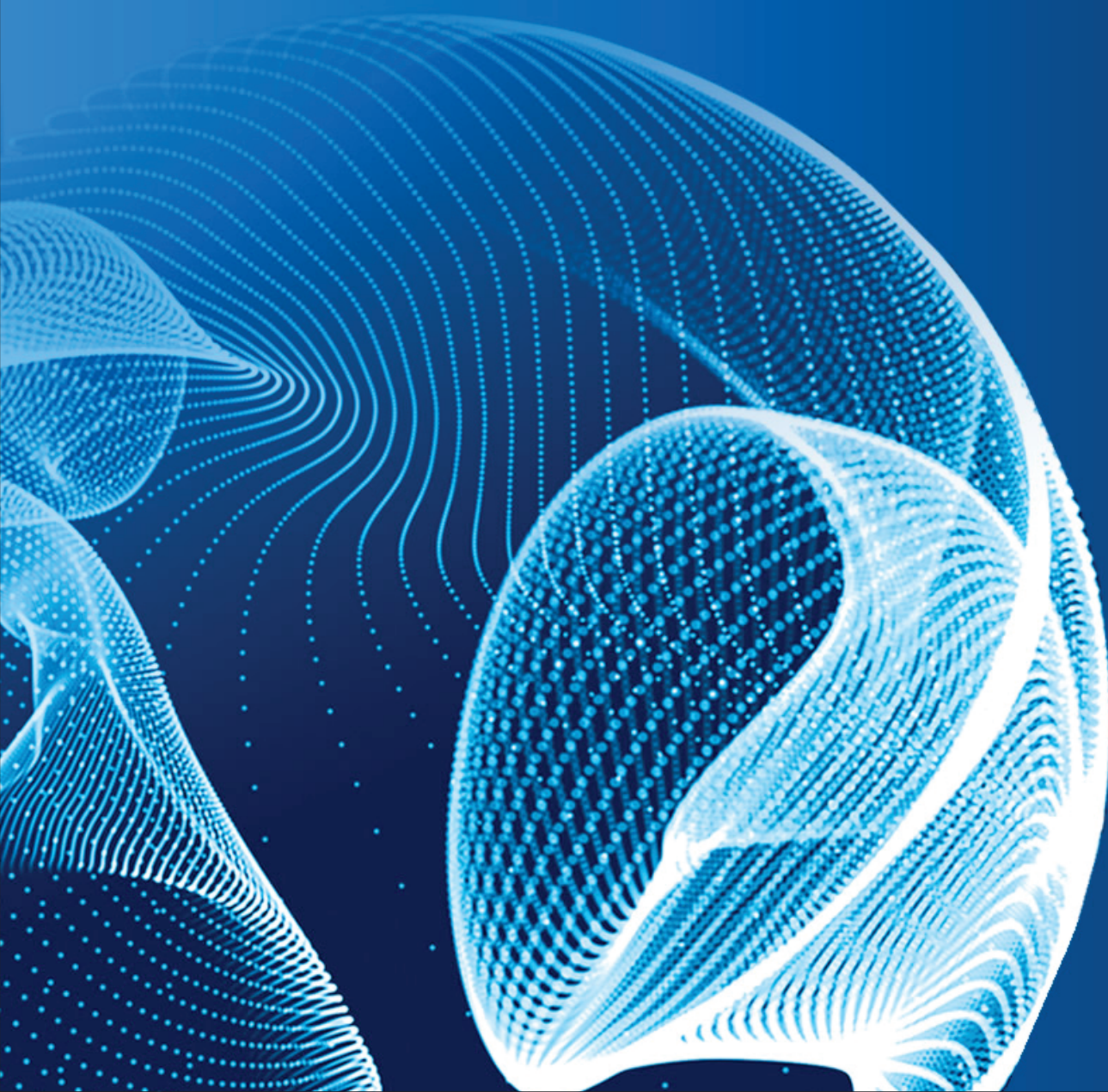


ENGINEERING JOURNAL of Satbayev University

Volume 145 (Issue 1)
February 2023



**ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
MINISTRY OF SCIENCE AND HIGHER EDUCATION OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**



ENGINEERING JOURNAL OF SATBAYEV UNIVERSITY

145 (1)

EDITOR-IN-CHIEF

Alma Bekbotayeva, PhD, associate professor, Geology and Petroleum Engineering Institute of Satbayev University, Kazakhstan

DEPUTY EDITOR-IN-CHIEF

Kanai Rysbekov, candidate of technical sciences, associate professor, Mining and Metallurgical Institute of Satbayev University, Kazakhstan

Vasyl Lozinskyi, PhD, associate professor, National TU Dnipro Polytechnic, Ukraine

MANAGING EDITOR

Gulziya Burshukova, PhD, associate professor, Satbayev University, Kazakhstan

MEMBERS OF THE EDITORIAL BOARD

Ata Akçil, PhD, professor, Suleyman Demirel University, Turkey

Adilkhan Baibatsha, doctor of geological and mineralogical sciences, professor, Geology and Petroleum Engineering Institute of Satbayev University, Kazakhstan

Atac Bascetin, PhD, professor, Istanbul Technical University, Turkey

Madina Barmenshinova, candidate of technical sciences, associate professor, Mining and Metallurgical Institute of Satbayev University, Kazakhstan

Omirserik Baigenzhanov, PhD, associate professor, Mining and Metallurgical Institute of Satbayev University, Kazakhstan

Tatiana Chepushtanova, PhD, associate professor, Mining and Metallurgical Institute of Satbayev University, Kazakhstan

Agata Duczmal-Czernikiewicz, PhD, habilit.doctor, professor, Adam Mickiewicz University, Poland

Serik Moldabaev, doctor of technical sciences, professor, Mining and Metallurgical Institute of Satbayev University, Kazakhstan

Brajendra Mishra, PhD, professor, Worcester Polytechnic Institute, USA

Suping Peng, professor, academician, Chinese Mining University, China

Reimar Seltsmann, PhD, professor, The Earth Sciences Department, Center for Russian and Central Asian Mineral Research (CERCAMS), Great Britain

Atsushi Shibayama, PhD, professor, Akita University, Japan

Olena Sdvyzhkova, doctor of technical sciences, professor, National TU Dnipro Polytechnic, Ukraine

Khalidilla Yusupov, doctor of technical sciences, professor, Mining and Metallurgical Institute of Satbayev University, Kazakhstan

БАС ҒЫЛЫМИ РЕДАКТОР

Алма Бекботаева, PhD, қауымдастырылған профессор, Satbayev University Геология және мұнай-газ ісі институты, Қазақстан

БАС ҒЫЛЫМИ РЕДАКТОРДЫҢ ОРЫНБАСАРЛАРЫ

Қанай Рысбеков, т.ғ.к., қауымдастырылған профессор, Satbayev University Тай-кен-металлургия институты, Қазақстан

Василий Лозинский, PhD, қауымдастырылған профессор, «Днепр политехникасы» Ұлттық техникалық университеті, Украина

ЖАУАПТЫ ХАТШЫ

Гулзия Буршукова, PhD, қауымдастырылған профессор, Satbayev University, Қазақстан

РЕДАКЦИЯЛЫҚ АЛҚА МҮШЕЛЕРІ

Ata Akçil, PhD, профессор, Сүлейман Демирел Университеті, Түркия

Әділхан Байбатша, г-м.ғ.д., профессор, Satbayev University Геология және мұнай-газ ісі институты, Қазақстан

Atac Bascetin, PhD, профессор, Ыстамбұл техникалық университеті, Түркия

Мадина Барменшинова, т.ғ.к., қауымдастырылған профессор, Satbayev University Тай-кен-металлургия институты, Қазақстан

Өмірсерік Байгенженов, PhD, қауымдастырылған профессор, Satbayev University Тай-кен-металлургия институты, Қазақстан

Татьяна Чепуштанова, PhD, қауымдастырылған профессор, Satbayev University Тай-кен-металлургия институты, Қазақстан

Agata Duczmal-Czernikiewicz, PhD, хабилит.доктор, профессор, Адам Мицкевич Университеті, Польша

Серік Молдабаев, т.ғ.д., профессор, Satbayev University Тай-кен-металлургия институты, Қазақстан

Brajendra Mishra, PhD, профессор, Вустер политехникалық институты, АҚШ

Suping Peng, профессор, академик, Қытай тау-кен университеті, ҚХР

Reimar Selmann, PhD, профессор, Жер туралы ғылымдар бөлімі, Ресей және Орта Азия минералды зерттеулер орталығы (CERCAMS), Ұлыбритания

Atsushi Shibayama, PhD, профессор, Akita University, Жапония

Олена Сдвижкова, т.ғ.д., профессор, «Днепр политехникасы» Ұлттық техникалық университеті, Украина

Халидилла Юсупов, т.ғ.д., профессор, Satbayev University Тай-кен-металлургия институты, Қазақстан

ГЛАВНЫЙ НАУЧНЫЙ РЕДАКТОР

Алма Бекботаева, PhD, ассоц.профессор, Институт геологии и нефтегазового дела Satbayev University, Казахстан

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО НАУЧНОГО РЕДАКТОРА

Канай Рысбеков, к.т.н., ассоц.профессор, Горно-металлургический институт Satbayev University, Казахстан

Василий Лозинский, PhD, ассоц.профессор, Национальный технический университет «Днепропетровская политехника», Украина

ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ

Гулзия Буршукова, PhD, ассоц.профессор, Satbayev University, Казахстан

ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ

Ata Akçil, PhD, профессор, Университет Сулеймана Демиреля, Турция

Адилхан Байбатша, д.г-м.н., профессор, Институт геологии и нефтегазового дела Satbayev University, Казахстан

Atac Bascetin, PhD, профессор, Стамбульский технический университет, Турция

Мадина Барменшинова, к.т.н., Горно-металлургический институт Satbayev University, Казахстан

Омирсерик Байгенженов, PhD, ассоц.профессор, Горно-металлургический институт Satbayev University, Казахстан

Татьяна Чепуштанова, PhD, ассоц.профессор, Горно-металлургический институт Satbayev University, Казахстан

Agata Duczmal-Czernikiewicz, PhD, хабилит.доктор, профессор, Университет Адама Мицкевича, Польша

Серик Молдабаев, д.т.н., профессор, Горно-металлургический институт Satbayev University, Казахстан

Brajendra Mishra, PhD, профессор, Вустерский политехнический институт, США

Suping Peng, профессор, академик, Китайский горнопромышленный университет, КНР

Reimar Seltsmann, PhD, профессор, Отдел Наук о Земле, Центр Российских и Среднеазиатских Минеральных Исследований (CERCAMS), Великобритания

Atsushi Shibayama, PhD, профессор, Akita University, Япония

Олена Сдвижкова, д.т.н., профессор, Национальный технический университет «Днепропетровская политехника», Украина

Халидилла Юсупов, д.т.н., профессор, Горно-металлургический институт Satbayev University, Казахстан

Method for the separation of non-ferrous metals and ree from the mother liquor of the crystallization process $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

N.K. Dosmukhamedov*, E.E. Zholdasbay

Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

*Corresponding author: nurdos@bk.ru

Abstract. The paper analyzes the raw material base of the coal deposit in the world and Kazakhstan. It is shown that with the development of the coal industry, the output of ash and slag waste is growing, which occupy large areas for storage and their negative impact on the environment.

The paper describes the mechanism of the process of rectification of the mother liquor with ammonium hydroxide with the release of non-ferrous metals and REE into the precipitate (cake) and the production of a circulating solution based on calcium chloride. The results of thermodynamic calculations of the Gibbs free energy of deposition of non-ferrous metals from the mother liquor in the temperature range of 293-323 K (20-50°C), showed the fundamental possibility of separation of non-ferrous metals into the precipitate.

The results of thermodynamic calculations are fully confirmed by experimental experiments on the study of the regularities of the separation of non-ferrous metals (CM) and REE into the target commercial product (cake) from the mother liquor obtained after crystallization of aluminum chloride hexahydrate by rectification with NH_4OH . In the process of rectification of the mother liquor, a solution of calcium chloride in the amount of 989.9 ml and 11.91 g of cake (precipitate) containing NFM and REE was obtained. The resulting solution is reversible and is used for chlorinating ash firing.

A high (more than 99%) extraction of NFM and REE in the cake was established. According to the phase composition, the cake consists of NFM and calcium hydroxides, with a predominant, up to 50%, content $\text{Zn}(\text{OH})_2$. The cake can be easily processed by known metallurgical methods with maximum extraction of NFM and REE. The process of rectification of the mother liquor is the final stage of the innovative technology of complex processing of ash and slag waste of the TPS of Kazakhstan.

The paper shows the technological scheme of the developed technology of complex ash processing and optimal technological parameters. The technology will stimulate the development of the energy industry by completely recycling them to obtain commodity products with high added value and increase the efficiency of thermal power plants operating on coal combustion by involving ash waste in processing as an additional source of raw materials.

Keywords: coal, ash slag, crystallization, mother liquor, rectification, ammonium hydroxide, cake, non-ferrous metals, REE, distribution, processing.

1. Введение

В мире ежегодно добывается примерно 5 млрд. тонн каменного угля. В Китае – более 1 млрд.т, в США – около 1 млрд.т. Мировые запасы угля составляют примерно 1600 млрд.т и на порядок превосходят запасы нефти. Около 70% мировых разведанных месторождений угля находится на территории США, Китая и стран СНГ, включая Россию и Казахстан.

По запасам углей Казахстан входит в десятку стран-лидеров, уступая лишь Китаю, США, России, Австралии, Индии, ЮАР, Украине. Государственным балансом республики учтены запасы по 49 месторождениям, которые составляют 33,6 млрд.т, в том числе каменных – 21,5 млрд.т, бурых углей – 12,1 млрд.т. [1].

Согласно Стратегическому плану Министерства энергетики РК на 2017-2021 годы, запланированный объем добычи угля в 2017 году составил 100 млн.т. Это свидетельствует о том, что предприятия угольной отрасли выполняют поставленные задачи и сохраняют устойчивые показатели производства.

Сегодня технические возможности казахстанских угледобывающих предприятий позволяют полностью обеспечить спрос на внутреннем рынке. Вместе с тем увеличение экспортного объема казахстанского угля маловероятно. Наша конкурентоспособность падает вследствие сравнительно низкого качества углей и высоких транспортных издержек.

Увеличение объема потребления казахстанского энергетического угля в России – нашего традиционного потребителя и импортера – маловероятно из-за наличия избытка собственного угля на локальном рынке. Согласно планам генерирующих компаний, в среднесрочной перспективе до 2022 года в Российской Федерации было запланировано частичное сокращение мощностей, работающих на казахстанском угле, и постепенный перевод потребления электростанциями Урала с Экибастузского угля на Кузнецкий уголь.

На объемы мирового потребления твердого топлива напрямую влияет мировая тенденция перехода к «зеленой» экономике. В перспективе до 2030 года основным

источником спроса на казахстанский энергетический уголь останется внутренняя угольная генерация.

По мере экономического роста Казахстана, зависимость от твердых видов топлива будет возрастать. Поэтому одной из ключевых задач Министерства энергетики РК является сохранение существующих объемов добычи угля. Для повышения эффективности топливно-энергетического комплекса принята программа развития угольной отрасли, в которой предусмотрено увеличение не только объемов добычи угля, а также его большее применение для выработки тепла и электроэнергии на основе выполнения новых технических решений. И здесь, основным первым приоритетом, является индустриализация, в качестве основного драйвера развития отечественной экономики. Индустриализация предполагает усложнение экономики страны, наращивание компетенций, создание высокотехнологичных и наукоемких производств и научно-технологической базы, а также продвижение в цепочке добавленной стоимости.

Развитие угольной отрасли в Казахстане с решением основных ключевых его задач – минимизации эмиссий в окружающую среду диоксида серы и парниковых газов, внедрения новых безотходных технологий по утилизации отходов сжигания угля позволит повысить технологическое и инновационное содержание экономики. В рамках новых технологических трендов, таких как Индустрия 4.0, вся промышленность, в том числе и угольная отрасль, должна быть направлена на увеличение эффективности и производительности существующих технологий за счет принятия высокотехнологичных решений по переработке продуктов сжигания угля путем автоматизации, роботизации и цифровизации производства.

В Казахстане преобладают низкокачественные угли с высоким содержанием серы, которые покрывают более чем на 40% спрос на первичные энергоресурсы. Используемые в энергетике и промышленности угольные ресурсы характеризуются низким уровнем обогащения. Несомненно, соответствующий международным стандартам экспортный уголь реализуется на внешнем рынке по сравнительно невысоким ценам.

Угольные электростанции ежегодно производят большие объемы золы и других побочных продуктов сгорания угля. Большой выход золы, получаемый при сжигании угля, является предметом пристального внимания исследователей в силу значительной концентрации в них ценных металлов. Ввиду отсутствия рациональной их переработки они продолжают накапливаться, занимая большие территории и выводя из землепользования полезные территории. Негативные проблемы от накопления золы связаны с наличием в них опасных микроэлементов, относящихся к токсичным и вредным (мышьяк, бор, хром и др.). Усиливающийся эффект накопления золы в таких развитых странах как США, Китай, Индия создали предпосылки для их использования в качестве дополнительного источника сырья для получения ценных металлов [2, 3].

Существующие методы переработки золы [2, 3] позволяют извлекать незначительные количества ценных элементов, содержащихся в золошлаковых отходах. В тоже время по вещественному составу угольную золу можно рассматривать как самостоятельное комплексное месторождение нерудных и рудных металлов. Зола выгодно отличается от обычных месторождений полезных

ископаемых тем, что находится на поверхности и не требует расходов на добычу из недр земли. Кроме того, запасы золы очень значительны, и с каждым годом продолжают расти в геометрической прогрессии.

Проблема утилизации золошлаковых отходов, накопленных в результате сжигания угля на ТЭЦ, приобрела глобальный характер, и побуждает исследователей на изыскание и разработку новых технологий. Не исключение в этом плане и Казахстан, где ежегодный выход золы от деятельности существующих ТЭЦ составляет около 20 млн. тонн. По данным авторов работы [3] на территории республики накоплено свыше 300 млн. тонн золошлаковых отходов.

В одном только крупном мегаполисе Казахстана (г. Алматы) в результате деятельности ТЭЦ-1, ТЭЦ-2 и ТЭЦ-3 накоплено более 2 млн. тонн золошлаковых отходов. Только за один отопительный сезон от сжигания угля добавляется около 600 тыс. тонн отходов золы.

В Южно-Казахстанской области в результате деятельности Кентауской ТЭЦ (г. Кентау) образовано ряд полигонов золоотвалов со следующими негативными последствиями: вывод территорий из землепользования; негативное воздействие на окружающую среду (почва, воздушный бассейн, грунтовые воды).

Серьезную проблему вблизи ТЭЦ представляет складирование золошлаковых отходов, которые занимают значительные территории и долгое время не используются. Эти территории являются очагами накопления тяжелых металлов и повышенной радиоактивности. Золошлаковые отходы оказывают значительное влияние и на природно-территориальные комплексы (ПТК). Их воздействие осуществляется через рассеивание золы ветром, фильтрацию вод сквозь стенки и дно золоотвалов, а также в результате предусмотренных сбросов осветленных вод, частичный сброс которых происходит при мокром золоудалении. Наряду с влиянием на ПТК, пылевидные золоотвалы ухудшают гигиеническую обстановку на прилегающих территориях, уменьшают производственный ресурс сельскохозяйственных угодий.

Золошлаковые отходы являются продуктами термических и фазовых превращений неорганических компонентов топлива и в значительной степени состоят из минералов вмещающих горных пород. Преобладающими минералами в золошлаковых материалах ТЭЦ являются силикаты. Прежде всего, это мета- и ортосиликаты, а также алюминаты, ферриты, алюмоферриты, дегитратированные глинистые минералы; в значительных количествах присутствуют оксиды, например, кварц, корунд, глинозем, оксиды кальция, магния и др. В золоотвалах в результате гидрохимических процессов могут возникать вторичные минералы, например, кальцит, портландит, гидроксиды железа и др.

Золошлаковые отходы представляют собой сложную систему, свойства которой зависят от вида топлива и режима его сжигания, конструкции котла и многих других факторов. Это определяет необходимость проведения комплексных исследований состава и свойств минеральной части различных углей, сжигаемых на электростанциях Казахстана, так как основной причиной недостаточного использования золошлаковых отходов в народном хозяйстве является неудовлетворительное состояние изученности золы и шлака как сырья.

Золошлаковые отходы включают золу уноса – порошкообразный пылевидный материал, улавливаемый из дымовых газов ТЭЦ. В зависимости от способа улавливания зола может быть мокрой и сухой. В настоящее время используется в основном мокрый способ удаления золы и шлака – гидрозолоудаление (ГЗУ), которые недостаточно эффективны и требуют модернизации.

По структуре зола угольных тепловых электростанций представлена тонкодисперсными частицами сферической формы аморфного вещества, образующегося в результате высокотемпературного пылевидного сжигания твердого органического топлива. Как правило, зола содержит, % масс.: SiO_2 - 50-58; Al_2O_3 - 18-25; Fe_2O_3 - 11-17; K_2O - 2.3-4.1; Na_2O - 0.5-1.35; TiO_2 - 0.9-1.1; CaO - 1.5-3.7; MgO - 1.7-3.1; P_2O_5 - 0.09-1.70; S - 0.6-0.5; Cl - 0.01-0.11.

Интерес к данному вопросу вызван множеством факторов, к основным, из которых можно отнести: а) истощение запасов первичного сырья (бокситов); б) негативное влияние на окружающую среду накопленных золошлаковых отходов; в) вовлечение в переработку и использование золошлаков в качестве дополнительного источника сырья и др.

Присутствие в золе редких и рассеянных элементов, таких как стронций, цирконий, ниобий, галлий, иттрий, европий и лантаноидов [3], также указывают на большой потенциал использования золы в качестве исходного сырья для их извлечения. Поэтому вполне резонно, что вопросы переработки золы, как с технологической, так и с точки зрения экологической безопасности стали объектом пристального внимания многих ученых исследований [4-8].

Химический состав золы зависит от типа сжигаемого угля и может варьировать в широких пределах по основным компонентам. К примеру, в битуминозных и суббитуминозных углях содержание кремнезема варьирует в пределах от 20 до 60%. Содержание глинозема может составлять от 5 до 35%. Кроме основных компонентов золы содержат значительное количество редких элементов (РЭ): Sr – 110 г/т, Zr – 2.30 г/т, Nb – 7 г/т, Ga - до 9 г/т, и редкоземельных элементов (РЗЭ): Y – 14 г/т, Eu – 0.68 г/т, La – 19 г/т, Pr – 7 г/т, Sm - до 15 г/т.

Несмотря на то, что содержание РЗЭ в золе ниже, чем в известных минералах (монацит: 264-280 г/т, лопарит: 112-180 г/т), при отсутствии разведанных источников, извлечение их из золы становится привлекательным. Это связано с тем, что зола находится на поверхности и не требует дополнительных расходов на добычу [6].

На особую актуальность извлечения редких и редкоземельных металлов из золы указывают авторы исследований [2, 9, 10] в связи с широким использованием их в высокотехнологичных отраслях (аэрокосмическом комплексе, военно-техническом, электронной, робототехнике и др.).

В работах китайских исследователей [11, 12] основной упор сделан на извлечение оксида алюминия из золы уноса, получаемых от сжигания угля на ТЭЦ. На наш взгляд, построение технологий переработки золошлаковых отходов не должны преследовать решение одной конкретной локальной задачи, например, как извлечение из них исключительно РЗЭ или алюминия в виде промежуточного продукта – глинозема, для производства алюминия. Данный подход не обеспечивает комплексности использования золы и с экономической точки зрения

не является перспективным, так как при данном подходе построения технологии многие ценные металлы теряются безвозвратно.

В настоящей работе рассмотрены теоретические аспекты заключительной стадии технологии - извлечения цветных и редкоземельных элементов в товарный продукт из маточного раствора, полученного в процессе кристаллизации и термического разложения гексагидрата хлорида алюминия путем ректификации раствора гидрооксидом аммония.

2. Методы и материалы

В качестве исходного материала использовали маточный раствор, полученный после проведения процесса кристаллизации гексагидрата хлорида алюминия.

Термодинамические исследования по извлечению цветных металлов и РЗЭ проведены на основании термодинамического анализа реакций, протекающих между компонентами маточного раствора и хлоридом аммония. Оценка вероятного направления реакций взаимодействия соединений цветных металлов и РЗЭ проведена путем определения убыли свободной энергии Гиббса (ΔG°_T) для искомых реакций в зависимости от температуры:

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - \Delta S^\circ_T \times T$$

где ΔH°_T , ΔS°_T - энтальпия и энтропия системы, соответственно;

T - температура, К.

За стандартное состояние металлов и соединений, присутствующих в маточном растворе, а также хлорирующего реагента (NH_4Cl) приняты их жидкое и твердое состояние. В расчетах использованы справочные данные из работ [14].

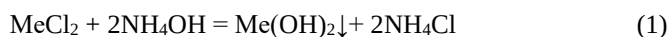
Определение элементного и фазового состава исходных образцов проведено с использованием ряда новых методик и аппаратуры, включающей: атомно-абсорбционный спектрофотометр Perkin Elmer 5100, метод XRD-исследований на дифрактометре Ultima III (Rigaku Corp., Япония) и электронно-зондовый микроанализатор JXA-8230 (JEOL).

