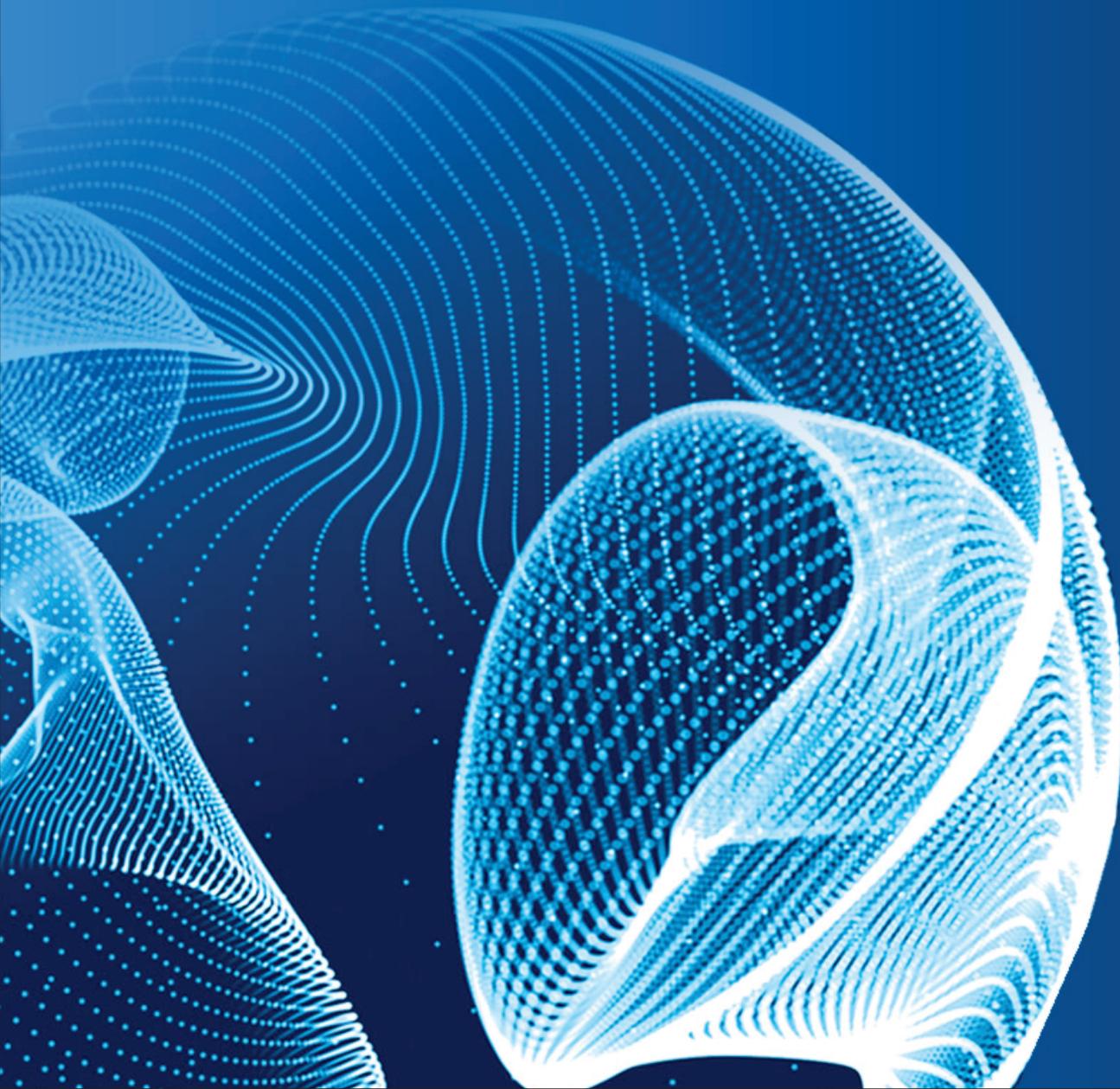


ENGINEERING JOURNAL of Satbayev University

Volume 146 (Issue 6)
December 2024



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 Utku 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

Omirsirik 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 Тау-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 Utku 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 Тау-кен-металлургия институты, Қазақстан

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

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

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

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

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

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

Reimar Seltmann, 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 Тау-кен-металлургия институты, Қазақстан

ГЛАВНЫЙ НАУЧНЫЙ РЕДАКТОР

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

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО НАУЧНОГО РЕДАКТОРА

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

Василий Лозинский, PhD, асоц.профессор, Национальный технический университет «Днепровская политехника», Украина

ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ

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

ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ

Ata Utku 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, асоц.профессор, Горно-металлургический институт Satbayev University, Казахстан

Татьяна Чепуштанова, PhD, асоц.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 Selmann, 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 «Днепровская политехника», Украина

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

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2024.i6.01>

Investigation of the composition of industrial products of vanadium production and its use for the production of heat-resistant building mixes

A.T. Khabiyev^{1,2*}, S.B. Yulussov^{1,2*}, A.K. Tuleshov¹, O.S. Baigenzhenov¹, Y.S. Merkiybayev¹, T.E. Baltabay¹

¹Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

²U.A. Joldasbekov Institute of Mechanics and Engineering, Almaty, Kazakhstan

*Corresponding author: s1981b@mail.ru

Abstract. The presented scientific article deals with the actual problem of complex processing and disposal of industrial waste from metallurgical and chemical industries in order to obtain building materials, in particular to create heat-resistant building mixtures from them. Special attention is paid to the technological processes of manufacturing heat-resistant construction mixtures from overburden, enrichment tailings, slurries and slags. A critical analysis of the current state of the processing of these types of waste and the production of heat-resistant building mixtures from them is carried out. The article provides an overview of modern technologies and their practical examples in the field of creating environmentally friendly heat-resistant construction mixtures based on recycled materials. In addition, the results of an experimental study on the development of building mixtures for the production of heat-resistant building mixtures from industrial products of vanadium production are described. The industrial product of vanadium production was investigated by chemical and X-ray spectral analysis methods. The data obtained provides an overview of the material that can be used as a component of a mixture for the production of heat-resistant construction material, applicable in obtaining various types of construction mixtures and heat-resistant blocks. To obtain heat-resistant building mixes, cement M 400, liquid glass and chamotte were mixed in various proportions, and then dried at a temperature of 100°C for 24 hours. Further, the dried materials were kept at 1000°C for 10 hours, which, to assess heat resistance, were heated in the temperature range of 800-1800°C for 30 minutes, followed by abrupt cooling with water. The resulting building heat-resistant mixtures had high strength characteristics (compressive strength from 32 to 45 MPa) and good heat resistance/heat resistance.

Keywords: waste disposal, metallurgical production, chemical production, building materials, heat-resistant construction mixtures, industrial products of vanadium production, secondary raw materials, waste recycling, environmental safety.

1. Введение

На современном этапе развития промышленности, урбанизации и роста численности населения планеты вопросы рационального использования природных ресурсов, минимизации негативного антропогенного воздействия на окружающую среду и переработки отходов производства и потребления приобретают первостепенное значение и глобальный масштаб. В условиях ужесточения экологических требований, концепции устойчивого развития и циркулярной экономики проблема комплексной, ресурсоэффективной и экологически безопасной утилизации промышленных отходов становится одной из наиболее актуальных и приоритетных задач современности [1].

В настоящее время в мире объем техногенных отходов горно-металлургического комплекса (ГМК) с каждым годом растет. В Африке они уже превышают 174 млрд тонн, 500 млн тонн металлургических шлаков накоплено в России. В Узбекистане только на предприятии «АГМК» собралось более 1 млрд тонн техногенных отходов, в Казахстане - накоплено около 20 млрд тонн [2-4].

Известно, что только около 20% этих отходов перерабатывается, остальная часть представляет серьезную угрозу для экологии [5].

Металлургическая, горнодобывающая и химическая отрасли по праву относятся к числу крупнейших источников образования колоссальных объемов различных видов отходов производства и потребления, таких как вскрышные породы, хвосты обогащения полезных ископаемых, шламы, шлаки, золошлаковые отходы, кубовые остатки и другие многотоннажные техногенные отходы [6]. Несмотря на непрерывные научно-технические усилия по разработке и внедрению ресурсосберегающих, малоотходных и безотходных технологий, подавляющее большинство образующихся промышленных отходов по-прежнему не находят должного применения и подлежат длительному складированию на специализированных полигонах, занимая обширные территории и создавая серьезную техногенную нагрузку на окружающую природную среду [7].

В этой связи одним из наиболее перспективных и экономически целесообразных направлений комплексной переработки и утилизации накопленных промышленных отходов является их применение в качестве вторичного

сырья для производства строительных материалов различного назначения, в частности для изготовления строительных жаропрочных смесей и композиций [8]. Данный подход позволяет не только эффективно решить актуальную проблему накопления, хранения и утилизации многотоннажных отходов, но и обеспечить строительную отрасль необходимыми высококачественными материалами с уникальным комплексом ценных свойств и характеристик, таких как повышенная прочность [9], термостойкость [10], жаропрочность [11], стойкость к воздействию агрессивных сред [12], негорючесть [13], стабильность структуры и размеров при циклических тепловых нагрузках и другими специфическими качествами [14-15].

В рамках представленной научной статьи исследуется возможность применения промышленных продуктов ванадиевого производства в качестве основы для получения строительных жаропрочных смесей нового поколения. Промпродукты ванадиевого производства, образующиеся в больших объемах в качестве побочного продукта переработки ванадиевых руд, представляют собой сложную многокомпонентную смесь различных соединений железа, кремния, алюминия, кальция, а также целого ряда других элементов. Благодаря своему уникальному химическому и минералогическому составу, а также специфической внутренней структуре, данные техногенные отходы могут выступать в качестве эффективного сырьевого материала для создания строительных композиций с улучшенными прочностными, термическими и другими эксплуатационными характеристиками.

В работе проводится критический анализ современного состояния проблемы переработки и утилизации промышленных отходов с получением на их основе строительных жаропрочных смесей и композиций для различных областей применения. Представлен обзор передовых технологий, перспективных материалов и практических примеров в данной сфере. Особое внимание уделяется инновационным технологическим процессам изготовления строительных жаропрочных смесей из твердых отходов горнодобывающей, металлургической, химической и других отраслей промышленности, таких как вскрышные породы, хвосты обогащения руд, шламы, шлаки, золошлаковые отходы и другие. Кроме того, подробно описаны результаты комплексных экспериментальных исследований, посвященных разработке оптимальных составов строительных жаропрочных смесей на основе промышленных продуктов ванадиевого производства, обладающих высокими прочностными характеристиками, термостойкостью, жаропрочностью и стойкостью к воздействию агрессивных сред.

Более того, существует ряд технологических решений, позволяющих перерабатывать отходы металлургического и химического производств в строительные жаропрочные смеси. Одним из наиболее распространенных методов является использование вяжущих веществ, таких как цемент или известь, для связывания отходов в строительные жаропрочные смеси [16]. Другим примером является использование хвостов обогащения горнодобывающей промышленности для изготовления строительных жаропрочных смесей [17]. Хвосты обогащения представляют собой мелкодисперсные отходы, образующиеся при обогащении руд. Они могут быть использованы в качестве заполнителя для бетонных смесей или для производства керамических строительных блоков [18]. Более того, перспективным направлением в области переработки промышленных отходов явля-

ется создание жаропрочных строительных блоков, предназначенных для использования в условиях высоких температур [19]. Такие блоки могут быть использованы для облицовки печей, котлов и других объектов, подвергающихся воздействию высоких температур [20].

Цель исследования заключается в комплексном изучении физико-химических, минералогических и технологических свойств промпродуктов ванадиевого производства, а также в разработке на их основе эффективных составов строительных жаропрочных смесей нового поколения, обладающих улучшенными эксплуатационными характеристиками, такими как высокая прочность на сжатие и изгиб, термостойкость, жаропрочность, стойкость к воздействию агрессивных сред, термоциклическая стабильность и другими ценными свойствами. Успешное достижение поставленной цели позволит не только утилизировать накопленные объемы техногенных отходов ванадиевого производства в экологически безопасной форме, но и получить новые высокоэффективные строительные материалы с улучшенными качествами для широкого применения в различных областях промышленного, гражданского, специального и высотного строительства, в том числе для возведения зданий и сооружений, эксплуатируемых в сложных климатических условиях.

2. Материалы и методы

2.1. Исходное сырье для получения строительных жаропрочных смесей

В составах использовались тонкомолотые фракции промпродукта ванадиевого производства (промпродукт) крупностью -0.2 мм на основе техногенных отходов гидromеталлургического завода ТОО «Фирма «Балауса». В качестве вяжущих, обеспечивающих формирование и первичное затвердевание использовали портландцемент марки М-400 и жидкое стекло ГОСТ 13078-81. В качестве наполнителя применяли молотый шамот из отработанного шамотного кирпича.

2.2. Методика изучения состава промпродукта для получения строительных жаропрочных смесей

Промпродукт ванадиевого производства исследовали физико-химическими методами и использовали следующие методы анализа: рентгенофлуорисцентный, рентгеноспектральный и химический.

2.3. Методика получения жаропрочных строительных смесей

Для получения жаропрочных строительных смесей промпродукт, цемент М 400, жидкое стекло и шамот были смешаны согласно таблице 1.

Таблица 1. Состав исходного сырья для получения жаропрочных строительных смесей

Расходный материал	Состав, %		
	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Промпродукт	30	35	40
Цемент М 400	20	15	10
Жидкое стекло	10	10	10
Шамот	40	40	40

Для этого цемент марки М400, промпродукт, мелко-раздробленный шамот и жидкое стекло, были перемешаны в таре и после просушены при температуре 100°C в

сушильном шкафу в течении 24 часов. Высушенный материал был отправлен на прокалку при 1000°C в течении 10 часов. После прокалки полученный материал остужали до температуры 25°C.

