Candidate of Technical Sciences, Head of the National Scientific Laboratory, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, E-mail: abpanichkin@mail.ru, ORCID ID: 0000-0002-2403-8949

Shah Arman, Professor, Dr., Faculty Technical and Vocational, Sultan Idris Education University, 35900 Tanjung Malim, Perak Malaysia. Email: armanshah@ftv.upsi.edu.my, ORCID ID: 0000-0002-4366-9156

Introduction

Titanium and titanium alloys are preferred materials for medical implants. They have favorable properties such as relatively low elasticity modulus, low density, and high strength. On the other hand, the biocompatibility of titanium alloys is much worse than that of calcium phosphate ceramics [1].

To improve the biocompatibility attributable to Ti and its alloys, a ceramic coating is applied to their surface. The main ceramics used in medicine is hydroxyapatite (HA , $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) marked with high biocompatibility, since its chemical and crystallographic structure is similar to the bone tissue structure [2-3]. To this date, various methods of applying the HA coatings have been employed

[4-8]. However, due to extremely high operating temperatures, some HA deposition methods usually stimulate the amorphous phase forming at the implant-coating interface that impairs osseointegration [9]. A more acceptable method of applying biologically active surfaces to orthopedic implants is plasma sputtering (PS) [10]. But, the main problems when using the PS coating technology include poor control over the phase composition, low applying reproducibility, and the use of expensive vacuum equipment. An interesting alternative to this method is the use of a relatively new gas-dynamic spraying (GDS) method [11] based on the mechanochemical fusion process. Compared to plasma sputtering, the GDS temperature is significantly lower than the melting points of the sputtered materials [12]. It overcomes some traditional thermospray “disadvantages”, such as unwanted phase transitions and decomposition [13].

GDS is a solid-state coating process where powder particles are accelerated at supersonic speeds and pass through a de Laval nozzle to a bedding but the powder particles do not reach their melting point unlike conventional processes. Very few attempts to obtain pure HA coatings by the GDS method is attributable to the difficulties in the ceramic particle cohesion [14]. If compared to the plasma sputtering methods, the ceramics GDS, in particular HA, is a more difficult task, but recent studies have shown that the mechanism of their deposition depends on the sprayed mixture characteristics [15-17]. In this regard, the study of HA coatings on titanium beddings obtained by the GDS method is an urgent problem in medical materials science.

The present study is focused on testing the modes of mechanochemical interaction between HA and VT1-0 grade titanium by the GDS method.

Experimental procedure

The need to study the mechanochemical interaction of HA powder and a titanium bedding during mechanical fusion resulted in developing a GDS unit. The analysis covered three modes for applying the HA powders on the surface of VT1-0 titanium beddings with a size of 25x40x1 mm with and without a carrier. The modes are presented in Table 1. The beddings were preliminarily cleaned from the oxide layer with a sandblaster using an abrasive material.

Testing of modes 1 and 2 included using a SBS 350 sandblaster that has a box and a sand supply system equipped with a W-0.9/8 compressor enabling to create a pressure of up to 10 atm. with a productivity of 1121 l/min (Figure 1). The sprayed

mixture for the sandblaster was prepared with the addition of 5% HA powder by the carrier weight. the carrier was intensively mixed with HA powder and distilled water in an amount of 250 ml per 3 kg of the mixture in a volumetric glass for this purpose. Then the mixture was placed in an oven to evaporate the water. The mixture dried in this way was placed in the sandblaster storage device, then titanium beddings were processed with a pistol.

Table 1 Modes for applying HA coatings

Modes	No.1	No.2	No.3
Sprayed mixture	HA and garnet sand powder (<150 µm)	HA and SHH15 steel powder (<50 µm)	HA powder (<5 µm)
Mixture flow pressure	8-10 atm.	8-10 atm.	50 atm.
Distance between the nozzle and bedding	10 mm	10 mm	10 mm
Processing time	approx. 20 sec	approx. 20 sec	approx. 20 sec

Mode 3 testing applied the developed unit that had a box, a nozzle, and a powder supply system with valve cocks making it possible to supply a gas flow at a pressure of up to 100 atm. (Figure 2). The sprayed material flow pressure was measured using a monometer located in the nozzle. The working gas was pure argon (99.99%) supplied from the cylinder at a pressure of at least 100 atm. The GDS took place without a carrier using pure HA powder loaded into the hopper. The nozzle was specially designed to accelerate the sprayed particle to supersonic speeds.

The surface morphology was studied by scanning electron microscopy (SEM) on a JXA-8230 (JEOL) microscope at an accelerating voltage of 20 kV and an electron beam current of up to 7 nA. For all areas of the samples selected for the SEM study, the backscattered electron mode (COMPO) was used. The obtained samples were studied by X-ray phase analysis (XPA) using a D8 Advance (BRUKER) diffractometer with α -Cu radiation ($\lambda \approx 1.54 \text{ \AA}$), $U = 40 \text{ kV}$, $I = 40 \text{ mA}$, the recording rate was 0.1-1 deg./min, the angle interval – 2Θ 4-90° with a scanning step 0.01°. The X-ray recording applied focusing according to Bragg-Brentano. For the phase analysis, the PDF 2 base was used. A Diavite DH-5 profilometer helped to measure the surface roughness. Each sample was measured 5 times with the average of five measurements chosen upon obtaining the results. The measurement length was 4 mm. SEM and XPA

studies took place at the National Research Laboratory for Collective Use in the priority direction "Technologies for the hydrocarbon and mining and metallurgical sectors and related service industries of the Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC.



Figure 1 Sandblaster (SBS 350 brand)

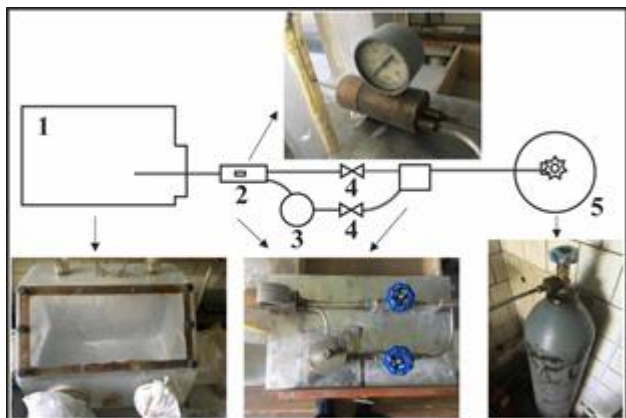


Figure 2 Diagram for the unit used with GDS HA coatings: 1 – a box, 2 – a nozzle with a monometer, 3 – a hopper for sprayed powder, 4 – valve cocks, 5 – an argon cylinder

Results and discussion

To determine the relationship between the coating and bedding, transverse sections of the obtained HA coatings were prepared. With this in view, two samples were fixed on a single table in such a way that their surfaces (the sprayed side) were located on top of each other. In this position, the two samples were ground and polished simultaneously. Next, the polished surface was explored followed by determining how HA was formed on titanium, and the coating thickness was also measured.

Figure 3 shows the titanium surface morphology and transverse sections of the obtained HA coatings. According to the SEM studies, HA coatings on titanium obtained in modes 1 (Figures 3a and 3d)

and 2 (Figures 3b and 3d) are similar in appearance and have a porous structure. As shown in Figure 3d, the HA coating is formed mainly in the titanium bedding depressions.

The harder and more brittle HA powder particles form microroughness upon colliding with titanium, and HA is fixed in further deepened areas. Processing in modes 1 and 2 results in the HA coating thickness ranging from 9 to 20 μm . Also under these conditions, the coating has significant roughness, and for this reason, high waviness is noticeable. On the contrary, the coating obtained in the third mode (Figures 3c and 3f) forms occasionally relatively smooth and continuous coatings (with a thickness of 23.06 μm) with small microcracks. Decreasing roughness of the HA layer surface occurs due to the replenishment of the deeper Ti surface. The GDS mode using the starting HA powder without a carrier leads to a morphology consisting of submicron grains (Figure 3c).

The elemental composition of the coating shows the presence of the main HA elements and bedding: Ca, P, O, and Ti. At the same time, given the microprobe analysis data, the Ca/P ratio was 1.7 meeting the biocompatibility conditions. No obtained coatings had pores, delamination, or any defects near the coating/bedding interface pointed at a good quality of the sprayed coating. In the future, it would be useful to try and make it possible to obtain a uniform coating on the VT1-0 titanium. Works [8, 13, 17-18] describe obtaining coatings on the implant surface that is already in progress.