3. Результаты и обсуждение

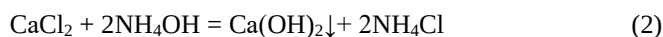
3.1. Термодинамический анализ реакций взаимодействия между хлоридами металлов и гидроксидом аммония (NH_4OH)

Суть процесса ректификации заключается в переводе хлоридов металлов в нерастворимые гидроксиды, с последующим их выделением в осадок в виде кека. Процесс ректификации маточного раствора проводится с использованием гидроксида аммония, как самого дешевого и доступного реагента.

Химизм процесса, учитывающий взаимодействие цветных и редкоземельных элементов с гидрооксидом аммония, описывается протеканием общей реакции:



Наряду с реакцией (1) необходимо учитывать влияние и хлорида кальция на механизм процесса, взаимодействие которого с гидрооксидом аммония можно идентифицировать протеканием реакции (2).



Расчетные значения изменения убыли свободной энергии реакций (1) и (2) в температурном интервале 293-323 К (20-50°C) показаны на рисунке 1.

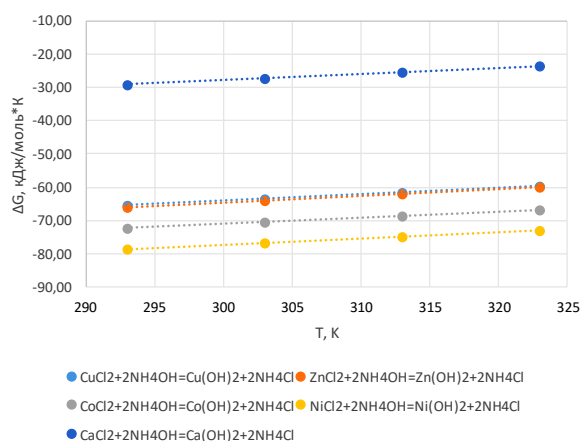


Рисунок 1. Изменения убыли свободной энергии реакций (1) и (2) от температуры

Низкое значение свободной энергии Гиббса реакции (2) при температуре 293 К равное, $\Delta G_{293\text{K}} = -29.1$ кДж/моль, по сравнению с аналогичными значениями реакций взаимодействия цветных металлов с NH_4OH показывает возможность осаждения цветных и редкоземельных элементов в осадок. При этом можно утверждать, что пока в растворе присутствуют соединения хлоридов цветных металлов, протекание реакции (2), будет затруднено.

3.2. Экспериментальная часть

Для проведения исследований были проведены специальные опыты по кристаллизации хлорида алюминия соляной кислотой. Методика процесса кристаллизации подробно описана в работе [15].

Условия проведения опытов: количество маточного раствора - 1000 мл, раствор аммиака - концентрация NH_4OH 25%, pH = 8.5, температура - комнатная, время опытов - 90 мин.

Расход NH_4OH на 20% превышал его количество, необходимое по стехиометрии реакции (1). Хлорид аммония нейтрализовался водой при температуре 50°C с получением NH_4OH и HCl -газа. Полученный раствор использовался в процессе кристаллизации $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Продукты ректификации – раствор хлорида кальция (989.9 мл) и кек (11.91 г).

Состав исходного маточного раствора и продуктов ректификации приведены в таблицах 1, 2 и 3.

Таблица 1. Состав исходного маточного раствора

Компоненты	Содержание	
	г/л	%
CaCl_2	338.86	30.55
AlCl_3	8.98	0.87
FeCl_3	1.28	0.12
MgCl_2	24.97	2.42
TiCl_4	1.88	0.18
KCl	0.33	0.03
NaCl	4.48	0.43
H	67.62	6.82
O	485.35	48.95
Cu	0.01	10.25 ppm
Zn	3.62	0.3
Ni	0.10	128.8 ppm
Co	0.10	129.5 ppm
РЗЭ (Y, Sc)	0.07	85.3 ppm
Прочие	62.35	9.29
Всего:		100.0

Таблица 2. Количество и состав кек цветных металлов, содержащих РЗЭ

Компоненты	Количество и состав элементов	
	г	%
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	0.013	0.11
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	5.481	46.04
$\text{Co}(\text{OH})_2$	0.162	1.36
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	0.149	1.25
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	3.395	28.51
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	0.763	6.41
РЗЭ (Y, Sc)	0.07	0.60
Прочие	1.87	15.71
Всего:	11.91	100.0

Таблица 3. Состав оборотного раствора

Компоненты	Содержание элементов	
	г/л	%
CaCl_2	333.781	33.72
AlCl_3	8.98	0.91
FeCl_3	0.13	0.01
MgCl_2	24.97	2.52
TiCl_4	1.88	0.19
NaCl	4.48	0.45
H	67.62	6.83
O	485.68	49.06
Zn	0.02	0.0018
Прочие	62.35	6.30
Всего:		100.0

Полученные в результате опытов данные по количеству и содержанию компонентов в полученном осадке (кеке) и оборотном растворе послужили основой для расчета распределения цветных металлов и РЗЭ между продуктами ректификации, результаты которых представлены на рисунке 2.

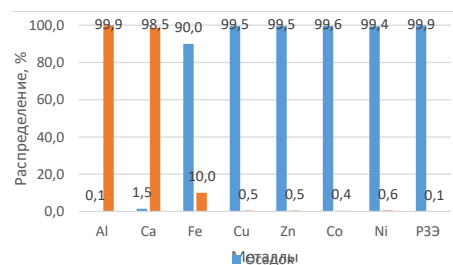


Рисунок 2. Распределение металлов между жидкой (раствор) и твердой (кек) фазой

Полученные результаты полностью подтверждают выводы о возможности выделения цветных металлов и РЗЭ, сделанные на основании термодинамических расчетов. Извлечение цветных и редкоземельных металлов из маточного раствора в промежуточный товарный продукт составило 99%.

3.3. Технологическая схема переработки золы с получением товарных продуктов

По полученным результатам ранее проведенных исследований и данной работы разработана технологическая схема по переработке золы с получением товарных продуктов с добавленной стоимостью. Принципиальная технологическая схема комплексной переработки золошлаковых отходов ТЭЦ с получением чистого кремнезема и металлургического глинозема представлена на рисунке 3.

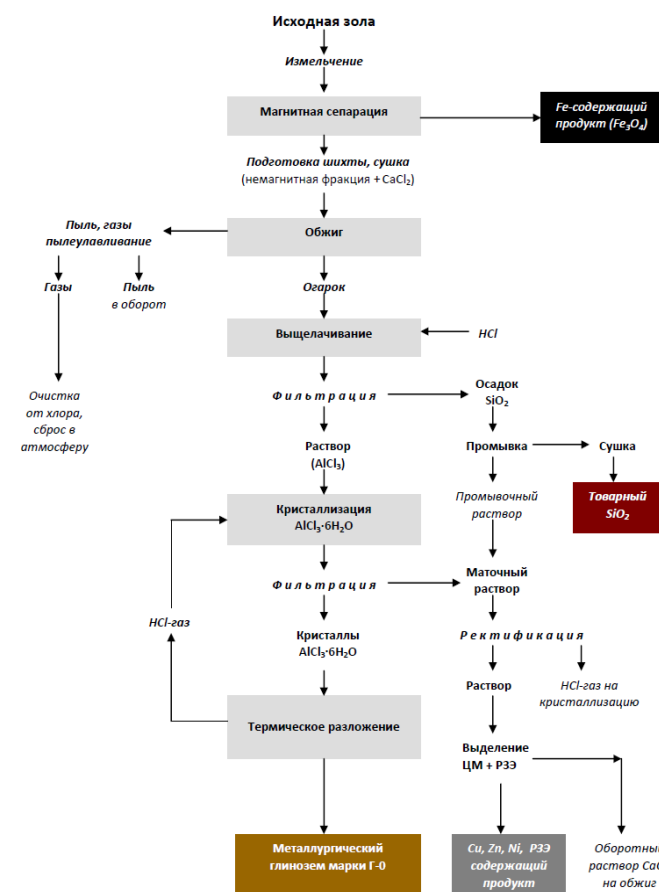


Рисунок 3. Принципиальная технологическая схема комплексной переработки золошлаковых отходов ТЭЦ с получением чистого кремнезема и металлургического глинозема

Использование разработанной технологии комплексной переработки золы позволит стимулировать развитие энергетической отрасли республики за счет повышения эффективности ТЭЦ путем вовлечения их в переработку в качестве дополнительного источника сырья с полной их утилизацией и получением товарных продуктов с высокой добавленной стоимостью. Исключение использования дорогостоящих материалов и реагентов, образования дополнительных твердых и/или жидких отходов, расширение ассортимента товарной продукции снизит издержки производства на ТЭЦ. Значительно уменьшатся объемы накопленной золы, сократятся энерго- и материальные затраты, расходуемые на складирование и хранение золы.

Полученные результаты позволяют провести анализ и сделать ряд важных выводов для выбора технологической схемы и режимов отдельных процессов, составляющих ее основу. Особую актуальность представляют данные, полученные в результате укрупнено-лабораторных испытаний по переработке золы с использованием 2-х стадийной технологии выщелачивания огарка соляной кислотой.

Результаты технологических опытов процесса 2-х стадийного выщелачивания огарка соляной кислотой показывают, что построение технологии с целью ее оптимизации, в части сокращения расхода соляной кислоты и снижения объема раствора, не является однозначным. При 2-х стадийном выщелачивании, несмотря на двукратное снижение объема раствора качество растворов, направляемых на дальнейший процесс кристаллизации гексагидрата хлорида алюминия, оставляет желать лучшего. Алюминий содержа-

щие растворы характеризуются повышенным содержанием примесей, г/л: 69.05 Ca; 0.46 Si; 1.81 Fe, что оказывает существенное влияние на извлечение кремнезема и качество получаемых продуктов в дальнейших процессах. Хотя во второй стадии и удастся получение кремнезема высокого качества, % масс: Ca - 0.02; Al - 0.01; Fe - 0.02, циркуляция получаемого при этом промежуточного раствора состава, г/л: 5.86 Ca; 1.86 Si; 1.89 Al; 0.07 Fe, ведет к потерям алюминия и кремния между продуктами. Как следствие, при организации процесса 2-х стадийного выщелачивания огарка не достигается высокого извлечения кремнезема в конечный товарный продукт. Извлечение кремния в товарный продукт составляет 98.1%, против 99.7%, соответствующей извлечению кремнезема в условиях одностадийного выщелачивания огарка соляной кислотой с 50-ти процентным ее избытком. Исходя из этого, применение одностадийного выщелачивания огарка представляется более перспективным. В пользу этого свидетельствует и то, что с практической точки зрения применение 2-х стадийного выщелачивания усложняет аппаратную-технологическую схему общей технологии в целом. Выбор и использование 2-х стадийной технологии выщелачивания огарка должны осуществляться исходя из конкретных условий и возможности предприятий.

Основные технологические параметры и режимы процессов, составляющих основу технологии, представлены в сводной таблице 4.

Таблица 4. Технологические параметры и режимы процессов

№ пп	Наименование процесса	Параметры и режимы	Значения
1	Измельчение исходной золы	Крупность	100 меш
2	Магнитная сепарация золы с получением товарного железосодержащего продукта	Выход железосодержащего продукта / содержание железа / извлечение железа в товарный продукт, %	10 / 50 / 80.
3	Обжиг немагнитной фракции золы совместно с хлоридом кальция в окислительной атмосфере	Температура Продолжительность Расход CaCl_2	1100°C 1 час 2 раза больше стехиометрии для разложения муллита
4	Выщелачивание огарка соляной кислотой с получением товарного кремнезема	Т:Ж Температура Продолжительность Концентрация HCl	1:3 60°C 1 час 30 %
5	Кристаллизация гексагидрата хлорида алюминия	Температура Расход HCl-газа Концентрация HCl Продолжительность Промывка кристаллов	60°C 0.5 л/мин 26-30% 1 час Многоразовая, HCl (30%)
6	Термическое разложение $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Температура Продолжительность	450-500°C 1 час
7	Ректификация маточного раствора	Расход NH_4OH (25%) Температура Продолжительность	Избыток 1.2 от стехиометрии для разложения хлоридов цветных металлов и РЗЭ 293 K 90 мин.

С экономической точки зрения применение новой технологии для комплексной переработки золы обеспечит стабильные условия для селективного извлечения ценных металлов в товарные продукты за счет использования новых технических решений («ноу-хау»). К примеру, по новой технологии при комплексной переработке 1 т золы (при усредненном ее составе) можно получить ~100 кг железосодержащего продукта, ~560 кг чистого SiO_2 и около 265 кг металлургического глинозема (Al_2O_3) марки Г-0.

Технология переработки золы экологически чистый безотходный процесс, легко интегрируется в действующие технологические схемы ТЭЦ. Годовой экономический эффект от внедрения технологии составляет ~35 млн.долл. США (за счет выпуска товарного глинозема и кремнезема).

Разработана технологическая схема комплексной переработки золы с получением товарных продуктов – железосодержащего продукта с высоким до 50% содержанием железа, чистого кремнезема с содержанием 99.9% SiO_2 и металлургического глинозема марки Г-0, пригодного для производства алюминия.

4. Выводы

1. На основании термодинамического анализа реакций взаимодействия хлоридов цветных металлов с гидрооксидом аммония показана принципиальная возможность выделения цветных металлов и РЗЭ из маточного раствора.

2. Установлено, что изменение убыли свободной энергии Гиббса для реакций взаимодействия NH_4OH с хлоридами цветных металлов и РЗЭ более чем в три раза больше чем для реакции (2), которое при температуре 293 К составляет, $\Delta G_{293\text{K}} = -29.1$ кДж/моль.

3. Полученные положительные результаты процесса ректификации маточного раствора могут служить основой для разработки заключительной стадии, разработанной в работе [13] технологии для утилизации золы.

4. Разработана высокоэффективная инновационная комплексная технология переработки золы с получением товарных продуктов. Высокий научно-технический уровень выполненной работы подтвержден разработкой простых, высокоэффективных способов кристаллизации $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из солянокислого раствора, термического разложения кристаллов $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с получением глинозема и ректификации маточного солянокислого раствора.

Финансирование

Исследования проводились в рамках грантового финансирования Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан на 2021-2023 годы по приоритетному направлению «Геология, добыча

и переработка минерального и углеводородного сырья, новые материалы, технологии, безопасные изделия и конструкции» проекта №AP09259637 «Разработка высокоэффективной безотходной технологии для утилизации золы от сжигания угля с получением товарных продуктов».

Литература / References

- [1] САРАСТ. (2012). Capacity-building program for regional cooperation on the priority of the Regional Environmental Action Plan "Air Quality" within the framework, Tashkent.
- [2] Roth, E.A., Macala, M.K., Lin, R., Bank, T.L., Robert, Thompson, Howard, B.H., Soong, Y., & Granite, E. (2017). Distributions and Extraction of Rare Earth Elements from Coal and Coal By-Products. *World of Coal Ash Conference, Lexington*.
- [3] Suhas, V. Patil, Suryakant, C. Nawle, Sunil, J. Kulkarni. (2013). Industrial Applications of Fly ash: A Review. *International Journal of Science, Engineering and Technology Research*, 2(9), 1659-1663
- [4] Reznichenko, V.A., Lajner, Ju.A. (1987) Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'noj chasti uglej. Kompleksnoe ispol'zovanie syr'ja v cvetnoj metallurgii: Obzornaja informacija CNII jekonomiki i informacii cvetnoj metallurgii. *Moscow*
- [5] Diev, V.N., Jacenko, S.P., Sabirzjanov, N.A., Anashkin, B.C. (1994). Blagorodnye i redkie metally. *Sbornik informacionnyh materialov mezhdunarodnoj konferencii, Doneck*
- [6] Dwivedi, A., Kumar, J.M. (2014). Fly ash – waste management and overview: A Review. *Recent Research in Science and Technology*, 6(1), 30-35
- [7] Patil, S.V., Nawle, S.C., Kulkarni, S.J. (2013). Industrial Applications of Fly ash: A Review. *International Journal of Science, Engineering and Technology Research*, 2(9), 1669-1663
- [8] Stoch, A. (2015). Fly ash from coal combustion – characterization (Master dissertation). *Instituto Superior Técnico, Lisbon, Portugal*
- [9] Granite, E., Roth, E., Alvin, M.A. (2016). Recovery of Rare Earths from Coal and Byproducts: A Paradigm Shift for Coal Research. *National Academy of Engineering. The Bridge*, 46(3), 56-57
- [10] Dai, S., Graham, I.T., Ward, C.R. (2016). A review of anomalous rare earths elements and yttrium in coal. *International Journal of Coal Geology*, 159, 82-95. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.04.005>
- [11] Yao, Z.T. (2015). A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Science Reviews*, 141, 105–121
- [12] Guo, Q. (2015). Development on leach of alumina from fly ash by acid method. *Clean Coal Technology*, 21(5), 115-118
- [13] Dosmukhamedov, N.K., Kaplan, V.A. & Daruesh, G.S. (2020). Innovacionnaja tehnologija kompleksnoj pererabotki zoly ot szhiganiya uglja. *Ugol'*, (1), 58-63
- [14] Turkdogan, E.T. (1980). Physical chemistry of high temperature technology. *Academic Press, New York*
- [15] Dosmukhamedov, N.K., Zholdasbay, E.E., Kaplan, V.A., Daruesh, G.S. & Argyn, A.A. (2022). Features of the crystallization of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in the system $\text{AlCl}_3 - \text{MeClx} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$. *Complex Use of Mineral Resources*, 2022, 320(1), 95-102. <https://doi.org/10.31643/2022/6445.11>

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ кристалдану процесінің маттық ерітіндісінен түсті металдар мен ЖСЭ бөлу әдісі

Н.Қ. Досмұхамедов*, Е.Е. Жолдасбай

Satbayev University, Алматы, Қазақстан

*Корреспонденция үшін автор: nurdos@bk.ru

Андатпа. Жұмыста әлемде және Қазақстанда көмір кен орнының шикізат базасына талдау жүргізілді. Көмір өнеркәсібінің дамуына байланысты күл шлактары мөлшерінің артуына алып келді, бұл өз кезегінде оларды сақтау үшін үлкен аумақтарды және олардың қоршаған ортаға теріс әсері артып келе жатқаны көрсетілген.

Жұмыста маттық ерітіндіні аммоний гидроксидімен ректификациялау процесі кезінде түсті металдар мен ЖСЭ тұнбаға (кек) бөліну механизмі және кальций хлориді негізінде айналмалы ерітіндісін алынуы сипатталған. Еркін Гиббс энергиясының термодинамикалық есептеулерінің нәтижелері 293-323 К (20-50°C) температуралық интервалында маттық ерітіндіден түсті металдарды тұнбаға бөліп алу мүмкіндігі көрсетілген.

NH_4OH -мен ректификациялау жолымен алюминий хлориді гексагидратының кристалдануынан кейін алынған маттық ерітіндіден түсті металдарды (ТМ) және ЖСЭ мақсатты тауарлы өнімге (кек) бөліну заңдылықтары бойынша термодинамикалық есептеулер нәтижелері тәжірибелік зерттеулермен толық расталған. Маттық ерітіндісін ректификациялау процесінде құрамында ТМ және ЖСЭ бар 989.9 мл мөлшерінде кальций хлоридінің ерітіндісі және 11.91 г кек (тұнба) алынды. Алынған ерітінді айналмалы болып табылады және күлді хлорлап күйдіру кезінде қолданылады.

Кекке ТМ және ЖСЭ жоғары (99%-дан астам) бөліп алынуы орнатылды. Фазалық құрамы бойынша кек ТМ мен кальций гидроксидтерінен тұрады, 50%-ға дейін басым бөлігі, құрамында $\text{Zn}(\text{OH})_2$ бар. Кек көп қиындықсыз ТМ және ЖСЭ максималды бөліп алатын, белгілі металлургиялық тәсілдермен өңделуі мүмкін. Маттық ерітіндісін ректификациялау процесі Қазақстанның ЖЭС алынатын күл-шлак қалдықтарын инновациялық кешенді қайта өңдеу технологиясының қорытынды сатысы болып табылады.

Жұмыста күлді кешенді өңдеу технологиясының технологиялық схемасы және оңтайлы технологиялық параметрлері көрсетілген. Технология құны қосылған жоғары тауарлық өнімдерді ала отырып, оларды толық кәдеге жарату жолымен энергетика саласын дамытуды ынталандыруға және шикізаттың қосымша көзі ретінде күл шлактарын өңдеуге тарту есебінен көмір жағумен жұмыс істейтін ЖЭО тиімділігін арттыруға мүмкіндік береді.

Негізгі сөздер: көмір, күл шлактары, кристалдану, маттық ерітінді, ректификация, аммоний гидроксиді, кек, түсті металдар, бөлініп таралуы, қайта өңдеу.

Способ выделения цветных металлов и РЗЭ из маточного раствора процесса кристаллизации $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Н.К. Досмұхамедов*, Е.Е. Жолдасбай

Satbayev University, Алматы, Казахстан

*Автор для корреспонденции: nurdos@bk.ru

Аннотация. В работе проведен анализ сырьевой базы месторождения угля в мире и Казахстане. Показано, что с развитием угольной отрасли растет выход золошлаковых отходов, которые занимают большие территории для хранения и их отрицательное влияние на окружающую среду.

В работе описан механизм процесса ректификации маточного раствора гидрооксидом аммония, направленный на извлечение цветных и редкоземельных элементов (РЗЭ) в виде осадка (кек) и получение обратного раствора на основе хлорида кальция. На основании термодинамического анализа изучено поведение соединений металлов при ректификации в температурном интервале 293-323 К (20-50°C).

Результаты термодинамических расчетов полностью подтверждены экспериментальными опытами по исследованию закономерностей выделения цветных металлов (ЦМ) и РЗЭ в целевой товарный продукт (кек) из маточного раствора, полученного после кристаллизации гексагидрата хлорида алюминия, путем их ректификации с NH_4OH .

На основании полученных экспериментальных данных рассчитано распределение цветных металлов и РЗЭ между кеком и обратным раствором. Установлено высокое (более 99%) распределение цветных металлов и РЗЭ в кек. По фазовому составу кек представляет собой гидрооксиды цветных металлов и кальция, с преимущественным, до 50%, содержанием $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Полученный кек по химическому и фазовому составу без особых материальных затрат может быть переработан известными металлургическими способами с максимальным извлечением из него цветных металлов

и РЗЭ. Процесс ректификации маточного раствора является заключительной стадией инновационной технологии утилизации золы с извлечением ценных металлов в товарные продукты.

В работе показано технологическая схема разработанной технологии комплексной переработки золы и оптимальные технологические параметры. Технология позволит стимулировать развитие энергетической отрасли путем полной их утилизации с получением товарных продуктов с высокой добавленной стоимостью и повысить эффективность ТЭЦ работающих на сжигании угля за счет вовлечения в переработку отходов золы в качестве дополнительного источника сырья.

Ключевые слова: уголь, золошлаки, кристаллизация, маточный раствор, ректификация, гидроксид аммония, кек, цветные металлы, РЗЭ, распределение, переработка.

Received: 15 September 2022

Accepted: 15 February 2023

Available online: 28 February 2023

A review of experiments with the aim of eliminating high amounts of phosphorus in the composition of Lisakovsk concentrate

Ye. Mukhametkhan^{*1}, M. Mukhametkhan¹, G.G. Zhabalova¹, S.M. Tleugabulov¹, D.A. Kovalev², G.M. Koishina³

¹Karaganda Industrial University, Temirtau, Kazakhstan

²National Metallurgical Academy of Ukraine, Dnipro, Ukraine

³Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

*Corresponding author: mukhametkhan.yerlan@mail.ru

Abstract. Currently, the Lisakovsk field is one of the raw material bases of ArcelorMittal Temirtau JSC. However, at present, their use in metallurgical production is limited due to the high content of phosphorus. It was found that phosphorus in lisakov concentrate is present in the form of various minerals (ooliths, vivianite, hydrogetite) and compounds (iron phosphates, hydrated phosphorus components). By reacting with the gaseous compounds of these different iron phosphates, conditions can be created to reduce excess phosphorus. This article discusses the thermodynamic interaction of iron phosphate with various gaseous components.

The object of the study is the Lisakov gravitational-magnetic concentrate, which contains up to 0.7% phosphorus. Phosphorus in the composition of phosphorus gravitational-magnetic concentrate is added to the mineral vivianite, which represents the compound of hydrogetite with phosphorus pentaoxide. When oxidized to a temperature of 900-1000°C, iron phosphate breaks down into iron oxide and phosphorus pentaoxide. The released phosphorus pentaoxide is a chemically active and mobile substance. Thus, in the future, this phosphorus pentaoxide may undergo decomposition under certain conditions.

Considering the insufficiently studied mechanism of annealing and leaching, as well as the shortcomings of the proposed technologies, initiative studies of pyrogydrometallurgical technology for removing phosphorus peroxide content in the Lisakovsk enrichment using annealing and leaching with sulfuric acid were carried out.

Keywords: phosphorus, concentrate, gravimetry, leaching, burning, anhydride.

1. Кіріспе

Қара металлургияның дамуы өндіріс құралдарын жасаудың және халық шаруашылығының барлық дерлік салаларын техникалық жарақтандырудың маңызды шарты болып табылады. Металл өндірісін ұлғайту жұмыс істеп тұрған кәсіпорындардың қуатын кеңейту және темір кенін өндіру жөніндегі жаңа кәсіпорындарды игеру есебінен шикізат базасын дамытуды көздейді. Темір кені өндірісіндегі үлес салмағы шамамен 90%-ды құрайтын өндірудің ашық тәсілі келешекте басым болып қалады.