2.4 Методики проведения исследований

Полученные жаропрочные строительные смеси согласно методике в части 2.3 подвергали испытанию на прочность и жаростойкость, а также анализировали на влагосодержание. Оценка жаростойкости полученных жаропрочных смесей проводилась путем их нагрева в интервале температур 800-1800°C в течении 30 минут и последующим резким охлаждением водой. Нагрев образцов вели резаком пропановый марки РЗП-300, контроль температуры вели инфракрасный термометром марки COBRA-982.

3. Результаты и обсуждение

3.1 Исследование состава промпродукта ванадиевого производства

Основа промпродукта ванадиевого производства, полученного по проекту ИРН АР19676107 «Разработка технологии комплексной переработки техногенных отходов ванадиевого производства», составляет алюминий в виде корунда (Al_2O_3) – 83.77% (рисунок 1).



Рисунок 1. Промпродукта ванадиевого производства

Далее в таблицах 2 и 3 представлены химический состав промпродукта ванадиевого производства (таблица 2) и его рентгенофазовый анализ (таблица 3) с рентгенограммой (рисунок 2).

Таблица 2. Химический состав промпродукта ванадиевого производства

Наименование продукта	Содержание элементов, %											
	Na	Al	Si	P	S	K	Ca	V	Fe	Ni	Mo	O ₂
Проба	2.15	44.34	1.45	0.25	0.87	0.01	0.20	0.29	0.24	0.5	0.01	50.19

В таблице 3 представлены результаты рентгенофазового анализа состава промпродукта ванадиевого производства.

Таблица 3. Рентгенофазовый анализ состава промпродукта ванадиевого производства

Название компонента	Формула	Содержание, %
Corundum, syn	Al_2O_3	47.66%
Nickel Aluminum Oxide	$Ni_{0.941}Al_2O_{3.94}$	20.3%
η -(Al_2O_3) _{5.3333} / Aluminum Oxide	$(Al_2O_3)_{5.3333}$	23.1%
Nickel Oxide	NiO	0.84%
Sodium Sulfate	$Na_2(SO_4)$	8.1%

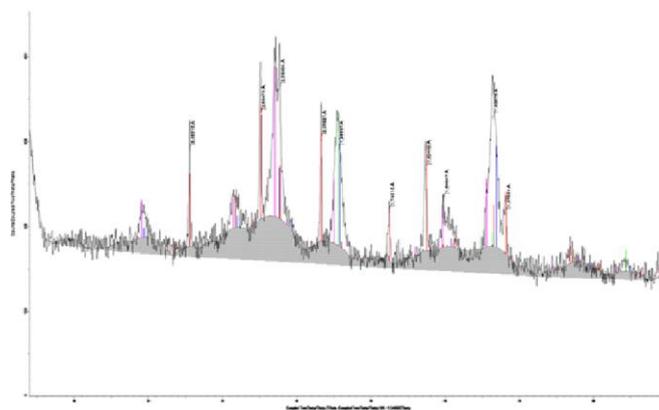


Рисунок 2. Рентгенограмма промпродуктов ванадиевого производства

По результатам рентгенофазового анализа в составе промпродуктов ванадиевого производства входят такие фазовые составляющие, как: корунд Al_2O_3 – 47.66%, сложные соединения оксидов никеля и алюминия $Ni_{0.941}Al_2O_{3.94}$ – 20.3%; оксид алюминия в η – модификации – 23.1%; оксид никеля NiO – 0.84%; сульфат натрия $Na_2(SO_4)$ – 8.1%.

Таким образом, в ходе физико-химических исследований были получены объективные данные о составе промпродукта ванадиевого производства. Эти данные дают представление о материале, который можно использовать в качестве компонента смеси для изготовления строительного жаропрочного материала, применимого в получении различных видов строительных смесей и жаропрочных блоков.

3.2 Исследование жаропрочных строительных смесей на жаростойкость, прочность, а также анализ влагосодержания

Для получения жаропрочных строительных смесей использовались промпродукт ванадиевого производства, жидкое стекло и измельченный шамот, смешанные в пропорциях согласно таблице 1 (рисунок 3).



Рисунок 3. Исходное сырье для получения жаропрочных смесей: 1 – промпродукт ванадиевого производства; 2 – жидкое стекло; 3 – измельченный шамот

Полученные по методике, представленные в в части 2.3, образцы жаропрочных строительных смесей 1-3 были испытаны на жаростойкость в интервале температур 800-1800°C (рисунки 4-6).

На рисунке 4 представлены фотографии нагрева образца - 1 (а) и после (б) проведения теста на жаропрочность, при котором строительные смеси нагревались при 1000°C в течении 15 минут.

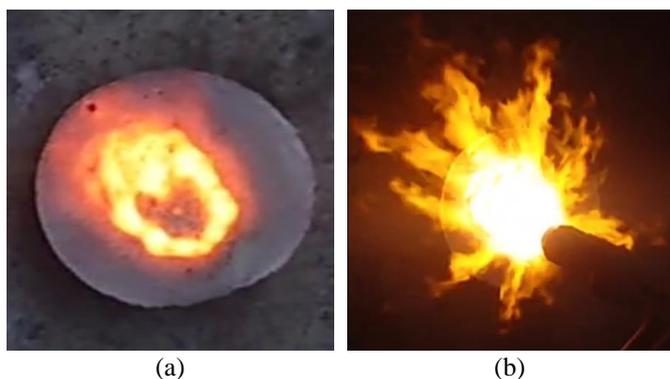


Рисунок 4. Нагрев образца – 1: (а) и после (б) при температуре от 800-1800°C

Далее на рисунке 5 представлено испытание образца 2 на жаропрочность при температуре от 800 до 1800°C в течении 30 минут.

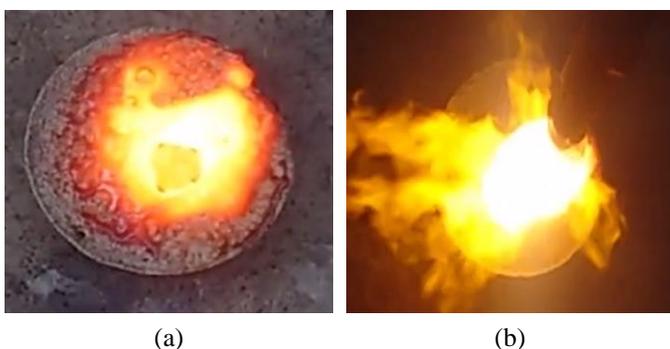


Рисунок 5. Нагрев образца – 2: (а) и после (б) при температуре от 800-1800°C

Для испытания образца 3 на жаропрочность, его также нагревали в интервале температур от 800 до 1800°C в течении 30 минут (рисунок 6).

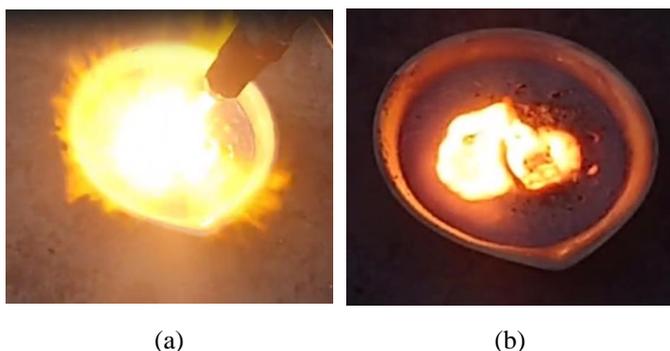


Рисунок 6. Нагрев образца – 3: (а) и после (б) при температуре от 800-1800°C

Исследования, представленные на рисунках 4-6 показали, что образцы 1-3 в течении 30 минут выдерживают термическую обработку в диапазоне температур от 800°C до 1800°C и на поверхности образцов образуется клинкер, который позволяет получить материалы с малым поглощением воды - до 5 % по влаге. Данные образцы также подвергали испытанию на прочность на сжатие, которая составила 32, 38,5 и 45 МПа соответственно для образцов 1,2 и 3.

Для более детального анализа прочностных характеристик и влагосодержания были проведены дополнительные испытания. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты испытаний образцов на прочность при сжатии и влагосодержание

Образец	Прочность при сжатии, МПа	Влагосодержание, %
1	32.0 ± 0.5	4.8 ± 0.2
2	38.5 ± 0.7	4.2 ± 0.1
3	45.0 ± 0.6	3.7 ± 0.1

Как видно из таблицы 4, прочность при сжатии увеличивается с увеличением содержания промпродукта ванадиевого производства в составе смеси. Образец 3, содержащий 40% промпродукта, показал наивысшую прочность при сжатии – 45.0 МПа. Это можно объяснить формированием более плотной структуры материала за счет взаимодействия компонентов смеси при высокотемпературной обработке.

Влагосодержание всех образцов находится в пределах 5%, что соответствует требованиям к жаропрочным строительным материалам. Наименьшее влагосодержание (3.7%) наблюдается у образца 3, что коррелирует с его наивысшей прочностью. Это указывает на формирование более закрытой пористой структуры, препятствующей проникновению влаги.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что увеличение содержания промпродукта ванадиевого производства в составе смеси приводит к улучшению как прочностных характеристик, так и влагостойкости материала. Это может быть связано с образованием при высокотемпературной обработке новых фаз, обладающих высокой прочностью и низкой гигроскопичностью.

4. Выводы

В ходе проведенного исследования по результатам химического анализа определено содержание элементов, а по результатам рентгенофазового анализа в составе промпродуктов ванадиевого производства установлен следующий фазовый состав: корунд Al_2O_3 – 47.66%, сложные соединения оксидов никеля и алюминия $Ni_{0.941}Al_2O_{3.94}$ – 20.3%; оксид алюминия в η – модификации – 23.1%; оксид никеля NiO – 0.84%; сульфат натрия $Na_2(SO_4)$ – 8.1%. Согласно полученным результатам, была предложена возможность использования промпродуктов ванадиевого производства для изготовления строительного жаропрочного материала. Для получения строительного жаропрочного материала были подготовлены образцы различного состава, включающие в себя промпродукты ванадиевого производства, цемент и жидкое стекло, а также наполнитель в виде раздробленного отработанного шамотного кирпича. Полученные образцы подвергались термической обработке в интервале температур 800-1800°C с последующим резким охлаждением водой, а далее тестировались на прочность при сжатии от 32 до 45 МПа, при этом наивысшую прочность (45 МПа) показал образец с максимальным содержанием промпродукта ванадиевого производства (40%).

Анализ влагосодержания выявил, что все образцы имеют низкое водопоглощение - до 5%, что соответствует требованиям к жаропрочным строительным материа-

лам. Наименьшее влагосодержание (3.7%) наблюдалось у образца с наивысшей прочностью, что указывает на формирование оптимальной структуры материала.

Результаты испытаний показали, что разработанные образцы могут быть использованы для изготовления строительного жаропрочного материала, применимого в получении различных видов строительных смесей и жаропрочных блоков.

Финансирование

Данное исследование было профинансировано Комитетом по науке Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант ПЦФ с ИРН - BR20280990-ОТ-23 КН МНВО РК).

References / Литература

- [1] Dong, Q., Wang, G., Chen, X., Tan, J. & Gu, X. (2021). Recycling of steel slag aggregate in portland cement concrete: An overview. *Journal of Cleaner Production*, (282), 124447. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124447>
- [2] Ilieva, D., Angelova, L., Radoykova, T., Surleva, A., Chernev, G., Vizureanu, P., Burduhos-Nergis, D.D. & Sandu, A.V. (2024). Characterization of Bulgarian Copper Mine Tailing as a Precursor for Obtaining Geopolymers. *Materials*, 17(3), 542. <https://doi.org/10.3390/ma17030542>
- [3] Mirmezami, S., Hassani, A. & Bayat, A. (2023). Evaluation of the effect of metallurgical aggregates (steel and copper slag) on the thermal conductivity and mechanical properties of concrete in jointed plain concrete pavements (JPCP). *Construction and Building Materials*, (367), 129532. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129532>
- [4] Tsaousi, G.-M., Sakkas, K.-M., Panias, D. (2022). Development of advanced materials from industrial waste, with high thermal performance. *Construction and Building Materials*, (315), 125779. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125779>
- [5] Mi, H., Yi, L., Wu, Q., Xia, J. & Zhang, B. (2022). A review of comprehensive utilization of red mud. *Waste Management & Research*, 40(11), 1594-1607. <https://doi.org/10.1177/0734242X221107987>
- [6] Edwin, R.S., Gruyaert, E. & De Belie, N. (2022). Valorization of secondary copper slag as aggregate and cement replacement in ultra-high-performance concrete. *Journal of Building Engineering*, (54), 104567. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104567>
- [7] Yang, S., Zhu, H., Pang, S., Ruan, Z., Lin, S., Ding, Y., Cao, P. & Shen, Z. (2023). Preparation a High-Performance of Ganguer-Based Geopolymer Backfill Material: Recipes Optimization Using the Taguchi Method. *Materials*, (16), 5360. <https://doi.org/10.3390/ma16155360>
- [8] Rêgo, J.H.S., Nepomuceno, A.A., Figueiredo, E.P. & Hasparyk, N.P. (2015). Microstructure of cement pastes with residual rice husk ash of low amorphous silica content. *Construction and Building Materials*, (80), 56-68. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.12.059>
- [9] Huang, Q., Yang, G., Li, C., Guo, M., Wang, T. & Jiang, L. (2023). Use of Alkali-Activated Slag as an Environment-Friendly Agent for High-Performance Stabilized Soil. *Materials*, (16), 4803. <https://doi.org/10.3390/ma16134803>
- [10] Lin, T.H., Siao, H.J., Gau, S.H., Kuo, J.H., Li, M.G. & Sun, C.J. (2023). Life-Cycle Assessment of Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash Recycling as a Feedstock for Brick Manufacturing. *Sustainability*, (15), 10284. <https://doi.org/10.3390/su151310284>
- [11] Shan, Y., Zhuang, Sh., Zhou, Y. (2023). Value-added utilization of ultrafine ferronickel slag as a novel type of high-quality mineral admixture: A feasibility study. *Journal of Building Engineering*, (79), 107925. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.107925>
- [12] Siddique, R., Kaur, D. (2012). Properties of concrete containing ground granulated blast furnace slag (GGBFS) at elevated temperatures. *Journal of Advanced Research*, 3(1), 45-51. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2011.03.004>
- [13] Ram, Sh., Ralegaonkar, R.V. (2018). Development of low thermal conductivity walling material using industrial by-product. *Journal of Cleaner Production*, (204), 767-777. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.338>
- [14] Song, Q., Guo, M.-Zh., Wang, L., Ling, T.-Ch. (2021). Use of steel slag as sustainable construction materials: A review of accelerated carbonation treatment. *Resources, Conservation and Recycling*, (173), 105740. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105740>
- [15] Bawab, J., Khatib, J., El-Hassan, H., Assi, L. & Kirgiz, M.S. (2021). Properties of Cement-Based Materials Containing Cathode-Ray Tube (CRT) Glass Waste as Fine Aggregates - A Review. *Sustainability*, 13(20), 11529. <https://doi.org/10.3390/su132011529>
- [16] Liew, Y.-M., Heah, Ch.-Y., Li, L.-y., Jaya, N.A., Al Bakri Abdullah, M.M., Tan, S.J. & Hussin, K. (2017). Formation of one-part-mixing geopolymers and geopolymer ceramics from geopolymer powder. *Construction and Building Materials*, (156), 9-18. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.110>
- [17] Xu, X., Song, J., Li, Y., Wu, J., Liu, X. & Zhang, Ch. (2019). The microstructure and properties of ceramic tiles from solid wastes of Bayer red muds. *Construction and Building Materials*, (212), 266-274. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.280>
- [18] Diao, Y., Chen, L. & Huang, Y. (2023). Experimental Study on Mechanical Properties of Concrete Containing Waste Glass and Its Application on Concrete-Filled Steel Tubular Columns. *Processes*, (11), 975. <https://doi.org/10.3390/pr11040975>
- [19] Mas, B., Cladera, A., Bestard, J., Muntaner, D., Elena López, C., Piña, S. & Prades, J. (2012). Concrete with mixed recycled aggregates: Influence of the type of cement. *Construction and Building Materials*, (34), 430-441. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.02.092>
- [20] Majdoubi, H., Makhlof, R., Haddaji, Y., Nadi, M., Mansouri, S., Semllal, N., Oumam, M., Manoun, B., Alami, J., Hannache, H. & Tamraoui, Y. (2023). Valorization of phosphogypsum waste through acid geopolymer technology: synthesis, characterization, and environmental assessment. *Construction and Building Materials*, (371), 130710. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130710>