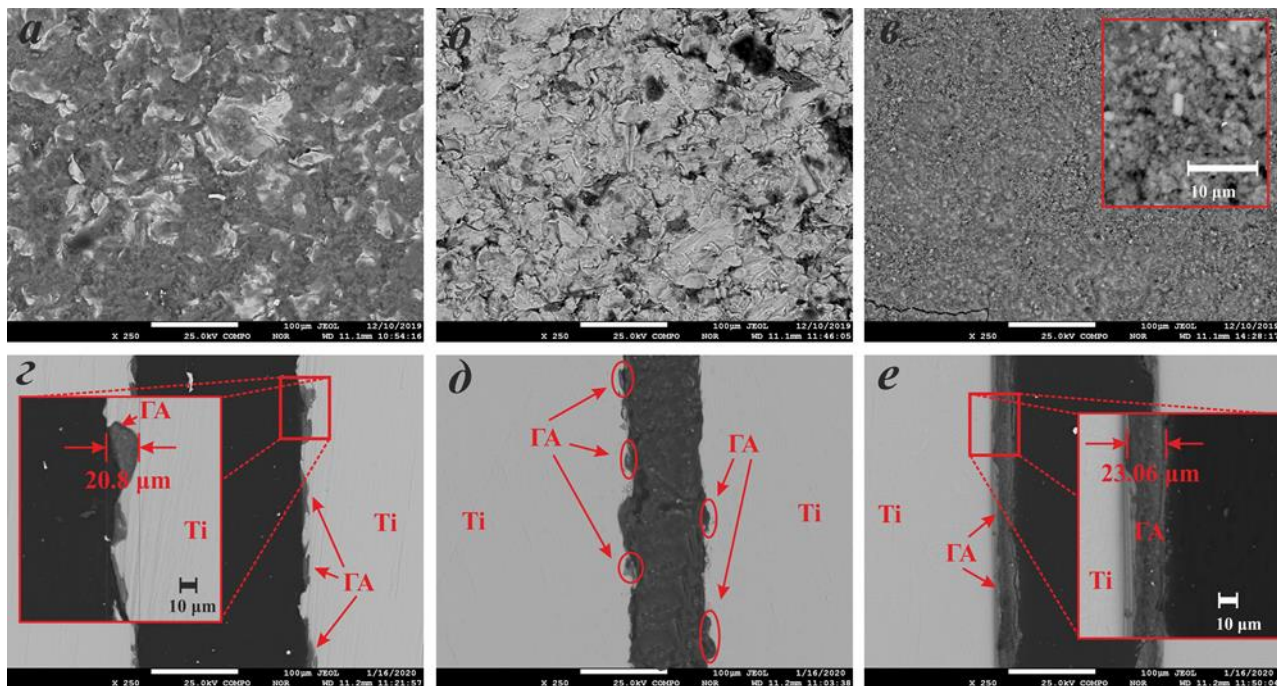
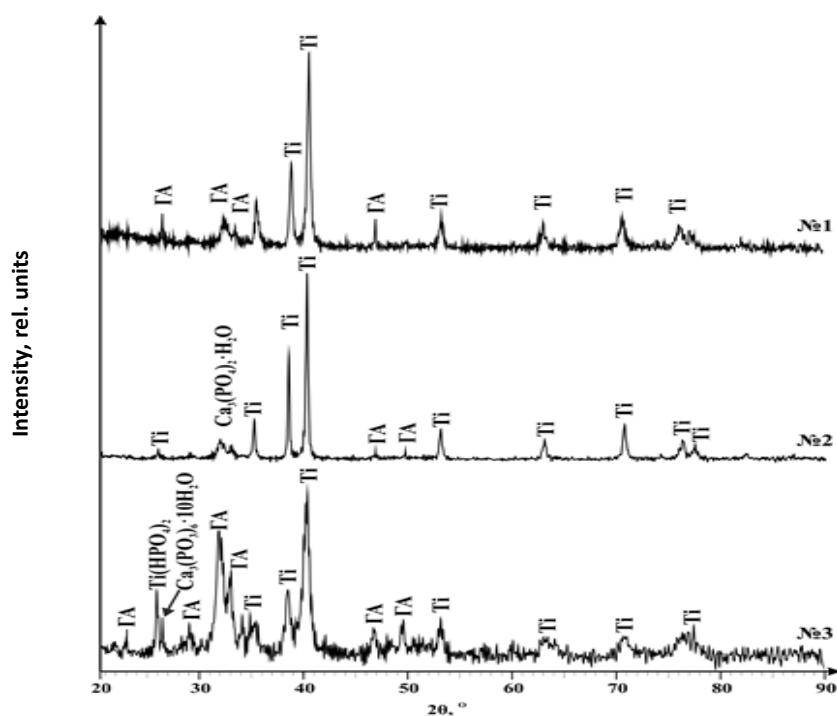
Upon processing by the GDS modes, the following crystalline phases are present on the titanium surface: HA, titanium, calcium hydrogen phosphate, and titanium hydrogen phosphate. This is confirmed by the XPA results shown in Table 2.

The X-ray diffraction results (Figure 4) show that for the three types of GDS coatings, the main coating phases were practically the same. However, small peaks were observed attributed to the phases $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_3)_6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$, although the low intensity of these peaks indicates a limited number of such phases. The $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ phase formation is usually caused by titanium interacting with phosphate groups in the HA composition. Large broad bands were not observed due to the absent amorphous phases. It should be noted that the TiO_2 and CaO phases were not identified either on the raw material powder or on the Ti-HA surfaces deposited by the GDS sputtering. Also, no carrier phases (sand, tungsten) were detected in the coatings obtained under modes No. 1 and No. 2.

The surface roughness evaluation included the values of the vertical profile irregularity parameters using the measuring system of the profilometer.

Table 2 Phase compositions obtained in all coating application modes

Modes	Phase fractions, %				
	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Ti	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_3)_610\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$
No.1	17.9	82.1	–	–	–
No.2	17.9	72.5	9.6	–	–
No.3	33.7	41.7	–	7.1	17.5

**Figure 3** SEM micrographs of morphology and transverse sections of the obtained HA coatings by the GDS method in all production modes**Figure 4** X-ray diffraction pattern of a sample obtained after mechanochemical interaction by the GDS method

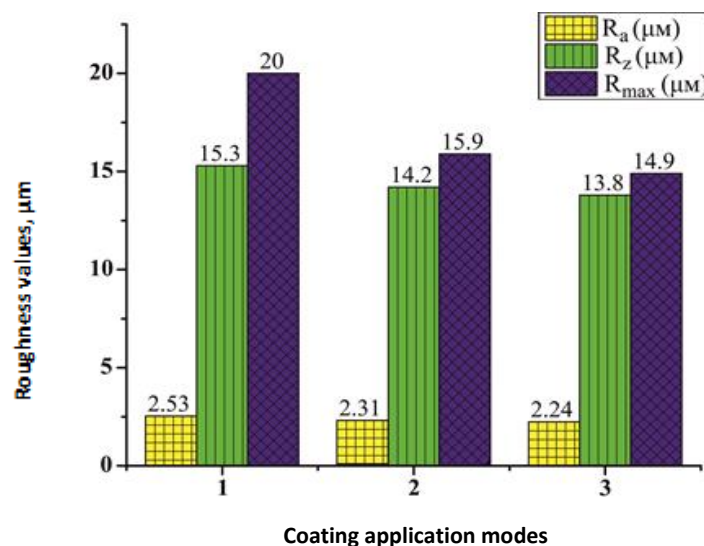


Figure 5 Roughness parameters of the HA coatings on titanium obtained in all application modes

The HA coating surface on titanium was measured within several areas. Analyzing the roughness parameter R_a of HA coatings made it possible to conclude that the samples obtained fell almost within the same limits. Figure 5 shows the main values of the roughness parameters for all the coatings obtained (the average deviation of the profile, R_a (μm), the height of the profile irregularities at ten points, R_z (μm), the maximum profile height, R_{max} (μm)). These data are within the roughness optimum ($R_a = 2-3$ μm) of artificial surfaces aimed to manifest the best human osteogenic properties [19].

Conclusions

The developed new simple method to apply HA is distinguished by the possibility to obtain HA coatings with the composition that fully corresponds to human bone tissue. Mechanochemical interaction produced HA coatings on VT1-0 titanium using GDS. The article proposes the phase composition, surface morphology, and roughness of these coatings. As it can be seen from the results obtained

while analyzing the phase and elemental composition, no significant change in the HA composition was revealed after spraying.

The coating morphology had a porous structure. Studying the interaction between hydroxyapatite and a titanium base included examining the transverse sections of coatings.

To detail the morphology and structure of the samples obtained, it is necessary to perform additional studies using atomic force and transmission electron microscopy. It is planned to study the adhesion properties of HA coatings in the future using sclerometry.

Conflict of interest

The author declares that there is no conflict of interest on behalf of all authors.

Acknowledgment

The research was based on the financial support provided by the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (No. AP05130722).

Cite this article as: Mamaeva A. A., Kenzhegulov A. K., Panichkin A. V., Shah A. Obtaining hydroxyapatite coatings by mechanochemical interaction. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* - 2020. № 3 (314), pp. 76-83. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.29>

Механохимиялық әрекеттесу арқылы гидроксипатиттен жабындылар алу

¹ Мамаева А. Ә., ¹ Кенжеғұлов А. Қ., ¹ Паничкин А. В., ² Шах А.