Қазіргі таңда Қазақстандағы темір кенінің қоры 16.6 млрд.т. шамасында бағаланады, бұл әлемдік қордың 8%-ын құрайды. Темір кенінің 90%-ға жуығы Солтүстік Қазақстанның Торғай аймағында шоғырланған, қалған бөлігі Орталық Қазақстанда орналасқан [1].

Республикамызда бекітілген 6 млрд.т. астам қоры бар бірнеше темір кен орны игерілуде:

- Соколов-Сарыбай (Қашарды қосқанда), бекітілген қоры 2500 млн.т. астам; темір мөлшері 38-43%; зиянды қосынды - күкірт;

- Лисаков (ЛКБК), бекітілген қоры 3000 млн.т. астам; темір мөлшері 34-38%; зиянды қосынды - фосфор;

- Атасу (Кентөбе, Қаражал), бекітілген қоры - 800 млн.т. астам; темір мөлшері 48-70%; зиянды қосынды - күкірт;

- Атаңсор, бекітілген қоры 39 млн.т. астам; темір мөлшері 37-57%; зиянды қосындылары жоқ.

Бүгінгі уақытта «АрселорМиттал Теміртау» АҚ комбинатында шойын балқыту үшін келесідей күрделі құрамды қолайсыз темір кенінен дайындалатын шикізат қолданылады:

- құрамында күкірт мөлшері көп әрі механикалық беріктігі төмен ССКБК жұмаршақтары мен байытпалары;

- құрамында фосфор мөлшері көп (0.8% дейін) және темір мөлшері аз Лисаков байытпалары;

- темір мөлшері төмен (48.0%-дан аз), марганец пен күкірт мөлшері жоғары байытылмаған атасудың темір-марганец кендері;

- күкірт жоғары мөлшердегі (3.5% дейін) кентөбенің магнетитті кендері.

Байытылмаған кендер бүгінгі күні талғамды алу әдісімен өндіріледі, алайда бұл жақын арада Атасу, Атаңсор, Кентөбе, Балбырауын кен орындарының белсенді баланстан шығып қалуына әкеледі [1-3].

Темір кенді шикізаттың әлемдік нарығында құрамында темірі бар өнімдердің сапасына жоғары талаптар қойылуда, әсіресе, құрамындағы темір мөлшері 65-70% әрі зиянды қосындылар (кремнийдің қос тотығы, күкірт және фосфор) аз мөлшерде болуы тиіс. Осылайша, шетелдік байыту фабрикаларында құрамында 25-44% темірі бар кедей кендерден байыту арқылы

құрамында 64-70.5% темірі бар ірілігі 0-0.044 мм құрайтын байытпалар өндіріледі. Темір кенді шикізаттың сапасының артуы оны байыту кезіндегі қосымша шығындардан әжептәуір көп металлургиялық қайта өңдеуге кететін шығындарды үнемдеуге жол ашады.

Лисаков темір кен орны Қазақстан Республикасының Қостанай облысында шоғырланған. Кеннің басым бөлігі ұсақ түйірлі әр алуан оолиттер түрінде кездеседі. Кендердің негізгі минералы гидрогетит болып табылады [4-7].

Лисаков кен орнының бәсекеге сай келмейтін темір кенді байытпасы (темір ~ 49.2%, фосфор ~ 0.7%, глиноземнің мөлшері ~ 5%) «АрселорМиттал Теміртау» АҚ әзірше шектеулі көлемде (жылына 1.5 млн.т. шамасында) жеткізіледі.

Лисаков байытпасының құрамындағы фосфоры мен темір қатарласып тотықсызданады және фосфор темірмен бірге қалатыны белгілі. Сондықтан төмен фосфорлы Лисаков гравитациялық-магниттік байытпаларының төмен фосфорлы үлгілерін алу процесін ұйымдастыру бүгінгі таңда маңызды міндеттердің бірі болып табылады.

Лисаков кен орны кендерін өңдеудің қолданыстағы технологиялық схемасы гравитациялық және магниттік байыту әдістерінің жиынтығы болып табылады. «Өркен» ЖШС (Лисаков КБК) ағымдағы өндірісінің байытпаларындағы фосфордың орташа мөлшері 0.60-0.75% құрайды. Фосфордың бұндай мөлшері тауарлық темір байытпасы үшін қолайсыз және оны сату нарығын тарылтады. Лисаков гравитациялық магниттік байытпасын оның фосфорсыздануының арқасында жақсарту қазіргі уақытта өзекті мәселелердің бірі болып табылады.

2. Зерттеу әдістері

Лисаков гравитациялық-магниттік байытпасы сияқты темір кені шикізатындағы фосфордың 0.65-0.80% жоғары мөлшері оны өңдеудің әлемдік проблемасы болып табылады. Бұл мәселені шешу үшін көптеген ғылыми зерттеулер мен технологиялық әзірлемелер жасалды және орындалды. Бірақ олардың барлығы іс жүзінде фосфорды күкірт қышқылымен шаймалау сияқты гидрометаллургияға негізделген, бұл экологиялық қауіпсіздік пен төмен өндірістік тиімділіктің артуына әкеледі.

Лисаков кен орнының қоңыр теміртасы ашық тәсілмен игерілуде, бұл кенді арзанырақ өндіруді қамтамасыз етеді. «Өркен» ЖШС Лисаков фабрикасында гравитациялық-магниттік тәсілмен гравитациялық-магниттік байытпасын ала отырып, кенді байыту жүргізіледі. Алынған өнім «АрселорМиттал Теміртау» АҚ (Теміртау қ., Қазақстан) агломерациясына келіп түседі. Гравитациялық-магниттік байытпадағы фосфордың жоғарылауына байланысты оған сұраныс шектеулі. «Өркен» ЖШС «АрселорМиттал Теміртау» АҚ құрылымдық бөлімшесі болып табылады. Кен орны 1970 жылдардан бастап игеріліп келеді. Оның негізінде тау-кен байыту комбинаты салынып, жұмыс істейді, оның өнімі құрамында 39-40% темір бар гравитациялық-магниттік байытпа болып табылады. Мұндай байытпаның мөлшері 1 мм-ден аз және құрамында 0.8-0.9% фосфор бар, бұл оны металлургиялық

қайта өңдеуде қолдануды тежейді. Домналық балқыту шарттарында фосфор толығымен дерлік шойын құрамына өтеді. Болат балқыту өндірісінде фосфорды жою үшін шлақты екі рет қалқып алу керек және бұл экономикалық тұрғыдан тиімсіз болып табылады. Шойыннан фосфорды ковштарда жою көптеген шығындарды қажет ететін мәселелі операция екені де белгілі. Сондықтан зерттеушілердің күштері Лисаковск байытпасындағы фосфорды кенді домналық қайта өңдеуге дайындық барысында-ақ жоюды мүмкін ететін жаңа технологияларды іздеуге бағытталған.

Фосфор негізінен ликвацияға бейім, бұл құйманың орталық бөлігінде тұтқырлықтың күрт төмендеуіне әкеледі.

Лисаков темір кені байытпасын дайындау және металлургиялық өңдеу проблемасы оның фосфорлылығында ғана емес, сонымен қатар құрылымдық минерал түзілімдерінде – фосфаттарда да жатыр. Екінші жағынан, бұл минералдардың құрамы мен құрылымын өзгерту мүмкіндігін ашады. Фосфаттар карбонаттар сияқты белгілі бір ыдырау температурасына ие.

3. Зерттеу нәтижелері және оларды талқылау

Темір кендерінен фосфорды жоюдың гидрометаллургиялық технологиялары белгілі. Бір ұсыныстарда сода ерітінділерін, ал екіншілерінде кенді сілтілік ерітінділермен, ал келесілерінде тұз қышқылы қолданылады. Испаниялық және француз зерттеушілері бөлме температурасында фосфорды күкірт қышқылымен шаймалауды ұсынады. Мұндай технологияның негізгі кемшілігі – шаймалаудың ұзақтығы (5-25 сағат). Аустралиялық зерттеушілер фосфорды шаймаламай тұрып, 1.0-1.5 сағат бойына 500-600°C температурада алдын ала термиялық өңдеп, одан кейін 60-80°C температурада 2-3 сағат күкірт қышқылымен шаймалауды ұсынады. Тиісінше мұндай технологияның кемшілігі фосфордың ертініді құрамына өтуінің төмендігінде [5-10].

Лисаков байытпасында гидратталған ылғалдың едәуір мөлшері бар екенін көрсетті (12% дейін). Ылғалдың көп бөлігі темір гидраттары түрінде болады және 320-350°C (төмен температуралы гидраттық ылғал) қалыпты температурада ыдырайды. Екінші бөлігі жоғары температурада ыдырайтын фосфор компонентімен байланысты.

Оптикалық микроскопияның көмегімен әр түрлі температурада күйдірілгеннен кейін Лисаков темір кені байытпасының бөлшектеріне сипаттама алынды. Лисаков байытпасының жоғары температурасына тән маңызды сыртқы белгі – бұл оолиттердің бұзылуына әкелетін жарықтар.

Фосфорды жоюды тиімді ету үшін сусыздандыру және жуу жағдайларын жасау қажет. Қоңыр теміртас байытпасы негізінен гидрогетит, кремний қос тотығы, алюминий тотығы, сондай-ақ күрделі алюминий силикат минералдарымен (хлориттер) ұсынылған. Фосфор негізінен гидрогетитпен байланысты, оның Лисаков концентратының оолиттерінде болу формалары туралы консенсус жоқ. Фосфор жеке фазалар түзбейді, байытпада гидрогетиттің құрамында болады және оолит көлемінде біркелкі бөлінеді.

Күйдірілмеген және 400-500°C температураларда күйдірілген байытпалардан фосфор шаймаланбайды. Күйдіру температурасын 800°C дейін және одан әрі арттыра отырып, фосфорды шаймалауға болады. Күйдіру мен шаймалаудың ұзақтығы 1 сағат және күкірт қышқылының ерітіндідегі қанықтығы 5.0% (салмақтық) болғанда шаймаланған байытпадағы фосфор мөлшері 800, 850, 900 және 950°C күйдіру температураларына сәйкес 0.65; 0.58; 0.26 және 0.17% құраған. Осылайша, фосфорды шаю байытпаны жоғары температураларда күйдірген соң ғана мүмкін екені белгілі болды.

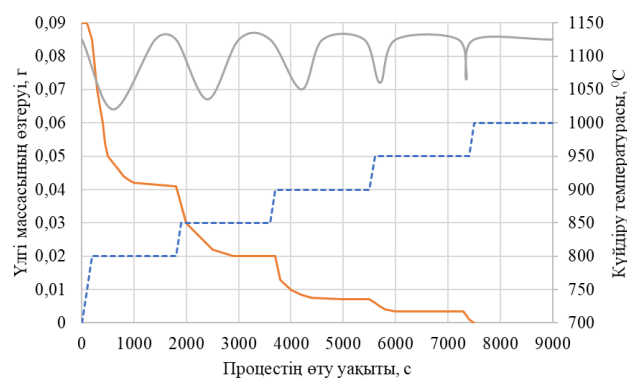
Термогравиметрикалық сараптамаларға сәйкес, байытпаны күйдіру кезінде үлгі массаның жалпы есеппен 12%-ға (100–1000°C температуралар аралығында) азаюы байқалады. Бұл жерде массаның шамамен 10%-ға азаюы 400°C төмен температураларда өтеді және темір тотығымен байланысқан гидрогетиттің ыдырауы кезінде гидраттық ылғалдың бөлінуімен түсіндіріледі. Үлгі массасының 0.3-0.5 %-ға азаюы 400-700°C температуралар аралығында өтеді және бұл бастапқы лисаков кеніндегі табиғи көміртегінің жануымен байланысты. 800-1000°C температуралары шамасында үлгі массасының 2%-ға төмендеуі байқалады. Мұндай температурада арнайы тәжірибелерінде су буы деп танылған газдың бөлінуі орын алады.

Фосфорсыздандырудың қарастырылып отырған технологиясының негізгі ерекшелігіне 800-1000°C температурада күйдіргеннен кейін фосфордың шаймалану қабілетін жатқызуға болады, бұл бастапқы байытпаның құрамындағы жоғары температуралық гидраттық ылғалы бар фосформен байланысқан құраушының кристалдық химиялық түрленуімен байланысты. Фосфор түзуші гидратталған құраушының гидраттық ылғал бөлу арқылы ыдырауы жүрген уақытта ғана фосфордың шайылу қабілеті пайда болады.

Үлгінің берілген қыздыру режиміне сәйкес Лисаков гравитациялық-магниттік байытпасының термогравиметриялық талдауы ыдыраған фосфор құрамдас бөлігінің кинетикасын анықтауға мүмкіндік берді. Үлгі ретінде салмағы шамамен 5 г болатын Лисаков гравитациялық-магниттік байытпасының сынамасы алынған. Сынаманы қыздыру келесі режим бойынша жүргізілді: бөлме температурасынан 500/мин жылдамдықпен 700°C дейін, тұрақты салмаққа дейін келесі экспозицияны берді, содан кейін ол бірдей жылдамдықпен температураны 30 минут ұстай отырып 800°C дейін және сатылы 50°C-тан әр температуралық сатыда 30 минут ұстап тұрып, 1000°C температураға дейін көтерілді. Ішкі және төмен температуралы гидраттық ылғал, сондай-ақ органикалық қоспалар сынаманы 700°C дейін қыздыру кезінде жойылды.

Лисаков байытпасының жоғары температуралық дегидратациясының кинетикасына температураның өзгеруі кезінде үлгі массасын үтірден кейінгі төрт санға дейінгі дәлдікпен үздіксіз анықтауға мүмкіндік беретін NETZSCH STA 449 C Jupiter құралының көмегімен термометрикалық әдіспен зерттеулер жүргізілген. Мұнымен бір уақытта дифференциалды сканерлеу калориметриясы әдісімен үлгі қызған кезде орын алатын жылу әсерлері анықталады. Төмен температуралық гидраттық ылғалды жою мен көміртегінің жанып кетуі үшін үлгі алдын ала тотықтырғыш атмосферада 700°C температурада күйдіріледі. Жүргізілген тәжірибелердің

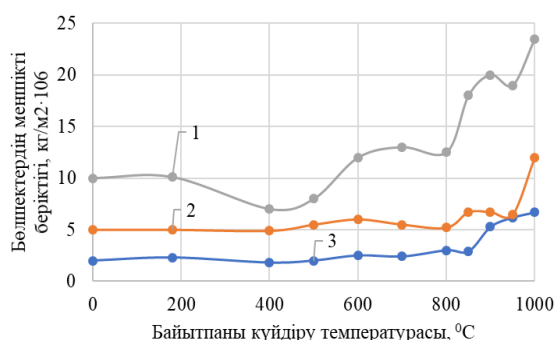
арқасында 800-1000°C температуралары барысында жоғары температуралық гидраттық ылғалдың бөлінуі сатылы түрде өтетініне көз жеткізуге болады: белгілі бір температурада гидраттық ылғалдың кішкене бөлігі бөлінеді (1-сурет). Егер гидраттық ылғалдың барлық салмағын 100% деп алсақ, онда оның әр түрлі температуралар барысындағы бөлінген үлестері мынандай болмақ, %: 54.3 - 800°C, 24.4 - 850°C, 12.2 - 900°C, 5.6 - 950°C және 1000°C кезінде - 3.3. Әрбір температуралық сатыда дегидратация процесі аяқталады, осы арқылы әр температуралық сатыдағы дегидратация процесінің жылдамдығы анықталады. Бұл ретте әр температуралық сатыда температураның әрбір 50°C аралықта өсуіне сай келетін эндотермиялық әсерлер анықталған. Алынған мәліметтердің математикалық өңдеуі әр температуралық сатыдағы жоғары температуралық дегидратацияның ұзақтығын есептеуге мүмкіндік берді, с: 800, 850, 900, 950 және 1000°C температураларда тиісінше 1250, 1110, 910, 670 және 420 с.



Сурет 1. Лисаков байытпасының термиялық сараптамасының мәліметтері: 1 – үлгі массасының өзгеруі, 2 – үлгіні қыздыру режимі, 3 – жылу әсерлерінің қисығы

Оптикалық микроскопия әдісімен Лисаков байытпасын күйдіру барысындағы оолиттердің беттік құрылымдарының өзгеруі бақыланды. Бастапқы байытпада сыртқы бетінде ешқандай көзге көрінетін ақауларсыз шар немесе сопақша сияқты геометриялық формадағы, сонымен қатар бұрыш және кварц бөлшектер бар. 400°C температурада күйдірілген соң бөлшектердің сыртқы беті кеуекті, тығыздалмаған болып келеді, бұл темір тотықтарымен байланысты төмен температуралық гидраттық ылғалдың көп мөлшерде бөлінуіне байланысты. 800-850°C температураларда күйдірілген соң көптеген бөлшектерде кішігірім терең емес жарықтар пайда болады. Ал 900-950°C температураларда күйдіруден кейін жарықтар көбейіп, тереңдей береді. Бұл ретте олиттер жартылай, үшке және төртке бөлінуі арқылы бұзылады. 1000°C температурада күйдірілген соң бөлшектердің беттік қабаттары тығыздалып, тегіс емес жерлер домаланып, жарықтар көбінесе терең болып келеді. Күйдіру температурасы 1000°C асқан соң бөлшектер топтасып өзара біріктіріледі және терең жарықтарға ие болып келеді. Зертханалық жағдайларда және «Өркен» ЖШС Лисаков филиалындағы өнеркәсіптік айналмалы пештерінде бірдей температурада алынған бөлшектерді салыстыру олардың күйдіру кезінде бірдей әрекет ететіндігін көрсетті.

Лисаков байытпасы ауа құрамындағы ылғалды сіңіру қабілетіне ие екенін жүргізілген зертханалық зерттеулерден көруге болады. Күйдіру температурасы артқанда күйдірілген бөлшектердің мұндай қабілеттері төмендей бастайды. Мысалы, күйдірілгеннен кейін бір тәулік өткенде сіңірілген ылғал мөлшері мынандай болмақ, %: 400-600-800-1000°C температуралар барысында 1.76-1.38-1.22-0.03 сәйкесінше. 400 және 600°C температураларда күйдірілген байытпа ауадағы ылғалды ең көп сіңіреді: 9-10 тәулікте тиісінше 6.47 және 5.09%. Ауадағы ылғалды ең көп сіңіру 800°C температурада күйдірген соң 6-7 тәулік өткенде 2.36%-ды және 1000°C температурада күйдірген соң 2-3 тәулік өткенде небәрі 0.04% құрайды.



Сурет 2. Байытпа бөлшектерінің меншікті беріктігінің әр түрлі фракциялар үшін қыздыру температурасына тәуелділігі: 1 – фракция 0,315 – 0,160 мм; 2 – фракция 0,400 – 0,315 мм; 3 – фракция 0,630 – 0,400 мм

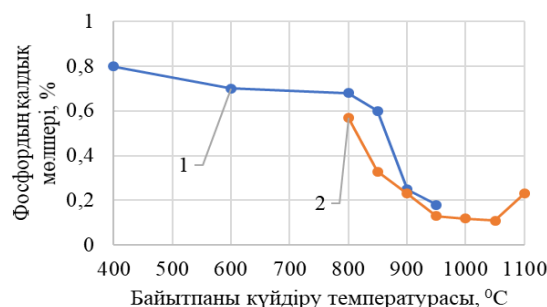
Мұндай деректер температураның жоғарылауымен күйдіру кезінде Лисаков байытпасы бөлшектері тығыздалып, ауадан су буларын сіңіруіне қатысты аз белсенді болатындығын жанама түрде көрсетеді. Лисаков байытпасы бөлшектерінің тығыздалуы бөлшектердің сығымдау беріктігін анықтау әдісімен дәлелденді (2-сурет). 400°C температура барысында бөлшектердің меншікті сығымдау беріктігінің төмендеуі байқалады. Температураның одан әрі өсуімен бөлшектердің меншікті сығымдау беріктігі арта түседі, тіпті 850°C температурадан асқанда ақрынды артады. Дәл осындай жоғары температуралар кезінде жоғары температуралық ылғал бөлініп, нәтижесінде бөлшектерге терең жарықтар түсе бастайды.

Жоғары температураларда Лисаков байытпасын күйдіргенде жарықтардың түзілуі жоғары жүктемелермен байланысты, бұл жүктемелер түйіндер шекарасындағы фосфордың сегрегациясымен бір уақытта орын алатын бастапқы гидрогетиттің гематитке айналуы кезінде мольдік көлемінің күрт азаюы есебінен туындайды. Алайда, гидрогетит-гематит айналымы кезінде кристалдық тордың өзгеруі 300-350°C температураларда, темірмен байланысқан гидраттық ылғал бөлінгенде өтетінін, ал бұл жағдайда бөлшектерде жарықтар түзілмейтінін айта кеткен жөн. Біздің зерттеулеріміз жарықтардың пайда болуының басқа механизмін айтуға мүмкіндік береді, атап айтқанда: жарықтар жоғары температурада бөлшектердің тығыздалуы жағдайында фосфор құрамдас құраушымен байланысты жоғары температуралық гидраттық ылғалының бөлінуі кезінде пайда болатын су буларының жоғары қысымынан пайда болады.

Жүргізілген зерттеулер күйдірудің сапасын бағалау үшін күйдірілген байытпадағы ККМЖ (күйдіру кезіндегі масса жоғалымдары) қалдығы ұсынылады. 1-суреттегі жоғары температуралық гидраттық ылғалдың дегидратациялану кинетикасы бойынша мәліметтерге қарап, жоғары температуралық гидраттық ылғалдың бөлінген үлесі кейінгі шаймалау барысындағы ерітінді құрамына өте алатын фосфор мөлшерін анықтайды деп санауға болады. ККМЖ қалдық шамасы деп анықталатын жоғары температуралық гидраттық ылғалдың қалдық үлесі шайылған байытпадағы қалған фосфор ретінде сипатталады. Сондықтан күйдірілген байытпадағы ККМЖ қалдық мөлшерін күйдірудің сапасын сипаттайтын шама ретінде қолдануға болады. Осы шаманың көмегімен күйдірудің технологиялық режимін баптап, бақылауға болады.

Алынған нәтиже фосфорды жоюдың пирометаллургиялық әдістеріне балама ретінде темір кені байытпаларының фосфорлануының осы бағытының келешектілігін көрсетеді.

Күйдірілген Лисаков байытпасынан фосфорды күкірт қышқылының аз қаныққан ерітіндісімен шаймалау бойынша зерттеулер бұл процестің бірнеше параметрлерге тәуелді екенін көрсетеді: шаймалау ұзақтығы, күкірт қышқылының қанықтылығы, қойыртпақтың температурасы, байытпа бөлшектерінің ірілігі, қойыртпақты араластыру қарқындылығы. Алайда шешуші фактор болып күйдірудің температура деңгейі мен ұзақтығымен анықталатын сапасы саналады. Күйдіру температурасы мен оның ұзақтығы неғұрлым жоғары болған сайын, соғұрлым фосфор түзуші құраушының ыдырауы толығырақ жүріп, фосфордың көбірек бөлігі шаймалау кезінде ерітіндіге өтуі мүмкін фосфордың еркін тотығы формасына енеді. 3-суретте шаймаланған байытпадағы фосфордың қалған мөлшерінің күйдіру температурасына тәуелділігі бейнеленген. 400°C температурада күйдіруден кейін байытпадағы фосфор мөлшері күйдірілмеген байытпа құрамындағы фосфор мөлшерімен шамалас болады. Шаймаланған байытпадағы фосфордың қалдық мөлшері 800°C жоғары температураларда күйдірген кезде айтарлықтай азая бастайды. 900°C температура шамасында күйдіргенде шаймаланған байытпадағы фосфордың қалдық мөлшері 0.24%, ал 950°C күйдіргенде 0.126% құрайды. 1100°C температурада күйдіргенде шаймаланған байытпадағы фосфордың қалдық мөлшері бөлшектердің тығыздалуына орай 0.24% дейін өседі, бұл күкірт қышқылы ерітіндісінің бөлшектерге терең енуіне жол бермейді және дефосфорация дәрежесін нашарлатады.



Сурет 3. Шаймаланған байытпадағы фосфор мөлшерінің күйдіру температурасына тәуелділігі: 1 – зертханалық айналымы; 2 – муфельді электр пеші

Лисаков кен орнының гидрогетитті темір кендері темір фосфаттары мен апатит түрінде болатын фосфордың жоғары мөлшерімен сипатталады. Байытпаны фосфорсыздандыру технологиясын жүргізу мақсатымен «ӨРКЕН» ЖШС филиалының (Қазақстан, Лисаков к.) аумағында өндірістік қондырғы орнатты. Байытпаны күйдіру табиғи газбен қыздырылатын, диаметрі 4.5 м және ұзындығы 110 м құрайтын айналмалы пеште жүзеге асырылады [9]. Пештің жобалық өнімділігі күйдірілген байытпа бойынша сағатына 80 т.