Ванадий өндірісінің өнеркәсіптік өнімдерінің құрамын зерттеу және оны ыстыққа төзімді құрылыс қоспаларын алу үшін пайдалану

А.Т. Хабиев^{1,2}, С.Б. Юлусов^{1,2*}, А.К. Тулешов¹, О.С. Байгенженов¹, Е.С. Меркибаев¹, Т.Е. Балтабай¹

¹Satbayev University, Алматы, Қазақстан

²Ө.А. Жолдасбеков атындағы Механика және машинотану институты, Алматы, Қазақстан

*Корреспонденция үшін автор: s1981b@mail.ru

Андатпа. Ұсынылған ғылыми мақалада құрылыс материалдарын алу мақсатында, атап айтқанда, олардан ыстыққа төзімді құрылыс қоспаларын жасау үшін Металлургиялық және Химиялық өндірістердің өнеркәсіптік қалдықтарын кешенді қайта өңдеу мен кәдеге жаратудың өзекті мәселесі қарастырылады. Аршылған жыныстардан, байыту қалдықтарынан, шламдар мен шлактардан ыстыққа төзімді құрылыс қоспаларын жасаудың технологиялық процестеріне ерекше назар аударылады. Қалдықтардың аталған түрлерін қайта өңдеудің және олардан ыстыққа төзімді құрылыс қоспаларын өндірудің қазіргі жай-күйіне сыни талдау жүргізіледі. Мақалада қайталама шикізат негізінде экологиялық таза, ыстыққа төзімді құрылыс қоспаларын жасау саласындағы заманауи технологияларға және олардың практикалық мысалдарына шолу берілген. Сонымен қатар, ванадий өндірісінің өнеркәсіптік өнімдерінен ыстыққа төзімді құрылыс қоспаларын алу үшін құрылыс қоспаларының құрамын эзірлеу бойынша эксперименттік зерттеу нәтижелері сипатталған. Ванадий өндірісінің өнеркәсіптік өнімі химиялық және рентген-спектрлік талдау әдістері арқылы зерттелді. Алынған деректер құрылыс қоспаларын және жылуға төзімді блоктарды алу үшін қолданылатын құрылыстық жылуға төзімді материалдарының қоспасы ретінде пайдаланылады. Ыстыққа төзімді құрылыс қоспаларын алу үшін цемент М 400, сұйық шыны және шамот әртүрлі пропорцияларда араластырылып, содан кейін 100 °С температурада 24 сағат бойы кептірілді. Әрі қарай, кептірілген материалдар 1000°С температурада 10 сағат бойы сақталды, олар ыстыққа төзімділікті бағалау үшін 800-1800°С температура аралығында 30 минут бойы қыздырылды, содан кейін сумен күрт салқындатылды. Алынған ыстыққа төзімді құрылыс қоспалары жоғары беріктік сипаттамаларына ие болды (қысу күші 32-ден 45 МПа-ға дейін) және жақсы ыстыққа/ыстыққа төзімді.

Негізгі сөздер: қалдықтарды кәдеге жарату, металлургиялық өндіріс, Химиялық өндіріс, құрылыс материалдары, ыстыққа төзімді құрылыс қоспалары, ванадий өндірісінің өнеркәсіптік өнімдері, қайталама шикізат, қалдықтарды қайта өңдеу, экологиялық қауіпсіздік.

Исследование состава промпродукта ванадиевого производства и использование его для получения жаропрочных строительных смесей

А.Т. Хабиев^{1,2}, С.Б. Юлусов^{1,2*}, А.К. Тулешов¹, О.С. Байгенженов¹, Е.С. Меркибаев¹, Т.Е. Балтабай¹

¹Satbayev University, Алматы, Казахстан

²Институт механики и машиноведения имени академика У.А. Джолдасбекова, Алматы, Казахстан

*Автор для корреспонденции: s1981b@mail.ru

Аннотация. В представленной научной статье рассматривается актуальная проблема комплексной переработки и утилизации промышленных отходов металлургического и химического производств с целью получения строительных материалов, в частности для создания из них строительных жаропрочных смесей. Особое внимание уделяется технологическим процессам изготовления строительных жаропрочных смесей из вскрышных пород, хвостов обогащения, шламов и шлаков. Проводится критический анализ современного состояния переработки указанных видов отходов и производства из них строительных жаропрочных смесей. В статье представлен обзор современных технологий и их практических примеров в области создания экологически безопасных строительных жаропрочных смесей на основе вторичного сырья. Кроме того, описаны результаты экспериментального исследования по разработке составов строительных смесей для получения строительных жаропрочных смесей из промпродуктов ванадиевого производства. Промпродукт ванадиевого производства был исследован химическими и рентгеноспектральными методами анализа. Полученные данные дают представление о материале, который можно использовать в качестве компонента смеси для изготовления строительного жаропрочного материала, применимого в получении различных видов строительных смесей и жаропрочных блоков. Для получения жаропрочных строительных смесей цемент М 400, жидкое стекло и шамот были смешаны в различных пропорциях, а далее просушены при температуре 100 °С в течении 24 часов. Далее высушенные материалы выдерживали при 1000°С в течении 10 часов, которые для оценки жаростойкости нагревались

в интервале температур 800-1800°C в течении 30 минут с последующим резким охлаждением водой. Полученные строительные жаропрочные смеси обладали высокими прочностными характеристиками (прочность на сжатие от 32 до 45 МПа) и хорошей термостойкостью/жаростойкостью.

Ключевые слова: утилизация отходов, металлургическое производство, химическое производство, строительные материалы, строительные жаропрочные смеси, промпродукты ванадиевого производства, вторичное сырье, переработка отходов, экологическая безопасность.

Received: 03 May 2024

Accepted: 16 December 2024

Available online: 31 December 2024

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2024.i6.02>

Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by sorption with activated carbon. Review

B.K. Kenzhaliyev, S.S. Temirova, D.E. Fisher, Zh.A. Baltabekova*

Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, Almaty, Kazakhstan

*Corresponding author: zh.baltabekova@satbayev.university

Abstract. The article considers sources of hexavalent chromium in the environment, its toxicity, methods of removal, main adsorbents used for Cr(VI) removal, obtaining of carbon sorbents using different raw materials. The interpretation of the mechanism of Cr(VI) removal is given. Chromium is widely used in many industries, which results in the generation of a large amount of hazardous waste - wastewater from steel, metalworking, electroplating, tanning, automotive, paint, paper-pulp and textile plants. Chromium is one of the most dangerous inorganic pollutants because of its carcinogenic effects on biological species. In aquatic environments, chromium usually exists in the trivalent Cr(III) or hexavalent Cr(VI) state. Hexavalent chromium ions in aqueous media are highly toxic even in small amounts, and their removal from solution poses a serious wastewater treatment problem. Methods such as adsorption ion exchange, membrane separation, coagulation, chemical precipitation, extraction and electrochemical separation can remove hexavalent chromium from wastewater. Adsorption is considered to be the most efficient, economically feasible, environmentally sustainable and technologically promising process. Among adsorbents of different nature, activated carbon is the most widely used. Wood is the most common source of activated carbon but given the importance of wood in maintaining the ecosystem, alternative sources of activated carbon production are being sought. Activated carbon is produced from various materials by high temperature carbonization. Activated carbon materials have high specific surface area and developed porous structure. The micropores in activated carbon account for the physical adsorption of chromium ions. The presence of functional groups containing O and N in activated carbon affects the chemical structure and the process of chemical sorption.

Keywords: *environmental systems, hexavalent chromium, removal, sorption, activated carbon.*

1. Введение

Загрязнение окружающей среды вследствие интенсивного технологического развития и недостаточности экологических ограничений является одной из наиболее важных проблем в современном мире.

Тяжелые металлы являются основными загрязнителями водных ресурсов, так как часто присутствуют в промышленных сточных водах.

Хром, один из распространенных тяжелых металлов, в основном используется для производства феррохромовых и ферромарганцевых сплавов. Хром проникает в различные экологические системы (воздух, вода, почва и т.д.) в результате производственной деятельности: металлургия, переработка нефти, нанесение гальванических покрытий, дубление, производство аккумуляторов, текстиля и красителей [1-3]. В целом, содержание хрома в подземных водах достаточно низкое (ниже 2 мг/л), в то же время выявлены концентрации до 120 мг/л [4-6].

Соединения Cr³⁺ и Cr⁶⁺ представляют собой распространенные и стабильные образования. При этом именно соединения шестивалентного хрома – одни из наиболее опасных для живых организмов веществ даже при низких их концентрациях в воде.

Они способны проникать через клеточную мембрану за счет структурного подобия с сульфатами и реагиро-

вать с внутриклеточным материалом, взаимодействовать с ДНК. Эти вещества имеют выраженный канцерогенный и ряд других токсических эффектов [7-10].

Из-за высокой токсичности иона Cr⁶⁺ необходимы меры по снижению его концентрации до приемлемого уровня перед сбросом в водную среду. Согласно рекомендациям Всемирной организации здравоохранения, максимально допустимая концентрация хрома в питьевой воде составляет 0.05 мг/л (стандарт качества питьевой воды) [11, 12]. Допустимый предел содержания Cr⁶⁺ при сбросе в поверхностные воды составляет 0.2 мг/л в соответствии со стандартом промышленных сточных вод [11, 12].

В природных условиях адсорбция Cr⁶⁺ обычно уменьшается с увеличением pH [13]. Соединения Fe²⁺, Mn²⁺, некоторые органические соединения с сульфгидрильными группами и сульфиды могут эффективно восстанавливать Cr⁶⁺. Отмечено также, что Cr³⁺ быстро окисляется MnO₂ и постепенно кислородом воздуха.

С целью описания геохимических процессов, приводящих к восстановлению шестивалентного хрома в природных водах, была изучена реакция Cr⁶⁺ с Fe²⁺ в зависимости от pH и температуры [14]. Отмечено, скорость процесса зависит от реакционной способности и концентрации каждой разновидности Fe²⁺, присутствующей в растворе: Fe²⁺, FeOH⁺ и Fe(OH)₂. Исходя из полученных результатов сделан вывод, что восстановление Cr⁶⁺ про-

исходит в течение времени от минут до месяцев в Fe^{2+} -содержащих отложениях, почвах и водах.

Миграция соединений, содержащих ионы Cr^{3+} и Cr^{6+} , зависит от pH, наличия окислительных или восстановительных соединений, кинетики окислительно-восстановительных реакций, образования комплексов Cr^{3+} или нерастворимых солей Cr^{3+} , а также общей концентрации Cr [15]. Соли Cr^{6+} более растворимы, чем соли Cr^{3+} , что делает Cr^{6+} умеренно подвижными [16].

Cr^{6+} существует в растворе в виде мономерных ионов: H_2CrO_4 , HCrO_4^- и CrO_4^{2-} ; или в виде димерного иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (дихромат существует в кислом растворе) [17]. Ион HCrO_4^- преобладает в диапазоне pH от одного до шести, CrO_4^{2-} является единственным ионом, присутствующим при pH раствора выше 7 (рисунок 1). Хроматная и дихроматная формы Cr^{6+} (CrO_4^{2-} , HCrO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) обладают сильными окислительными свойствами и высокой растворимостью [17].