¹ Сәтбаев университеті, Металлургия және кен байыту институты, Алматы, Қазақстан

² *Техникалық және кәсіптік факультеті, Сұлтан Идрис атындағы білім беру университеті, 35900 Танджунг Малим, Перак Малайзия*

Түйіндеме. Газ-динамикалық бүрку әдісімен гидроксипатитті жалатудың жаңа қарапайым әдісі жасалды. Газ-динамикалық бүрку әдісімен гидроксипатит пен титанның механохимиялық өзара әрекеттесуінен кейін BT1-0 маркалы титанда гидроксипатит жабындылары алынды. Олардың фазалық құрамы, беткі морфологиясы және кедір-бұдырлығы келтірілген. Гидроксипатиттің беткі қабатының морфологиясы борпылдақ құрылымға ие болды. Гидроксипатиттің титан негізімен өзара әрекеттесуін зерттеу үшін жабындардың көлденең қималары зерттелді. Жабындылардың қалыптасуы негізінен титан төсенішінің ойықтарында жүретіні көрсетілді. Гидроксипатит жабындыларының кедір-бұдырлық параметрін R_a зерттеу нәтижесінде алынған үлгілердің бірдей шектерде екендігі анықталды. Бұл деректер адамның ең жақсы остеогендік қасиеттерін көрсететін жасанды беттердің кедір-бұдырлығының оңтайлы шегінде ($R_a = 2-3$ мкм) жатыр. Фазалық құрамның нәтижелері бойынша жалатудан кейін гидроксипатит қабаты құрамының айтарлықтай өзгеруіне ұшырамайтындығы анықталды, бұл биомедициналық қолдану үшін маңызды.

Түйін сөздер: жабынды, ұнтақ, титан, гидроксипатит, имплантат, газ-динамикалық жалату, шүмек, құм төгу арқылы өңдеу.

Получение покрытий из гидроксипатита путем механохимического взаимодействия

¹ Мамаева А. А., ¹ Кенжегулов А. К., ¹ Паничкин А. В., ² Шах А.

¹ АО «Институт металлургии и обогащения» при НАО «Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева», Алматы, Казахстан
² Факультет технического и профессионального образования, Университет Султана Идриса, 35900 Танджунг Малим, Перак, Малайзия

Аннотация. Разработан новый простой способ нанесения гидроксипатита методом газодинамического напыления. После механохимического взаимодействия гидроксипатита и титана методом газодинамического напыления получены гидроксипатитовые покрытия на титане марки BT1-0. Представлены результаты их фазового состава, морфология поверхности и шероховатость. Морфология поверхности покрытий из гидроксипатита имела рыхлую структуру. Исследованы поперечные шлифы покрытий для изучения взаимодействия гидроксипатита с титановой основой. Показана, что формирование покрытий происходит преимущественно в углублениях титановой подложки. В результате исследования параметра шероховатости R_a гидроксипатитовых покрытий было выявлено, что полученные образцы находились почти в одинаковых пределах. Эти данные лежат в пределах оптимума шероховатости ($R_a = 2-3$ мкм) искусственных поверхностей для проявления наилучших остеогенных свойств человека. По результатам фазового состава установлено, что после напыления слой гидроксипатита существенного изменения состава не претерпевает, что важно для биомедицинских применений.

Ключевые слова: покрытие, порошок, титан, гидроксипатит, имплантат, газодинамическое напыление, сопло, пескоструйная обработка.

Литература

- [1] Thian, E. S., Loh, N. H., Khor, K. A., & Tor, S. B. (2002). Microstructures and mechanical properties of powder injection molded Ti-6Al-4V/HA powder. *Biomaterials*, 23(14), 2927–2938. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(01\)00422-7](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(01)00422-7)
- [2] Surowska, B., Bieniaś, J., Walczak, M., Sangwal, K., & Stoch, A. (2004). Microstructure and mechanical properties of ceramic coatings on Ti and Ti-based alloy. *Applied Surface Science*, 238(1-4), 288–294. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.05.219>
- [3] Khor, K. ., Gu, Y. ., Quek, C. ., & Cheang, P. (2003). Plasma spraying of functionally graded hydroxyapatite/Ti-6Al-4V coatings. *Surface and Coatings Technology*, 168(2-3), 195–201. [https://doi.org/10.1016/s0257-8972\(03\)00238-x](https://doi.org/10.1016/s0257-8972(03)00238-x)
- [4] Zheng, B., Luo, Y., Liao, H., & Zhang, C. (2017). Investigation of the crystallinity of suspension plasma sprayed hydroxyapatite coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 37(15), 5017–5021. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.07.007>
- [5] Yessengazyev, A. M., Ultarukova, A. A., & Uldakhanov, O. H. (2019). Calcium nitrate generating out of nitrogen-acid solutions after breaking up slurries of titanium production. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 4(311), 74–81. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.40>

- [6] Кенжегулов А.К., Мамаева А.А., Паничкин А.В. Исследование кальций-фосфатных покрытий, полученные методом ВЧ магнетронного распыления. // Вестник КазНУ. – 2018. – № 6. – С. 271-276.
- [7] Asri, R. I. M., Harun, W. S. W., Hassan, M. A., Ghani, S. A. C., & Buyong, Z. (2016). A review of hydroxyapatite-based coating techniques: Sol-gel and electrochemical depositions on biocompatible metals. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 57, 95–108. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.11.031>
- [8] Балихин А.В., Симонов М.И., Получение титана, сплавов и композиционных материалов методом электролиза оксидов в расплаве хлорида кальция: ffc cambridge process. Обзор. // *Комплексное использование минерального сырья*. – 2017. – №. 4. – С. 12-20. www.kims-imio.kz
- [9] Guillem-Marti, J., Cinca, N., Punset, M., Cano, I. G., Gil, F. J., Guilemany, J. M., & Dosta, S. (2019). Porous titanium-hydroxyapatite composite coating obtained on titanium by cold gas spray with high bond strength for biomedical applications. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 180, 245–253. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.04.048>
- [10] Harun, W. S. W., Asri, R. I. M., Alias, J., Zulkifli, F. H., Kadirgama, K., Ghani, S. A. C., & Shariffuddin, J. H. M. (2018). A comprehensive review of hydroxyapatite-based coatings adhesion on metallic biomaterials. *Ceramics International*, 44(2), 1250–1268. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.162>
- [11] Noorakma, A. C. W., Zuhailawati, H., Aishvarya, V., & Dhindaw, B. K. (2013). Hydroxyapatite-Coated Magnesium-Based Biodegradable Alloy: Cold Spray Deposition and Simulated Body Fluid Studies. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 22(10), 2997–3004. <https://doi.org/10.1007/s11665-013-0589-9>
- [12] Stoltenhoff, T., Kreye, H., & Richter, H. J. (2002). An Analysis of the Cold Spray Process and Its Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 11(4), 542–550. <https://doi.org/10.1361/105996302770348682>
- [13] Heimann, R. B. (2006). Thermal spraying of biomaterials. *Surface and Coatings Technology*, 201(5), 2012–2019. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.04.052>
- [14] Faucheux, N., Schweiss, R., Lützw, K., Werner, C., & Groth, T. (2004). Self-assembled monolayers with different terminating groups as model substrates for cell adhesion studies. *Biomaterials*, 25(14), 2721–2730. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.09.069>
- [15] Cinca, N., Vilardell, A. M., Dosta, S., Concustell, A., Garcia Cano, I., Guilemany, J. M., ... Peiró, F. (2016). A New Alternative for Obtaining Nanocrystalline Bioactive Coatings: Study of Hydroxyapatite Deposition Mechanisms by Cold Gas Spraying. *Journal of the American Ceramic Society*, 99(4), 1420–1428. <https://doi.org/10.1111/jace.14076>
- [16] Vilardell, A. M., Cinca, N., Cano, I. G., Concustell, A., Dosta, S., Guilemany, J. M., ... Peiró, F. (2017). Dense nanostructured calcium phosphate coating on titanium by cold spray. *Journal of the European Ceramic Society*, 37(4), 1747–1755. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.11.040>
- [17] Vilardell, A. M., Cinca, N., Garcia-Giralt, N., Dosta, S., Cano, I. G., Nogués, X., & Guilemany, J. M. (2020). In-vitro comparison of hydroxyapatite coatings obtained by cold spray and conventional thermal spray technologies. *Materials Science and Engineering: C*, 107, 110306. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110306>
- [18] Первушин Д.А., Шишковский И.В., Смуров И.Ю. Газодинамическое напыление гидроксипатита на медицинский инструментарий из титановых сплавов. // *Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. – 2012. – №. 4. – С. 66-70.
- [19] Гнеденков С.В., Шаркеев Ю.П., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Легостаева Е.В., Завидная А.Г., Пузь А.В., Хлусов И.А. Кальций-фосфатные биоактивные покрытия на титане. // *Вестник ДВО РАН*. – 2010. – №. 5. – С. 47-57.