Пештің үш технологиялық аймағы бар. Кептіру аймағында байытпа 10% бастапқы ылғалдылығынан кептіріледі. Дегидратация аймағында гидрогетитпен байланысқан төмен температуралық гидраттық ылғал жойылады. Күйдіру аймағында фосфор тұзуші құраушымен байланысқан жоғары температуралық гидраттық ылғалдың бөлінуі орын алады. Күйдірілген байытпаны суыту диаметрі 3.6 м және ұзындығы 60 м айналмалы барабанда жүреді [9, 10].

Суытқышта екі аймақ бар. Бірінші футеровкамен қапталған аймақта байытпаның қозғалысы барысында салқындату ауамен жүргізіледі, ол жылытылады және табиғи газды жағу үшін пайдаланылатын айналмалы пешке түседі. Екінші, футеровкамен қапталмаған аймақта суыту суытқыштың корпусына сыртынан суарылатын және буландыра салқындату үшін салқындатқыштың ішіне ішінара берілетін сумен жүзеге асырылады. Салқындатылған байытпа шаймалау аймағына келіп түседі. Күйдіру аймағында жобаның 80% өнімділігі кезінде жобалық технологиялық көрсеткіштерге қол жеткізілді. Қазіргі уақытта шаймалау аймағында туындайтын мәселелерге байланысты шаймалауға арналған аппарат құрылымының сәтсіз таңдалуына байланысты жөндеу жұмыстары уақытша тоқтатылған.

Әдебиеттер / References

- [1] Mirko, V.A., Kabanov, Yu.A. & Naydenov, V.A. (2002). *Sovremennoye sostoyaniye razvitiya mestorozhdeniy burykh*

zheleznyakov Kazakhstan. Promyshlennost' Kazakhstan, (1), 79-82

- [2] Kurunov, I.E. (2017). Prospective development of iron metallurgy in the world and in 21st century. *Proceedings of VII International Congress of Blast Furnace Operators "Metallurgy of Cast Iron and Iron: Challenges of 21st Century", Moscow*
- [3] Yusfin, Yu.S. & Pashkov, N.F. (2007). *Metallurgy of Iron. Moscow: Akademkniga*
- [4] Kim, V.A. & Tayshegirov, S.T. (2009). Fiziko-khimicheskiye svoystva kontsentratorov burozheleznyakovykh rud Lisakovskogo mestorozhdeniya. *Trudy V Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii «Nauchno-tehnicheskii progress v metallurgii», Temirtau*
- [5] Balapanov, M.K., Mukhambekova, M.K., Rakhimov, A.R. & Baltynova, N.Z. (2003). Povysheniye kachestva kontsentratorov iz rud Lisakovskogo mestorozhdeniya. *Trudy Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii «Nauchno-tehnicheskii progress v metallurgii», Temirtau*
- [6] Tleugabulov, S.M., Litkin, D.V. & Klauzer, I.V. (2003). Razrabotka tekhnologii vyplavki kachestvennoy stali iz Lisakovskogo gravitatsionno-magnitnogo kontsentrata. *Trudy mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii «Nauchno-tehnicheskii progress v metallurgii», Temirtau*
- [7] Tleugabulov, S.M. & Litkin, D.V. (2002). Razrabotka tekhnologii polucheniya konstruktivnogo materiala iz Lisakovskogo kontsentrata pryamym vosstanovleniyem. *Tekhnologiya proizvodstva metallov i vtorichnykh materialov, (2), 29-37*
- [8] Pchelintseva–Panichkina, O.A. (2005). Osobennosti strukturnykh i fazovo-khimicheskikh prevrashcheniy v oolitovykh mineralakh pri obzhige i vyschelachivani Lisakovykh kontsentratorov. *Complex Use of Mineral Resources, (4), 46–53*
- [9] Karelin, V.G. (2009). Agregat dlya obzhiga i okhlazhdeniya Lisakovogo kontsentrata. *Trudy mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii «Tvorcheskoye nasledie B.I. Kitayeva», Yekaterinburg*
- [10] Karelin, V.G., Zaynullin, L.A., Artov, D.A., Yepishin, A.Yu. & Naydenov, V.A. (2010). Okhlazhdeniye obozhzhennogo melkozernistogo Lisakovogo kontsentrata vo vrashchayushchemsya barabane. *Stal', (3), 6–7*

Лисаков байытпасының құрамындағы жоғары мөлшердегі фосфорды жою мақсатында жасалған тәжірибелерге шолу

Е. Мухаметхан^{*1}, М. Мухаметхан¹, Г.Г. Жабалова¹, С.М. Тлеугабулов¹, Д.А. Ковалев², Г.М. Қойшина³

¹Қарағанды индустриялық университеті, Теміртау, Қазақстан, Қазақстан

²Украина ұлттық металлургиялық академиясы, Днепр, Украина

³Satbayev University, Алматы, Қазақстан

*Корреспонденция үшін автор: mukhametkhan.yerlan@mail.ru

Аңдатпа. Қазіргі уақытта Лисаков кен орны «АрселорМиттал Теміртау»АҚ шикізат базасының бірі болып табылады. Алайда, қазіргі уақытта олардың металлургиялық өндірісте қолданылуы фосфордың көп болуына байланысты шектеулі. Лисаков концентратындағы фосфор әртүрлі минералдар (оолиттер, вивинит, гидрогетит) және қосылыстар (темір фосфаттары, гидратталған фосфор құрамдас бөліктері) түрінде болатыны анықталды. Осы әртүрлі темір фосфаттарының газ тәрізді қосылыстарымен әрекеттесіп, артық фосфорды азайтуға жағдай жасауға болады. Бұл мақалада темір фосфатының әртүрлі газ тәрізді компоненттермен термодинамикалық әрекеттесуі қарастырылады.

Зерттеу объектісі құрамында 0.7%-ға дейін фосфоры бар Лисаков гравитациялық-магниттік концентраты болып табылады. Фосфор гравитациялық-магниттік концентратының құрамындағы фосфор гидрогетиттің фосфор пентаоксидімен қосылысын білдіретін вивинит минералына қосылған. 900-1000°C температураға дейін тотығу кезінде темір фосфаты темір оксиді мен фосфор пентаоксидіне ыдырайды. Шығарылған фосфор пентаоксиді

химиялық белсенді және жылжымалы зат болып табылады. Осылайша, болашақта бұл фосфор пентаоксиді белгілі бір жағдайларда ыдырауға ұшырауы мүмкін.

Күйдіру және шаймалаудың жеткіліксіз түрде зерттелмеген механизмін, сондай-ақ ұсынылатын технологиялардың кемшіліктерін ескере отырып, күйдіруді және күкірт қышқылымен шаймалауды пайдалана отырып, Лисаков байытпасының құрамындағы асқын фосфор мөлшерін жоюдың пиро-гидрометаллургиялық технологиясына бастамашылық зерттеулер жүргізілген.

Негізгі сөздер: фосфор, байытпа, гравиметрия, шаймалау, күйдіру, ангидрит.

Обзор экспериментов проведенных в целях удалений высокого фосфора из Лисаковского концентрата

Е. Мухаметхан^{*1}, М. Мухаметхан¹, Г.Г. Жабалова¹, С.М. Глеугабулов¹, Д.А. Ковалев², Г.М. Койшина³

¹Қарағандинский Индустриальный Университет, Темиртау, Казахстан

²Национальная металлургическая академия Украины, Днепр, Украина

³Satbayev University, Алматы, Казахстан

*Автор для корреспонденции: mukhametkhan.yerlan@mail.ru

Аннотация. В настоящее время Лисаковское месторождение является одной из сырьевых баз АО «АрселорМиттал Темиртау». Однако в настоящее время их использование в металлургическом производстве ограничено из-за высокого содержания фосфора. Установлено, что фосфор в Лисаковском концентрате присутствует в виде различных минералов (оолитов, вивианитов, гидрогетитов) и соединений (фосфатов железа, гидратированных компонентов фосфора). Реагируя с газообразными соединениями этих различных фосфатов железа, можно создать условия для уменьшения избытка фосфора. В этой статье рассматривается термодинамическое взаимодействие фосфата железа с различными газообразными компонентами.

Объектом исследования является Лисаковский гравитационно-магнитный концентрат, содержащий до 0.7% фосфора. Фосфор, содержащийся в гравитационно-магнитном концентрате фосфора, связан с минералом вивианит, который представляет собой соединение гидрогетита с пентаоксидом фосфора. При окислении до температуры 900-1000°C фосфат железа распадается на оксид железа и пентаоксид фосфора. Выделяемый пентаоксид фосфора является химически активным и подвижным веществом. Таким образом, в будущем этот пентаоксид фосфора может подвергаться разложению при определенных условиях.

С учетом недостаточно изученного механизма отжига и выщелачивания, а также недостатков предлагаемых технологий проведены инициативные исследования пиро-гидрометаллургической технологии удаления содержания пероксида фосфора в составе Лисаковской обогащения с использованием отжига и выщелачивания серной кислотой.

Ключевые слова: фосфор, концентрат, гравиметрия, выщелачивание, обжиг, ангидрит.

Received: 19 October 2022

Accepted: 15 February 2023

Available online: 28 February 2023

Optimization of the electrothermal production of ferrosilicon from the leaching tailings of the oxidized copper ore of Almalý

A. Nurpeisova^{1*}, V. Shevko¹, D. Aitkulov², L. Kushakova³

¹M. Auezov South Kazakhstan university, Shymkent, Kazakhstan

²National Center on complex processing of mineral raw materials, Almaty, Kazakhstan

³Eastern Research Mining and Metallurgical Institute of Non-Ferrous Metals, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

*Corresponding author: aigerim_nurpeis@mail.ru

Abstract. The increase in the integrated use of oxidized and mixed copper ores largely depends on the creation of a technology that allows not only to extract copper, but also to obtain marketable products from non-metallic components. The article presents the results of experimental studies of electric melting of leaching tailings of copper oxidized ore of the Almalý deposit containing by weight, %: 70.9 SiO₂, 15.9 Al₂O₃, 2.1 MaO, 2.4 CaO, 3.6 K₂O, 2.2 Na₂O, 2.0 Fe₂O₃, 0.4 TiO₂, 0.2 BaO, 0.2 CuO to obtain ferrosilicon. The studies were carried out using a single-electrode single-phase arc furnace with adjustable power, as well as the method of rotatable second-order research (Box-Hunter plan). The influence of the amount of coke and steel chips on the degree of silicon extraction into the alloy and its grade was determined. It was found that with a constant amount of coke, an increase in the charge of steel chips increases the extraction of silicon into the ferroalloy and reduces the concentration of Si in it. The influence of coke on the behavior of silicon has a lesser effect. Based on the obtained volumetric and planar images of changes in the extraction of silicon into the alloy and its composition, geometric optimization of the process was carried out. It was found that ferrosilicon grade FeSi25 with the extraction of 70-75% silicon in it is formed in the presence of 30-31.3% coke, 31.3-32.0% steel chips. To obtain ferrosilicon of the FeSi45 brand, with the extraction of 70-76% silicon, the amount of coke should be 32.2-36.3%, and steel chips 25.6-28.3% of the mass of the brags; in the presence of 24-25.2% of steel chips, 30.7-36.3% of coke, ferrosilicon of the FeSi50 brand should be smelted from the tailings.

Keywords: oxidized copper ore, leaching tailings, rotatable planning, electric smelting, optimization, ferrosilicon.

1. Introduction

Most of the copper in the world is produced according to the scheme: ore-enrichment – matte – cathode copper – electrolysis [1]. Along with this category of ores, part of copper is oxidized and mixed ores, in which the proportion of oxidized copper $\geq 10\%$ [2]. Dry copper is extracted from chloride sublimates by cementation method. This technology has been used on oxide copper-bearing ores from the Aktogay, Sayak, Maldybay, Kounrad, Zhezkazgan, and Bozshakol deposits.

According to this technology, it was found that the degree of copper extraction in chloride sublimations ranges from 89 to 95%. At the same time, the iron is almost completely 93-95% transferred to the stub. Silicon is not chlorinated. The stubs contain from 61 to 77% SiO₂. The degree of silicon extraction into ferroalloy of at least 70% was achieved from these stubs in production conditions at NPF Kazhiminvest LLP (Taraz) during electric melting. At the same time, a ferroalloy with a content of 41.80% Si meets the FeSi45 brand. The only serious disadvantage is the presence of chlorine-containing substances in the technological scheme during firing, therefore, when implementing this technology, it is necessary to use special anti-corrosion equipment.

There are several methods of processing oxide copper ores. This is sulfiding followed by flotation to obtain a concentrate and then, according to a well-known scheme, obtaining cathode copper.

Sulfidation is carried out with sulfur, hydrogen sulfide, sodium sulfides, barium, ammonium, sodium polysulfides, sodium thiosulfate. Lately, studies have been carried out on the sulfidation at a temperature of 503-703 K of copper from oxide ore (0.61% oxide copper, 0.34% sulfide) with gases of autogenous processes with the extraction of 73.2% of copper from the ore. For the processing of oxide copper ore (0.95% Cu with a share of chrysocolla 38%), a method of sulfoagglomeration in the presence of pyrite-containing tailings and coke has been proposed. After agglomeration carried out at a temperature of 1473-1673 K, a copper concentrate was obtained with a content of 18.5% Cu.

A method for processing sulfide-oxide copper ores of the Chiney deposit (3.1% copper, including oxide - 0.65%), consisting in dry crushing and subsequent crushing of the ore to a size of no more than 0.074 mm, bulk flotation in the presence of Na₂S sulfide and oxide copper minerals into a collective flotation concentrate, leaching of the concentrate while stirring in an aqueous solution of sulfuric acid concentration of 10.0-80.0 g/dm³ (with the participation of an oxygen-containing environmentally friendly oxidizer with a solid content phases 10-50%) at a temperature of 293-343 K, concentrations of trivalent iron ions from 2.0-15.0 g/dm³, dehydration and washing of the cake leaching concentrate, combining the liquid phase of concentrate leaching with the leaching cake washing waters, releasing the combined solution from solid suspensions, electroextraction of copper from solutions to obtain

cathode copper. Extraction of copper into the cathode from the ore is 90.8%.

Known combined electrothermal chloride method [2]. This method is based on two sequential processes. At the first stage, at a temperature of 1200°C oxidative chloride-firing of ore is carried out, with the production of chloride copper-containing sublimates and a stub containing a significant amount of silicon oxide. At the second stage, electric melting of the stub is carried out to obtain ferrosilicon grades from FeSi20 to FeSi45.

In the Russian Federation, for more than ten years, the oxidized copper ores of the Gumeshevsky deposit have been successfully processed by underground leaching, with the processing of solutions according to the SX-EW scheme. A number of facilities are being commissioned or planned to be put into operation.

On the territory of Georgia there are also a number of deposits of oxidized copper ores, for the processing of which a leaching scheme may be promising to obtain high-quality commercial products - cathode copper [3]. Mainly this category of ores is processed by sulfuric acid heap or underground leaching [4-8]. To obtain high-purity cathode copper from solutions, the "liquid extraction - electrolysis (SX-EW)" scheme is becoming increasingly widespread. So, in 2016, according to the SX-EW scheme, 16% of copper was obtained in the world, and in 2020 this share increased to 19% (5000 thousand tons of 25900 thousand tons of copper produced in the world) [9-12].

At present, copper heap leaching technology is widely used in many countries of the world, and in recent years, the amount of ore subjected to heap leaching has been continuously increasing. Extraction of copper from oxidized ores was carried out by cementation on iron shavings, sponge iron, de-tinned tinplate and other cementators.

In Kazakhstan, which has at least 1 million tons of oxidized and mixed ores, a technology for producing copper according to the heap leaching scheme - SX-EW has been developed and implemented [13]. According to this scheme, in 2019, Kazakhstan received 50 thousand tons of copper (12% of the total amount produced from copper) [13]. Despite the expansion trends of the scheme: heap leaching - SX-EW, it has an obvious drawback: formation: large volumes of tailings leaching. Bearing in mind that most of the oxidized and mixed ores contain from 45 to 73% SiO₂ [13], we have proposed a technology for producing siliceous ferroalloys from copper ore leaching tailings.

The article presents the results of ferrosilicon smelting from the tailings of heap leaching (HL) of copper containing oxidized ore of the Almaly deposit.

2. Materials and methods

The electric melting of heap leaching tails was carried out at the installation shown in Figure 1. The installation consisted of a single-electrode single-phase electric furnace, a furnace transformer TDFZh-1002 with adjustable power, a short network and current and voltage monitoring devices.

The lining of the electric furnace is chromomagnesite, the base is carbon graphite. Graphite electrode with a diameter of - 7 cm. The melting was carried out in a graphite crucible (with an internal diameter of 9 cm and a height of 12 cm). The crucible was installed on a graphite plate. The space between the crucible and the lining was filled with graphite dust. The cap of the furnace, made of refractory material, was sliding.

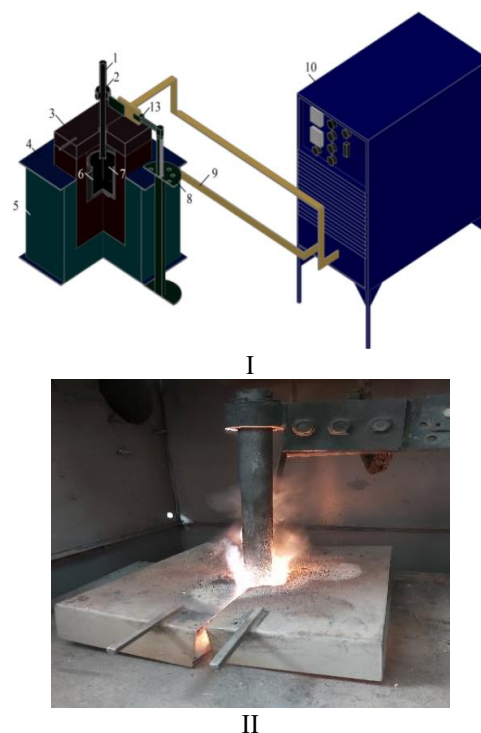


Figure 1. Installation for electric melting of copper oxide ore leaching tailings: I-installation sketch: 1 - electrode; 2- clip; 3- cap; 4 - lining; 5 - furnace casing; 6 - coke; 7 - crucible; 8- the mechanism of moving the electrode, 9 - the tire; 10- transformer; II-photo of an electric furnace

The vertical movement of the electrode was carried out by a mechanical screw mechanism. The maximum movement of the electrode was 50 cm. The short network-the section from the furnace to the transformer, was made of aluminum tires (1.5 x 4.5 cm). The lower tire was connected to the carbon-graphite block using three copper studs. The upper tire was connected to the graphite electrode using a flexible copper cable. The rated power of the furnace transformer is 45 kW. The voltage and current on the low side were controlled by a voltmeter and an ammeter of the brands respectively TENGEN 42L6 GB/T7676-1998, CHNT 4226 (China) (accuracy class 1.5). Before melting, the leaching tails were granulated with 2-3% bentonite clay, dried at 150-160°C, and then fired at 600-700°C. The fired pellets had a diameter of 1-1.5 cm. Coke was also crushed to a fraction of 1-1.5 cm. The size of the steel chips did not exceed 1 cm. The furnace was heated by an arc at a current of 400-500 A and a voltage of 40-50 V. The furnace was heated for 1-1.5 hours. Then the first batch of charge (600-700 g) was loaded and melted for 5-7 minutes. After that, 2 more portions of the charge were loaded with an interval of 6-8 minutes. The total duration of the melting was 40-45 minutes. During melting, the current strength was 500-600 A, the voltage was 20-30 V. After melting, the crucible was cooled in the furnace for 3-4 hours, removed from the furnace, cooled for another 3-3.5 hours in the air. Then the crucible was broken on the cutting platform. The contents of the crucible were sorted into alloy and residue.

The elemental composition of the alloy was determined by SEM analysis using a scanning electron microscope of the brand JSM-6490LV (Japan). The degree of extraction of silicon and aluminum in the alloy was determined by the ratio of the mass of the metal in the alloy to the mass of the metal in the charge.

The research was carried out by the method of planning experiments using rotatable second-order plans (Box-Hunter plans) [16]. To obtain regression equations, the method described in [17] was used, and to construct volumetric and planar images of technological parameters, the method described in [18] was used. The tails of the Almaly ore leaching, which after calcination contained wt %: 70.9 SiO₂, 15.9 Al₂O₃, 2.1 MaO, 2.4 CaO, 3.6 K₂O, 2.2 Na₂O, 2.0 Fe₂O₃, 0.4 TiO₂, 0.2 BaO, 0.2 CuO.

In accordance with the theory of second-order rotatable planning, the number of necessary experiments with two factors is 13 [17].

Similarly, the core of the plan is characterized by five necessary experiments. The value of the "star" shoulder also depends on the number of independent factors in our case, the amount of coke (C) and steel shavings (Sh, %) from the weight of the tailings. In accordance with the theory of the rotatable planning order of the second order, the value of the "Star" shoulder (γ) is determined from the expression.

$$\gamma = 2^{k/4} \quad (3)$$

where, K is the number of independent factors.

In our case, the value of the "Star" shoulder will be

$$\gamma = 2^{2/4} = 1.414$$

the number of experiments with "Star" shoulders is 4.0.

Table 1. Planning matrix and research results on electric melting of leaching tailings of oxidized ore from Almaly deposit

№	Variables				$\alpha_{\text{si(alloy)}}$, %		$C_{\text{si(alloy)}}$, %	
	Encoded		Natural					
	X ₁	X ₂	K, %	C _T , %	Exp	Calculated.	Exp	Calculated.
1	-1	-1	31.5	25.2	62.3	60.6	44.4	45.3
2	+1	-1	38.5	25.2	70.1	67.4	47.1	48.0
3	-1	+1	31.5	30.8	74.0	74.6	39.7	32.7
4	+1	+1	38.5	30.8	78.4	78.0	33.4	33.4
5	1.414	0	40	28	69.3	71.1	40.0	39.9
6	-1.414	0	30	28	63.6	63.9	37.5	37.6
7	0	1.414	35	32	82.2	81.6	30.0	31.3
8	0	-1.414	35	24	61.4	64.5	51.8	50.5
9	0	0	35	28	75.4	75.9	41.6	41.7
10	0	0	35	28	76.2	75.9	41.0	41.7
11	0	0	35	28	75.0	75.9	41.3	41.7
12	0	0	35	28	77.0	75.9	42.0	41.7
13	0	0	35	28	75.8	75.9	42.5	41.7

Table 1 shows the planning matrix and the results of experimental studies on the smelting of ferroalloys from the leaching tailings of oxidized copper ore from the Almaly deposit. Independent factors in planning are the amount of coke (C) and steel shavings (Sh), % of the tailings weight. Optimization parameters – The degree of silicon extraction into the alloy ($\alpha_{\text{si(alloy)}}$, %) and the silicon content in the alloy ($C_{\text{si(alloy)}}$, %).

Using the data from Table 1 on the computer methodology [17], it was determined that the regression equations $\alpha_{\text{si(alloy)}} = f(C, \text{Sh})$ and $C_{\text{si(alloy)}} = f(C, \text{Sh})$ have the following form:

$$\alpha_{\text{si(alloy)}} = -667.806 + 21.13 \cdot C + 16.098 \cdot \text{Sh} - 0.342 \cdot K^2 - 0.1938 \cdot \text{Sh}^2 - 0.0867 \cdot C \cdot \text{Sh} \quad (1)$$

$$C_{\text{si(alloy)}} = -135.44 + 10.086 \cdot C + 2.164 \cdot \text{Sh} - 0.119 \cdot C^2 - 0.048 \cdot \text{Sh}^2 - 0.0535 \cdot C \cdot \text{Sh} \quad (2)$$

Table 1 shows that the difference between the experimental and calculated values of $\alpha_{\text{si(alloy)}}$ and $C_{\text{si(alloy)}}$ is insignificant. In particular, the maximum error for $\alpha_{\text{si(alloy)}}$, is observed in the second alloy and is only 3.89%, and for $C_{\text{si(alloy)}}$ in the seventh alloy is 4.15%.

Equations (1, 2) are adequate, since Fischer's tabular criterion (6.59) is greater in both cases than the calculated one. All coefficients of regression equations in accordance with the Student's test are significant. Using equations (1, 2) according to the method [16, 17], three-dimensional and planar images of the influence of temperature and the amount of steel shavings on the concentration of silicon were constructed.

Figure 2 shows samples of some smelted alloys.



I



II

Figure 2. Photos of alloys: I – Experience Alloy 7; II – Experience Alloy 11

Using the methodology [18] and equations 1, 2, volumetric and planar images of the dependence $\alpha_{\text{si(alloy)}} - f(C, \text{Sh})$ and $C_{\text{si(alloy)}} = f(C, \text{Sh})$. Figure 3 shows these images.

It can be seen that in the considered area the amounts of coke and steel shavings $\alpha_{\text{si(alloy)}}$ varies from 52 to 82.5 (points X and Y in Figure 3 (I)) and $C_{\text{si(alloy)}}$ – from 28% to 50.6% (points f and t in Figure 3 (II)). At a constant amount of steel chips, the dependence of the change in $\alpha_{\text{si(alloy)}}$ has an extreme character. For example, at 24% steel shavings, an increase in coke changes $\alpha_{\text{si(alloy)}}$ from coke as follows (table 2).

The decrease in $\alpha_{\text{si(alloy)}}$ with a constant amount of shavings is due to the fact that with an excess of coke, the electrical conductivity of the bath increases, as a result, the age current.