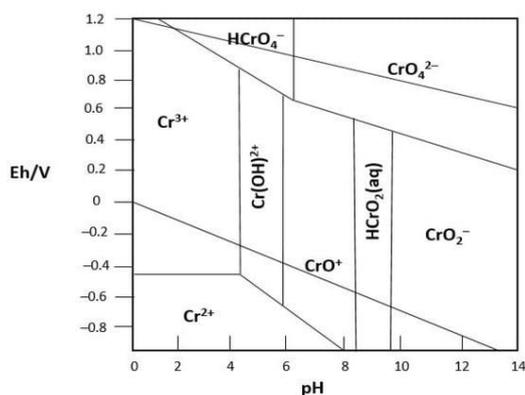


Рисунок 1. Диаграмма Пурбе для ионов Cr в водном растворе [17]

Наиболее часто используемые методы удаления Cr^{6+} из сточных вод включают восстановление [17, 18], осаждение [19], мембранную фильтрацию [20], биоредукцию и биосорбцию [21–24], ионный обмен [25] и адсорбцию [26–31].

Изучен процесс удаления хрома из сточных вод гальванического производства с использованием процесса электрохимического осаждения [19]. Гальванические сточные воды содержали Cr^{6+} в количестве 215–3860 мг/л, pH их составлял 1.5. При оптимальных условиях процесса: электрический потенциал 75 В, продолжительность 50 мин., начальный pH 3.2 остаточная концентрация Cr^{6+} в стоках составила менее 0.2 мг/л. Анализ осадка показал образование Fe_2O_3 и FeCr_2O_4 в качестве основных продуктов.

В процессе хромового дубления от 20 до 40% используемого хрома обычно попадает в сбросовые воды и оказывает вредное воздействие на окружающую среду [20]. Анализ отработанных хромовых стоков показал, что концентрация хрома находится в пределах 1300–2500 мг Cr^{6+} /л. Проведены испытания по удалению хрома с использованием опытно-промышленной мембранной установки обратного осмоса. Установлено, что мембранный метод позволяет эффективно отделять хром из сточных вод кожевенного производства.

Метод адсорбции с использованием активированного угля является одним из доступных процессов обработки отходов шестивалентного хрома. Активированный уголь

широко используется для удаления тяжелых металлов из водных систем благодаря его высокой пористости, большой площади поверхности, повышенной поглощающей способности и высокой устойчивости к термическим и химическим воздействиям.

Сорбционное удаление ионов шестивалентного хрома из водных растворов активированным углем

Адсорбция является наиболее часто используемым методом удаления тяжелых металлов из водных растворов из-за простоты эксплуатации, низкой стоимости и высокой эффективности.

В статье [32] обсуждаются источники шестивалентного хрома в природной среде, механизм удаления хрома, классификация адсорбентов и их характеристики, тенденции в синтезе и приготовлении адсорбентов. Для удаления Cr(VI) из водных растворов были исследованы адсорбенты различной природы: синтетические полимеры, активированный уголь, оксид графена, углеродные нанотрубки, биосорбенты, хитин, целлюлоза, материалы на основе мезопористого кремнезема, глинистые минералы. Большинство адсорбентов для повышения их прочностных характеристик и селективности сорбции подвергают модификации.

Отмечается, что адсорбция Cr(VI) осуществляется не только благодаря электростатическому притяжению, Cr(VI) является сильным окислителем, способным к превращению в Cr(III). Восстановление Cr(VI) до Cr(III) может происходить за счет атомов O, N и S (доноров электронов), присутствующих в большинстве адсорбентов. На механизм удаления Cr(VI) также влияют химический состав поверхности и физические свойства сорбционных материалов. Отмечается, что большинство адсорбентов используются в модифицированном виде.

В обзоре [33] представлен сравнительный анализ существующих технологий удаления шестивалентного хрома из водных растворов. Рассмотрены различные способы очистки сточных вод от хрома: адсорбция, электрохимическая обработка, физико-химические методы и биологическое удаление Cr^{3+} и Cr^{6+} из воды с учетом влияния pH, начальной концентрации Cr, температуры. Описаны преимущества и недостатки различных методов. Сделан вывод, что выбор наиболее подходящей технологии очистки зависит от исходной концентрации хрома, характеристик сточных вод и эксплуатационных затрат.

В работе [34] для удаления хрома (VI) из раствора использовали несколько активированных углей в порошкообразной и гранулированной форме, приготовленных из различного сырья и полученных разными способами активации. Проведен анализ влияния pH, концентрации исходного Cr(VI) и времени контакта углерода с раствором на эффективность сорбции Cr(VI) активированным углем. Количество удерживаемого Cr(VI) увеличивалось с повышением pH и начальной концентрации Cr(VI). Было обнаружено, что при $\text{pH} < 1$ на удерживание Cr(VI) активированным углем влияет его восстановление до Cr(III), при этом чем ниже pH, тем легче происходит процесс восстановления.

Степень адсорбции и восстановления зависит от пористости текстуры, природы и процедуры приготовления активированного угля, наилучшие результаты достигаются при использовании угля, полученного путем физической активации.

Полученный из угля активированный уголь с большой площадью поверхности ($3452.8 \text{ м}^2/\text{г}$) исследован на эффективность удаления ионов Cr(VI) из воды [35]. Максимальное поглощение 194 мг/г ионов Cr(VI) достигалось в кислой среде. Большие значения отрицательной энергии адсорбции свидетельствуют об энергетически выгодной хемосорбционной природе процесса и наличии водородных связей (слабых сил Ван-дер Ваальса).

В работе [36] путем контроля фазового превращения хрома в гидротермальных условиях Cr(VI) был полностью извлечен из опасного хромсодержащего гипсового шлама с очень высокой эффективностью – более 99.5% (рисунок 2).

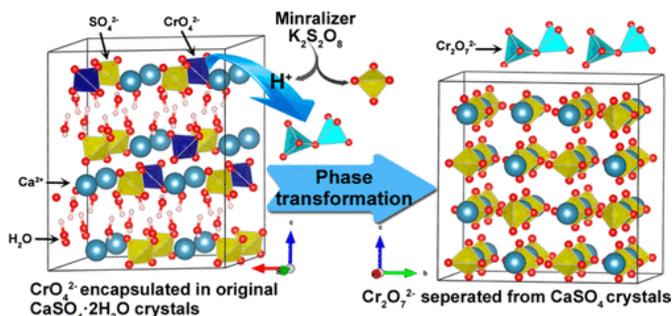


Рисунок 2. Трансформация ионов Cr^{6+} при фазовых превращениях хромсодержащего гипса [36]

С применением комплекса физико-химических методов установлено, что растворение-перекристаллизация $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в CaSO_4 является ключевым фактором для полного высвобождения, инкапсулированного Cr(VI). В кислой среде выделившийся ион CrO_4^{2-} трансформировался в ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, менее похожий по структуре на SO_4^{2-} , что препятствовало рекомбинации выделившегося иона с гипсом (рисунок 3). При этом создавались условия для роста кристаллов сульфата кальция и улучшения экстракции Cr(VI).

Для улучшения сорбционных характеристик углеродных адсорбентов (функциональности, реакционной способности, создания активных центров) проводится химическая модификация их поверхности [37, 38].

В работе [39] свежий активированный уголь и отработанный активированный уголь предварительно обрабатывали серной и азотной кислотой при нагревании. Определено влияние температуры, скорости перемешивания и pH для выбора оптимальных условий. Максимальная адсорбционная емкость адсорбентов, обработанных серной и азотной кислотой, рассчитанная по изотерме Ленгмюра, составляет 7.485 и 10.929 мг/г , соответственно. Было обнаружено, что оптимальная скорость перемешивания, температура и pH составляют 220 об/мин , 38°C и 2.0 соответственно. Установлено, что адсорбент, модифицированный азотной кислотой, обладает большей способностью удалять Cr(VI), чем адсорбент, модифицированный серной кислотой.

Целью исследования [40] являлось сравнение эффективности 2 активированных углей, полученных из древесины: один был приготовлен с последующей обработкой KOH, другой – коммерческий активированный уголь Acticarbon CXV получали путем активации H_3PO_4 . Показано, что KOH-активированный уголь является микропористым с большой площадью поверхности пор, кис-

лотно-активированный уголь имеет более мезопористую структуру. Адсорбция Cr(VI) максимальна при самых низких значениях pH (pH3) и увеличивается с температурой для обоих адсорбентов. KOH-активированный уголь демонстрирует более высокую способность к адсорбции Cr(VI), чем уголь Acticarbon CXV.

Изучена адсорбция ионов Cr(III) и Cr(VI) на образцах гранулированных активированных углей из водных растворов в диапазоне концентраций $20\text{--}1000 \text{ мг/л}$ [41]. Определены изотермы адсорбции после модификации поверхности активированного угля различными окислителями: азотной кислотой, персульфатом аммония, пероксидом водорода и газообразным кислородом при 350°C и после дегазации при различных температурах.

Увеличение концентрации Cr(III) и уменьшение Cr(VI) при окислении, а также уменьшение содержания Cr(III) и увеличение Cr(VI) при дегазации объясняются тем, что окисление углеродной поверхности усиливает количество кислых углерод-кислородных поверхностных групп, при дегазации эти поверхностные группы удаляются. Таким образом, наличие кислотных поверхностных групп усиливает адсорбцию катионов Cr(III) и подавляет адсорбцию анионов Cr(VI).

Цель исследования [42] состояла в оценке эффективности адсорбента, полученного из местного бурого угля, обработанного 4 M соляной кислотой. Результаты показывают, что модифицированный бурый эфиопский уголь является хорошим адсорбентом: удаление Cr(VI) достигало 98% при дозировках 3.5 г при исходной концентрации Cr(VI) 20 мг/л . Адсорбция ионов Cr(VI) сильно зависит от pH. Оптимальной является сильноокислая среда – pH 1, при которой Cr(VI) существует преимущественно в виде наиболее легко адсорбируемой формы HCrO_4^- . FTIR-анализ показал, что углеродный материал содержит различные кислородсодержащие функциональные группы: карбоксильную, аминную, метиленовую и гидроксильную.

Наноразмерные частицы Fe_3O_4 на поверхности углеродных микросфер могут образовывать внешнесферные комплексы с Cr(VI) и восстанавливать Cr(VI) до Cr(III) [43].

В работе [44] охарактеризована адсорбция тяжелых металлов, включая хром, активированным углем, импрегнированным Fe_3O_4 . Авторы установили, что концентрация, дозировка, pH и время контакта являются ключевыми переменными процесса. Исследования десорбции 0.1 M HCl показали, что наночастицы можно эффективно регенерировать и использовать после четырех циклов адсорбции-десорбции без потери массы.

Проведены исследования по поглощению ионов Cr(VI) из водного раствора нанокомпозитом на основе активированного угля, пропитанного магнитными наночастицами Fe_3O_4 размером 42 нм [45]. Параметры процесса, такие как концентрация Cr(VI), дозировка наночастиц Fe_3O_4 в активированном угле и pH водного раствора, были оптимизированы с помощью методологии поверхности отклика. При pH3, концентрации водного раствора 12 мг/л , дозировке 1.5 г/л получены наилучшие результаты по адсорбции Cr(VI).

В работе [46], используя в качестве сырья коммерческий активированный уголь, методом химического осаждения был получен магнитный оксид железа/активированный уголь ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$) для адсорбции

Cr(VI) в воде. Оценено влияние исходной концентрации Cr(VI), температуры и времени адсорбции на адсорбционный эффект: максимальная адсорбция Cr(VI) составила 45.3 мг/г со степенью удаления 88.8% при pH 2.0 и продолжительности 12 часов. Установлено, что удаление Cr(VI) с использованием Fe₃O₄@AC происходит в основном за счет хемосорбции, дополняемой физической адсорбцией. Механизм удаления Cr(VI) представлен на рисунке 3.

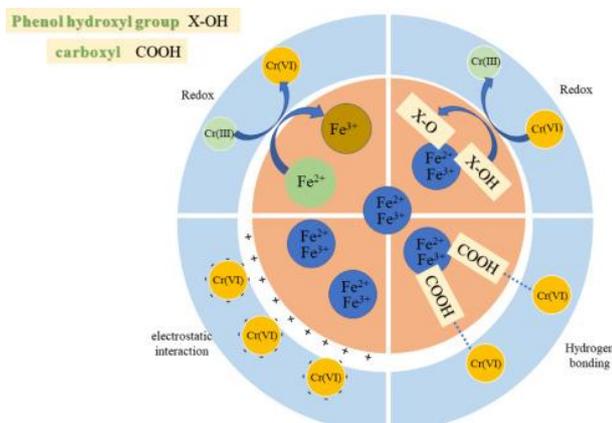


Рисунок 3. Механизм удаления Cr(VI) композиционным адсорбентом магнитный оксид железа/активированный уголь [46]

Предметом исследования [47] являлось применение модифицированного активированного угля с комбинацией оксидов железа и марганца или меди для удаления Cr(VI) из воды. Структура полученных композиционных адсорбентов изучена с применением методов БЭТ и СЭМ. Наиболее эффективным адсорбентом оказался материал углерод, модифицированный оксидами Fe-Mn: удаление Cr(VI) достигло 99.7%. Максимальная адсорбционная способность, обнаруженная с использованием модели Ленгмюра, составила 44.42 мг/г.

В работе [48] получена и использована для адсорбции ионов Cr(VI) в сточных водах нефтехимии серия эффективных магнитных композиционных адсорбентов, содержащих Fe₃O₄ и углерод. Обсуждено влияние различных факторов, таких как pH, время адсорбции, начальная концентрация ионов Cr(VI), загрузка Fe₃O₄ и время адсорбции, на характер адсорбции. Результаты показали, что адсорбент 8% Fe₃O₄@ММС демонстрирует большую адсорбционную емкость и высокую степень удаления Cr(VI), которые могут достигать 132.80 мг·г⁻¹ и 99.60%.

Известно, что материалы, полученные на основе металлоорганических соединений, так называемые металлоорганические каркасы, эффективны в адсорбции Cr(VI) благодаря их разветвленной структуре, которые можно легко функционализировать для селективной адсорбции ионов различных тяжелых металлов [49-51].