Reference

- [1] Thian, E. S., Loh, N. H., Khor, K. A., & Tor, S. B. (2002). Microstructures and mechanical properties of powder injection molded Ti-6Al-4V/HA powder. *Biomaterials*, 23(14), 2927–2938. (In Eng.). [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(01\)00422-7](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(01)00422-7)
- [2] Surowska, B., Bienias, J., Walczak, M., Sangwal, K., & Stoch, A. (2004). Microstructure and mechanical properties of ceramic coatings on Ti and Ti-based alloy. *Applied Surface Science*, 238(1-4), 288–294. (In Eng.). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.05.219>
- [3] Khor, K. ., Gu, Y. ., Quek, C. ., & Cheang, P. (2003). Plasma spraying of functionally graded hydroxyapatite/Ti-6Al-4V coatings. *Surface and Coatings Technology*, 168(2-3), 195–201. (In Eng.). [https://doi.org/10.1016/s0257-8972\(03\)00238-x](https://doi.org/10.1016/s0257-8972(03)00238-x)
- [4] Zheng, B., Luo, Y., Liao, H., & Zhang, C. (2017). Investigation of the crystallinity of suspension plasma

- sprayed hydroxyapatite coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 37(15), 5017–5021. (In Eng.). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.07.007>
- [5] Yessengazyev, A. M., Utlarukova, A. A., & Uldakhanov, O. H. (2019). Calcium nitrate generating out of nitrogen-acid solutions after breaking up slurries of titanium production. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 4(311), 74–81. (In Eng.). <https://doi.org/10.31643/2019/6445.40>
- [6] Kenzhegulov A.K., Mamaeva A.A., Panichkin A.V. *Issledovanie kal'tsij-fosfatnyh pokrytij, poluchennye metodom VCH magnetronnogo raspylenia* (Investigation of calcium phosphate coatings obtained by HF magnetron sputtering). *Vestnik KazNITU = Bulletin of Satbayev university*. 2018. 6, 271-276. (in Rus).
- [7] Asri, R. I. M., Harun, W. S. W., Hassan, M. A., Ghani, S. A. C., & Buyong, Z. (2016). A review of hydroxyapatite-based coating techniques: Sol–gel and electrochemical depositions on biocompatible metals. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 57, 95–108. (In Eng.). <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.11.031>
- [8] Balihin A.V., Simonov M.I., *Poluchenie titana, splavov i kompozitsionnyh materialov metodom elektroliza oksidov v rasplave hlorida kal'tsia: ffc cambridge process. Obzor* (Obtaining titanium, alloys and composite materials by electrolysis of oxides in a calcium chloride melt: ffc cambridge process. Review) *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources*. 2017. 4, 12-20. (in Rus).
- [9] Guillem-Marti, J., Cinca, N., Punset, M., Cano, I. G., Gil, F. J., Guilemany, J. M., & Dosta, S. (2019). Porous titanium-hydroxyapatite composite coating obtained on titanium by cold gas spray with high bond strength for biomedical applications. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 180, 245–253. (In Eng.). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.04.048>
- [10] Harun, W. S. W., Asri, R. I. M., Alias, J., Zulkifli, F. H., Kadirgama, K., Ghani, S. A. C., & Shariffuddin, J. H. M. (2018). A comprehensive review of hydroxyapatite-based coatings adhesion on metallic biomaterials. *Ceramics International*, 44(2), 1250–1268. (In Eng.). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.162>
- [11] Noorakma, A. C. W., Zuhailawati, H., Aishvarya, V., & Dhindaw, B. K. (2013). Hydroxyapatite-Coated Magnesium-Based Biodegradable Alloy: Cold Spray Deposition and Simulated Body Fluid Studies. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 22(10), 2997–3004. (In Eng.). <https://doi.org/10.1007/s11665-013-0589-9>
- [12] Stoltenhoff, T., Kreye, H., & Richter, H. J. (2002). An Analysis of the Cold Spray Process and Its Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 11(4), 542–550. (In Eng.). <https://doi.org/10.1361/105996302770348682>
- [13] Heimann, R. B. (2006). Thermal spraying of biomaterials. *Surface and Coatings Technology*, 201(5), 2012–2019. (In Eng.). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.04.052>
- [14] Faucheux, N., Schweiss, R., Lützow, K., Werner, C., & Groth, T. (2004). Self-assembled monolayers with different terminating groups as model substrates for cell adhesion studies. *Biomaterials*, 25(14), 2721–2730. (In Eng.). <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.09.069>
- [15] Cinca, N., Vilardell, A. M., Dosta, S., Concustell, A., Garcia Cano, I., Guilemany, J. M., ... Peiró, F. (2016). A New Alternative for Obtaining Nanocrystalline Bioactive Coatings: Study of Hydroxyapatite Deposition Mechanisms by Cold Gas Spraying. *Journal of the American Ceramic Society*, 99(4), 1420–1428. (In Eng.). <https://doi.org/10.1111/jace.14076>
- [16] Vilardell, A. M., Cinca, N., Cano, I. G., Concustell, A., Dosta, S., Guilemany, J. M., ... Peiró, F. (2017). Dense nanostructured calcium phosphate coating on titanium by cold spray. *Journal of the European Ceramic Society*, 37(4), 1747–1755. (In Eng.). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.11.040>
- [17] Vilardell, A. M., Cinca, N., Garcia-Giralt, N., Dosta, S., Cano, I. G., Nogués, X., & Guilemany, J. M. (2020). In-vitro comparison of hydroxyapatite coatings obtained by cold spray and conventional thermal spray technologies. *Materials Science and Engineering: C*, 107, 110306. (In Eng.). <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110306>
- [18] Pervushin D.A., Shishkovskij I.V., Smurov I.Yu. *Gazodinamicheskoe napylenie gidroksiapatita na meditsinskie instrumentarij iz titanovyh splavov* (Gas-dynamic spraying of hydroxyapatite on medical instruments made of titanium alloys). *Izvestia vysshih uchebnyh zavedenij. Poroshkovaiametallurgija i funktsional'nye pokrytia = Proceedings of higher educational institutions. Powder metallurgy and functional coatings*. 2012. 4, 66-70. (in Rus).
- [19] Gnedkov S.V., Sharkeev Yu.P., Sinebryuhov S.L., Hrisanfova O.A., Legostaeva E.V., Zavidnaia A.G., Puz' A.V., Hlusov I.A. *Kal'tsij-fosfatnoe bioaktivnoe pokretia na titane* (Calcium Phosphate Bioactive Coatings on Titanium). *Vestnik DVO RAN = Bulletin of DVO RAN*. 2010. 5, 47-57. (in Rus).



DOI: 10.31643/2020/6445.30

UDC 661.183

IRSTI 61.31.57

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

Uranium extraction with modified sorbents

¹ Abdikerim B.E., ¹ Kenzhaliyev B.K., ¹ Surkova T.Yu., ² Didik N.,
¹ Berkinbayeva A.N., ¹ Dosymbayeva Z.D., ¹ Umirbekova N.S.

¹ Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

² Universitas Negeri Yogyakarta, Indonesia

* Corresponding author email: b.abdikerim@satbayev.university

Received: 17 August 2020 / Peer reviewed: 28 August 2020 / Accepted: 11 September 2020

Abstract. Hydrometallurgical processing of uranium-containing raw materials generates a significant amount of liquid industry-related waste, namely waste solutions that require disposal. Sorption is known as one of the most effective methods for purifying liquid matters contaminated with radionuclides. Various modification options are being developed for the purpose of using natural sorbents and increasing their sorption capacity. The authors proposed the methods for modifying natural aluminosilicate and coal-mineral raw materials. Zeolite found at the Kusmurun deposit and shungite from the Koksuy deposit were selected for the research. The methods are based on obtaining solid-phase extractants. It was proposed to modify natural sorbents with a mixture of tributyl phosphate and di-ethylhexyl phosphoric acid in kerosene, as well as a mixture of phosphoric acid and polyacrylamide. It was demonstrated that the first method is preferable for zeolite, and the second one for shungite. The research addressed the sorption properties of modified sorbents in static and dynamic modes. Uranium sorption isotherms were plotted. The maximum sorption capacity and the Langmuir constant were calculated. The research allowed synthesizing an organopolymer based on shungite, glycidyl methacrylate, orthophosphoric, and hydroxyethyl diphosphoric acids. Its sorption properties were studied under dynamic conditions. Its sorption capacity was assessed in comparison with modified natural sorbents.

Keywords: natural sorbents, modification, uranium sorption, organomineral.

Information about authors:

Abdikerim Bekzat Erubaiuly, Ph.D. doctoral student with a degree in Metallurgical Engineering, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan. Email: b.abdikerim@satbayev.university, Orcid ID: 0000-0001-5551-2618

Kenzhaliyev Bagdaulet Kenzhaliyevich, Doctor of technical sciences, General Director - Chairman of the Board of the Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, Almaty, Kazakhstan. Email: bagdaulet_k@satbayev.university, Orcid ID: 0000-0003-1474-8354

Surkova Tatiana Yuryevna – candidate of technical sciences, a leading researcher of a laboratory of special methods of hydrometallurgy, Institute of metallurgy and ore beneficiation, Almaty, Kazakhstan. Email: t.surkova@satbayev.university, Orcid ID: 0000-0001-8271-125X

Didik Nurhadiyanto, Associate professor, Mechanical Engineering Education, Universitas Negeri Yogyakarta, Indonesia. Email: didiknur@uny.ac.id, Orcid ID: 000-0003-0643-0776

Berkinbayeva Ainur Nurkaliyevna – candidate of technical sciences, a head of chemical analytical laboratory, Institute of metallurgy and ore beneficiation, Almaty, Kazakhstan. Email: a.berkinbayeva@satbayev.university, Orcid ID: 0000-0002-2569-9087

Dosymbayeva Zamzagul Duisenovna – researcher of a laboratory of special methods of hydrometallurgy, Institute of metallurgy and ore beneficiation, Almaty, Kazakhstan. Email: z.dosymbayeva@satbayev.university, Orcid ID: 0000-0001-9144-208X

Umirbekova Nazym Sarzhanovna – chemical analytical laboratory, Institute of metallurgy and ore beneficiation, Almaty, Kazakhstan. Email: n.umirbekova@satbayev.university, Orcid ID: 0000-0001-5860-3179

Introduction

Recently, more and more attention has been paid to the ecological safety of the Republic taking into account the increased threat of radionuclide contamination, in particular with uranium, since the processing of uranium-containing raw materials generates a significant amount of liquid industry-related waste. The main waste disposal method is sorption, which requires the use of inexpensive sorbents [1].