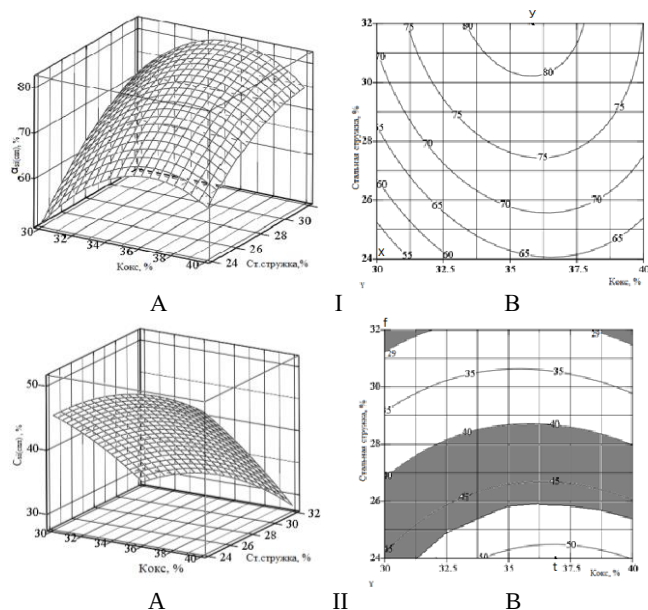


Figure 3. Influence of coke and steel shavings on Si extraction into alloy (I) and Si content in alloy (II): A – Volumetric, B – Planar

Table 2. Influence of coke and steel shavings on $\alpha_{Si(ally)}$, %

Coke, %	Steel shavings, %		
	24	28	32
30	52.0	61.5	73.2
35	64.8	74.6	81.4
40	61.4	70.6	75.4

To reduce it and maintain constant power, the electrode rises into the upper horizons of the furnace. At the same time, the filter layer of the charge decreases and the opening of the grate and the formation of fistulas is observed. In this regard, there is an increase in the transition of silicon to gaseous SiO and a decrease in the degree of silicon extraction into the alloy, for example, at 32% of steel shavings from 82% to 75%. Growth in the $\alpha_{Si(ally)}$ with an increase in the charge of steel chips is associated with an increase in the possibility of the degree of dissolution of Si in iron, thereby the equilibrium of the reaction



To determine the conditions for obtaining branded ferrosilicon from the tailings of heap sulfuric acid leaching of copper ore with a technologically appropriate degree of silicon extraction into the alloy, we used the method of combining optimization parameters in one figure. This method has shown its effectiveness in obtaining ferroalloys from various natural and man-made raw materials [19, 20]. Figure 4 shows the combined information about $\alpha_{Si(ally)}$ and $C_{Si(ally)}$, and table 3 shows the values of technological parameters at the boundary points of the formation of branded ferrosilicon with the technologically appropriate degree of silicon extraction into the alloy $\geq 65\%$.

From Figure 4 it can be seen that in the abc technological field, the extraction of silicon into an alloy is 75-76.4%, the amount of coke is 33.7-36.3%, and the amount of steel shavings is 27.6-28.3%. In the field of caed, the extraction of silicon into the alloy is 70-75%, the amount of coke is 32.2-36.3%, and the amount of steel shavings is 25.6-28.0%.

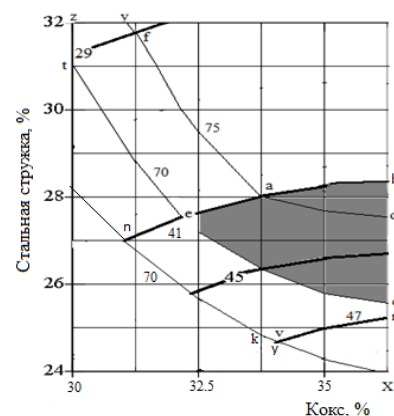


Figure 4. Combined information on the effect of coke and steel shavings on $\alpha_{Si(ally)}$ and $C_{Si(ally)}$: (—) silicon extraction, % (---) silicon concentration in the alloy, %

Table 3. Parameter values at the points of technological areas, branded ferrosilicon Figure 3

The points in Figure 3	Technological parameters			
	Coke, %	St.sh., %	$\alpha_{Si(ally)}$, %	$C_{Si(ally)}$, %
a	33.7	28.0	75.0	41.0
b	36.3	28.3	76.4	41.0
c	36.3	27.6	75.0	42.8
e	32.2	27.4	70.0	41.0
d	36.3	25.6	70.0	46.4
n	30.7	27.0	65.0	41.0
m	36.3	25.2	69.1	47.0
k	33.7	24.6	65.0	47.0
x	36.3	24.0	65.0	50.6
z	32.0	32.0	72.3	28.1
y	32.0	32.0	75.0	28.6
t	30.0	31.0	70.6	29.4
f	31.3	31.8	75.0	29.0

In the nedmk technological field, the extraction of silicon into an alloy is 65-70%, the amount of coke is 30.7-36.3%, and the amount of steel shavings is 24.6-27.4%. In this technological area, ferrosilicon of the FeSi45 brand is formed.

In the kmx region, silicon is extracted into an alloy by 65-70%, the amount of coke is 33.7-36.3%, and steel shavings are 24.0-24.6%. In the tzyf region, the extraction of silicon into the alloy reaches 60-65%, the amount of coke is 32.5-36.3%, and the amount of steel shavings is 24.0-24.6%. In this technological field, ferrosilicon of the FeSi50 brand.

In the technological field of tzyf, the extraction of silicon into an alloy is 70-75%, the amount of coke is 30-31.3%, and the amount of steel shavings is 31.2-31.8%. In this area, ferrosilicon of the FeSi25 brand is formed.

Based on the data in Table 3, Table 4 is compiled, which shows the conditions for smelting branded ferrosilicon [21] from copper ore leaching tailings.

Table 4. Conditions for the smelting of branded ferrosilicon

The technological area in Figure 3	$\alpha_{Si(ally)}$, %	Alloybrand	Amount	
			Coke, %	St. shavings, %
abc	75-76.4	FeSi45	33.7-36.3	27.6-28.3
caed	70-75	FeSi45	32.2-36.3	25.6-28.0
nedmk	65-70	FeSi45	30.7-36.3	24.6-27.4
kmx	65-70	FeSi50	33.7-36.3	24.0-25.2
kxl	60-65	FeSi50	32.5-36.3	24.0-24.6
tzyf	70-75	FeSi25	30-31.3	31.2-31.8

The eabd region (the darkened area of Figure 3) should be taken as the optimal conditions for electric tailings leaching of copper ores, which is distinguished not only by high extractions (70-76.4%) of silicon and the ferrosilicon (FeSi45) running grade, but also by non-narrow areas of charge components (coke 32.2-36.3%, steel shavings 25.6-28.3%).

3. Conclusions

Based on the results obtained on the electric melting of the leaching tailings of the oxidized ore of Almaly, the following conclusions can be drawn:

- ferrosilicon grade FeSi25 with the extraction of 70-75 silicon into it is formed in the presence of 30-31% coke and 31.2-31.8% steel shavings;
- to obtain ferrosilicon grade FeSi45, with the extraction of 70-76% silicon, the amount of coke should be 32.2-36.3%, and steel chips 25.6-28.3% of the tailings weight;
- in the presence of 24-25.2% of steel chips, 30.7-36.3% of coke, ferrosilicon grade FeSi50 is smelted from the tailings.

References

- [1] Utkin, N.I. (2004). Proizvodstvotvetnyh metallov (2nd edition). M.: Intermet
- [2] Federal state administration State Reserves Commission. (2007). Metodicheskie rekomendatsii po primeneniiu klassifikatsii zapasov mestorojdeniya i prognoznyh res'rsov tverdyh poleznyh iskopaemyh. Mednye rýdy. M.: MPRRF
- [3] Kushakova, L.B., Sizikova, I.V. & Zinchenko, A.M. (2014). Sovremennoe sostoyanie i perspektivy primeneniya tekhnologii kýchnogo vyelachivaniya k pererabotke okislennyh mednyhrýd v stranah SNG. Moscow
- [4] Jenkins, J., Davenport, W.G., Kennedy, B. & Robinson, T. (1999). Electrolytic copper-leach, solvent extraction and electrowinning world operating data. *Copper 99-Cobre 99, Phoenix*
- [5] Kýshakova, L.B. (2010). Vyelachivanie otvalov Koýnradskego rýdnika. *Tsvetnye metally*, (8), 31-33
- [6] Beisembaev, B.B., Kýnaev, A.M. & Kenjaliev, B.B. (1998). Teorija i praktika kýchnogo vyelachivaniya medi. *Almaty: Gylym*
- [7] Kozыrev, B.A., Siziakov, V.M. (2021). Sposob kompleksnoi pererabotki krasnogo shlama metodom kýchnogo vyelachivaniya. *Patent RU 2756599 C1 7/00*
- [8] Larin, V.K., Bikbaev, L.Sh., Aktemirov, A.M. & Bibik, E.G. (2019). Sposob kompleksnoi pererabotki sýlfidno-okislennyh medno-porfirovyh rýd. *Patent RU2685621KIC22B15/00*
- [9] Robinson, T., Sandoval, S. & Cook, P. (2003). World copper solvent extraction plants: practices and design. *JOM*, 55(7), 24-26
- [10] Filipp Krein. Ekstraktsiia v gidrometallýrgii medi: Razvitie I sovremennoe sostoyanie. *Complex Use of Mineral Resources*, (2), 36-55
- [11] Tehnologija proizvodstva medi. (1994). *ProcessSX/EW/MiningMag*, 170(5), 256-265
- [12] Jenkins, J.G. (1994). Copper heap leaching at San Manuel. Metallurgical test work. *Mining Eng.*, 46(9), 1094-1098
- [13] Jarmenov, A.A., Terlikbaeva, A.J., Býktýkov, N.S., Shevko, V.M., Abdibekov, N.K., Aitkýlov, D.K., Ananin, A.I., Kýshakova, L.B. & Shamganova, L.S. (2019). Novye tekhnologii dobychi i pererabotki trýdnoobogatimogo polimetallicheskogo syrija. *Almaty*
- [14] Shevko, V.M., Aitkýlov, D., Nýrpeisova, A.M., Kýshakova, L. Termodinamicheskoe prognozirovanie polýcheniya kremnistogo ferrosplava iz hvostov kýchnogo vyelachivaniya okislennoi mednoi rýdy. *Promyshlennost Kazakhstana*, (4), 88-90
- [15] Nýrpeisova, A.M., Shevko, V.M. & Aitkýlov, D.K. (2022). Termodinamicheskoe prognozirovanie polýcheniya kremnistogo ferrosplava iz hvostov kýchnogo vyelachivaniya okislennoi mednoi rýdy. Innovatsionnye tekhnologija pererabotki mineralnogo syrija himicheskoi otraslei metallýrgicheskoi, neftehicheskoi otraslei proizvodstva stroitelnyh materialov. *Trydy MNPK, Tashkent*
- [16] Akhnazarova, S.L., Kafarov, V.V. (1985). Metody optimizatsii eksperimenta v himicheskoi promyshlennosti (2nd edition). M.: Vysshaia shkola
- [17] Inkov, A.M., Tapalov, T., Ýmbetov, Ý.Ý., Hý Ven Tsen, V., Ahmetova, K.T. & Diakova, E.T. (2003). Metody optimizatsii: elektronnaia kniga. *SKSU*
- [18] Ochkov, V.F. (2009). Mathcad 14 dlja stýdentov, inženerov i konstrýktorov. *SPb: BHV-Peterbýrg*
- [19] Shevko, V.M., Karataeva, G.E., Tuleev, M.A., Badikova, A.D., Amanov, D.D. & Abzhanova, A.S. (2018). Complex electrothermal processing of an oxide zinc-containing ore of the shaymerden deposit. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 54(3), 955-964
- [20] Shevko, V.M., Aitkulov, D.K., Amanov, D.D., Badikova, A.D. & Tuleyev, M.A. (2019). Thermodynamic modelling calciumcarbide and a ferroalloy formation from a system of the daubaba deposit basalt – Carbon – Iron. *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series of Geology and Technical Sciences*, 1(433), 98-106
- [21] GOST 1415-93. (2011). Ferrosilitsii. Tehnicheskietrebovaniya i usloviya postavki. M.: Standartinform

Алмалы тотыққан мыс кенін шаймалау қалдықтарынан ферросилицийдің электротермиялық өндірісін оңтайландыру

А.Нурпеисова^{1*}, В. Шевко¹, Д. Айткулов², Л. Кушакова³

¹М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан

²Минералдық шикізатты кешенді қайта өңдеу жөніндегі ұлттық орталық, Алматы, Қазақстан

³Шығыс түсті металдар тау-кен металлургия ғылыми-зерттеу институты, Өскемен, Қазақстан

*Корреспонденция үшін автор: aigerim_nurpeis@mail.ru

Андатпа. Тотыққан және аралас мыс кендерін кешенді пайдаланудың артуы көбінесе мысты ғана емес, сонымен қатар кенді емес компоненттерден тауарлық өнімді алуға мүмкіндік беретін технологияны құруға байланысты. Мақалада құрамында Алмалы кен орнының массасы бар тотыққан мыс кенін шаймалау қалдықтарын электрмен балқытудың эксперименттік зерттеулерінің нәтижелері келтірілген, %: 70.9 SiO₂, 15.9 Al₂O₃, 2.1 MaO, 2.4 CaO, 3.6 K₂O, 2.2 Na₂O, 2.0 Fe₂O₃, 0.4 TiO₂, 0.2 BaO, 0.2 CuO алынған ферросилиций. Зерттеулер бір электродты, бір фазалы, реттелетін доғалы пешті, сондай-ақ екінші ретті айналмалы зерттеу әдісін (бокс-Хантер жоспары) қолдана отырып жүргізілді. Кокс пен болат жаңқаларының мөлшері кремнийдің қорытпаға және оның маркасына қаншалықты

алынатындығына әсері анықталды. Кокстың тұрақты мөлшерімен болат жаңқаларының шихтасындағы ұлғаюы кремнийдің феррокорытпаға шығарылуын жоғарылататыны және ондағы Si концентрациясын төмендететіні анықталды. Кокстың кремнийдің мінез-құлқына әсері аз әсер етеді. Кремнийді қорытпаға шығарудың өзгеруінің және оның құрамының алынған көлемді және жазықтық кескіндерінің негізінде процесті геометриялық оңтайландыру жүргізілді. ФС25 маркалы ферросилиций оған 70-75% в кремнийін бөліп алу арқылы 30-31.3% кокс, 31.3-32.0% болат жаңқаларының қатысуымен түзілетіні анықталды. ФС45 маркалы ферросилиций алу үшін 70-76% кремний алынып, кокс мөлшері 32.2-36.3%, ал болат жаңқалары 25.6-28.3% массасынан болуы керек; 24-25.2% болат жаңқалары, 30.7-36.3% кокс болған кезде ФС50 маркалы ферросилиций қалдықтардан балқытылады.

Негізгі сөздер: тотыққан мыс кені, сілтілеу қалдықтары, айналмалы жоспарлау, электрлі балқыту, оңтайландыру, ферросилиций.

Оптимизация электротермического получения ферросилиция из хвостов выщелачивания окисленной медной руды Алмалы

А.Нурпеисова^{1*}, В. Шевко¹, Д. Айткулов², Л. Кушакова³

¹Южно-Казахстанский университет имени М.Ауэзова, Шымкент, Казахстан

²Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья, Алматы, Казахстан

³Восточный научно-исследовательский горно-металлургический институт цветных металлов, Усть-Каменогорск, Казахстан

*Автор для корреспонденции: agerim_nurpeis@mail.ru

Аннотация. Увеличение комплексного использования окисленных и смешанных медных руд во многом зависит от создания технологии, позволяющих извлечь не только медь, но и получать товарную продукцию из нерудных составляющих. В статье приводятся результаты экспериментальных исследований электроплавки хвостов выщелачивания медной окисленной руды месторождения Алмалы содержащей масс. %: 70.9 SiO₂, 15.9 Al₂O₃, 2.1 MnO, 2.4 CaO, 3.6 K₂O, 2.2 Na₂O, 2.0 Fe₂O₃, 0.4 TiO₂, 0.2 BaO, 0.2 CuO с получением ферросилиция. Исследования проводили с использованием одно электродной однофазной дуговой печи с регулируемой мощностью, а также метода рототабельного исследования второго порядка (план Бокса-Хантера). Определялось влияние количества кокса и стальной стружки на степень извлечения кремния в сплав и его марку. Было установлено, что при постоянном количестве кокса увеличение в шихте стальной стружки повышают извлечение кремния в ферросплав и уменьшает в нем концентрацию Si. Влияние кокса на поведение кремния оказывает влияние в меньшей мере. На основании полученных объемных и плоскостных изображений изменения извлечения кремния в сплав и его состава была проведена геометрическая оптимизация процесса. Найдено, что ферросилиций марки ФС25 с извлечением в него 70-75% кремния образуется в присутствии 30-31.3% кокса, 31.3-32.0% стальной стружки. Для получения ферросилиция марки ФС 45, с извлечением 70-76% кремния, количество кокса должно составлять 32.2-36.3%, а стальной стружки 25.6-28.3% от массы хвостов; в присутствии 24-25.2% стальной стружки, 30.7-36.3% кокса из хвостов выплавляться ферросилиций марки ФС50.

Ключевые слова: окисленная медная руда, хвосты выщелачивания, рототабельное планирование, электроплавка, оптимизация, ферросилиций.

Received: 07 December 2022

Accepted: 15 February 2023

Available online: 28 February 2023

Comprehensive study of physico-chemical properties of low-grade phosphate raw materials

A.I. Kareeva, A.A. Bolysbek, U.B. Nazarbek, P.A. Abdurazova, Y.B. Raiymbekov*

M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan

*Corresponding author: epplusr@bk.ru

Abstract. The focus of the article is on the characterization of low-grade Chilisai phosphorites through a comprehensive analysis of their physicochemical properties. The structure of phosphorites of this deposit was studied using modern instrumental methods, including chemical and energy-dispersive analysis, IR-Fourier spectroscopy, X-ray diffraction analysis and mineralogical analysis. According to the results of chemical analysis, the material composition of nodular phosphorites was determined, and the elemental mass composition was determined by the method of energy dispersive analysis. The qualitative composition of low-grade phosphorites was determined by IR-Fourier spectroscopy. The combination of these research methods gave a comprehensive idea of the material composition and quality of the studied samples. This study provides valuable information on the low-grade Chilisai phosphate rock and its suitability for processing into phosphorus-containing products.

Keywords: low-grade phosphorite, nodular phosphorite, phase composition, isomorphic substitution, phosphoric anhydride.

1. Кіріспе

Ауыл шаруашылығын қарқынды химияландыру, өкінішке орай, көп жағдайда топырақтың агротехникалық қасиеттерінің нашарлауына, оның микробиологиялық белсенділігінің төмендеуіне, қарашіріктің азаюына және ондағы қоректік заттардың тепе-теңдігінің бұзылуына әкеледі [1-3]. Бұл жағдай, сондай-ақ топырақтың өндіріс қалдықтарымен ластануы тыңайтқыштардың тиімді және қауіпсіз түрлерін алудың жаңа әдістерін әзірлеуді өзекті етеді.

Қазақстан Республикасының ауыл шаруашылығында басым пайдаланылатын Қаратау фосфорит алабының негізінде өндірілетін фосфоркұрамдас тыңайтқыштар болып табылады. Еліміздің Батыс бөлігінде орналасқан Ақтөбе фосфорит алабындағы Шилісай кен орнының фосфориттері маңызы бойынша екінші болып табылады. Алайда аталған кен орынның химиялық құрамына орай оларды өңдеудің ұтымды технологиясы әлі күнге дейін әзірленген жоқ. Қазіргі таңда «Темір Сервис» ЖШС мекемесі ғана фосфорит ұнына өңдеуде [4-6].

Қазіргі уақытта фосфоркұрамдас минералды тыңайтқыштар өндірісінде фосфор (V) оксидінің құрамы бойынша қолайлы сапалы шикізат жетіспейді. Фосфориттерді қайта өңдеудің дәстүрлі белгілі әдістері бойынша құрамында сульфаттар, хлоридтер, нитраттар және т.б. бар техногендік қатты және сұйық қалдықтардың көп мөлшерінің түзілуіне әкеледі [5]. Оған қоса тағы бір өзекті мәселе-бүгінде кеңінен қолданылатын фосфоркұрамдас тыңайтқыштар: суперфосфаттар, моноаммоний фосфаттары және басқалары топырақта бейтараптандыратын сілтілі заттар болған кезде, ерімейтін, өсімдіктерге қол жетімділігі төмен, трикальций фосфаты мен гидроксилapatитке айналады [6-9].

Фосфорит - негізінен карбонатты фторапатит басым болатын кальций фосфатты минералдарынан тұратын шөгінді тау жынысы. Көп жағдайда құрылымында карбонатты фторапатит кездесетін фосфориттерді тасберіш (балдырлы) деп те атайды [10]. Еліміздегі Ақтөбе фосфорит алабының кен орындары фосфориттердің осы типтеріне жатады. Өзінің петрографиялық ерекшеліктеріне орай тасберіш фосфориттерде глауконитпен тұрақты байланысы болуына негізделген [11]. Тасберіш фосфориттер - бұл фосфат минералдарының, ең алдымен апатиттің жоғары концентрациясы бар шөгінді жыныстар. Олар өсімдіктердің өсуі үшін маңызды қоректік зат болып табылатын фосфордың маңызды көзі болып табылады және өнімділікті арттыру үшін тыңайтқыш ретінде кеңінен қолданылады. Тасберіш фосфориттер таяз теңіз орталарында түзіледі, мұнда қабықтар мен сүйектер сияқты органикалық материалдың жиналуы минералды қалыптастыру үшін фосфор көзін қамтамасыз етеді. Фосфаттар ерітіндіден тұнбаға түсіп, мөлшері диаметрі бірнеше сантиметрден бірнеше метрге дейін өзгеруі мүмкін шоғырлар түзеді.

Белгілі бір фосфориттердің түзілуі көптеген физикалық, химиялық және биологиялық факторлармен басқарылатын күрделі процесс. Фосфордың болуымен қатар, белгілі бір фосфориттердің түзілуі судың тереңдігі, тұздылығы, температурасы және шөгінділерді тұрақтандыратын организмдердің болуы сияқты факторларға да байланысты.

Тасберіш фосфориттерді әлемнің әртүрлі жерлерінде, соның ішінде Марокко, Ресей, Тунис және АҚШ-та табуға болады. Ең үлкен кен орындары Батыс Сахарада кездеседі, онда олар фосфор құрамына байланысты өндіріледі. Тыңайтқыштарды өндіруден басқа, белгілі бір

фосфориттерде кездесетін фосфаттар әртүрлі өнеркәсіптік мақсаттарда, соның ішінде жуғыш заттарды, мал азығын және отқа төзімді заттарды өндіруде қолданылады.

Арнайы фосфориттерді өндіру және өңдеу қоршаған ортаға, соның ішінде ауа мен суға шаң мен ластаушы заттардың шығарындыларына теріс әсер етуі мүмкін. Сонымен қатар, фосфатты өндіру көптеген шөгінділердің жойылуына және теңіз мекендейтін жерлердің жойылуына әкелуі мүмкін. Осы себептерге байланысты фосфаттарды өндіру мен өңдеудің қоршаған ортаға әсерін азайту үшін инновациялық өндіру әдістерін қолдану және фосфаттарды қайта өңдеу сияқты тұрақты әдістер әзірленді.

Тасберіш фосфориттер жаһандық азық-түлікпен қамтамасыз етуде шешуші рөл атқарады және әртүрлі өнеркәсіптік мақсаттарда қолданылады деп айтуға болады. Осы тау жыныстарынан фосфаттарды алу қоршаған ортаға кері әсерін тигізуі мүмкін болса да, фосфаттарды өндіру мен өңдеудің әсерін азайтудың тұрақты әдістері жасалуда.

Өзінің күрделі химиялық құрамына орай тасберіш фосфориттерді қолдану шектелген, себебі құрамындағы жартылай оксидтердің, карбонаттардың және т.б. қосылыстардың көп мөлшерде кездесуі оны фосфоркұрамдас өнімдерге өңдеуге жарамсыз етіп отыр. Дегенмен, фосфор (V) оксидінің құрамы бойынша сапалы фосфат шикізаттарының сарқылуы аталған кен орындарды технологиялық тұрғыдан игерудің маңыздылығын туындатып отыр. Осы орайда, авторлар Ақтөбе фосфорит алабындағы Шилісай тасберіш фосфориттерінің физика-химиялық құрамын кешенді зерттеу жұмыстарын жүргізген болатын. Бұл зерттеудің мақсаты құрамында фосфор бар өнімдерге өңдеу үшін тасберіш фосфориттерінің жарамдылығын бағалау болды. Мақсатқа жету үшін тасберіш фосфориттерінің химиялық, фазалық, минералогиялық және элементтік-массалық құрамына кешенді талдау жүргізу міндеттері қойылды.

2. Зерттеу әдістері

Зерттеуде қолданылатын тасберіш фосфорит үлгілері Ақтөбе фосфорит алабындағы Шилісай фосфорит кен орнынан алынды. Бұл мақсатта арнайы механикалық сынама алу құрылғысы қолданылды. Таңдалып алынған үлгілер МШЛ зертханалық диірмен көмегімен ұсақталып, Analyzette дірілде елегінде фракцияларға бөлінді. 215-500 мм фракциялы үлгілер әрі қарай химиялық талдаулар жүргізуге қолданылды.