Применение в практике металлоорганических соединений затрудняется из-за их агрегатного состояния в виде тонкодисперсного порошка. В исследовании [52] предложено перспективное решение по получению пористого композиционного материала, представляющего собой активированный уголь, пропитанный металлоорганическим соединением – терефталатом железа. Новый композиционный адсорбент демонстрирует превосходное поглощение Cr(VI) по сравнению с не модифициро-

ванным активным углем, возможность повторного использования и высокую скорость адсорбции. Степень удаления Cr(VI) новым композитом достигает 85% за 50 мин, то есть его эффективность значительно выше по сравнению с коммерческими активированными углями.

Среди адсорбентов различной природы (происхождения) активированный уголь – один из важнейших материалов для удаления тяжелых металлов из промышленных сточных вод благодаря его высокой удельной поверхности и объему пор, простоте синтеза и высокой эффективности. Большинство коммерческих активированных углей обычно имеют достаточно высокую стоимость из-за процесса обработки исходного сырья, процедур регенерации и реактивации.

Необходимость в производстве недорогого и высокоэффективного активированного угля стимулировала исследования по получению угольных сорбентов на основе отходов растительного сырья с высоким содержанием углерода и низким содержанием неорганических веществ [53-56].

Исследована адсорбционная способность по отношению к ионам Cr(VI) порошкообразного активированного угля, полученного ультразвуковой обработкой семян растения Peganumharmala. Обнаружено, что приготовленный материал обладает превосходными адсорбционными свойствами с точки зрения морфологии, функциональных групп, площади поверхности и размера пор. Установлено, что процесс адсорбции включает одновременно физический процесс и химические реакции ионов Cr(VI) на гетерогенных адсорбционных центрах активированного угля. Эффективность удаления концентрации Cr(VI) более 90% была достигнута при pH3, и времени контакта 30 мин. [57].

Результаты исследований [58] показывают, что активированный уголь, полученный из семян лонгана и модифицированный гидроксидом натрия, является эффективным адсорбентом для удаления Cr(VI) из водных растворов. Полученный материал имеет большую площадь поверхности (1511.8 м²/г) и пористую структуру, оптимальное значение pH составляет 3.0, а процент удаления Cr(VI) увеличивается с увеличением дозы адсорбента.

Предложен способ удаления шестивалентного хрома из кислых водных растворов углеродом, полученным из рисовой соломы [59]. Скорлупа плодов Bael была эффективно использована в качестве прекурсора для производства микропористого активированного угля с последующей активацией ZnCl₂ [60].

Проведены работы по адсорбции Cr(VI) активированным углем из скорлупы лесного ореха [61]. Кокосовая койра рассматривается биосорбент для удаления Cr(VI) из сточных вод лабораторий [62].

Исследован процесс удаления шестивалентного хрома из водной среды активированным углем, полученным из скорлупы арахиса [63]. Изучена биосорбция иона хрома(VI) из водных растворов с использованием скорлупы грецкого ореха, фундука и миндаля [64]. Показана эффективность сорбции хрома (VI) кислотно-активированной банановой кожурой над органомонтмориллонитом в водных растворах [65, 66].

Получены химически модифицированные неорганическими кислотами активированные угли из скорлупы орехов макадами и оценена величина биосорбции Cr(VI) из водного раствора при их применении [67].

Исследована адсорбция шестивалентного хрома с использованием адсорбентов на основе кожуры тамаринда [68]. Очистка сточных вод, содержащих токсичный хром, проведена с использованием активированного угля, полученного из семян финиковой пальмы [69].

Рассмотрены различные модели адсорбции хрома (VI) из водного раствора активированным углем из жома оливок [70]. Удаление Cr(VI) из воды с использованием биоуглей, полученных из кожуры ананаса, показало потенциал адсорбции и возможность их повторного использования [71].

Осуществлено преобразование жома сахарного тростника карбонизацией при 600°C с предварительной обработкой КОН в активный уголь для удаления Cr(VI) [72]. Проведено сравнительное исследование персиковой косточки и активированных углей на основе сополимера акрилонитрила и дивинилбензола как сорбентов хрома (VI) [73].

Опилки гевеи бразильской были преобразованы в углеродистый адсорбент и использованы для удаления Cr(VI) из сточных вод. Установлено, что адсорбция Cr(VI) эффективна в нижнем диапазоне pH и при более высоких температурах [74].

Проведен анализ адсорбционной способности активированного угля, полученного из тропического дерева *Samanea saman*, исследована морфология поверхности адсорбента (наличие макро-, мезо- и микропор) в зависимости от способа его приготовления. Установлено, что полученный материал обладает превосходными характеристиками по удалению шестивалентного хрома и имеет потенциал промышленного применения [75].

Проведенные исследования показали, что сельскохозяйственные отходы могут быть успешно использованы в качестве прекурсоров для производства адсорбентов.

4. Выводы

Таким образом, данные по распространению соединений Cr⁶⁺ в почве и водной среде и, особенно, воздействию на здоровье человека свидетельствуют о их значительной экологической опасности.

Как концентрация иона Cr⁶⁺, так и общее содержание хрома определяют качество воды. Даже при низком содержании Cr⁶⁺ представляет собой канцерогенную опасность, так как легко усваивается организмом человека и вступает во взаимодействие с клеточными структурами.

В связи с этим в мире интенсивно проводятся исследования по созданию новых типов адсорбентов, характеризующихся высокой адсорбционной способностью и быстрой кинетикой процесса.

Адсорбенты на основе углеродистых материалов обладают большой площадью поверхности, высокой пористостью и активной адсорбционной способностью. Для обеспечения таких характеристик большинство адсорбентов не используются в их первоначальном виде, проводится их модификация путем обработки различными реагентами и функционализация за счет привития активных сорбционных центров.

Так как коммерческие активированные угли на основе древесины являются дорогостоящими материалами, активно осуществляется разработка альтернативных, более дешевых адсорбентов из доступных источников углерода, включая растительные материалы.

Финансирование

Данное исследование профинансировано Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № BR21882140).

References / Литература

- [1] Vimercati, L., Gatti, M.F., Gagliardi, T., Cuccaro, F., De Maria, L., Caputi, A., Quarato, M. & Baldassarre, A. (2017). Environmental exposure to arsenic and chromium in an industrial area. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(12), 11528-11535. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8827-6>
- [2] Hasan, S.M., Akber, A., Bahar, M., Islam, Az., Akbor, A., Siddique, A.B. & Islam, At. (2021). Chromium Contamination from tanning industries and phytoremediation potential of native plants: a study of savar tannery industrial estate in Dhaka, Bangladesh. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 106(6), 1024-1032. <https://doi.org/10.1007/s00128-021-03262-z>
- [3] Adriá-Cerezo, D.M., Llobat-Estellés, M. & Maurí-Aucejo, A.R. (2000). Preconcentration and speciation of chromium in waters using solid-phase extraction and atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 51(3), 531-536. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(99\)00309-4](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(99)00309-4)
- [4] Janus, J. A., Krajnc, E. I. (1990). Integrated criteria document chromium: effects. – Bilthoven: National Institute of Public Health and Environmental Protection. Retrieved from: https://hero.epa.gov/hero/index.cfm/reference/details/reference_id/1238490
- [5] Kenzhaliyev, B. (2019). Innovative technologies providing enhancement of non-ferrous, precious, rare and rare earth metals extraction. *Complex Use of Mineral Resources*, 310(3), 64-75. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.30>
- [6] Kuldeyev, E., Bondarenko, I. & Temirova, S. (2020). Promising ways to increase raw material base of the chrome industry of the metallurgical industry of the Kazakhstan. *Complex Use of Mineral Resources*, 313(2), 64-70. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.19>
- [7] Owlad, M., Aroua, M.K., Daud, W.M.A.W. & Baroutian S. (2009). Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: A review. *Water Air and Soil Pollution*, 200(1-4), 59-77. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9893-7>
- [8] Barnowski, C., Jakubowski, N., Stuewer, D. & Broekaert, J.A. (1997). Speciation of chromium by direct coupling of ion exchange chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12(10), 1155-1161. <https://doi.org/10.1039/a702120h>
- [9] Gil, R., Cerutti, S., Gásquez, J., Olsina, R. & Martinez, L. (2006). Preconcentration and speciation of chromium in drinking water samples by coupling of on-line sorption on activated carbon to ETAAS determination. *Talanta*, (68), 1065-1070. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.06.069>
- [10] Ukhurebor, K.E., Aigbe, U.O., Onyancha, R.B., Nwankwo, W., Osibote, O.A., Paumo, H.K., Ama, O.M., Adetunji, C.O. & Siloko, I.U. (2021). Effect of hexavalent chromium on the environment and removal techniques: A review. *Journal of Environmental Management*, (280), 111809. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111809>
- [11] World Health Organization. (2020). Chromium in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality. Retrieved from: https://cdn.who.int/media/docs/default-source/wash-documents/wash-chemicals/chromium.pdf?sfvrsn=37abd598_6
- [12] World Health Organization. (2006). The world health report 2006: Working together for health. Retrieved from: <https://www.who.int/publications/i/item/9241563176>
- [13] Faust, S.D., Aly O.M. (2018). Chemistry of water treatment. CRC press. <https://doi.org/10.1201/9781315139265>

- [14] Sedlak, D.L., Chan, P.G. (1997). Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(11), 2185-2192. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00077-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00077-X)
- [15] Sharma, S.K., Petrusevski, B. & Amy, G. (2008). Chromium removal from water: a review. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 57(8), 541-553. <https://doi.org/10.2166/aqua.2008.080>
- [16] Rakhunde, R., Deshpande, L. & Juneja, H.D. (2012). Chemical Speciation of Chromium in Water: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(7), 776-810. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.534029>
- [17] Barrera-Díaz, C.E., Lugo-Lugo, V. & Bilyeu, B. (2012). A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction. *Journal of Hazardous Materials*, (223–224), 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.05>
- [18] Pradhan, D., Sukla, L.B., Sawyer, M. & Rahman, P.K. (2017). Recent bioreduction of hexavalent chromium in wastewater treatment: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, (55), 1-20. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.06.040>
- [19] Kongsricharoern, N. & Polprasert, C. (1995). Electrochemical precipitation of chromium (Cr⁶⁺) from an electroplating wastewater. *Water Science and Technology*, 31(9), 109-117. [https://doi.org/10.1016/0273-1223\(95\)00412-G](https://doi.org/10.1016/0273-1223(95)00412-G)
- [20] Hafez, A.I., El-Manharawy, M.S. & Khedr, M.A. (2002). RO membrane removal of unreacted chromium from spent tanning effluent. A pilot-scale study, Part 2. *Desalination*, 144(1-3), 237-242. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00318-1](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00318-1)
- [21] Sahinkaya, E., Altun, M., Bektas, S. & Komnitsas, K. (2012). Bioreduction of Cr(VI) from acidic wastewaters in a sulfidogenic ABR. *Minerals Engineering*, (32), 38-44. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.03.014>
- [22] Chen, J., Tian, Y. (2021). Hexavalent chromium reducing bacteria: mechanism of reduction and characteristics. *Environmental Science and Pollution Research International*, 28(17), 20981-20997. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13325-7>
- [23] Zhang, R., Tian, Y. (2020). Characteristics of natural biopolymers and their derivative as sorbents for chromium adsorption: A review. *Journal of Leather Science and Engineering*, (2), 24. <https://doi.org/10.1186/s42825-020-00038-9>
- [24] Mudhoo, A., Garg, V. & Wang, S. (2012). Heavy Metals: Toxicity and Removal by Biosorption, in Lichtfouse, E. and Schwarzbauer, J. and Robert, D. (ed). *Environmental Chemistry for a Sustainable World, Netherlands: Springer*. https://doi.org/10.1007/978-94-007-2439-6_10
- [25] Sahu, S.K., Meshram, P., Pandey, B.D., Kumar, V. & Mankhand, T.R. (2009). Removal of chromium(III) by cation exchange resin, Indion 790 for tannery waste treatment. *Hydrometallurgy*, 99(3-4), 170-174. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.08.002>
- [26] Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A. & Mer'eb, M. (2002). Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Advances in Environmental Research*, 6(4), 533-540. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(01\)00079-X](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(01)00079-X)
- [27] Hokkanen, S., Bhatnagar, A., Repo, E., Lou, S. & Sillanpää, M. (2016). Calcium hydroxyapatite microfibrillated cellulose composite as a potential adsorbent for the removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, (283), 445-452. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.035>
- [28] Jiang, W., Pelaez, M., Dionysiou, D.D., Entezari, M.H., Tsoutsou, D. & O'Shea, K. (2013). Chromium(VI) removal by magnetite nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, (222), 527-533. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.049>
- [29] Deveci, H., Kar, Ya. (2013). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by bio-chars obtained during biomass pyrolysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(1), 190-196. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.08.001>
- [30] Albadarin, A.B., Mangwandi, C., Al-Muhtaseb, A.H., Walker, G.M., Allen, S.J. & Ahmad, M.N.M. (2012). Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, (179), 193-202. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.080>
- [31] Yuan, X., Wang, Yu., Wang, J., Zhou, Ch., Tang, Q. & Rao, X. (2013). Calcinated graphene/MgAl-layered double hydroxides for enhanced Cr(VI) removal. *Chemical Engineering Journal*, (221), 204-213. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.090>
- [32] Pakade, V.E., Tavengwab, N.T. & Madikizela, L.M. (2019). Recent advances in hexavalent chromium removal from aqueous solutions by adsorptive methods. *RSC Advances*, 45(9), 26142-26164. <https://doi.org/10.1039/C9RA05188K>
- [33] Islam, M.M., Mohana, A.A., Rahman, M.A., Rahman, M., Naidu, R. & Rahman, M.M. (2023). A Comprehensive review of the current progress of chromium removal methods from aqueous solution. *Toxics*, (11), 252. <https://doi.org/10.3390/toxics11030252>
- [34] Pérez-Candela, M., Martín-Martínez, J.M. & Torregrosa-Maciá, R. (1995). Chromium(VI) removal with activated carbons. *Water Research*, 29(9), 2174-2180. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00035-J](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00035-J)
- [35] Jan, S.U., Ahmad, A., Khan, A.A., Ahmad, I. & Ahmad, R. (2024). Cr(VI) sequestration by activated carbon: experimental and theoretical study. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 21(6), 5557-5568. <https://doi.org/10.1007/s13762-023-05362-1>
- [36] Liu, W., Zheng, J., Ou, X., Liu, X., Song, Y., Tian, C., Rong, W., Shi, Z., Dang, Z. & Lin, Z. (2018). Effective Extraction of Cr(VI) from hazardous gypsum sludge via controlling the phase transformation and chromium species. *Environmental Science & Technology*, 52(22), 13336-13342. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02213>
- [37] Mehdi-pour-Ataei, S., Aram, E. (2023). Mesoporous carbon-based materials: a review of synthesis, modification, and applications. *Catalysts*, 13, 2. <https://doi.org/10.3390/catal13010002>
- [38] Tripathi, P.K., Gan, L., Liu, M. & Rao, N.N. (2014). Mesoporous carbon nanomaterials as environmental adsorbents. *Journal of Nanosci. Nanotechnol.*, (14), 1823-1837. <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.8763>
- [39] Ghosh, P.K. (2009). Hexavalent chromium [Cr(VI)] removal by acid modified waste activated carbons. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 116-122. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.121>
- [40] Khezami, L., Capart, R. (2005). Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 123(1-3), 223-231. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.04.012>
- [41] Aggarwal, D., Goyal, M. & Bansal, R.C. (1999). Adsorption of chromium by activated carbon from an aqueous solution. *Carbon*, 37(12), 1989-1997. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00072-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00072-X)
- [42] Beksissa, R., Tekola, B., Ayala, T. & Dame, B. (2021) Investigation of the adsorption performance of acid-treated lignite coal for Cr (VI) removal from aqueous solution. *Environmental challenges*, (4), 100091. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100091>
- [43] Senamart, N., Deekamwong, K., Wittayakun, J., Prayoonpokarach, S., Chanlek, N., Poo-Arporn, Y., Wannapaiboon, S., Kidkhunthod, P. & Loiha, S. (2022). Structural elucidation of hexavalent Cr adsorbed on surfaces and bulks of Fe₃O₄ and α-FeOOH. *RSC Advances*, 12(39), 25578-255868. <https://doi.org/10.1039/d2ra03676b>
- [44] Jain, M., Yadav, M., Kohout, T., Lahtinen, M., Garg, V.K. & Sillanpää, M. (2018). Development of iron oxide/activated carbon nanoparticle composite for the removal of Cr(VI), Cu(II) and Cd(II) ions from aqueous solution. *Water Resources and Industry*, (20), 54-74. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2018.10.001>
- [45] Natrayan, L., Rajalakshmi, R., Singh, K.A., Patil, P.P., Veeman, D. & Paramasivam, P. (2022) Synthesis and optimization of Cr