Such sorbents may be obtained based on domestic natural raw materials. The significant disadvantages of natural sorbents include low sorption capacity, which can be increased by developing effective and inexpensive methods for their modification.

At the same time, the lack of inexpensive and easily feasible methods for obtaining modified sorbents that would work well in the uranium sorption processes represents a great obstacle to their use for environmental purposes.

Experimental part

Natural sorbents were modified with organic extractants and phosphoric acid in combination with polyacrylamide using the method for obtaining "solid-phase extractants". Following the preliminary flotation, zeolite found at the Kusmurun deposit and shungite from the Koksuy deposit were used as natural sorbents [2].

The experiments took place in the following way: 10 g of a natural sorbent (zeolite or shungite) was filled with a solution of the summed up extractants Di-2EHPPA+TBP (di-2ethylhexylphosphoric acid and tributyl phosphate) in kerosene. The resulting compositions were kept for 72 hours, dried at room temperature for one day, and then dried in an oven at a temperature of 100°C.

The following conditions were applied for modification with phosphoric acid and polyacrylamide (PAA): a weighed portion of natural sorbent in the amount of 10 g was treated with a diluted (1:4) phosphoric acid solution, the sorbent was washed from excess acid in 12 h, dried, filled with a polyacrylamide solution (S: L=1:50) and kept in such a state for 12 hours. Then the polyacrylamide solution was poured off, and the sorbents were washed with distilled water and dried.

Organopolymer based on shungite was synthesized as described below. Glycidyl methacrylate (GMA) with the addition of orthophosphoric acid was loaded into a reaction vessel equipped with a thermometer and a mechanical stirrer. The mixture was heated to 100°C and stirred for 30 minutes. Then a solution of

hydroxyethyl diposphonic acid (HEDP) in 1,4-dioxane and the calculated amount of shungite were added followed by stirring for 30 minutes. Next, the mixture was kept in an oven in porcelain cups for 10 hours at 100°C, after which it was washed repeatedly with a solvent and dried to constant weight under vacuum. The resulting sample was treated with a 3% alkali solution and washed with distilled water until the washings were neutral, then it was converted to the H^+ form using a 3% HCl solution.

The sorption capacity of the modified sorbents was tested under static conditions. Sorption at room temperature (~25°C) lasted for 4 hours. The initial uranium concentration in the product solution amounted to 8.9 mg/dm³, and S: L=1:5.

Besides, the dynamic sorption capacity of the modified sorbents and the synthesized organopolymer was determined, for which a uranium-containing solution was passed through the sorbent layer placed in the column. Samples of 10-15 ml each were collected and analyzed for uranium content during sorption.

Desorption took place in a static mode with the ratio S: L=1:10.

Analysis methods

The quantitative uranium content in the solutions before and after sorption was determined with the help of an Optima 8000DV inductively coupled plasma (ICP) atomic emission spectrometer.

Results and Discussion

There are many ways to modify natural materials in order to increase the efficiency and selectivity of radionuclide extraction. Many of them are based on the introduction of additional functional groups into the sorbent structure, which leads to the formation of new adsorption centers and increased sorption capacity and sorbent selectivity. Inorganic materials modified with amidoxime or iminodioxime groups, as well as heteropoly salts, serve this purpose [3, 4]. Sorbents with amidoxime groups on various carriers showed high efficiency in the radionuclide extraction, as well as good kinetic properties [5-8].

Organopolymer synthesis plays a special part in the modified sorbent generation. Thus, organo-zeolite was synthesized based on natural zeolite-containing tuffs and a water-soluble polymer of polyhexamethylene guanidine, as well as epichlorohydrin as a crosslinking agent, which simultaneously exhibits cation-exchange, anion-exchange and bactericidal properties [9]. The

sorbent is highly effective against oxygen-containing anions and uranium carbonate complexes.

It should be noted that all the described methods were developed using foreign raw materials, expensive modifying reagents, and many of them are difficult to implement.

Among the works presented by domestic scientists, the most interesting are the examples with modifying zeolite and shungite, previously activated with sulphuric acid, copper (II) and nickel hydroxide, which are presented in the article [10]. The authors discussed the features and general regularities of uranium sorption by modified sorbents. It was shown that the use of pre-activated and modified shungite and zeolite for the uranium sorption makes it possible to increase its extraction in comparison with the use of natural sorbents. However, the labor-intensive modification process is a deterrent for the widespread use of sorbents obtained by this method.

Thus, the described methods have a common disadvantage expressed in their complex implementation, high cost, and the use of not generally available reagents. In addition, the obtained organominerals are characterized by the unstable surface layer of the modifier and the need to create special conditions for optimal sorption. Therefore, the development of effective and inexpensive sorption materials using cheap local raw materials remains urgent in the current economic conditions [11].

The research included developing the modification methods and studying the properties of modified natural sorbents. Among the most promising with functional groups fixed on polymer matrices capable of forming complex compounds, there are sorbents based on natural minerals and extractants. Such "solid-phase extractants" are characterized by good sorption properties; therefore, we chose this method to develop modification methods. Determining the sorption degree followed the method described above. The uranium content in waste solutions is estimated at 5-15 mg/dm³. The uranium content in the product solutions used was 11.9 mg/dm³. The results are shown in Table 1.

Table 1 Results of sorption by natural sorbents modified with organic solvents

No.	Reagents used for modification	Zeolite	Shungite after flotation
		Extraction degree, %	Extraction degree, %
1	Di-2EHPA +TBP+kerosene	99.8	98.2
2	H ₃ PO ₄ +PAA	97.6	99.7

Table 1 suggests that zeolite modified with a mixture of di-2ethylhexylphosphoric acid and tributyl phosphate in kerosene almost completely extracts uranium from product solutions under the described experimental conditions. The degree of uranium extraction by zeolite modified with a mixture of phosphoric acid and polyacrylamide is somewhat lower. Meanwhile, an inverse dependence is observed for shungite. In further studies, the first method was used to modify zeolite, and the second method was used for shungite.

The second stage of the research included doubling the modifier concentration, modifying natural sorbents according to the described methods, and tripled sorption-desorption. Desorption complied with the conditions described above. The results are shown in Table 2.

Table 2 Results of uranium sorption-desorption

Stage	Process	Zeolite		Shungite	
		Uranium content, mg/dm ³	Extraction degree, %; desorption degree, %	Uranium content, mg/dm ³	Extraction degree, %; desorption degree, %
I	Sorption	0.79	91.12	0.046	99.5
	Desorption	9.504	40.2	3.8	15.45
II	Sorption	7.4	16.0	0.06	99.3
	Desorption	0.39	10.4	18.06	81.7
III	Sorption	7.18	19.3	0.96	89.2
	Desorption	0.3	7.8	11.52	63.8

Table 2 suggests that shungite can be used repeatedly with an increase in the modifier concentration. No such dependence was observed for zeolite.

Further, to modify the sorbents, a two-fold increased modifier concentration was used. The studies were based on model solutions with a uranium concentration of 70, 107.5, 142.8, and 212.6 mg/dm³ under static conditions at the ratio S: L=1:5 for 4 hours.

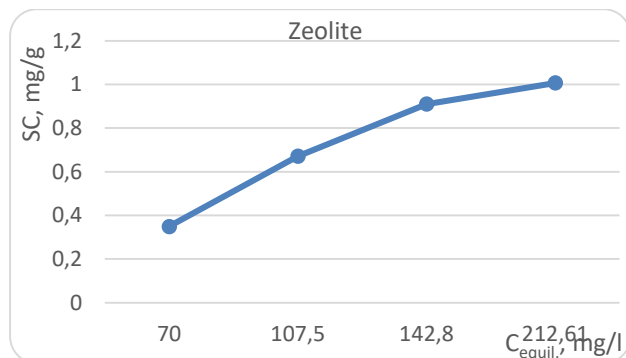
The balance ratio was used to calculate the sorption capacity of ion exchangers (SC, mg/g): $SC = (C_{init.} - C_{fin.})V_{sol.} / g$, where $C_{init.}$ and $C_{fin.}$ are the uranium concentrations in the initial solution and the solution after sorption, respectively, mg/l; $V_{sol.}$ is the solution volume, l; and g is the sorbent sample weight, g.