Фосфор (V) оксидінің құрамын талдау үшін шамамен 1-2 г сынама аналитикалық таразыда 0.0002 г дәлдікпен өлшеніп, 250 мл өлшеуіш колбаға және концентрациясы 50 мл HCl ерітіндісіне құйылады. 20% тұз қышқыл қосылып, 30 минут буландырылады, ерітінді шамамен 50 мл көлемге дейін буланған кезде су қосылады. Салқындағаннан кейін дистилденген сумен белгішеге дейін сұйылтылады. 1 мл фильтратты пипеткамен алып, 100 мл өлшегіш колбаға құяды, үстіне 50 мл дейін су құяды, 25 мл фосфаттарға арналған реагент (Г ерітіндісі) қосылады және сумен белгіге дейін жеткізеді, мұқият араластырады. 10...15 минуттан кейін оптикалық тығыздық эталондық ерітіндіге қатысты спектрофотомтерде өлшенеді. Әдіс үлгіні қайнау температурасында азот және тұз қышқылдары қоспасында ерітуге, сіңірімді фосфаттарды трилон Б ерітіндісімен бөліп

алуға, суда еритін фосфаттарды және бос қышқылдарды сумен бөліп алуға, тұндыруға негізделген. Магний-аммоний фосфаты түріндегі магний қоспасы бар фосфат ионының, магний пирофосфатына ауыса отырып, 700-ден 800°C-қа дейінгі температурада тұнбаны күлге айналдыруда, магний пирофосфатын 1000°C және 1050°C-қа дейінгі температурада күйдіру, сары түсті фосфор-ванадий-молибден кешенінің түзілуі және P_2O_5 белгілі мөлшері бар эталондық ерітіндіге қатысты X-430-450 нм толқын ұзындығында осы кешеннің оптикалық тығыздығын фотометриялық өлшеу жүргізіледі.

Фосфорит құрамындағы кремний диоксидін анықтау әдісі оптикалық тығыздығы дифференциалды фотометриямен өлшенетін көк түсті редукцияланған кремний-молибден кешенін түзуге негізделген. Ал, темір (III) оксидін анықтауда ортофенантролинмен немесе оның аналогтарымен бірнеше сағат бойы тұрақты темірдің сарғыш-қызыл комплексті қосылысын түзуге негізделген әдіс бойынша жүзеге асады. Алюминий оксидін анықтау әдісі рН 2-3 кезінде алюминиймен трилон Б күрделі қосылысын түзуге және ксиленол қызғылт сары индикаторымен рН 5.5 цинк ацетаты бар трилон Б артық мөлшерін титрлеуге негізделген. Натрий және калийдің массалық үлестерін анықтау үшін талданатын ерітінділер мен эталонды ерітінділерді енгізген кезде газ-ауа қоспасының жалынында түзілетін элементтердің резонанстық сызықтарының сәулелену қарқындылығын өлшеумен жүргізіледі. Натрий сызығының эмиссия қарқындылығы 590 нм, калий 770 нм өлшенеді.

Микроқұрылымдық және элементті-салмақтық зерттеулер РЭМ (JSM6490 LV маркалы JEOL растрлы электронды микроскобы) заманауи құрылғысында жүргізілді. Тасберіш фосфорит үлгілерінің ИК-спектралды талдауы PikeTechnologies фирмасының Shimadzu IR Prestige-21 ИК-Фурье спектрометрінде жүргізілді. Фазалық құрам Bruker D8 (Германия) дифрактометрінде зерттелді, онда үлгідегі атомдардың козуы рентген сәулесімен жүзеге асырылады және рентген сәулелерінің үлгі арқылы өту кезіндегі дифракциясының үлгісі өлшенеді (түсіру бұрышы 3-180°). Үлгінің кристалдық құрылымын және оның атомдарының орналасуын анықтау үшін дифракциялық үлгіні пайдалануға болады. Bruker D8 дифрактометрінде үлгіні рентген сәулесінде дәл орналастыруға мүмкіндік беретін қуатты рентген көзі, детектор және гониометр бар. Ол сондай-ақ деректерді жинау және талдау процесін автоматтандыратын озық деректерді жинау және талдау бағдарламалық құралымен жабдықталуы мүмкін, бұл оны тиімді және сенімді құрылымдық талдау құралы етеді. Алынған мәліметтер Diffrac Plus Search дерекқорында өңделді. Бағдарламалық жасақтама дифракциялық суреттегі шыңдарға мәліметтер базасындағы шыңдарға сәйкес келетін және ықтимал сәйкестіктердің тізімін бере алатын іздеу функциясын ұсынады. Сондай-ақ, PDF2 радиографиялық стандарттарының дерекқоры қолданылды, олардың әрқайсысында дифракциялық, кристаллографиялық және библиографиялық мәліметтер, сондай-ақ эксперименттер жүргізу шарттары бар 450000-ға жуық белгілі қосылыстардың рентгенографиялық карталары бар.

Төменсұрыпты фосфориттердің минералогиялық құрылымын анықтау үшін NEOPHOT-21 (Германия) металлографиялық микроскобы пайдаланылды. Алынған микротүсірілімдерді өңдеуге арналған компьютерлік

бағдарламалық қамтамасыз етумен жабдықталған. Минералогиялық құрылымды анықтауда шикізатты алдын-ала дайындау үшін STRUERS (Дания) маркалы қондырғылары қолданылды. Материалдардың дифференциалды термиялық талдауы Q-1500 d (Венгрия) дериватографында жүргізілді. Бұл құрылғы әртүрлі материалдардың термиялық тұрақтылығын және ылғалдану мен дегидратация процестерін зерттеуге мүмкіндік береді. Дифференциалды термиялық талдау-температураға байланысты үлгі мен анықтамалық материал арасындағы температура айырмашылығын өлшеу әдісі. Бұл ақпаратты үлгінің термиялық қасиеттерін, оның балқу температурасын, қайнау температурасын және фазалық ауысу температурасын анықтау үшін пайдалануға болады. Ылғалдандыру және дегидратация жағдайында дифференциалды термиялық талдау судың сінуі немесе жоғалуы нәтижесінде үлгі массасының өзгеруін анықтауға мүмкіндік береді. Бұл ақпарат материалдардың тұрақтылығын және олардың физикалық және химиялық өзгерістерге ұшырауы мүмкін жағдайларды түсіну үшін маңызды.

Деректер жиынының стандартты ауытқуын есептеу деректердің орташа мәнінің вариация немесе дисперсия шамасын анықтауды қамтиды. Стандартты ауытқуды есептеу қадамдары келесідей:

- деректер жиынтығының орташа мәнін анықтау: барлық деректер нүктелерін қосып, деректер нүктелерінің санына бөлу;
- әрбір деректер нүктесінің ауытқуын алу үшін әрбір деректер нүктесінен орташа мәнді алып тастау;
- ауытқу квадраттарын алу үшін 2-қадамда алынған ауытқуларды квадраттау;
- ауытқу квадраттарын қосып, минус бір деректер нүктелерінің санына бөлу. Бұл деректер жиынтығының дисперсиясын береді;
- стандартты ауытқуды алу үшін 4-қадамда алынған дисперсияның квадрат түбірін алу. Стандартты ауытқу деректердің орташа мәнен орташа ауытқуын білдіреді.

Айта кету керек, стандартты ауытқу-бұл өзгергіштік немесе деректердің таралу өлшемін қамтамасыз ететін кеңінен қолданылатын статистика. Ол гипотезаны тексеру және регрессиялық талдау сияқты көптеген статистикалық қосымшаларда деректердің таралуын түсіну және үлгі негізінде популяция туралы қорытынды жасау үшін қолданылады.

3. Зерттеу нәтижелері және оларды талқылау

Шилісай тасберіш фосфориттерінің химиялық құрамы 1-кестеде көрсетілген.

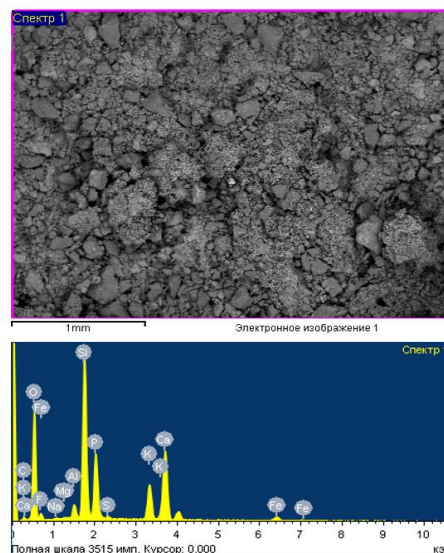
Кесте 1. Шилісай фосфориттерінің химиялық құрамы

Көрсеткіш атауы	Көрсеткіш құрамы, %	Стандартты ауытқу
P ₂ O ₅ жалпы	17.78	0.84
P ₂ O ₅ сіңірімді	13.91	0.56
CaO	26.14	1.01
MgO	0.62	0.21
Fe ₂ O ₃	2.49	0.54
Al ₂ O ₃	2.12	0.37
SiO ₂	33.65	1.14

Анықталған химиялық құрамға сай фосфориттердің маңызды компоненттерінің бірі - фосфор (V) оксиді, оның зерттелген үлгілердегі мөлшері шамамен 17.78%, ал сіңірімді түрінде-13.91% құрайды.

Нәтижелер P₂O₅ жалпы көрсеткішінің төмендігін көрсетеді, бұл фосфориттердің мақсатты салаларда қолданылуын шектейді. Бұл құрамында фосфор бар өнімдер өндірісіне теріс әсер ететін бір жарты оксидтер түріндегі зиянды қосылыстардың болуына байланысты. Кальций оксидінің үлесі 26.14%, ал магний оксиді 0.62% құрайды, бұл кальцийдің салыстырмалы түрде жоғары мөлшерін көрсетеді. Темір (III) оксидінің болуы 2.49%, ал алюминий (III) оксиді 2.12% екені анықталды. Бұл мәліметтерде темір мен алюминийдің болуы салыстырмалы түрде аз болғанымен, фосфориттердің химиялық құрамында әлі де рөл атқаратынын көрсетеді. Химиялық құрамның маңызды көрсеткіштерінің бірі кремний диоксиді болып табылады, ол зерттелген үлгілерде шамамен 33.65% құрады. Бұл нәтиже фосфориттердің жалпы химиялық құрамындағы кремний диоксидінің маңыздылығын көрсетеді. Бұл нәтижелер фосфориттердің химиялық құрамы және әртүрлі элементтер мен қосылыстардың болуы туралы құнды ақпарат береді. Осы элементтердің әртүрлі салаларда фосфориттердің сапасы мен қолданылуына әсерін зерттеу үшін қосымша зерттеулер жүргізілуі мүмкін.

Алынған деректерді толықтыру және салыстыру мақсатында кескіндік электронды микроскоп қондырғысының көмегімен алынған микроқұрылымдылық және элементтік-салмақтық талдау нәтижелері 1-сурет және 2-кестеде көрсетілген.



Сурет 1. Шилісай фосфориттерінің микроқұрылымы және элементтік-салмақтық құрамы

Сканерлеуші электронды микроскоптың (SEM) көмегімен алынған фосфат жынысының бейнесі жынысты құрайтын фосфат минералдарының жеке дәндері туралы егжей-тегжейлі түсінік береді. Сурет тасберіш фосфориттеріндегі апатит дәндерінің пішіндері мен өлшемдерінің әртүрлілігін, сондай-ақ болуы мүмкін кез келген қосындыларды немесе қоспаларды көрсетеді. SEM кескіні сонымен қатар апатит дәндерінің жыныстағы таралуын, соның ішінде фосфориттердің түзілуі кезінде

пайда болуы мүмкін кез келген текстураларды немесе құрылымдарды көрсетеді. Бұл ақпарат тау жыныстарының пайда болуына әкелген геологиялық процестерді түсіну үшін өте маңызды және осы кен орындарынан фосфат минералдарын барлау және өндіру үшін құнды ақпарат береді. SEM кескінінің назар аударарлық ерекшеліктерінің бірі-шеттері мен беттері жақсы анықталған апатит дәндерінің ұсақ кристалды құрылымы. Бұл тасберіш фосфориттеріндегі апатит дәндеріне тән және олардың бақыланатын ортада, мысалы, апатит минералдарының шөгуге қолайлы жағдайлар болған шөгінді бассейндерде пайда болуын көрсетеді.

Кесте 2. Шилісай фосфориттерінің элементтік-салмақтық құрамы

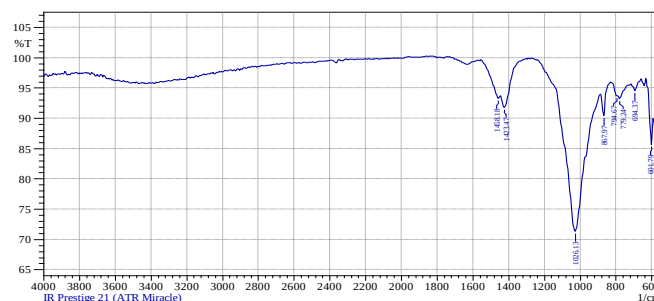
Элемент	Салмақтық құрамы, %	Оксидтері	Оксидтерге қайта есептегендегі құрамы, %
C	7.26	-	-
O	48.24	-	-
F	2.55	-	-
Na	0.18	Na ₂ O	0.24
Mg	0.14	MgO	0.23
Al	1.21	Al ₂ O ₃	2.28
Si	14.23	SiO ₂	30.43
P	8.10	P ₂ O ₅	18.55
S	0.28	-	-
K	1.15	K ₂ O	1.38
Ca	11.31	CaO	15.82
Fe	1.36	Fe ₂ O ₃	1.94

SEM кескіні сонымен қатар фосфат жынысындағы апатит минералдарының тазалығы туралы ақпарат береді. Жыныстағы кез келген қоспалар немесе қоспалар оның тыңайтқыш өндірісінде қолдануға жарамдылығына, сондай-ақ оның жалпы сапасына әсер етуі мүмкін. SEM кескіні жыныста болуы мүмкін кез келген ластаушы заттарды анықтауға көмектеседі және тыңайтқыш өндіру

үшін фосфат жыныстарын таңдау және өңдеу үшін құнды ақпарат береді.

Фосфат жынысының SEM бейнесі жыныстың құрамы мен құрылымы және оны құрайтын апатиттің жеке дәндері туралы кең ақпарат береді. Бұл ақпарат фосфориттерді тыңайтқыш өндіруге жарамдылығын түсіну және барлау мен өндіру жұмыстарына қажетті мәлімет ретінде қолданылады.

Зерттелетін үлгілердің элементтік-салмақ құрамын зерттеу фосфориттердің құрамындағы негізгі элементтердің болуын және олардың санын анықтады. Мәліметтерден фосфор мен фосфор (V) оксидінің концентрациясы сәйкесінше 8.10% және 18.55% құрайды, бұл негізгі элементтерді және олардың кейбірін оксидтерге қарай бағалау нәтижесінде анықталды. 1-суреттегі және 2-кестедегі ақпаратта зерттелген үлгілерде фтордың айтарлықтай болуын көрсетеді. Сонымен қатар, фосфорит үлгілерінде алюминий, кремний және кальций сияқты қосымша компоненттер бар.



Сурет 2. Шилісай фосфориттерінің ИК-Фурье спектроскопиялық түсірілімі

2-суретке сәйкес Шилісай фосфориттерінің ИК-Фурье спектроскопиялық түсірілімі және 3-кестеде шындыры көрсетілген.

Кесте 3. Шилісай фосфориттері ИК-Фурье спектроскопиялық түсірілімінің шындыры

No	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	563.21	86.477	2.113	570.93	547.78	1.218	0.095
2	601.79	85.619	6.204	628.79	590.22	1.723	0.457
3	694.37	94.527	1.400	713.66	659.66	1.090	0.152
4	779.24	93.215	2.472	825.53	729.09	2.367	0.513
5	794.67	93.655	0.235	829.39	790.81	0.873	-0.024
6	867.97	90.399	3.988	883.40	829.39	1.514	0.297
7	1026.13	71.278	24.952	1234.44	887.26	20.359	15.330
8	1423.47	91.730	2.729	1442.75	1303.88	2.075	0.419
9	1458.18	93.259	1.076	1550.77	1446.61	1.705	0.133

Шилісай фосфорит үлгісінің ИК спектрі екі негізгі минералдың, фосфат пен кварцтың болуын анық көрсетеді. Спектрдегі қарқынды жолақтар осы минералдарға сәйкес келеді және олардың болуын анықтау үшін қолданылады. 794-867 см⁻¹-де табылған дублет үлгіде шамамен 15% кварц бар екенін көрсетеді, бұл айтарлықтай мөлшер. Бұл дублет кварцтың болуының маркері ретінде қызмет етеді және оның үлгідегі концентрациясы туралы ақпарат береді. Сонымен қатар, 563 см⁻¹ шындыры кейбір саз минералдарының болуын көрсетеді. Бұл шындыр үлгінің минералды құрамы туралы ақпарат береді және пайда болған қалыптасу және өзгеру процестерін түсінуге көмектеседі [12]. Фосфаттарды ИК-Фурье-спектрометриялық зерттеу нәтижелері тиісті қарқындылықтағы шындыр сериясы ретінде ұсынылған. Шындыр үлгідегі молекулалық бөлшектердің тән

тербелмелі режимдеріне сәйкес келеді және олардың қарқындылығы әр түрдің салыстырмалы көптігі туралы ақпарат береді.

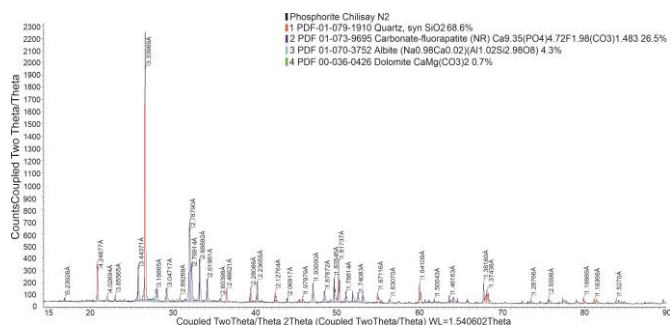
Бұл жағдайда ИК Фурье спектрометрінің нәтижелері тоғыз шындыр көрсетеді 563.21, 601.79, 694.37, 779.24, 794.67, 867.97, 1026.13, 1423.47 және 1458.18 см⁻¹. Бұл шындыр үлгіде белгілі бір молекулалық түрлердің болуын көрсетеді және олардың қарқындылығы әр түрдің салыстырмалы көптігі туралы ақпарат береді.

601.79 см⁻¹ шындыры, әдетте, фосфаттарда байқалатын PO₄-3 иондарының тербелістерінің болуына байланысты болуы мүмкін. 694.37 см⁻¹ шыңы бөлшектердің тербелісіне байланысты болуы мүмкін P-O-P, ал 779.24 см⁻¹ шындыры P=O қосылыстардың тербелісіне сәйкес келеді. 1026.13 см⁻¹ шыңы P-O-H бөлшектерінің тербелісіне байланысты болуы мүмкін, ал 1423.47 және

1458.18 см⁻¹ шыңдары P-O-C бөлшектерінің тербелісіне байланысты болуы мүмкін [12].

Шилісай фосфорит үлгісінің ИҚ спектрі үлгідегі әртүрлі минералдардың болуы, концентрациясы және химиялық құрамы туралы құнды ақпарат береді. Бұл ақпарат үлгіні қалыптастыру және өзгерту процестерін зерттеу және оның қалыптасқан геологиялық жағдайлары туралы қорытынды жасау үшін пайдаланылуы мүмкін.

Шилісай фосфориттерінің рентгендік құрылымдық зерттеулерінің нәтижелері 3-суретте және 4-кестеде көрсетілген. Бұл зерттеулер Шилісай фосфориттерінің фазалық құрамын анықтауға және олардың минералогиялық құрамы туралы кешенді түсінік алуға бағытталған.



Сурет 3. Шилісай фосфориттерінің диффрактограммасы

Кесте 4. Шилісай фосфоритінің XRD талдауы негізінде анықталған фазалар

Pattern #	Compound Name	Formula	S-Q
PDF 01-079-1910	Quartz, syn	SiO ₂	68.6%
PDF 01-073-9695	Carbonate-fluorapatite (NR)	Ca _{9.35} (PO ₄) _{4.72} F _{1.98} (CO ₃) _{1.483}	26.5%
PDF 01-070-3752	Albite	(Na _{0.98} Ca _{0.02} (Al _{1.02} Si _{2.98} O ₈))	4.3%
PDF 00-036-0426	Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	0.7%

3-суретте үлгідегі әртүрлі минералды фазаларды көрсететін Шилісай фосфориттерінің рентгенографиясы көрсетілген. Дифракция үлгісіндегі шыңдар үлгідегі минералдардың тән кристалдық құрылымдарына сәйкес келеді және олардың қарқындылығы әрбір минералды фазаның салыстырмалы мазмұны туралы ақпарат береді.

4-кестеде Шилісай фосфориттерінде кездесетін минералды фазалардың егжей-тегжейлі талдауы, олардың кристалдық құрылымы, химиялық құрамы және салыстырмалы таралуы ұсынылған. Бұл ақпарат үлгінің минералогиялық құрамын және оның тыңайтқыштар өндірісінде және басқа да өнеркәсіптік қолданбаларда қолдануға жарамдылығын түсіну үшін өте маңызды.

Рентгендік құрылымдық зерттеулердің нәтижелері Шилісай фосфориттерінің минералогиялық құрамы туралы жан-жақты түсінік береді. Осы зерттеулерден алынған ақпаратты Шилісай фосфориттерін тыңайтқыш өндіру және соңғы өнімнің сапасын жақсарту үшін өңдеуді оңтайландыру үшін пайдалануға болады.

Шилісай фосфориттерінде жүргізілген рентгендік құрылымдық зерттеудің нәтижелері үлгінің 26.5% карбонат-фторапатитпен тұратындығын көрсетті. Бұл осы заттардағы PO₄³⁻ фосфат топтарының едәуір бөлігі CO₃²⁻ карбонат тобымен алмастырылғанын көрсеткен басқа арнайы фосфорит зерттеулеріне сәйкес келеді [13].

Алайда, конкрециялық фосфориттердің басқа зерттеулерімен салыстырғанда [14], Шилісай сынамасында 0.7% карбонатты типті фосфориттер мен СаMg(CO₃)₂ доломитті қосылыстардың табылуы салыстырмалы түрде аз. Бұл үлгінің құрамы жағынан басқа белгілі фосфориттерден ерекшеленетінін немесе осы зерттеуде қолданылатын әдістер басқа зерттеулерде қолданылатындар сияқты сезімтал емес екенін көрсетуі мүмкін. Фосфорит үлгісінде 68.6% кварцтың болуы басқа белгілі фосфорит зерттеулеріне сәйкес келеді [15], олар сонымен қатар кварцтың осы заттардың жалпы құрамдас бөлігі екенін анықтаған. Үлгіде 4,3% альбиттің тең пропорцияда болуы альбиттің тасберіш фосфориттерінде жиі кездесетін минерал екенін анықтаған басқа зерттеулерге де сәйкес келеді.

Тасберіш фосфориттерін рентгендік құрылымдық зерттеу нәтижелері карбонат-фторапатит, кварц және альбитті қоса алғанда, үлгідегі минералдар бойынша басқа конкрециялық фосфорит зерттеулеріне сәйкес келеді. Алайда, басқа зерттеулермен салыстырғанда [16] сынамада карбонат типті фосфориттер мен доломит қосылыстарының төмен анықталуы сынама құрамындағы айырмашылықтарды немесе қолданылатын әдістердегі айырмашылықтарды көрсетуі мүмкін.

Үлгінің құрамындағы фазалық өзгерістерді сипаттау мақсатында жүргізілген дифференциалды-термиялық талдаудың нәтижелері 4-суретте көрсетілген.



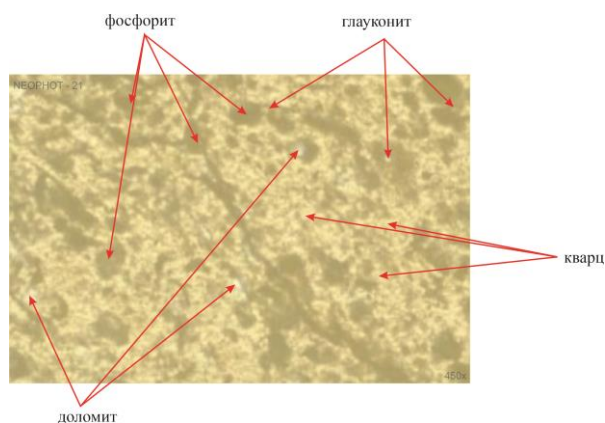
Сурет 4. Шилісай кен орны төменсұрыпты фосфориттерінің дериватограммасы

Үлгінің дифференциалды термиялық талдауының (DTA) нәтижелері үлгідегі құрылымдық судың ыдырауы 70-180°C температура аралығындағы эндотермиялық әсерлермен сипатталғанын көрсетті. Кварцтың модификациялық түрленуі 200°C және одан жоғары температурада байқалады, ал үлгідегі құрамында карбонаты бар қосылыстардың ыдырауы 700°C температурада басталады. Бұл нәтижелер үлгінің термиялық мінез-құлқы және оған әртүрлі температуралар әсер еткенде болатын құрылымдық өзгерістер туралы маңызды ақпарат береді [17-18].