- (VI) removal from aqueous solution by activated carbon with magnetic Fe₃O₄ nanoparticles by response surface methodology. *Adsorption Science & Technology*, 9366899. <https://doi.org/10.1155/2022/9366899>
- [46] Wu, Zh., Zhang, H., Ali, E., Shahab, A., Huang, H., Ullah, H. & Zeng, H. (2023). Synthesis of novel magnetic activated carbon for effective Cr(VI) removal via synergistic adsorption and chemical reduction. *Environmental Technology & Innovation*, (30), 103092. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103092>
- [47] Tolkou, A.K., Vaclavikova, M., Gallios, G.P. (2022). Impregnated activated carbons with binary oxides of iron-manganese for efficient Cr(VI) removal from water. *Water, Air, & Soil Pollution*, 233, 343. <https://doi.org/10.1007/s11270-022-05826-z>
- [48] Long, W., Chen, Z., Chen, X. & Zhong, Z. (2022). Investigation of the adsorption process of chromium (VI) ions from petrochemical wastewater using nanomagnetic carbon materials. *Nanomaterials*, 12(21), 3815. <https://doi.org/10.3390/nano12213815>
- [49] Li, L.L., Feng, X., Han, R., Zang, Sh. & Yang, G. (2017). Cr(VI) removal via anion exchange on a silver-triazolate MOF. *Journal of Hazardous Materials*, (321), 622-628. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.09.029>
- [50] Guo, J., Li, J. & Wang, Ch. (2019). Adsorptive removal of Cr(VI) from simulated wastewater in MOF BUC-17 ultrafine powder. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), 102909. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102909>
- [51] Abuzalat, O., Tantawy, H., Mokhtar, M. & Baraka, A. (2022). Nano-porous bimetallic organic frameworks (Fe/Co)-BDC, a breathing MOF for rapid and capacitive removal of Cr(VI) from water. *Journal of Water Process Engineering*, (46), 102537. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102537>
- [52] Abuzalat, O., Wong, D., Mohamed, A. & Elsayed, M.A. (2022). Nano-porous composites of activated carbon-metal organic frameworks (Fe-BDC@AC) for rapid removal of Cr(VI): Synthesis, adsorption, mechanism, and kinetics studies. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, (32), 1924-1934. <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02237-9>
- [53] Yrjälä, K., Ramakrishnan M. & Salo, E. (2022). Agricultural waste streams as resource in circular economy for biochar production towards carbon neutrality. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, (26), 100339. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2022.100339>
- [54] Rani, L., Kaushal, J. & Lal Shrivastav, A. (2022). Biochar as sustainable adsorbents for chromium ion removal from aqueous environment: A review. *Biomass Convers. Biorefinery*, 14(2), 6083-6096. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02784-8>
- [55] Shrivastava, P.K., Gupta S.K. (2015). Removal of chromium from waste water by adsorption method using agricultural waste materials. *International Journal of Chemical Sciences and Applications*, 6(1), 2278-6015.
- [56] Akram, M., Bhatti, H.N., Iqbal, M., Noreen, S. & Sadaf, S. (2017). Biocomposite efficiency for Cr(VI) adsorption: Kinetic, equilibrium and thermodynamics studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(1), 400-411. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.002>
- [57] Nasseh, N., Khosravi, R., Rumman, G. A., Ghadirian, M., Eslami, H., Khoshnamvand, M., Al-Musawi, T.J. & Khosravi, A. (2021). Adsorption of Cr(VI) ions onto powdered activated carbon synthesized from Peganum harmala seeds by ultrasonic waves activation. *Environmental Technology & Innovation*, (21), 101277. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101277>
- [58] Yang, J., Yu, M. & Chen, W. (2015). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by activated carbon prepared from longan seed: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, (21), 414-422. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.02.054>
- [59] Hsu, N., Wang, Sh., Liao, Y., Huang, Sh., Tzou, Y. & Huang, Y. (2009). Removal of hexavalent chromium from acidic aqueous solutions using rice straw-derived carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 1066-1070. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.112>
- [60] Gottipati, R., Mishra, S. (2016). Preparation of microporous activated carbon from Aegle Marmelos fruit shell and its application in removal of chromium(VI) from aqueous phase. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, (36), 355-363. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.03.005>
- [61] Kobya, M. (2004). Adsorption, kinetic and equilibrium studies of Cr(VI) by hazelnut shell activated carbon. *Adsorption Science and Technology*, 22(1), 51-64. <https://www.researchgate.net/publication/244738862>
- [62] Gonzalez, M.H., Araújo, G.C.L., Pelizaro, C.B., Menezes, E.A., Lemos, S.G., de Sousa, G.B. & Nogueira, A.R.A. (2008). Coconut coir as biosorbent for Cr(VI) removal from laboratory wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 159(2-3), Pp. 252-256. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.014>
- [63] Al-Othman, Z.A., Ali, R. & Naushad, Mu. (2012). Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, (184), 238-247. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.048>
- [64] Pehlivan, E., Altun, T. (2008). Biosorption of chromium(VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell. *Journal of Hazardous Materials*, 155(1-2), 378-384. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.071>
- [65] Ali, A., Saeed, Kh. & Mabood, F. (2016). Removal of chromium (VI) from aqueous medium using chemically modified banana peels as efficient low-cost adsorbent. *Alexandria Engineering Journal*, 55(3), 2933-2942. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2016.05.011>
- [66] Ashraf, A., Bibi, I., Niazi, N.K., Ok, Y.S., Murtaza, G., Shahid, M., Kunhikrishnan, A., Li, D. & Mahmood, T. (2017). Chromium(VI) sorption efficiency of acid-activated banana peel over organo-montmorillonite in aqueous solutions. *International journal of Phytoremediation*, 19(7), 605-613. <https://doi.org/10.1080/15226514.2016.1256372>
- [67] Lesoana, M., Mlaba, R.P.V., Mtunzi, F.M., Klink, M.J., Ejidike, P. & Pakade, V.E. (2019). Influence of inorganic acid modification on Cr(VI) adsorption performance and the physicochemical properties of activated carbon. *South African Journal of Chemical Engineering*, (28), 8-18. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2019.01.001>
- [68] Verma, A., Chakraborty, S. & Basu, J.K. (2006). Adsorption study of hexavalent chromium using tamarind hull-based adsorbents. *Separation and Purification Technology*, 50(3), 336-341. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.12.007>
- [69] El Nemr, A., Khaled, A., Abdelwahab, O. & El-Sikaily, A. (2008). Treatment of wastewater containing toxic chromium using new activated carbon developed from date palm seed. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 263-275. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.091>
- [70] Demiral, H., Demiral, İ., Tümsük, F. & Karabacakoglu, B. (2008). Adsorption of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models. *Chemical Engineering Journal*, 144(2), 188-196. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.01.020>
- [71] Shakyia, A., Agarwal, T. (2019). Removal of Cr(VI) from water using pineapple peel derived biochars: Adsorption potential and re-usability assessment. *Journal of Molecular Liquids*, (293), 111497. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111497>
- [72] Pratama, B.S., Aldriana, P., Ismuyanto, B. & Hidayati, A. D. S. N. (2018). Konversi ampas tebu menjadi biochar dan karbon aktif untuk penyisihan Cr(VI). *Jurnal Rekayasa Bahan Alam dan Energi Berkelanjutan*, 2(1), 7-12. <https://doi.org/10.21776/ub.rbaet.2018.002.01.02>
- [73] Duranoğlu, D., Trochimczuk, A.W. & Beker, Ü.G. (2010). A comparison study of peach stone and acrylonitrile-divinylbenzene copolymer based activated carbons as chromi-

- um(VI) sorbents. *Chemical Engineering Journal*, 165(1), 56-63. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.054>
- [74] Karthikeyan, T., Rajgopal, S. & Miranda, L.R. (2005). Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasiliensis sawdust activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 124(1-3), 192-199. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.003>
- [75] Niam, A.C., Fenelon, E., Ningsih E., Mirzayanti, Y.W. & Kristanti, E. (2022). High-efficiency adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by Samanea saman activated carbon. *Adsorption Science & Technology*, 8960379. <https://doi.org/10.1155/2022/8960379>
- [76]

Белсендірілген көмір сорбциясының сулы ерітінділерінен алтывалентті хромды алып тастау. Қысқаша шолу

Б.К. Кенжалиев, С.С. Темирова, Д.Е. Фишер, Ж.А. Балтабекова *

Металлургия және қен байыту институты, Алматы, Қазақстан

*Корреспонденция үшін автор: zh.baltabekova@satbayev.university

Аңдатпа. Мақалада, қоршаған ортадағы алтывалентті хромның яғни, оның уыттылығы, Cr(VI) алып тастаудағы қолданылатын негізгі адсорбенттер, әртүрлі шикізаттарды қолдана отырып, көмірді сорбенттерді алудың деректі көздері қарастырылады. Cr(VI) алып тастау механизмінің түсіндірмесі келтірілді. Хром өнеркәсіптің көптеген салаларында кеңінен қолданылады, демек болат құятын, металлөңдейтін, гальваникалық, былғары, автомобильді, лак және бояу жасайтын, қағазды -целлюлоза және тоқыма кәсіпорындарының ағынды суларының - қалдық үйінділеріне үлкен мөлшерде қауіп әкеледі. Хром биологиялық тұрғыдан канцерогенді әсер ететіндіктен, ең қауіпті бейорганикалық ластанушы заттардың бірі болып табылады. Әдетте, хром сулы үш валентті Cr(III) немесе алты валентті Cr(VI) күйде кездеседі. Сулы ортада, тіпті аз мөлшерде болса да алтывалентті хром иондарының уыттылығы жоғары болып келеді және оларды ерітіндіден шығарудағы ағынды суларды тазартуда күрделі мәселе тудырады. Айталық, адсорбциялық ион алмасу, мембранды бөлу, коагуляция, химиялық тұндыру, экстракция және электрохимиялық бөлу сияқты әдістермен ағынды сулардан алты валентті хромды алып тастауға болады. Адсорбция әдісі, экономикалық тұрғыдан анағұрлым тиімді, экологиялық тұрақты және технологиялық үрдіс. Әртүрлі табиғи адсорбенттердің ішіндегі анағұрлым қолданылатыны белсендірілген көмір болып табылады. Сүрек (древесина), белсендірілген көмірдің кеңінен таралған дерек көзі болып табылады, бірақ экожүйені сақтаудағы ағаштың маңыздылығын ескере отырып, белсендірілген көмір өндірудің баламалы дерек көздері іздестірілуде. Белсендірілген көмірдегі микрокеуектер хром иондарының физикалық адсорбциясын тудырады. Белсендірілген көмір құрамындағы О және N функционалдық топтары химиялық құрылым мен химиялық сорбция үрдісіне әсер етеді.

Негізгі сөздер: экологиялық жүйелер, алтывалентті хром, алып тастау, сорбция, белсендірілген көмір.