The study results are presented in Table 3. The obtained isotherms and their anamorphoses are shown in Figure 1. According to Figure 1 (a, b), the curves are convex and may be described by the Langmuir equation as follows:

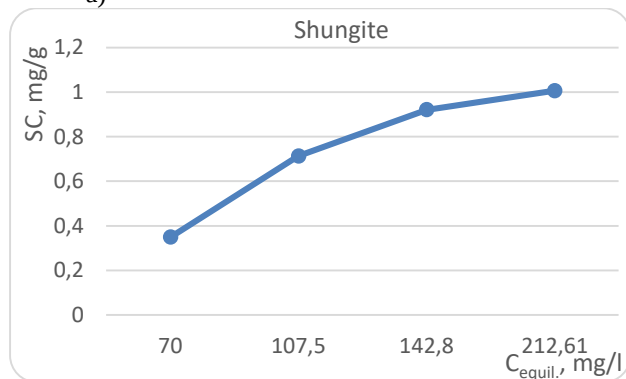
$$C_{equil.} / SC = C_{equil.} / SC_{\infty} + 1 / (SC_{\infty} \times Const.),$$

Table 3 Results of uranium sorption from model solutions on modified natural sorbents with an increased concentration of modifying agents

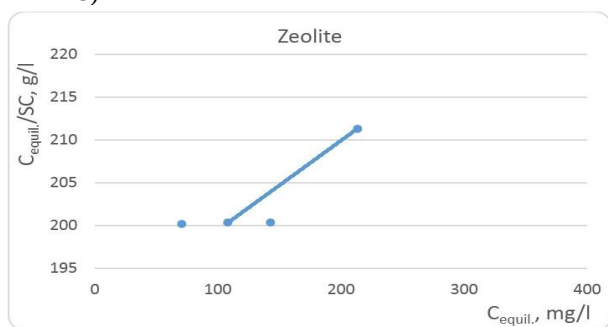
Initial uranium concentration in the solution, mg/dm ³	Zeolite				Shungite			
	70	107.5	142.8	212.6	70	107.5	142.8	212.6
Uranium concentration in the solution after sorption, mg/dm ³	0.07	0.063	0.51	11.27	0.07	0.02	0.81	11.48
Extraction degree, %	99.9	99.9	99.6	94.7	99.9	99.99	99.6	94.6
Sorption capacity, mg/g	0.349	0.671	0.911	1.007	0.349	0.713	0.921	1.006



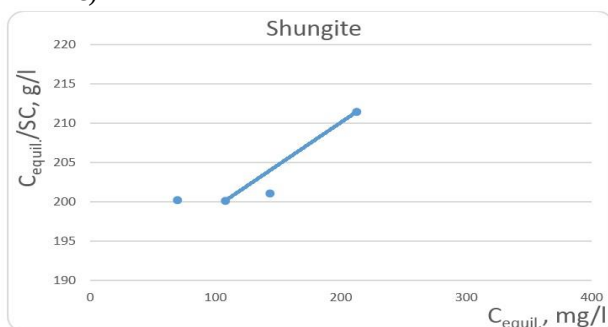
a)



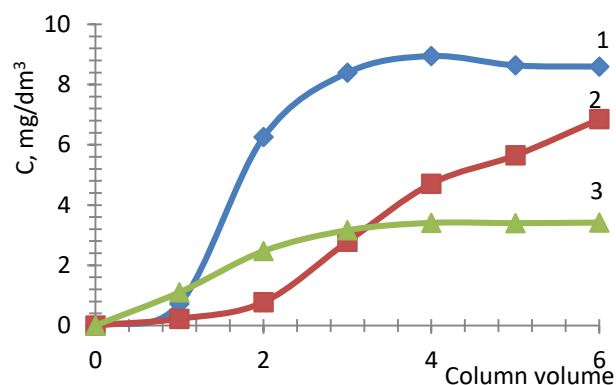
b)



c)



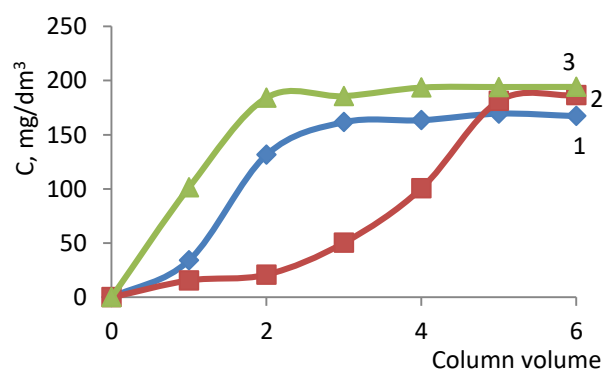
d)

Figure 1 Isotherms of uranium sorption by modified zeolites and shungite (a, b) and their anamorphoses in the Langmuir equation coordinates (c, d)**Figure 2** Output curves of uranium sorption on modified sorbents: 1 – shungite; 2 – zeolite; 3 – organopolymer

where SC is the sorption capacity, mg/g; SC_{∞} is the maximum sorption capacity, mg/g; $Const.$ is the Langmuir constant, ml/g; and $C_{equil.}$ is the equilibrium concentration of metal in the solution after sorption, mg/l.

Isotherm anamorphoses of the uranium sorption by modified zeolite and shungite in the Langmuir coordinates are shown in Figure 1 (c, d) used to calculate the maximum sorption capacity for zeolite $SC_{\infty} = 434.76$ mg/g and for shungite $SC_{\infty} = 225.99$ mg/g, as well as the Langmuir constant $Const. = 0.229$ ml/g for zeolite and $Const. = 0.187$ ml/g for shungite.

At the next stage, sorption from product solutions with a concentration of 11.9 mg/dm³ took place under dynamic conditions according to the method described above.

**Figure 3** Output curves of iron sorption on modified sorbents: 1 – shungite; 2 – zeolite; 3 – organopolymer

Figures 2 and 3 show the output curves representing the sorption of uranium and iron from the process solution on shungite modified with phosphoric acid with polyacrylamide, zeolite modified with a mixture of organic solvents and a shungite-based organopolymer. The flow rate of the solution on the modified zeolite and organopolymer is 30 ml/h, and 10 ml/h on the modified shungite. The studies performed allowed determining the total dynamic exchange capacity (TDEC, Table 5). As it follows from the table, the TDEC of the organopolymer for uranium and iron is lower in comparison with modified zeolite and shungite.

Table 5 Results obtained from the sorption of uranium and iron by modified sorbents and organopolymer under dynamic conditions

TDEC (total dynamic exchange capacity), mg/g	Shungite		Zeolite		Organopolymer	
	U	Fe	U	Fe	U	Fe
	1.068	17.2	1.07	17.26	0.77	11.3

Conclusions

The research included proposed and tested methods for modifying natural sorbents, which make it possible to actively extract uranium. Mixtures of di-2ethylhexylphosphoric acid and tributyl phosphate in kerosene, as well as

phosphoric acid and polyacrylamide, were used as modifiers. The methods are based on obtaining "solid-phase extractants" characterized by functional groups fixed on polymer matrices capable of forming complex compounds, which is regarded as the most promising method. Sorption in static and dynamic modes was studied in the framework of the research. It was shown that with an increase in the modifier concentration, shungite can be used repeatedly. No such dependence was observed for zeolite.

Uranium sorption isotherms were plotted. The maximum sorption capacity and the Langmuir constant were calculated.

The research allowed synthesizing an organopolymer based on shungite, glycidyl methacrylate, orthophosphoric, and hydroxyethyl diphosphoric acids. Its sorption properties were studied under dynamic conditions. Its sorption capacity was assessed in comparison with modified natural sorbents.

Conflicts of interest

On behalf of all authors, the corresponding author states that there is no conflict of interest.

Acknowledgements

This work was supported by grant funding for scientists the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (No. AP05131104).

Cite this article as: Abdikerim B.E., Kenzhaliyev B.K., Surkova T.Yu., Didik N., Berkinbayeva A.N., Dosymbayeva Z.D., Umirbekova N.S. Uranium extraction with modified sorbents. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*. 2020. № 3 (314), pp. 84-90. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.30>

Түрлендірілген сорбенттермен уран алу

¹ Абдикерим Б.Е., ¹ Кенжалиев Б.К., ¹ Суркова Т.Ю., ² Дидик Н., ¹ Беркинбаева А.Н.,
¹ Досымбаева З.Д., ¹ Умирбекова Н.С.

¹ *Металлургия және кен байыту институты, Satbayev University, Алматы, Қазақстан*
² *Джогьякарта мемлекеттік университеті, Индонезия*

Түйіндеме. Құрамында уран бар шикізатты гидрометаллургиялық өңдеу кезінде сұйық техногендік қалдықтардың едәуір бөлігі - жоюды қажет ететін қалдық ерітінділері пайда болады. Сорбция сұйық заттарды ластанған радионуклидтерден тазартуға арналған тиімді рецепторлардың бірі болып табылады. Табиғи сорбенттерді қолдану және олардың сорбциялық қабілетін арттыру үшін модификациялар жасалуда. Авторлар табиғи алюмосиликатты және көмір-минералды шикізатты модификациялау әдістерін ұсынды. Зерттеуге Қосмұрынның цеолиті және Коксудың шунгит кен орындары таңдалды. Зерттеу әдіс қатты фазалы экстрагенттерді алу әдісіне негізделген. Табиғи сорбенттерді керосин құрамындағы трибутилфосфат пен ди-2-этилгексилфосфор қышқылының қоспасымен, сондай-ақ фосфор қышқылы мен полиакриламид қоспасымен модификациялау ұсынылады. Бірінші әдіс цеолит үшін, ал екінші әдіс шунгит үшін қолайлы екендігі

көрсетілген. Модификацияланған сорбенттердің сорбциялық қасиеттері статикалық және динамикалық режимдерде зерттелді. Уранның сорбциялық изотермалары сызылған. Сорбцияның максималды қабілеті мен Лангмюр константасы есептелді. Шунгит, глицидилметаакрилат, ортофосфор және оксиэтилдифосфор қышқылдары гидроксетиліне негізделген органополимер синтезделді. Оның сорбциялық қасиеттері динамикалық режимде зерттелген. Оның сорбциялық қабілетін бағалау модификацияланған табиғи сорбенттермен салыстырғанда берілген.