ДТТ 82 минуттан кейін үлгінің 6.67% жоғалуы да маңызды салдарға әкеледі. Бұл үлгінің жоғары температурада айтарлықтай өзгерістерге ұшырағанын көрсетеді, бұл оның кейбір құрылымдық компоненттерінің жоғалуына әкелуі мүмкін. Бұл ақпарат материалтану, геология, керамика және материалдардың

жылу әрекетін түсіну маңызды басқа салалардағы қосымшалар үшін өте маңызды.

Тұтастай алғанда, ДТТ нәтижелері үлгінің құрылымдық құнды бейнесін береді және оған әртүрлі температуралар әсер еткенде болатын құрылымдық өзгерістер туралы түсінік береді. Бұл нәтижелер болашақ зерттеулер мен жаңа материалдар мен технологияларды әзірлеу үшін пайдаланылуы мүмкін. Шилісай фосфориттерінің минералогиялық түсірілімі 5-суретте көрсетілген.



Сурет 5. Шилісай кен орны төменсұрыпты фосфориттерінің минералогиялық құрамы

Шилісай фосфориттерінің минералогиялық құрамын зерттеу кезінде тасберіш түрінде фосфат минералдарының болуы анықталды. Кендеудің бұл түрі Шилісай фосфориттерінің айрықша белгісі болып саналады. Сонымен қатар, үлгінің едәуір бөлігі кварц сияқты минералдардан тұратыны анықталды. Сондай-ақ, аз мөлшерде болса да, гидрослюдтер тобындағы минерал глаукониттің болуы байқалады. Глауконит темір алюминий силикатынан, кварцтан және калий оксидтерінен тұратын тұрақсыз құрамды минерал болып саналады. Ол әдетте шөгінді жыныстарда кездеседі және тығыздығы 2.6 г/см^3 , минералогиялық шкала бойынша 2-3 қаттылық мәніне ие [19]. Үлгіде доломиттер болғанымен, олар аз мөлшерде табылды, бұл кальцитпен шатасуға әкелуі мүмкін. Алайда, доломиттің кристалдық құрылымы кальций мен магний иондарының үш ось бойымен қозғалуымен сипатталады, бұл ерекше белгі ретінде қызмет етеді [20].

Тұтастай алғанда, минералогиялық зерттеудің нәтижелері Шилісай фосфориттерінің минералогиялық құрамы және олардың басқа минералды түзілімдерден ерекшеленетін ерекше сипаттамалары туралы жаңа түсінік береді. Тасберіш фосфат минералдарының болуы және доломит кристалдарындағы иондардың тән қозғалысы минералдың қасиеттері мен құрылымын тереңірек түсінуге мүмкіндік береді.

4. Қорытынды

Шилісай фосфориттері олардың химиялық, фазалық және минералогиялық құрамын анықтауға бағытталған кешенді зерттеу нысаны ретінде таңдалды. Зерттеулер нәтижесінде алынған мәліметтер осы кен орнының фосфориттерінің заттық құрамына толық сипаттама береді және бұрын белгілі болған ақпаратты толықтырады. Құрамында фосфор бар өнімдерді алу үшін фосфориттердің негізгі компоненті – фосфор пентоксиді жеткіліксіз екендігі анықталды. Бұл тұжырым фосфор

пентоксидінің құрамына негізделген, ол шикізаттың осы өнімдерді өндіруге жарамдылығын анықтаудағы негізгі компонент болып табылады.

Зерттеу нәтижелері құрамында фосфор бар өнімдерді өндіру үшін жаңа шикізат көздерін іздеу және игеру тұрғысынан маңызды. Жиналған ақпарат осы саладағы қосымша зерттеулерді бағыттау және құрамында фосфор бар шикізаттың басқа ықтимал көздерін анықтау үшін пайдаланылуы мүмкін. Сонымен қатар, осы зерттеу нәтижесінде алынған мәліметтер тыңайтқыштар мен басқа да фосфорлы өнімдерді өндіруде практикалық қолданыста пайдалы болады. Шилісай фосфориттерінің химиялық және минералогиялық құрамы туралы жиналған ақпаратты өндіріс процесін оңтайландыру және соңғы өнімнің сапасын жақсарту үшін пайдалануға болады.

Жалпы, Шилісай фосфориттерін зерттеу бұл кен орнын жақсы түсінуге ықпал етті және құрамында фосфор бар өнімдерді өндіру үшін шикізаттың жаңа көздерін барлау және игеру үшін құнды ақпарат берді. Бұл зерттеудің нәтижелері осы саладағы болашақ зерттеулер үшін пайдалы нұсқаулық болып табылады және тыңайтқыштар мен басқа да фосфор бар өнімдерді өндіруде практикалық маңызы бар.

Әдебиеттер / References

- [1] Nunes, F.C., Alves, L.J., Carvalho, C., Soares, T.M. & Prasad, M.N. (2020). Soil as a complex ecological system for meeting food and nutritional security. *Climate Change and Soil Interactions*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818032-7.00009-6>
- [2] Gobinatha, R., Ganapathyb, P., Gayathiri, E., Salunkhe, A.A., Pourghasemi, H.R. (2022). Ecoengineering practices for soil degradation protection of vulnerable hill slopes. *Computers in Earth and Environmental Sciences*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89861-4.00002-6>
- [3] Yeilagi, S., Rezapour, S., Asadzadeh, F. (2021). Degradation of soil quality by the waste leachate in a Mediterranean semi-arid ecosystem. *Scientific Reports*, 11, 11390. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-90699-1>
- [4] Usmanov, K., Chernyakova, R., Dzhusipbekov, U. (2010). Influence of modifying additives on the properties of dispersed phosphorites. *Perspectives of Innovations Economics and Business*, 6(3), 131-133. <http://dx.doi.org/10.15208/pieb.2010.98>
- [5] GOST 5716-74. Retrieved from: <https://chilisai.kz/index.php?lang=ru> (Available at 25.11.2022)
- [6] Besterekov, U., Kydralieva, A.D., Petropavlovskiy, I.A., Bolysbek, A.A. & Urakov, K.N. (2020). Results of computational and experimental studies on the production of np-fertilizers with a regulated ratio of nutrients. *Chemistry Journal of Kazakhstan*, 2(70), 257-262
- [7] Elsworth, L.R., Paley, W.O. (2008). *Fertilizers: Properties Applications and Effects*. New York, Nova Science Publishers
- [8] Nielsson, F.T. (2018). *Manual of Fertilizer Processing*. Routledge
- [9] Yu, X., Keitel, C., Dijkstra, F.A. (2021). Global analysis of phosphorus fertilizer use efficiency in cereal crops. *Global Food Security*, 29, 100545. <https://doi.org/10.1016/j.gfs.2021.100545>
- [10] Wang, H., Wu, L., Wang, X., Zhang, S., Cheng, M., Feng, H., Fan, J., Zhang, F. & Xiang, Y. (2020). Optimization of water and fertilizer management improves yield, water, nitrogen, phosphorus and potassium uptake and use efficiency of cotton under drip fertigation. *Agricultural Water Management*, 245, 106662. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2020.106662>
- [11] Vorobyov, N.I. (2015). *Technology of phosphorus and complex fertilizers: lecture texts*. Minsk
- [12] Korovkin, M.V., Ananyeva, L.G. (2016). *Infrakrasnaja spektroskopija karbonatnyh porod i mineralov*. Tomsk

- [13] Smirnov, A.A. (1974). Veshhestvennyj sostav fosforitovyh rud osnovnyh promyshlennyh mestorozhdenij SSSR. *Geologija i mestorozhdenija fosforitov*, 26, 84-101
- [14] Zhang, P. (2014). Comprehensive Recovery and Sustainable Development of Phosphate Resources. *Procedia Engineering*, 83, 37-51. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.09.010>
- [15] Hermann, L., Kraus, F., Hermann, R. (2018). Phosphorus Processing-Potentials for Higher Efficiency. *Sustainability*, 10(5), 1482. <https://doi.org/10.3390/su10051482>
- [16] Birch, W.D. (2005). Sedimentary Rocks | Phosphates. *Encyclopedia of Geology*, 2005, 120-128. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369396-9/00282-3>
- [17] Nakamoto, K. (1991). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. *John Wiley and Sons*
- [18] Papko, L.F., Kravchuk, A.P. (2013). Fiziko-himicheskie metody issledovaniya neorganicheskikh veshhestv i materialov. *Minsk*
- [19] Nriagu, J.O., Moore, P.B. (1984). Phosphate Minerals. *Springer-Verlag*
- [20] Yoder, C.H. (2006). Ionic Compounds. Applications of Chemistry to Mineralogy. *John Wiley and Sons*
- [21] Petruk, W. (2000). Applied Mineralogy in the Mining Industry. *Elsevier*
- [22] Bulakh, A.G., Zolotarev, A.A. & Krivovichev, B.G. (2008). Obshhaja mineralogija. *Moscow*

Төменсұрыпты фосфат шикізатының физика-химиялық қасиеттерін кешенді зерттеу

А.И. Кареева, А.Ә. Болысбек, У.Б. Назарбек, П.А. Абдуразава, Е.Б. Райымбеков*

М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан

*Корреспонденция үшін автор: epusur@bk.ru

Андатпа. Мақалада негізгі назар төмен сұрыпты Шилісай фосфориттерін олардың физика-химиялық қасиеттерін кешенді талдау арқылы сипаттауға аударылады. Аталған кен орын фосфориттерінің өкраны химиялық және энергодисперсиялық талдауларды, ИҚ-Фурье-спектроскопияны, рентгенқұрылымдық талдауды және минералогиялық талдауды қоса алғанда, заманауи аспаптық әдістерді пайдалана отырып зерттелді. Химиялық талдау нәтижелері бойынша тасберіш фосфориттерінің заттық құрамы анықталды, ал элементтік-салмақтық құрамы энергодисперсиялық талдау әдісімен айқындалды. ИҚ-Фурье-спектроскопия әдісімен төмен сұрыпты фосфориттердің сапалық құрамы анықталды. Осы зерттеу әдістерінің үйлесімі зерттелетін үлгілердің заттық құрамы мен сапасы туралы жан-жақты түсінік берді. Бұл зерттеу төмен сұрыпты Шилісай фосфориттері және олардың құрамында фосфор бар өнімдерге өңдеуге жарамдылығы туралы құнды ақпарат береді.

Негізгі сөздер: төменсұрыпты фосфорит, тасберіш фосфорит, фазалық құрамы, изоморфты алмасу, фосфор ангидрид.

Комплексное исследование физико-химических свойств низкосортного фосфатного сырья

А.И. Кареева, А.Ә. Болысбек, У.Б. Назарбек, П.А. Абдуразава, Е.Б. Райымбеков*

Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан

*Автор для корреспонденции: epusur@bk.ru

Аннотация. Основное внимание в статье уделяется характеристике низкосортных Чилисайских фосфоритов путем комплексного анализа их физико-химических свойств. Структура фосфоритов данного месторождения исследована с использованием современных инструментальных методов, включая химический и энерго-дисперсионный анализ, ИК-Фурье-спектроскопию, рентгеноструктурный анализ и минералогический анализ. По результатам химического анализа был определен вещественный состав желваковых фосфоритов, а элементно-массовый состав определен методом энергодисперсионного анализа. Методом ИК-Фурье-спектроскопии определен качественный состав низкосортных фосфоритов. Сочетание этих методов исследования дало всестороннее представление о вещественном составе и качестве исследуемых образцов. Это исследование предоставляет ценную информацию о низкосортных фосфоритах Чилисай и их пригодности для переработки в фосфорсодержащие продукты.

Ключевые слова: низкосортный фосфорит, желваковый фосфорит, фазовый состав, изоморфное замещение, фосфорный ангидрид.

Received: 03 December 2022

Accepted: 15 February 2023

Available online: 28 February 2023

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2023.i1.05>

Development of a simulation model for determining the coordinates of air objects based on the GNSS navigation signal reflected from the air object and received on the antenna of the navigation receiver

D.Sh. Akhmedov*, N.B. Boguspaev, A.S. Raskaliev, A.I. Samsonenko, S.Zh. Zhumagali

*Institute of Space Engineering and Technology, Almaty, Kazakhstan**Corresponding author: ajgerim.azimbaeva@mail.ru

Abstract. This article is devoted to the development of a simulation model for determining the coordinates of air objects based on the GNSS navigation signal reflected from the air object and received on the antenna of the navigation receiver. To solve the problem of radar of aerial objects using bistatic location based on the use of GNSS satellites, it was necessary to pre-evaluate the energy or energy potential of the satellite navigation signal reflected from the aerial object, which then comes to the receiving antenna of the navigation equipment of consumers. The results obtained in the form of the developed computational schemes will form the basis of the algorithmic and software of the passive radar system and will allow determining the requirements for its technical support carried out within the framework of the grant project of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan No. AP09260581. In this paper, simulation modeling is understood as such an approach to modeling complex systems, which allows us to develop a single meta-model that combines into an integral set of models of objects and processes of their interaction based on a single information and event space in a single discrete time scale, and implement the resulting meta-model in an electronically equivalent form on an electronic computer. One of the main tasks of the study of complex radio engineering systems by modeling is the choice of modeling principles that should allow the construction of the simulated system in accordance with the goals and objectives of the study in such a way that the model adequately reflects the processes and patterns of behavior of the system under study with the necessary degree of reliability and detail. One of the most productive methods of developing a software and hardware complex of simulation modeling is object-oriented modeling.

Keywords: GNSS, Global Positioning System, TLE, electronic computer, ground receiver, satellite.

1. Введение

Имитационная модель определения координат воздушных объектов по отраженному от воздушного объекта и принятому на антенну навигационного приемника навигационному сигналу ГНСС представляет собой сложную динамическую многопараметрическую систему, в которой одновременно (параллельно) происходят процессы, различные по своей физической природе, но имеющие непосредственное отношение к процессам бистатической локации воздушных объектов. Для такой сложной системы создать единую аналитическую модель не представляется возможным. Поэтому исходя из принципа многомодельности представления сложной системы, необходимо спроектировать такую совокупность математических и иных моделей объектов и процессов их функционирования и взаимодействия, которая позволила бы объединить их в рамках единой концепции моделирования.

Данная научно-исследовательская работа имеет существенную особенность, связанную с приемом и обработкой переотраженных от воздушной цели или объекта спутниковых радионавигационных сигналов ГНСС. Для этого необходимо разработать имитационную модель на основании вычислительных схем решения задачи оценки энергии отраженного от воздушного объекта навигацион-

ного сигнала, определения координат воздушного объекта, разработать программные модули для имитационных моделей оценки энергии отраженного от воздушного объекта навигационного сигнала и определения координат воздушного объекта.

Другим важным аспектом моделирования таких сложных систем является то, что процесс моделирования таких сложных процессов невозможно без использования средств вычислительной техники. Как правило, моделирование реальных сложных систем предполагает достаточно сложные математические вычисления, оперируют большими объемами хранимых и обрабатываемых данных, что накладывает дополнительные ограничения и требования на процесс построения модели. Использование компьютеров для осуществления процесса моделирования предполагает в свою очередь наличие некоторой упорядоченной последовательности процесса разработки, адаптации и реализации моделей и алгоритмов их моделирования в виде интегрированного программного комплекса, который должен осуществлять процесс реализации метамоделей сложной системы на машинном языке в компьютере, или, используя другой термин, в электронно-эквивалентной форме.

В настоящее время основным методом исследования таких сложных систем, как бистатическая радиолокация,

онная система на основе использования спутниковых навигационных сигналов ГНСС, позволяющим изучать функционирование объекта и его частей на ЭВМ с учетом практически всех основных и второстепенных влияющих факторов, в условиях, наиболее полно отражающие реальные условия функционирования, является метод имитационного моделирования. По существу, имитационное моделирование является одним из немногих подходов в настоящее время, на основе которого можно построить адекватную структуру системы и определить ее основные технические и функциональные спецификации.

Моделирование сложных систем на современных компьютерах по своей сути является дискретным. Это также требует своего учета при формировании имитационной модели и реализации ее на ЭВМ. В настоящее время для формального описания процессов дискретного моделирования стандартом de facto стала «диаграмма состояний» (statechart diagram) объектов исследуемой системы, введенная Д. Харелом для описания процессов дискретного моделирования. В настоящее время «диаграмма состояний» нашла свое отражение в стандарте языка UML, основной формы объектно-ориентированного моделирования [1].

«Диаграмма состояний» представляет собой простую и очень наглядную форму визуального представления динамического поведения объектов.

Имитационная модель сложной системы рассматривается как совокупность математических моделей составляющих ее элементов, в которой декомпозиция исследуемой системы на компоненты производится с учетом структуры проектируемой или изучаемой системы; в качестве законов поведения могут использоваться как строгие математические зависимости, так и экспериментальные данные, полученные в результате натурных экспериментов; поведение системы во времени иллюстрируется заданными динамическими образами. Имитационное моделирование на цифровых вычислительных машинах является одним из наиболее мощных средств исследования, в частности, сложных динамических систем. Как и любое компьютерное моделирование, оно дает возможность проводить вычислительные эксперименты с еще только проектируемыми системами и изучать системы, натурные эксперименты с которыми, из-за соображений безопасности или дороговизны, не целесообразны. В тоже время, благодаря своей близости по форме к физическому моделированию, это метод исследования доступен более широкому кругу пользователей [2].

2. Методы и материалы

В данной работе под имитационным моделированием понимается такой подход к моделированию сложных систем, позволяющий разработать единую метамодель, объединяющую в целостную совокупность модели объектов и процессов их взаимодействия на основе единого информационно-событийного пространства в единой дискретной шкале времени, и реализовать полученную метамодель в электронно-эквивалентной форме на ЭВМ.

Одним из наиболее продуктивных методик разработки программно-технического комплекса имитационного моделирования является объектно-ориентированное моделирование. Использование объектно-ориентированного моделирования позволяют объединить множество моде-

лей объектов и процессов сложной системы в единую имитационную метамодель, которая затем реализуется в электронно-эквивалентном виде на компьютере.

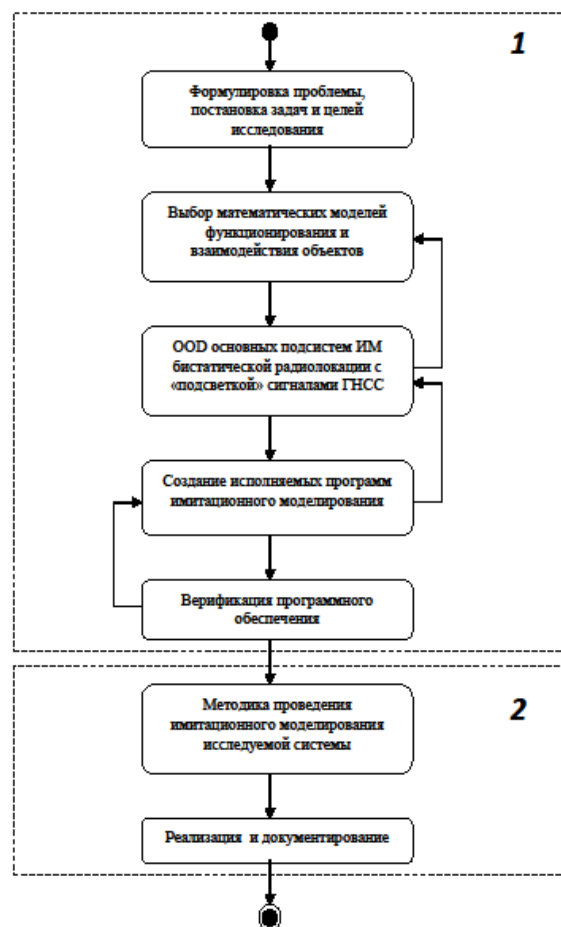


Рисунок 1. Общий алгоритм построения имитационной модели системы бистатической радиолокации с использованием в качестве «подсветки» навигационных сигналов ГНСС

Основным принципом определения координат воздушного объекта является возможность использования спутниковых навигационных сигналов ГНСС для «подсветки» воздушных объектов.

Исходя из этого, основным первичным источником информации для бистатической радиолокации воздушных объектов является использование навигационных сигналов ГНСС. На текущий момент в состав глобальной навигационной спутниковой системы ГНСС входят: GPS, NAVSTAR, ГЛОНАСС, Beidou, Galileo. Поэтому использование спутниковых навигационных сигналов ГНСС позволит использовать спутниковые навигационные приемники практически всех мировых производителей [3].

Следующая подсистема, которая непосредственно принимает навигационные сигналы ГНСС - это GPS-приемник с антенной. Для реализации концепции, заложенной в математические модели, необходимы GPS-приемники с антеннами двух типов:

- антенна с узкой диаграммой направленности;
- антенна с круговой диаграммой направленности.

Это позволит получить на первую антенну (с узкой диаграммой направленности) переотраженные от воздушных объектов (ВО) навигационные сигналы ГНСС, и

определить псевдодальности ($P_{\text{пл}ij}$), являющиеся оценкой расстояния распространения навигационного сигнала от i -го навигационного космического аппарата - так называемые «невидимые» НКА, до ВО и далее от ВО до антенны. Под «невидимыми» НКА понимаются навигационные спутники, от которых на антенну с узкой диаграммой направленности не приходят навигационные сигналы при отсутствии в зоне видимости этой антенны воздушных объектов. Как только в зоне видимости появляются ВО, то навигационные сигналы от «невидимых» НКА, отражаясь от ВО, попадают в зону видимости узконаправленной антенны с GPS-приемником.

Вторая антенна позволит получить «сырые» данные, по которым можно будет определить координаты «невидимых» спутников, которые имеют обозначения как координаты j -го НКА (x_j, y_j, z_j).

Для увеличения надежности определения координат j -го НКА (x_j, y_j, z_j), предусматривается получение координат «невидимых» спутников, используя TLE-данные. TLE данные можно получить по запросу с TLE-сервера службы NORAD [4].

После приема и предварительной обработки полученных данных, вся эта информация передается в вычислительное устройство для последующего анализа и определения координат воздушного объекта по отраженному от воздушного объекта и принятому на антенну навигационного приемника радиосигналов ГНСС на основе эллипса решений [4].

От GPS-приемника с узкой диаграммы направленности будет поступать информация о номерах спутников, которые попадают в зону видимости этой антенны, и если в зону видимости этой антенны попадает ВО, то и номера «невидимых» НКА и псевдодальности до них. Со второго GPS-приемника с круговой диаграммой направленности в этот блок будут поступать данные о номерах всех спутников, которые видит данная антенна, орбитальные параметры, по которым можно рассчитать координаты спутников.

С TLE-сервера, по запросу, поступает информация, необходимая для расчета движения НКА, представленная в виде TLE-файла.

Общая структура бистатической системы радиолокации воздушных объектов с использованием спутниковых навигационных сигналов ГНСС для «подсветки» воздушных объектов в виде диаграммы пакетов UML представлена на рисунке 2.

Рассмотрим структуру пакета, содержащего GPS-приемник с узконаправленной антенной. Назовем этот пакет – RecGPSNarrowBeam. В состав данного пакета должен входить GPS-приемник с антенной с узкой диаграммой направленности. На вход этой антенны могут поступать:

- навигационные сигналы НКА, которые попадают в зону видимости этой антенны, при этом навигационные сигналы других НКА не могут попасть в этот пакет;
- навигационные сигналы НКА, сигналы от которых поступают на GPS-приемник этого пакета только потому, что эти навигационные приемники отражены от ВО.

Выходные данные этого пакета содержат:

- номера НКА, сигналы от которых попадают на антенну этого пакета;
- псевдодальности до этих НКА;
- углы места, азимуты, уровни сигналов «видимых» НКА.

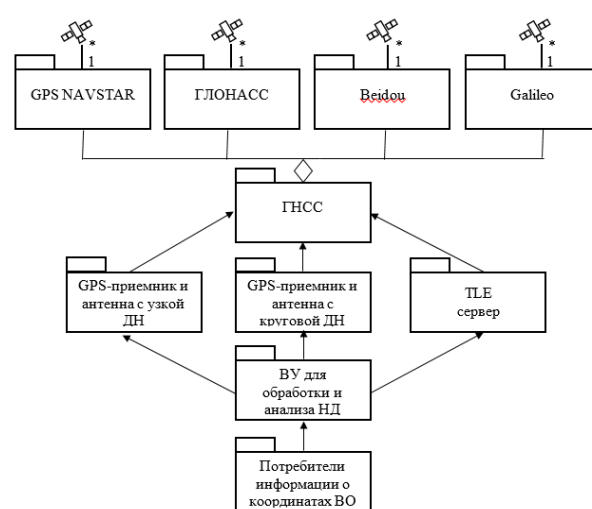


Рисунок 2. Структура бистатической системы радиолокации воздушных объектов с использованием спутниковых навигационных сигналов ГНСС для «подсветки» воздушных объектов в виде диаграммы пакетов UML

На рисунке 3 представлена структура пакета «RecGPSNarrowBeam».



Рисунок 3. Структура пакета «RecGPSNarrowBeam»

Рассмотрим структуру следующего пакета, содержащего GPS-приемник с антенной, имеющей круговую диаграмму направленности. Назовем этот пакет – RecGPSOmniDir. В состав данного пакета должен входить GPS-приемник с антенной с круговой диаграммой направленности. На вход этой антенны могут поступать навигационные сигналы всех видимых НКА.