Удаление шестивалентного хрома из водных растворов сорбционным методом с использованием активированного угля. Обзор

Б.К. Кенжалиев, С.С. Темирова, Д.Е. Фишер, Ж.А. Балтабекова *

Институт металлургии и обогащения, Алматы, Казахстан

*Автор для корреспонденции: zh.baltabekova@satbayev.university

Аннотация. В статье рассмотрены источники шестивалентного хрома в окружающей среде, его токсичность, способы удаления, основные адсорбенты, используемые для удаления Cr(VI), получение угольных сорбентов с использованием различного сырья. Приведена интерпретация механизма удаления Cr(VI). Хром имеет широкое применение во многих отраслях промышленности, что приводит к образованию большого количества опасных отходов – сточных вод сталелитейных, металлообрабатывающих, гальванических, кожевенных, автомобильных, лакокрасочных, бумажно-целлюлозных и текстильных предприятий. Хром является одним из наиболее опасных неорганических загрязнителей из-за его канцерогенного воздействия на биологические виды. В водной среде хром обычно существует в состоянии трехвалентного Cr(III) или шестивалентного Cr(VI). Ионы шестивалентного хрома в водных средах высокотоксичны даже в незначительных количествах, и их удаление из раствора представляет серьезную проблему очистки сточных вод. Такие методы, как адсорбция ионный обмен, мембранное разделение, коагуляция, химическое осаждение, экстракция и электрохимическое разделение позволяют удалить шестивалентный хром из сточных вод. Адсорбция считается наиболее эффективным, экономически целесообразным, экологически устойчивым и технологически перспективным процессом. Среди адсорбентов различной природы наибольшее применение находит активированный уголь. Древесина является наиболее распространенным источником активированного угля, однако учитывая важность дерева в поддержании экосистемы, проводится поиск альтернативных источников производства активированного угля. Ак-

тивированный уголь получают из различных материалов высокотемпературной карбонизацией. Материалы из активированного угля имеют высокую удельную поверхность и развитую пористую структуру. Микропоры в активированном угле обуславливают физическую адсорбцию ионов хрома. Наличие в активированном угле функциональных групп, содержащих O и N, влияет на химическую структуру и процесс химической сорбции.

Ключевые слова: экологические системы, шестивалентный хром, удаление, сорбция, активированный уголь.

Received: 13 June 2024

Accepted: 16 December 2024

Available online: 31 December 2024

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2024.i6.03>

Development of energy-saving technology for extracting valuable components from ash and slag from power plant boilers

A.B. Dikhanbaev^{1*}, B.I. Dikhanbaev²

¹University of Energy and Communications, Almaty, Kazakhstan

²S. Seifullin Kazakh Agro Technical University, Actana, Kazakhstan

*Corresponding author: arystan.d74@gmail.com

Abstract. More than 300 million tons of ash have been accumulated in the dumps of power plants from the combustion of Ekibastuz coal, with an annual release of over 20 million tons. By 2050, the amount of ash in dumps is expected to exceed 1 billion tons, which could cause an environmental disaster in the regions. On the other hand, ash dumps contain a significant amount of valuable metals - Zn (0.3-4.0)%, Pb (0.1-0.9)%, Cd up to 0.028%, Ga, Ge - 200 g/t, and the average content of powdered gold is 0.8 g/t. The work aims to develop an energy-saving technology for extracting valuable ash components into sublimates and waste-free processing of the silicate part of the ash into a melt, suitable for the production of building materials. The novelty of the work is creating an «ideal» mixture in the melt, with the aim of coagulating particles of valuable components (Ge, Au) and mix them with Zn, followed by their rise from the melt by evaporating zinc into the gas phase. Experiments carried out on a smelting reactor operating in the «ideal» mixing – «ideal» displacement mode, when melting Zn, Ge - containing slags, proved the feasibility of the proposed method. An assumption has also been made about the possibility of extracting fine gold from the ash and slag melt using a similar method. An assessment of the economic efficiency of the proposed technology shows: that in the case of extracting gold from the melt, the payback period of the investment does not exceed 2-3 years, and in the absence of extraction - 3-4 years.

Keywords: powdered gold, germanium, zinc, phase inversion reactor, ash, waste-free technology.

1. Введение

Республика Казахстан занимает восьмое место в мире по запасам углей. Из них угли Экибастузского бассейна, с зольностью 43-50%, имеют запас ~ 12 миллиард тонн, и вместе с остальными ископаемыми гарантирует обеспеченность страны топливом на сотни лет [1]. Дешевизна угля, связанная с карьерным способом производства, привела к росту добычи угля до 60 млн т/год [2]. Вместе с тем, только от сжигания Экибастузского угля (ЭУ) ежегодно выделяются в атмосферу и почву до 20 млн тонн золы, а в отвалах теплоэлектрических станций накоплено более 300 млн тонн отходов. Ожидается, что к 2050 году количество золы в отвалах может превысить 1 миллиарда тонн, что может вызвать экологическую проблему. С другой стороны, эти золотвалы содержат значительное количество ценных компонентов. В золошлаках присутствует самородное золото, в том числе свободное. Большая часть золота находится в виде включений в кристаллических шлаковых образованиях. Средний размер тонких, пылевидных золотин составляет ~ 70х40х30 мкм. Валовое содержание золота в золошлаках колеблется от 0.5 до 1.5 г/т и в среднем достигает 0.8 г/т [3]. Тогда, для отвалов с общим объемом золошлаков в ~300 млн т, среднее количество золота составит до 240 тонн, а к 2050 году эта цифра может возрасти в несколько раз. Для сравнения, на май 2024 года золотой запас Казахстана составил 310 тонн.

Существует несколько методов добычи золота, главными из которых являются промывание речного песка и добыча золотоносной породы в шахтах [4-8]. Как правило, если содержание драгоценного металла в руде меньше пяти граммов на тонну, то шахтным способом оно не добывается, из-за его нерентабельности. Из золотоносной породы золото можно извлечь амальгамированием, хлорированием, цианидным способом, что не является самым безопасным для окружающей среды.

Концентрация цветных и редких металлов в золошлаках от сжигания Экибастузских углей составляет в %, до: Zn – 4.33; Pb – 0.92; Ga – 0.019; Ge – 0.01; Cd – 0.028 [9]. Из них Zn, Pb, Cd, благодаря их высоким давлениям насыщенных паров в производственных условиях быстро отгоняются из расплава, а Ga и Ge остаются в шлаках [10, 11]. Проведенные Британской компанией «ЗинкОкс» анализы показали, содержание германия в шлаках шахтной плавки усть-Каменогорского свинцово-цинкового комбината колеблется в пределах 110-115 г/т, а шлакоотвалах Тсумеб (Намибия) - 140-150 г/т.

2. Материалы и методы

Поставленная задача решалась методом, включающий: 1) прогнозирование вероятности восстановления редких и цветных металлов из золошлаков на основе термодинамического анализа; 2) отбор энергосберегающего плавильного оборудования и проведение экспери-

ментов; 3) формирование экологически безопасной и безотходной технологии, минимизирующей вредные отходы в атмосферу и почву; 4) оценку экономической целесообразности выбранной технологии.

Новизной работы является: 1) применение, для извлечения из шлаков ценных компонентов, агрегата нового поколения-реактора инверсий фаз, использующий комбинацию методов «идеальное» смешение-«идеальное» вытеснение; 2) экспериментальное подтверждение доминирующей роли цинка в извлечении германия из шлака; 3) гипотеза, согласно которой при «идеальном» смешении расплава обеспечивалось бы коагуляция частиц германия, золота и смешение их с частицами цинка, с последующим выводом этих металлов в газовую фазу, в потоке испаряющегося цинка; 4) расчетное подтверждение, возможности получения из отвальных зол и конверторного шлака, расплава пригодного для получения строительного материала.

2.1. Теоретические предпосылки извлечения галлия, германия и золота из расплава

С целью изучения вероятности восстановления германия и галлия газами CO(H₂) и парами цинка были составлены таблицы их термодинамических характеристик в пределах температур 1200-1400°C [12].

Из рассмотрения таблиц 1 и 3 можно заключить, что фактор изменения энергии Гиббса (ΔG) для восстановления германия из его оксида газами CO(H₂) отрицателен, константа реакций (K) при 1200°C меняется от 3.002 до 19.24, что указывает на вероятность протекания реакций. Наибольшее абсолютное значения фактора ΔG и «K», следовательно, ожидаемое извлечение Ge достигается при восстановлении германия цинковыми парами (t=1200°C, K=2894.0). При этом значение константы равновесия реакций при извлечении цинковыми парами (таблица 3) на два порядка выше, чем при восстановлении Ge газами CO(H₂).

Для реакции восстановления галлия из Ga₂O₃ газами CO(H₂) и парами цинка, также в пределах температур 1200-1400°C, фактор изменения энергии Гиббса положительный, а константа равновесия реакций меньше единицы, что указывает на малую вероятность протекания процесса (таблицы 2 и 4). Однако, для реакции Ga₂O₃+2C=Ga₂O+2CO в пределах температур 1200-1400°C, наибольшее абсолютное значения фактора ΔG (-271.252) и K(2.944*10⁸), указывает на большую вероятность возгонки закиси галлия, ввиду ее легко летучести (таблицы 5,7). Согласно опытам, для получения обогащенных галлием продуктов, рекомендуется осуществлять плавку золы с подогревом воздуха до 900°C добавлением 20-25 мас. % угля в реакционную зону. Авторы утверждают, что происходит вторичная возгонка легколетучего Ga₂O и обогащение уноса ценными металлами в 10-20 раз по сравнению с исходной золой [9].

В пределах температур 800°C и ниже, для реакции Ga₂O₃+3Zn=3ZnO+2Ga, фактор изменения энергии Гиббса отрицательный и константа реакций больше единицы (таблица 6). Однако ввиду того, что при таких температурах расплав из золошлаков не образуется, восстановление галлия цинком практически невозможно.

Таблицы 1-6 демонстрируют термодинамические характеристики реакций взаимодействия GeO₂, Ga₂O₃, ZnO с газами CO(H₂) и металлическим Zn.

Таблица 1. Термодинамические характеристики реакций GeO₂

GeO ₂ +2CO= 2CO ₂ +Ge			GeO ₂ +2H ₂ = 2H ₂ O+Ge		
T	ΔG	K	T	ΔG	K
С	кДж		С	кДж	
1200.000	-13.462	3.002E+000	1200.000	-36.217	1.924E+001
1300.000	-14.909	3.127E+000	1300.000	-43.290	2.738E+001
1400.000	-16.320	3.232E+000	1400.000	-50.227	3.700E+001

Таблица 2. Термодинамические характеристики реакций Ga₂O₃

Ga ₂ O ₃ +3CO=3CO ₂ +2Ga			Ga ₂ O ₃ +3H ₂ = 3H ₂ O+2Ga		
T	ΔG	K	T	ΔG	K
С	кДж		С	кДж	
1200.000	148.139	5.583E-006	1200.000	114.007	9.062E-005
1300.000	142.027	1.922E-005	1300.000	99.456	4.982E-004
1400.000	136.008	5.670E-005	1400.000	85.148	2.195E-003

Таблица 3. Термодинамические характеристики реакций GeO₂+2Zn

=2ZnO+Ge		
T	ΔG	K
С	кДж	
1200.000	-97.615	2.894E+003
1300.000	-94.853	1.412E+003
1400.000	-92.078	7.496E+002

Таблица 4. Термодинамические характеристики реакций Ga₂O₃+3Zn

Ga ₂ O ₃ +3Zn=3ZnO+2Ga		
T	ΔG	K
С	кДж	
1200.000	107.208	1.579E-004
1300.000	135.937	3.062E-005
1400.000	164.520	7.301E-006

Таблица 5. Термодинамические характеристики реакций Ga₂O₃+2C

Ga ₂ O ₃ +2C=Ga ₂ O+2CO		
T	ΔG	T
С	кДж	С
1200.000	-165.739	700.000
1300.000	-218.400	800.000
1400.000	-271.252	900.000

Таблица 6. Термодинамические характеристики реакций Ga₂O₃+3Zn

Ga ₂ O ₃ +3Zn=3ZnO+2Ga		
T	ΔG	K
С	кДж	
700.000	-38.821	1.213E+002
800.000	-9.271	2.827E+000
900.000	20.097	1.274E-001

В таблице 7 показана зависимость характеристик металлов от температуры и давления [13].

Таблица 7. Теплофизические характеристики металлов

№	Металлические компоненты золы	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Давление насыщенного пара, мм.рт. ст.
1	Цинк, Zn	419.5	906	1588 (при 985°C)
2	Германий, Ge	936	~2700	0.012 (при 1300°C)
3	Галлий, Ga	29.75	1983	0.228 (при 1300°C)
4	Закись галлия, Ga ₂ O	~650	~725	~1160 (при 825°C)
5	Золото, Au	1063	2600	0.00063 (при 1300°C)

Низкое давление насыщенного пара и высокая температура кипения, вероятно, является одной из важных причин оседания восстановленного германия в отходах (таблица 7). В случае восстановления галлий также может остаться в расплаве.

Цинк и галлий в расплавленном состоянии смешиваются во всех отношениях. Описаны легкоплавкие сплавы, содержащие до 72% галлия. Эвтектический сплав 5% цинк и 94-95% галлий плавится при 25°C [14]. В системе цинк-германий имеется эвтектика, содержащая 6% германия, с температурой плавления 398°C [15].

Известен способ Паркесса, согласно которому в свинец-содержащий расплав, с $t=300-350^{\circ}\text{C}$, вмешивают металлический цинк для извлечения частиц золота и серебра. При этом образуются интерметаллиды «цинк-золото-серебро», которые вследствие расслаивания системы «свинец-цинк-золото-серебро» переходят в поверхностный слой свинца в виде так называемой золото-серебристой пены. Пену снимают с поверхности и направляют на переработку для извлечения золото-серебристого сплава (сплав Доре) [16].

Основной задачей работы является отгонка осевших в расплаве соединений галлия и германия. По мнению авторов статьи, как рычаг извлечения германия и галлия, можно было бы использовать способность смешивания этих элементов с жидким цинком и подъемную силу испаряющегося цинка из слоя расплава. Осуществление такого процесса требует перемешивание расплава близко к «идеальному» смешению, в котором обеспечивалось бы условие для коагуляции частиц цинка, галлия, германия. Тогда, укрупнение жидких частиц цинка и смешение их с частицами галлия, германия, с подъемом этих металлов с испаряющимся цинком из расплава в газовую фазу было бы наиболее вероятным сценарием.