Түйінді сөздер: табиғи сорбенттер, модификация, уранның сорбциясы, органоминаралдар.

Извлечение урана модифицированными сорбентами

¹ Абдикерим Б.Е., ¹ Кенжалиев Б.К., ¹ Суркова Т.Ю., ² Дидик Н., ¹ Беркинбаева А.Н.,
¹ Досымбаева З.Д., ¹ Умирбекова Н.С.

¹ Институт металлургии и обогащения, Satbayev University, Алматы, Казахстан

² Государственный университет Джокьякарты, Индонезия

Аннотация. При гидрометаллургической переработке урансодержащего сырья образуется значительное количество жидких техногенных отходов – сбросных растворов, требующих утилизации. Одним из наиболее эффективных приемов очистки, загрязненных радионуклидами жидких объектов является сорбция. С целью использования природных сорбентов и увеличения их сорбционной емкости разрабатываются варианты модификации. Авторами предложены способы модифицирования природного алюмосиликатного и угольно-минерального сырья. Для исследований выбраны цеолит месторождения Космурун и шунгит месторождения Коксу. В основу способов положен метод получения твердофазных экстрагентов. Предложено модифицировать природные сорбенты смесью трибутилфосфата и ди2-этилгексилфосфорной кислоты в керосине, а также смесью фосфорной кислоты и полиакриламида. Показано, что для цеолита предпочтительней первый способ, а для шунгита – второй. Изучены сорбционные свойства модифицированных сорбентов в статическом и динамическом режимах. Построены изотермы сорбции урана. Рассчитаны максимальная сорбционная емкость и константа Ленгмюра. Синтезирован органополимер на основе шунгита, глицидилметаакрилата, ортофосфорной и оксиэтилдифосфорной кислот. Изучены его сорбционные свойства в динамическом режиме. Дана оценка его сорбционной емкости в сравнении с модифицированными природными сорбентами.

Ключевые слова: природные сорбенты, модификация, сорбция урана, органоминарал.

Литература

- [1] Bagdaulet K. Kenzhaliyev, Tatiana Yu. Surkova, Ainur N. Berkinbayeva, Zamzagul D. Dosymbayeva, Ainur A. Mukhanova, Bekzat E. Abdikerim Development of a method of modifying a natural sorbent for uranium extraction// *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 55, 5, 2020, p. 1041-1046. (In Eng.).
- [2] Kenzhaliyev B.K., Surkova T.Yu., Berkinbayeva A.N. To the question of the intensification of the processes of uranium extraction from refractory raw materials // *Journal Metalurgija*. – 2019. - №1-2. ISSN 0543-5846.
- [3] Милютин В.В. Гелис В.М, Пензин Р.А. Сорбционно-селективные характеристики неорганических сорбентов и ионообменных смол по отношению к цезию и стронцию// *Радиохимия*. 1993. Т.35. №3. С.76-82.
- [4] Дунаева А.Н., Мироненко М.В. Сорбция цезия некоторыми глинистыми минералами// *Геохимия*. 2000. №2. С213-221.
- [5] Мясоедова Г.В., Никашина В.А., Молочникова Н.П., Лилеева Л.В. Свойства новых типов волокнистых сорбентов с амидоксимными и гидразиновыми группами// *Журнал аналитической химии*. 2000, т.55, №6, с.611-615.
- [6] Donald, I. W. The immobilization of high level radioactive waste using ceramics and glasses (Review) / I. W.Donald, R. N. Metcalfe, R. N. J. Taylor // *J. Mater. Sci.* – 1997. – V. 32. – P. 5851–5887.
- [7] Дружинина Т.В., Смоленская Л.М., Струганова М.А. Сорбция тяжелых металлов из модельных растворов аминоксодержащим хемосорбционным полиамидным волокном // *Журнал прикладной химии*. 2003. Т. 76, №12. С. 1976–1980.
- [8] Ma, W., Brown, P. W., & Komarneni, S. (1998). Characterization and cation exchange properties of zeolite synthesized from fly ashes. *Journal of Materials Research*, 13(1), 3–7. <https://doi.org/10.1557/jmr.1998.0001>
- [9] Панасюгин А.С., Трофтенко Н.Е., Машерова Н.П., Ратько А.И., Голикова Н.И. Сорбция радионуклидов// *Радиохимия*, 1993. Т. 66. №9, стр. 2119-2122.

- [10] Самойлов В.И., Садуакасова А.Т., Зеленин В.И., Куленова Н.А. // Исследование процесса сорбции урана из озерной воды с использованием природных сорбентов и продуктов их модификации // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. - 2016. - № 4. - С. 283–291.
- [11] Kenzhaliyev, B. K. (2019). Innovative technologies providing enhancement of nonferrous, precious, rare and rare earth metals extraction. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â / Complex Use of Mineral Resources / Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 3(310), 64–75. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.30>

Reference

- [1] Bagdaulet K. Kenzhaliyev, Tatiana Yu. Surkova, Ainur N. Berkinbayeva, Zamzagul D. Dosymbayeva, Ainur A. Mukhanova, Bekzat E. Abdikerim Development of a method of modifying a natural sorbent for uranium extraction // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 55, 5. – 2020. – P. 1041-1046. (In Eng.).
- [2] Kenzhaliyev B.K., Surkova T.Yu., Berkinbayeva A.N. To the question of the intensification of the processes of uranium extraction from refractory raw materials // *Journal Metalurgija*. – 2019. – No.1-2. ISSN 0543-5846. (In Eng.).
- [3] Milyutin V.V., Gelis V.M., Penzin P.A. Sorbtionno-selektivnyye kharakteristiki neorganicheskikh sorbentov i ionoobmennyykh smol po otnosheniyu k tseziyu i strontsiyu [Sorption-selective characteristics of inorganic sorbents and ion-exchange resins with respect to cesium and strontium] // *Radiokhimiya = Radiochemistry*. – 1993. – V.35. – No.3. – P.76-82. (In Rus.).
- [4] Dunaeva A.N., Mironenko M.V. Sorbtsiya tseziya nekotorymi glinistymi mineralami [Cesium sorption by some clay minerals] // *Geokhimiya = Geochemistry*. – 2000. – No.2. – P.213-221. (In Rus.).
- [5] Myasoedova G.V., Nikashina V.A., Molochnikova N.P., Lileyeva L.V. Svoystva novykh tipov voloknistykh sorbentov s amidoksimnymi i gidrazinovymi gruppami [Properties of new fibrous sorbent types with amidoxime and hydrazine groups] // *Zhurnal analiticheskoy khimii = Journal of Analytical Chemistry*. – 2000. – V.55. – No.6. – P.611-615. (In Rus.).
- [6] Donald, I. W. The immobilization of high-level radioactive waste using ceramics and glasses (Review) / I. W. Donald, R. N. Metcalfe, R. N. J. Taylor // *J. Mater. Sci.* – 1997. – V. 32. – P. 5851–5887. (In Eng.).
- [7] Druzhinina T.V., Smolenskaya L.M., Struganova M.A. Sorbtsiya tyazhelykh metallov iz model'nykh rastvorov aminosoderzhashchim khemosorbtsionnym poliamidnym voloknom [Heavy metal sorption from model solutions by an amine-containing chemisorption polyamide fiber] // *Zhurnal prikladnoy khimii = Journal of Applied Chemistry*. 2003. – V.76. – No.12. – P.1976–1980. (In Rus.).
- [8] Ma, W., Brown, P. W., & Komarneni, S. (1998). Characterization and cation exchange properties of zeolite synthesized from fly ashes. *Journal of Materials Research*, 13(1), 3–7. (In Eng.). <https://doi.org/10.1557/jmr.1998.0001>
- [9] Panasyugin A.S., Troftmenko N.E., Masherova N.P., Ratko A.I., Golikova N.I. Sorbtsiya radionuklidov [Radionuclide sorption] // *Radiokhimiya = Radiochemistry*. – 1993. – V.66. – No.9. – P. 2119-2122. (In Rus.).
- [10] Samoilov V.I., Saduakasova A.T., Zelenin V.I., Kulenova N.A. Issledovaniye protsessa sorbtsii urana iz ozeroy vody s ispol'zovaniyem prirodnykh sorbentov i produktov ikh modifikatsii [Studying the process of uranium sorption from lake water using natural sorbents and products of their modification] // *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten' = Mining Informational and Analytical Bulletin*. – 2016. – No.4. – P.283–291. (In Rus.).
- [11] Kenzhaliyev, B. K. (2019). Innovative technologies providing enhancement of nonferrous, precious, rare and rare earth metals extraction. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â / Complex Use of Mineral Resources / Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 3(310), 64–75. (In Eng.). <https://doi.org/10.31643/2019/6445.30>