Выходные данные этого пакета содержат:

- номера видимых НКА, сигналы от которых попадают на антенну этого пакета;
- псевдодальности до этих НКА;
- орбитальные параметры видимых НКА для возможности определения координат этих НКА.

После приема и обработки спутниковых навигационных данных, вся предварительно обработанная информация поступает обработчику навигационных данных, который обозначен на рисунке 2 как пакет «NavDataHandler».

В состав данного пакета входят четыре основных модуля:

- 1) Обработка данных NMEA, анализ и выявление «невидимых» НКА и определение для них отраженных псевдодальностей.

2) Обработка «сырых» данных, определение для перечня «невидимых» спутников их координат и прямых псевдодалностей.

3) Расчет орбитальных параметров и их координат для перечня «невидимых» спутников по данным TLE.

4) Решение навигационной задачи определения координат воздушного объекта на основе эллипса решений.



Рисунок 4. Структура обработчика навигационных данных пакета «NavDataHandler»

В первом модуле происходит прием, обработка и анализ входных данных с пакета «RecGPSNarrowBeam». В этом модуле происходит обработка и анализ строк протокола NMEA. Определяются номера НКА, участвующие в расчете координат, по каждому спутнику определяются данные: угол места, азимут, уровень сигнала. К этим данным добавляются псевдодалности по каждому видимому НКА, которые выбираются из «сырых» данных. При этом после получения из второго модуля списка номеров, видимых круговой антенной, определяются номера потенциально «невидимых» спутников.

Во втором модуле также определяются номера НКА, участвующие в расчете координат, по каждому спутнику определяются данные: угол места, азимут, уровень сигнала. К этим данным добавляются псевдодалности по каждому видимому НКА, которые выбираются из «сырых» данных. Формируется список «видимых» НКА, который передается в первый модуль.

В третьем модуле, в зависимости от частоты обновления информации на сервере TLE-файлов, формируется запрос на обновление TLE-файлов. После получения TLE-файлов происходит расчет орбитальных параметров по каждому НКА для прогноза параметров его движения.

В четвертом модуле происходит непосредственное решение навигационной задачи на основе эллипса решения и определяются координаты воздушного объекта. После решения этой навигационной задачи происходит передача полученных координат ВО потенциальным потребителям.

На рисунке 4 представлена структура обработчика навигационных данных пакета «NavDataHandler».

Таким образом в данном разделе представлена статическая структура бистатической системы радиолокации воздушных объектов с использованием навигационных сигналов ГНСС.

3. Результаты и обсуждение

Для моделирования динамических аспектов функционирования программно-технической системы определения координат воздушных объектов по отраженному от воздушного объекта и принятому на антенну навигационного приемника навигационному сигналу ГНСС используем следующие диаграммы языка визуального моделирования UML:

- диаграммы перехода состояний;
- диаграммы последовательности взаимодействия объектов системы.

Анализ функционирования подсистем исследуемой системы позволил построить следующие диаграммы.

Рассмотрим составную диаграмму перехода состояний первого модуля пакета «NavDataHandler», реализующую две функции – обработка и анализ данных протокола NMEA и обработка, и анализ «сырых» данных, представленную на рисунке 5.

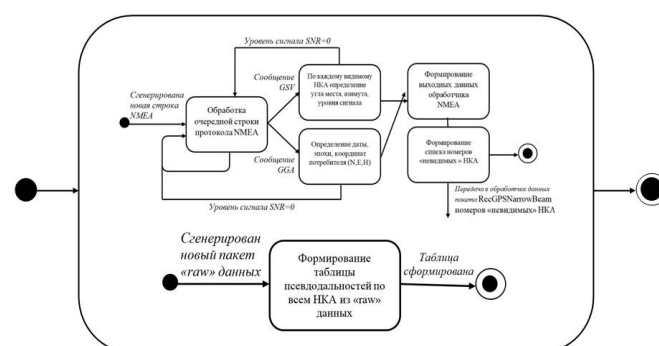


Рисунок 5. Составная диаграмма перехода состояний первого модуля пакета «NavDataHandler»

Рассмотрим первую из них – обработка и анализ данных протокола NMEA. После генерации очередной строки данных NMEA, начинается ее обработка. Рассматривается первое слово. Покажем обработку на примере обработки сообщения по ГНСС GPS NAVSTAR. Рассматриваем только сообщения типа \$GPGSV и \$GPGGA, другие сообщения игнорируются. Сообщение \$GPGSV передает подробную информацию по всем НКА рабочего созвездия, включая: номер спутника, угол места и азимут нахождения НКА, уровень принимаемого навигационного сигнала в дБ, из сообщения \$GPGGA выделяются геодезические координаты местонахождения GPS-приемника (N, E, H). Эти сформированные выходные данные сохраняются в соответствующей таблице. Кроме того, с модуля обработки «сырых» данных в данный модуль передаются номера всех «видимых» в данную эпоху НКА, что позволяет в модуле обработки данных протокола NMEA определить множество номеров «невидимых» НКА [5].

Вторая функция составной диаграммы – обработка и анализ поступивших «сырых» данных. Как только сформирован новый пакет «сырых» данных, начинается его обработка и анализ, целью которого является выделение псевдодалностей $P_{пщ}$. Наряду с выделением псевдодалностей «видимых» спутников формируется таблица номеров «видимых» НКА, которая по завершению анализа передается в блок обработки и анализа данных с пакета с GPS-приемником, сопряженным с узконаправленной диаграммой, что позволяет этому модулю выделить список номеров «невидимых» НКА.

После окончания процесса формирования выходных данных первого модуля пакета «NavDataHandler», они передаются в четвертый модуль пакета «NavDataHandler».

Рассмотрим функции второго модуля пакета «NavDataHandler». В целом он идентичен функционированию первого модуля пакета «NavDataHandler», за исключением того, что в данном модуле рассматриваются все «видимые» в данном полушарии НКА. Эта составная диаграмма представлена на рисунке 6.

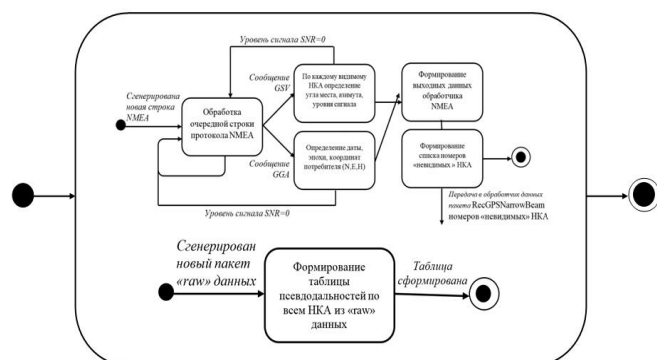


Рисунок 6. Составная диаграмма перехода состояний второго модуля пакета «NavDataHandler»

Входными данными для четвертого модуля являются псевдодальности $P_{пц}$ списка «невидимых» НКА, координаты «невидимых» НКА, координаты местонахождения фазового центра приемной антенны с узкой диаграммой направленности. Диаграмма перехода состояний четвертого модуля пакета «NavDataHandler» приведена на рисунке 7.

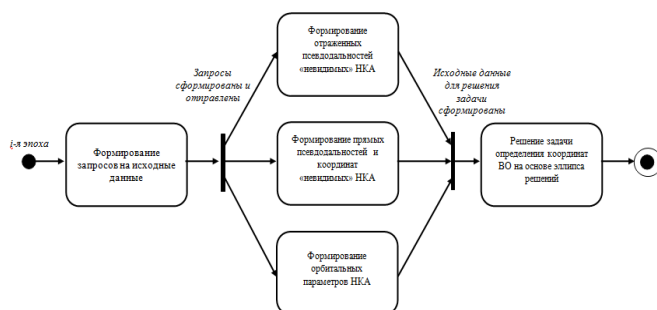


Рисунок 7. Диаграмма перехода состояний четвертого модуля пакета «NavDataHandler»

Эти данные подаются на вход программного обеспечения решения задачи бистатической локации воздушного объекта. После решения задачи определения координат ВО они передаются потребителям.

Для представления общей картины взаимодействия объектов и подсистем этой программно-технической системы, разработана диаграмма последовательности взаимодействия объектов программно-технической системы, которая приведена на рисунке 8.

Данная диаграмма показывает, как во временной шкале осуществляется один цикла обработки, последовательно или параллельно взаимодействуют подсистемы и модули программно-технической системы бистатической радиолокации. Из представленных на рисунке 8 семи пакетов, четыре: модуль определения координат ВО, обработчик TLE-файла, а также их обработчики

данных модулей RecGPSNarrowBeam и RecGPSOmniDir имеют конечное время существования, тогда как модули ГНСС, RecGPSNarrowBeam и RecGPSOmniDir не ограничены временными рамками. Это связано с тем, что НКА ГНСС работают практически непрерывно, соответственно данных навигационных сигналов также вынуждены функционировать практически без остановок, по крайней мере в рамках одного цикла работ.

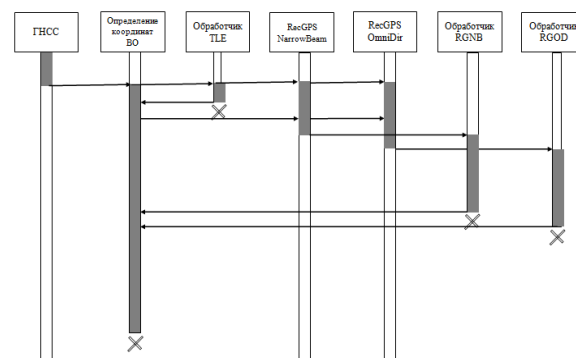


Рисунок 8. Диаграмма последовательности взаимодействия объектов программно-технической системы определения координат воздушных объектов по отраженному от воздушного объекта и принятому на антенну навигационного приемника навигационному сигналу ГНСС

Таким образом, в соответствии с общим алгоритмом построения имитационной модели системы бистатической радиолокации с использованием в качестве «подсветки» навигационных сигналов ГНСС, спроектированы основные статические и динамические диаграммы, описывающие работу имитационной модели. На основе разработанных диаграмм теперь перейдем к разработке программных модулей программного обеспечения имитационного моделирования процесса определения координат воздушного объекта по отраженному от воздушного объекта и принятому на антенну навигационного приемника навигационных сигналов ГНСС.

4. Выводы

Разработана имитационная модель определения координат воздушного объекта по отраженному от воздушного объекта и принятому на антенный навигационный приемник радиосигналов ГНСС. Новизна исследования заключается в построении имитационной модели определения координат воздушной цели по отраженному от нее навигационному радиосигналу на основе применения эллипса растворов. Полученные результаты в виде разработанной имитационной модели составляют основу алгоритмического и программного обеспечения пассивной радиолокационной системы, позволяющей определять требования к ее техническому обеспечению. Значимость работы определяется целью проводимого исследования - создание пассивной радиолокационной технологии обнаружения воздушных объектов как в интересах сил ПВО, так и для гражданской авиации.

Финансирование

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP09260581).

Литература / References

- [1] GOST 32448. (2013). Global'naja navigacionnaja sputnikovaja sistema. Apparatura potrebitelej navigacionnaja grazhdanskogo naznacheniya dlja raket-nositelej, razgonnyh blokov i kosmicheskikh apparatov. Tehnicheskie trebovaniya. M.: Izdatel'stvo standartov
- [2] Solov'ev, Ju.A. (1998). Tochnost' opredeleniya odnositel'nyh koordinat i sinhronizacii shkal vremeni ob'ektov pri ispol'zovanii sputnikovyyh radionavigacionnyh sistem. Radiotekhnika, IPRZhR
- [3] Global'naja navigacionnaja sputnikovaja sistema GLONASS Interfejsnyj kontrol'nyj dokument. (2016). Retrieved from: <https://russianspacesystems.ru/wp-content/uploads/2016/08/IKD.-Obshh.-opis.-Red.-1.0-2016.pdf>
- [4] Kozlov, I.N., Vostretsov, A.G. (2019). About the possibility of using satellite navigation systems as illumination signals in passive radar stations. *Proceedings of the Russian higher school Academy of sciences*, 2019, 43(2), 27–37. <http://dx.doi.org/10.17212/1727-2769-2019-2-27-37>
- [5] Kiryushkin, V.V.; Cherepanov, D.A. (2016). Coordinates Estimation of the Air Target in the Multiitem Observation System «Navigation Satellites – the Air Target – the Ground Receiver». *Journal of Siberian Federal University: Engineering&Technologies*, 2016, 9(8), 1171-1182. <http://doi.org/10.17516/1999-494X-2016-9-8-1172-1182>
- [6] Barhatov, A.V., Verem'ev, V.I., Kovalev, D.A., Kononov, A.A. & Mihajlov, V.N. (2013). Radars with Transmitters-of-Opportunity. Part 1: State-of-the-Art. *Innovations*, 9(179), 114-119
- [7] Voskresenskii, D.I. (2012). Microwave devices and antennas. Phased array design (4th edition). Moscow, Radiotekhnika Publ.
- [8] China Satellite Navigation Office. (2019). BeiDou Navigation Satellite System Signal In Space Interface Control Document. Retrieved from: <http://en.beidou.gov.cn/SYSTEMS/Officialdocument/201902/P020190227601370045731.pdf>
- [9] Bhuiyan, M.Z.H., Söderholm, S., Thombre, S., Ruotsalainen, L. & Kuusniemi, H. (2014). Implementation of a Software-defined BeiDou Receiver. *Lecture Notes in Electrical Engineering*, Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-642-54737-9_65

Әуе объектісінен шағылысқан және антеннаға қабылданған навигациялық қабылдағыш ГНСС навигациялық сигналы бойынша әуе объектілерінің координаттарын айқындаудың имитациялық моделін әзірлеу

Д.Ш. Ахмедов*, Н.Б. Богуспаев, А.С. Раскалиев, А.И. Самсоненко, С.Ж. Жұмағали

Ғарыштық техника және технологиялар институты, Алматы, Қазақстан

*Корреспонденция үшін автор: ajgerim.azimbaeva@mail.ru

Андатпа. Бұл мақала әуе объектісінен шағылысқан және антеннаға қабылданған навигациялық қабылдағыш ГНСС навигациялық сигналы бойынша әуе объектілерінің координаттарын анықтаудың имитациялық моделін әзірлеуге арналған. ГНСС спутниктерін пайдалану негізінде бистатикалық орынды пайдалана отырып, әуе объектілерін радиолокациялау міндетін шешу үшін әуе объектісінен шағылысқан спутниктік навигациялық сигналдың энергиясын немесе энергетикалық әлеуетін алдын ала бағалау қажет болды, содан кейін ол тұтынушылардың навигациялық аппаратурасының қабылдау антеннасына келеді. Өзірленген есептеу схемалары түріндегі алынған нәтижелер пассивті радиолокация жүйесінің алгоритмдік және бағдарламалық қамтамасыз етілуіне негіз болады және ҚР БҒМ № АР09260581 гранттық жобасы шеңберінде жүргізілетін оны техникалық қамтамасыз етуге қойылатын талаптарды айқындауға мүмкіндік береді. Бұл жұмыста Имитациялық модельдеу дегеніміз-біртұтас дискретті уақыт шкаласында біртұтас ақпараттық-оқиға кеңістігі негізінде объектілер мен олардың өзара әрекеттесу процестерінің модельдерін біртұтас жиынтыққа біріктіретін және алынған метамодельді электронды есептеу машинасында электронды-эквивалентті түрде жүзеге асыратын біртұтас метамодельді жасауға мүмкіндік беретін күрделі жүйелерді модельдеуге деген көзқарас. Модельдеу арқылы күрделі радиотехникалық жүйелерді зерттеудің негізгі міндеттерінің бірі модельдеу принциптерін таңдау болып табылады, олар модельденген жүйені зерттеудің мақсаттары мен міндеттеріне сәйкес құруға мүмкіндік беруі керек, осылайша модель зерттелетін жүйенің мінез-құлқының процестері мен заңдылықтарын қажетті сенімділік пен егжей-тегжейлі көрсетеді. Имитациялық модельдеудің бағдарламалық-техникалық кешенін әзірлеудің ең өнімді әдістерінің бірі объектіге бағытталған модельдеу болып табылады. Объектіге бағытталған модельдеуді қолдану күрделі жүйенің көптеген объектілері мен процестерін біртұтас Имитациялық метамодельге біріктіруге мүмкіндік береді, содан кейін ол компьютерде электронды эквивалентті түрде жүзеге асырылады.

Негізгі сөздер: ЖНСЖ, жаһандық позициялау жүйесі, TLE, электронды есептеу машинасы, жер қабылдағыш, жерсерік.

Разработка имитационной модели определения координат воздушных объектов по отраженному от воздушного объекта и принятому на антенну навигационного приемника навигационному сигналу ГНСС

Д.Ш. Ахмедов*, Н.Б. Богуспаев, А.С. Раскалиев, А.И. Самсоненко, С.Ж. Жұмағали

Институт космической техники и технологии, Алматы, Казахстан

*Автор для корреспонденции: ajgerim.azimbaeva@mail.ru

Аннотация. Данная статья посвящена разработке имитационной модели определения координат воздушных объектов по отраженному от воздушного объекта и принятому на антенну навигационного приемника навигационному сигналу ГНСС. Для решения задачи радиолокации воздушных объектов с использованием бистатической локации на основе использования спутников ГНСС, необходимо было предварительно оценить энергию или энергетический потенциал спутникового навигационного сигнала, отраженного от воздушного объекта, который затем приходит на приемную антенну навигационной аппаратуры потребителей. Полученные результаты в виде разработанных вычислительных схем лягут в основу алгоритмического и программного обеспечения системы пассивной радиолокации и позволят определить требования к ее техническому обеспечению, проводимых в рамках грантового проекта МОН РК № AP09260581. В данной работе под имитационным моделированием понимается такой подход к моделированию сложных систем, позволяющий разработать единую метамодель, объединяющую в целостную совокупность модели объектов и процессов их взаимодействия на основе единого информационно-событийного пространства в единой дискретной шкале времени, и реализовать полученную метамодель в электронно-эквивалентной форме на электронной вычислительной машине. Одной из основных задач исследования сложных радиотехнических систем путем моделирования является выбор принципов моделирования, которые должны позволить осуществить построение моделируемой системы в соответствии с поставленными целями и задачами исследования таким образом, чтобы модель адекватно отражала процессы и закономерности поведения исследуемой системы с необходимой степенью достоверности и детализации. Одним из наиболее продуктивных методик разработки программно-технического комплекса имитационного моделирования является объектно-ориентированное моделирование. Использование объектно-ориентированного моделирования позволяют объединить множество моделей объектов и процессов сложной системы в единую имитационную метамодель, которая затем реализуется в электронно-эквивалентном виде на компьютере.

Ключевые слова: ГНСС, система глобального позиционирования, TLE, электронная вычислительная машина, наземный приемник, спутник.

Received: 02 November 2022

Accepted: 15 February 2023

Available online: 28 February 2023

CONTENTS

<i>Dosmukhamedov N.K., Zholdasbay E.E.</i> METHOD FOR THE SEPARATION OF NON-FERROUS METALS AND REE FROM THE MOTHER LIQUOR OF THE CRYSTALLIZATION PROCESS $AlCl_3 \cdot 6H_2O$	5
<i>Mukhametkhan Ye., Mukhametkhan M., Zhabalova G.G., Tleugabulov S.M., Kovalev D.A., Koishina G.M.</i> A REVIEW OF EXPERIMENTS WITH THE AIM OF ELIMINATING HIGH AMOUNTS OF PHOSPHORUS IN THE COMPOSITION OF LISAKOVSK CONCENTRATE.....	13
<i>Nurpeisova A., Shevko V., Aitkulov D., Kushakova L.</i> OPTIMIZATION OF THE ELECTROTHERMAL PRODUCTION OF FERROSILICON FROM THE LEACHING TAILINGS OF THE OXIDIZED COPPER ORE OF ALMALY.....	19
<i>Kareeva A.I., Bolysbek A.A., Nazarbek U.B., Abdurazova P.A., Raiymbekov Y.B.</i> COMPREHENSIVE STUDY OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF LOW-GRADE PHOSPHATE RAW MATERIALS.....	25
<i>Akhmedov D.Sh., Boguspaev N.B., Raskaliev A.S., Samsonenko A.I., Zhumagali S.Zh.</i> DEVELOPMENT OF A SIMULATION MODEL FOR DETERMINING THE COORDINATES OF AIR OBJECTS BASED ON THE GNSS NAVIGATION SIGNAL REFLECTED FROM THE AIR OBJECT AND RECEIVED ON THE ANTENNA OF THE NAVIGATION RECEIVER.....	32

МАЗМҰНЫ

<i>Досмұхамедов Н.Қ., Жолдасбай Е.Е.</i> $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ КРИСТАЛДАНУ ПРОЦЕСІНІҢ МАТТЫҚ ЕРІТІНДІСІНЕН ТҮСТІ МЕТАЛДАР МЕН ЖСЭ БӨЛУ ӘДІСІ.....	5
<i>Мухаметхан Е., Мухаметхан М., Жабалова Г.Г., Тлеугабұлов С.М., Ковалев Д.А., Қойшина Г.М.</i> ЛИСАКОВ БАЙЫТПАСЫНЫҢ ҚҰРАМЫНДАҒЫ ЖОҒАРЫ МӨЛШЕРДЕГІ ФОСФОРДЫ ЖОЮ МАҚСАТЫНДА ЖАСАЛҒАН ТӘЖІРИБЕЛЕРГЕ ШОЛУ.....	13
<i>Нурпеисова А., Шевко В., Айтқұлов Д., Кушакова Л.</i> АЛМАЛЫ ТОТЫҚҚАН МЫС КЕНІН ШАЙМАЛАУ ҚАЛДЫҚТАРЫНАН ФЕРРОСИЛИЦИЙДІҢ ЭЛЕКТРОТЕРМИЯЛЫҚ ӨНДІРІСІН ОҢТАЙЛАНДЫРУ.....	19
<i>Кареева А.И., Болысбек А.Ә., Назарбек У.Б., Абдуразова П.А., Райымбеков Е.Б.</i> ТӨМЕНСҰРЫПТЫ ФОСФАТ ШИКІЗАТЫНЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН КЕШЕНДІ ЗЕРТТЕУ.....	25
<i>Ахмедов Д.Ш., Богуспаев Н.Б., Раскалиев А.С., Самсоненко А.И., Жұмағали С.Ж.</i> ӘУЕ ОБЪЕКТІСІНЕН ШАҒЫЛЫСҚАН ЖӘНЕ АНТЕННАҒА ҚАБЫЛДАНҒАН НАВИГАЦИЯЛЫҚ ҚАБЫЛДАҒЫШ ГНСС НАВИГАЦИЯЛЫҚ СИГНАЛЫ БОЙЫНША ӘУЕ ОБЪЕКТІЛЕРІНІҢ КООРДИНАТТАРЫН АЙҚЫНДАУДЫҢ ИМИТАЦИЯЛЫҚ МОДЕЛІН ӘЗІРЛЕУ.....	32

СОДЕРЖАНИЕ

Досмухамедов Н.К., Жолдасбай Е.Е. СПОСОБ ВЫДЕЛЕНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И РЗЭ ИЗ МАТОЧНОГО РАСТВОРА ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ $AlCl_3 \cdot 6H_2O$	5
<i>Мухаметхан Е., Мухаметхан М., Жабалова Г.Г., <u>Глеугабулов С.М.</u>, Ковалев Д.А., Койшина Г.М.</i> ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПРОВЕДЕННЫХ В ЦЕЛЯХ УДАЛЕНИЙ ВЫСОКОГО ФОСФОРА ИЗ ЛИСАКОВСКОГО КОНЦЕНТРАТА.....	13
<i>Нурпеисова А., Шевко В., Айткулов Д., Кушакова Л.</i> ОПТИМИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРОСИЛЛИЦИЯ ИЗ ХВОСТОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОКИСЛЕННОЙ МЕДНОЙ РУДЫ АЛМАЛЫ.....	19
<i>Кареева А.И., Болысбек А.Ә., Назарбек У.Б., Абдуразова П.А., Райымбеков Е.Б.</i> КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИЗКОСОРТНОГО ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ.....	25
<i>Ахмедов Д.Ш., Богуспаев Н.Б., Раскалиев А.С., Самсоненко А.И., Жұмағали С.Ж.</i> РАЗРАБОТКА ИМИТАЦИОННОЙ МОДЕЛИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КООРДИНАТ ВОЗДУШНЫХ ОБЪЕКТОВ ПО ОТРАЖЕННОМУ ОТ ВОЗДУШНОГО ОБЪЕКТА И ПРИНЯТОМУ НА АНТЕННУ НАВИГАЦИОННОГО ПРИЕМНИКА НАВИГАЦИОННОМУ СИГНАЛУ ГНСС	32

Учредитель: Satbayev University

Регистрация:

Министерство информации и общественного развития Республики Казахстан
№ KZ19VPY00056529 от 30.09.2022г.

Официальный сайт: <https://vestnik.satbayev.university/index.php/journal/>

Основан в августе 1994 г. Выходит 6 раз в год

Адрес редакции:

г. Алматы, ул. Сатпаева,
22 тел.: 292-63-46

© КазНИТУ имени К.И. Сатпаева, 2023