МАЗМҰНЫ

<i>Досмұхамедов Н. К., Арғын А. А., Жолдасбай Е. Е., Құрмансейтов М. Б.</i> МЫСТЫ-ҚОРҒАСЫНДЫ ШТЕЙНДЕРДІ КОНВЕРТЕРЛЕУ: АЛТЫН МЕН КҮМІСТІҢ ШЛАКПЕН ЖОҒАЛЫМЫ	5
<i>Тутанов С. К., Тутанов М. С., Тутанова М. С.</i> КЕНТІРЕКТЕР МЕН КЕНҮҢГІРЛЕРДІҢ ОРНЫҚТЫЛЫҒЫНА ӘСЕР ЕТЕТІН ФАКТОРЛАРДЫ АНЫҚТАУДЫҢ МАТЕМАТИКАЛЫҚ МОДЕЛІ	15
<i>Бердіқұлова Ф. А., Ихласова А. Т.</i> ҚОРҒАСЫНДЫ ҚОЙЫРПАҚТАН РЕНИЙДІ БӨЛІП АЛУ ҮРДІСІН ЗЕРТТЕУ	22
<i>Қойжанова А. Қ., Тоқтар Г., Грейг Э. Бэнкс, Магомедов Д. Р., Құбайжанов А. А.</i> БИОТӨТІҚТЫРУДЫ ҚОЛДАНА ОТЫРЫП АЛТЫНДЫ ФЛОТАЦИЯЛЫҚ ҚАЛДЫҚТАРДАН ЕРІТІНДІЛЕУДІҢ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯЛЫҚ ӘДІСІН ЗЕРТТЕУ	28
<i>Диханбаев Б. И., Диханбаев А. Б.</i> ӨНЕРКӘСІПТІК ҚАЛДЫҚТАРДЫ ӨҢДЕУ КЕЗІНДЕ АТМОСФЕРАҒА КӨМІРҚЫШҚЫЛ ГАЗЫНЫҢ ШЫҒАРЫЛУЫН АЗАЙТУ ТУРАЛЫ	40
<i>Алтайбаев Б.Т., Хабиев А.Т., Байгенжесенов О.С., Буленбаев М.Ж., Туран М.Д.</i> ҚОРҒАСЫН ТОЗАҢДАРЫН АГИТАЦИЯЛЫҚ ЕРІТІНДІЛЕУ ПРОЦЕСІНДЕ АЛЫНҒАН ЕРІТІНДІЛЕРДЕН СҰЙЫҚ ЭКСТРАКЦИЯ ӘДІСІМЕН МЫС АЛУ	50
<i>Өскембеков И.М., Буркітсетерқызы Г., Ақубаева М. А., Гизатуллина Д. Р., Жүнісов Е.М.</i> ІРІЛЕНДІРІЛГЕН-ЗЕРТХАНАЛЫҚ ЖАҒДАЙДА ТОТЫҚҚАН МЫС КЕНІН БАЙЫТУ ҮШІН ТҮРЛЕНДІРІЛГЕН РЕАГЕНТТІ СЫНАУ	56
<i>Есенгазиев А. М., Барменишинова М. Б., Билялова С. М., Муханова А. А., Мухамедилова А. М.</i> УЛЬТРАДЫБЫСТЫҚ ДИСПЕРГИРЛЕУ ӘДІСІМЕН АЛЫНҒАН УЛЬТРАМИКРОГЕТЕРОГЕНДІ ФЛОТОРЕАГЕНТ ЭМУЛЬСИЯСЫНЫҢ ТҰРАҚТЫЛЫҒЫН ЗЕРТТЕУ	65
<i>Мамаева А. Ә., Кенжегұлов А. Қ., Паничкин А. В., Шах А.</i> МЕХАНОХИМИЯЛЫҚ ӘРЕКЕТТЕСУ АРҚЫЛЫ ГИДРОКСИАПАТИТТЕН ЖАБЫНДЫЛАР АЛУ	76
<i>Әбдікерім Б.Е., Кенжалиев Б.К., Суркова Т.Ю., Дидик Н., Беркінбаева А.Н., Досымбаева З.Д., Өмірбекова Н.С.</i> ТҮРЛЕНДІРІЛГЕН СОРБЕНТТЕРМЕН УРАН АЛУ	84

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Досмухамедов Н.К., Аргын А.А., Жолдасбай Е.Е., Курмансейтов М.Б.</i> КОНВЕРТИРОВАНИЕ МЕДНО-СВИНЦОВЫХ ШТЕЙНОВ: ПОТЕРИ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА СО ШЛАКОМ.....	5
<i>Тутанов С. К., Тутанов М. С., Тутанова М. С.</i> МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ЦЕЛИКОВ И КАМЕР	15
<i>Бердикулова Ф. А., Ихласова А. Т.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕШЕНИЯ ИЗ СВИНЦОВОГО ШЛАМА	22
<i>Койжанова А. К., Токтар Г., Грейг Э. Бэнкс, Магомедов Д. Р., Кубайжанов А. А.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО МЕТОДА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА ИЗ ХВОСТОВ ФЛОТАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИООКИСЛЕНИЯ	28
<i>Диханбаев Б. И., Диханбаев А. Б.</i> К ВОПРОСУ МИНИМИЗАЦИИ ВЫБРОСОВ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В АТМОСФЕРУ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ	40
<i>Алтайбаев Б.Т., Хабиев А.Т., Байгенжесов О.С., Буленбаев М.Ж., Туран М.Д.</i> ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ ИЗ РАСТВОРОВ АГИТАЦИОННОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СВИНЦОВЫХ ПЫЛЕЙ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ	50
<i>Оскембеков И. М., Буркитсетеркызы Г., Акубаева М. А., Гизатуллина Д. Р., Жунусов Е. М.</i> ИСПЫТАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО РЕАГЕНТА ПРИ ОБОГАЩЕНИИ ОКИСЛЕННОЙ МЕДНОЙ РУДЫ В УКРУПНЕННО-ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ	56
<i>Есенгазиев А. М., Барменишинова М. Б., Билялова С. М., Муханова А. А., Мухамедилова А. М.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ЭМУЛЬСИИ УЛЬТРАМИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ ФЛОТОРЕАГЕНТОВ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ	65
<i>Мамаева А. А., Кенжегулов А. К., Паничкин А. В., Шах А.</i> ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ИЗ ГИДРОКСИАПАТИТА ПУТЕМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ	76
<i>Абдикерим Б.Е., Кенжалиев Б.К., Суркова Т.Ю., Дидик Н., Беркинбаева А.Н., Досымбаева З.Д., Умирбекова Н.С.</i> ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА МОДИФИЦИРОВАННЫМИ СОРБЕНТАМИ	84

CONTENTS

<i>Dosmukhamedov N. K., Argyn A. A., Zholdasbay E. E., Kurmanseitov M. B.</i> CONVERTING OF COPPER-LEAD MATTE: LOSS OF GOLD AND SILVER WITH SLAG	5
<i>Tutanov S. K., Tutanov M. S., Tutanova M. S.</i> A MATHEMATICAL MODEL FOR DETERMINING THE INFLUENCE OF FACTORS ON THE STABILITY OF PILLARS AND CAMERAS	15
<i>Berdikulova F. A., Ikhlasova A. T.</i> STUDY OF THE PROCESS OF RHENIUM EXTRACTION FROM LEAD SLIME.....	22
<i>Koizhanova A. K., Toktar G., Craig E. Banks., Magomedov D.R., Kubaizhanov A. A.</i> RESEARCH OF HYDROMETALLURGICAL METHOD OF LEACHING GOLD FROM FLOTATION TAILS WITH USING BIO-OXIDATION	28
<i>Dikhanbaev B.I., Dikhanbaev A. B.</i> ON THE ISSUE OF MINIMIZING CARBON DIOXIDE EMISSIONS INTO THE ATMOSPHERE DURING THE PROCESSING OF INDUSTRIAL WASTE	40
<i>Altaibayev B. T., Khabiyev A.T., Baigenzhenov O.S., Bulenbayev M. Zh., Turan M.D.</i> EXTRACTION OF COPPER FROM PREGNANT LEACHING SOLUTIONS OF LEAD DUSTS BY LIQUID EXTRACTION	50
<i>Oskembekov I. M., Burkitseterkyzy G., Akubaeva M. A., Gizatullina D. R., Zhunussov E. M.</i> TESTING OF THE MODIFIED REAGENT DURING THE DRESSING OF OXIDIZED COPPER ORE IN THE ENLARGED LABORATORY CONDITIONS	56
<i>Yessengazyev A. M., Barmenshinova M. B., Bilyalova S. M., Mukhanova A. A., Muhamedilova A. M.</i> STUDY OF THE STABILITY OF THE EMULSION OF ULTRAMICROHETEROGENEOUS FLOTATION REAGENTS OBTAINED BY THE METHOD OF ULTRASONIC DISPERSION	65
<i>Mamaeva A. A., Kenzhegulov A. K., Panichkin A. V., Shah A.</i> OBTAINING HYDROXYAPATITE COATINGS BY MECHANOCHEMICAL INTERACTION	76
<i>Abdikerim B.E., Kenzhaliyev B.K., Surkova T.Yu., Didik N., Berkinbayeva A.N., Dosymbayeva Z.D., Umirbekova N.S.</i> URANIUM EXTRACTION WITH MODIFIED SORBENTS	84

Технические редакторы:
Г.К. Касимова, Т. И. Кожаметов, Ж. А. Карбоз

Верстка на компьютере:
Артыкбаев Н. Ж.

Дизайнер:
Артыкбаев Н. Ж.

Подписано в печать 15.09.2020 г.