В случае организации в ванне расплава режима «идеального» смешения, с $t=1200-1400^{\circ}\text{C}$, коагуляция и извлечение частиц золота из золошлакового расплава могло бы происходить также путем формирования интерметаллида «цинк-золото». Тогда, за счет подъемной силы паров цинка, могло бы создасться условие для вывода сплава «цинк- золото» из расплава в газовую фазу.

Таким образом, в извлечении галлия, германия и пылевидного золота из расплава с «идеальным» смешением, цинк мог бы играть доминирующую роль.

2.2 Выбор экспериментального оборудования

Основное требование к плавильному оборудованию для извлечения из золошлаков возгонов цинка, галлия, германия и интерметаллида «цинк-золото» следующее:

- применение нового способа переработки цинкосо-державшего шлака ««идеальное» смешение - «идеальное» вытеснение»;
- интенсивная продувка расплава при небольшой массе ванны плавильного реактора, в непрерывном режиме;
- низкий вынос шлакообразующих компонентов из реактора;
- низкий удельный расход топлива.

В качестве оборудования, удовлетворяющего вышеперечисленным требованиям, принят плавильный реактор инверсии фаз, показанный на рисунке 1. Данный реактор разработан для энергосберегающей переработки техногенных отходов с низким содержанием цинка. Использование в реакторе нового комбинированного спо-

соба, «идеальное» смешение-«идеальное» вытеснение, позволяет рентабельно перерабатывать шлаки с содержанием цинка менее 4% [17,18].

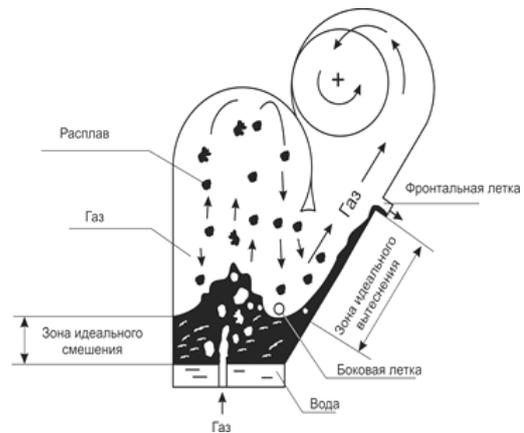


Рисунок 1. Принципиальная схема реактора инверсии фаз, использующий комбинированный способ «идеальное» смешение-«идеальное» вытеснение

Установка вращающейся печи перед реактором дает возможность автономно регулировать интенсивность нагрева материала вне зависимости от температурного режима в ванне реактора. Использование грубодисперсного шлака в печи сэкономит электроэнергию на измельчение, в соответствии с практически подтверждаемым соотношением, $\Delta_1/\Delta_2 \approx d_2/d_1$. Здесь Δ_1 и Δ_2 удельные расходы электроэнергии на помол, соответственно, для характерных диаметров d_1 и d_2 полидисперсного материала [19].

В агрегате «реактор инверсии фаз-вращающаяся печь», использующий грубодисперсный шлак, удельный расход условного топлива в ~ 2 раза меньше, чем во фьюминг-печи, использующей расплавленный шлак, и в ~ 3 раза ниже, чем в вельц-печи, перерабатывающей гранулированный шлак [20]. Принцип работы установки следующий (рисунок 2). Процесс непрерывный. Офлюсованный шлак с бункеров загружается во вращающуюся печь, где нагревается до 900°C отходящими газами реактора инверсии фаз (РИФ), и затем инжектируется в РИФ для расплавления и отгонки цинка.

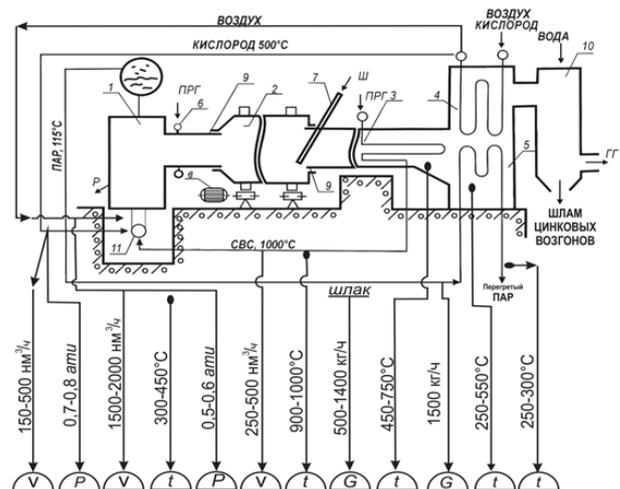


Рисунок 2. Схема измерений пилотной установки: 1 – реактор инверсии фаз, 2 – вращающаяся печь, 3 – теплообменник для подогрева природного газа, 4 – воздухоподогреватель, 5 – пароперегреватель, 6 – 9 узлы установки, 10 – скруббер

В кессонах реактора вырабатывается пар технологических параметров. Отходящие газы вращающейся печи нагревают дутьевой воздух в воздухоподогревателе, охлаждаются в экономайзере, и затем очищаются от цинковых возгонов в скруббере. Обеспыленные газы выбрасываются в атмосферу. Расплав с реактора используется для производства строительных материалов, как литые камни, шлаковата или цементный клинкер невысокого качества. На пилотной установке, с целью поиска энергоэффективного способа извлечения цинка и других ценных компонентов техногенных отходов, было переработано 100 тонн шлака с «богатых», 50 тонн шлака с «бедных» отвалов свинцового производства и 50 тонн фосфоритной мелочи фосфорного производства.

3. Результаты и обсуждение

На пилотной установке был проведен эксперимент по извлечению германия из шлаков шахтной плавки Усть – Каменегорского свинцово-цинкового комбината. Опыты проводились на отвальных шлаках следующего химического состава, %: $GeO_2(0.011-0.0115)$; $ZnO(9.5-10)$; $PbO(0.1-1.15)$; $Cu(0.6-1.0)$; $FeO(7-8)$; $Fe_2O_3(2-3)$; $Fe_3O_4(23-24)$; $SiO_2(27-28)$; $CaO(13-14)$; $Al_2O_3(7-9)$; $S(0.4-0.5)$.

Таблица 8. Результаты экспериментов по возгонке цинка и германия из шлака в реакторе инверсии фаз

Параметры	№ опыта	
	1	2
$H_{риф}$, мм. вод. ст.	50-100	50-100
t_p , °C	1300-1400	1300-1400
$M_в$, кг	75	84
$P_{риф}$, кг/ч	693	674
I_c/G_e	0.56	0.42
$Zn^н / Zn^к$	10.15/3,34	10.15/2.13
$Ge^н / Ge^к$	114/26	120/25
E , %	77	79
$V_{прз}$, $nm^3/ч$	300	317
$V_{кисл}$, $nm^3/ч$	80	90
$t_{воз}$, °C	240	250

Здесь (таблица 8) $H_{риф}$ – давление газов в реакторе; t_p – температура в ванне расплава; $M_в$, $P_{риф}$ – масса ванны и производительность реактора; I_c/G_e – отношение импульса газов в соплах продувочной решетки к весу ванны реактора; $Zn^н/Zn^к$ – отношение начальной и конечной концентрации цинка в шлаке, %/%; $Ge^н/Ge^к$ – отношение начального и конечного содержания германия в шлаке, (г/т)/(г/т); E – степень извлечения цинка и германия из шлака; $V_{прз}$ – расход природного газа в реактор инверсии фаз; $V_{кисл}$ – расход кислорода на процесс; $t_{воз}$ – температура дутьевого воздуха с воздухоподогревателя.

Согласно таблице 8, извлечение германия и цинка из шлаков составляет более 70%. Тот факт, что степень восстановления германия и цинка находится примерно на одинаковом уровне, указывает на непосредственную зависимость извлечения германия от присутствия цинка. На практике фьюмингования цинк содержащих шлаков наблюдается прямая зависимость извлечения германия от отгонки цинка, т.е., чем больше содержание цинка в шлаке и выше температура процесса, тем успешнее удаление германия из расплава [11]. Данные факты подтверждают сформулированный в разделе 2.1 теоретический вывод о

роли цинка в извлечении германия из расплава. На основании приведенных доводов, также можно было бы предположить о возможности образования интерметаллида «цинк-золото» и извлечении тонкодисперсного золота в газовую фазу в объеме испаряющегося цинка.

3.1. Подбор флюсовых материалов для безотходной переработки силикатной части золошлаков

Для изучения возможности получения строительного материала из золошлака (ЗШ), в качестве флюса был принят известняк. Был произведен технологический расчет расплава пригодный для производства камнелитья. Состав ЗШ показан в таблице 9.

Таблица 9. Химический состав золошлаков

Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SiO_2	TiO_2	Na_2O	K_2O	Cu	Pb
15.65%	17.24	10.82	4.98	28.50	0.58	1.15	2.27	0.065	0.92
Zn	Cd	Ga	Ge	$S_{общ}$	F	недожог			
4.33	0.028	0.019	0.010	2.15	0.76	8.00			

Соотношение: «100кг золошлак/100кг известняк». Полученные расчетные значения модуля кислотности расплава $M_k = 1.52$ ж модуля вязкости $M_v = 1.2$ и показателя водостойкости $P_v = 4.42$ удовлетворяет получению камнелитья или шлаковаты при температуре 1400-1500°C с вязкостью расплава $\eta = 7-6$ Пуаз, что позволяет легко выпускать его из летки плавильного реактора [20].

В отвалах компании «Арселор Миттал», Караганда, накопилось около 20 миллионов тонн конверторных шлаков, с ежегодным выделением ~ 60 000 тонн.

Таблица 10 демонстрирует химический состав конверторного шлака из 3^х отвалов - Гранд Смифи, Mitsar и Лира компании «Арселор Миттал».

Таблица 10. Химический состав конверторных шлаков

Название отвалов	MgO	SiO_2	S	P_2O_5	Al_2O_3	CaO	V_2O_5	MnO	$Fe_{общ}$	FeO
Гранд Смифи G S W	6.94	16.21	0.12	3.92	1.25	38.16	0.75	5.37	25.58	22.66
Мицар Mitsar	8.55	16.33	0.14	3.1	2.34	43.81	0.6	4.42	20.21	16.86
Лира Lira	7.81	23.38	0.09	3.11	3	35.03	0.72	5.21	25.28	22.34

Для определения возможности использования конверторного шлака как флюса к золошлаку, проведен расчет композиции «золошлак/конвертерный шлак/кремнезем» в соотношении 1/0.3/0.15. Результаты расчета показывают, что модуль кислотности получаемого расплава $M_k = 2.087$, модуль вязкости $M_v = 1.18$, показатель водостойкости $P_v = 4.89$ удовлетворяют получению расплава с вязкостью $\eta = 7.4$ Пуаз при температуре 1400°C, что позволяет расплаву заливаться тонкой струей в формы камнелитья [20].

Таким образом, по сравнению с покупным известняком, использование отвального конверторного шлака (КШ) как флюса, дает возможность производить более дешевый строительный материал.

3.2. Результаты укрупненных расчетов экономической эффективности безотходной переработки золошлаков

С целью определения экономической целесообразности безотходной переработки золошлаков ТЭС, от сжи-

гания Экибастузских углей, был проведен укрупненный расчет времени окупаемости предлагаемой технологии. В качестве основного оборудования для переработки золотшлаков (ЗШ) была принята установка «реактор инверсии фаз-вращающаяся печь» производительностью 29 т/ч по шихте (20 т ЗШ, 6 т КШ и 3 т песок).

Согласно таблице 11, доли цинка, свинца, кадмия, германия и золота в возгонах в общей стоимости продукции, в совокупности, составляет ~ 49%, тогда как основная доля принадлежит камнелитым изделиям ~51%.

Таблица 11. Результаты расчетов стоимости выпускаемой продукции

№	Наименование товаров/ цена на рынке	Концентрация металлов в золе	Степень извлечения металлов, %	Количество производимой продукции, на одну тонну золотшлаков	Количество продукции	Цена един. продукции в возгонах, \$/тг	Стоимость, тг/ч	Доля продукции, %	
1	Цинк/ \$2610/ т	4%	70	0,028 т/т	0.56 т/ч	870\$/т 365400 тг/т	204624	12.53	
2	Свинец/ \$1950/ т	0.9%	100	0.009 т/т	0.18 т/ч	650\$/т 273000 тг/т	49140	3.01	
3	Кадмий/ \$1530/ т	0.028%	70	0.0003т/т	0.006 т/ч	510\$/т 214200 тг/т	1285	0.079	
4	Германий/ \$1350/ кг	0.1 кг/т	70	0.07 кг/ т	1.4кг/ч	450\$/кг 189000 тг/кг	264600	16.21	
5	Золото/ \$84/ г	0.8 гр/т	70	0.56 гр/т	11.2 гр/ч	58\$/гр 24360 тг/гр	272832	16.71	
6	Камнелитье, \$300/ т	-	-	-	25т/ч (с учетом потерь 13%)	80\$/т 33600 тг/т	840000	51.45	
7	Цена продукции $C_{пр} = 1\ 632\ 481$ тг/ч							1632481	100
8	Цена продукции $C_{пр} = (1\ 632\ 481\ тг/ч) \cdot 7200ч/год = 11\ 753\ 863\ 200$ тенге/год								

Таблица 12. Результаты расчетов эксплуатационной издержки

№	Наименование расходов	Количество	Цена за ед.	Стоимость, тг/ч
1	Природный газ на установку	4000 м ³ /ч	20 тг/м ³	80 000
	Природный газ на туннельную печь для термообработки камнелитья	500 м ³ /ч	20 тг/м ³	10000
2	Электроэнергия на установку	5000 кВт·ч	10тг/ кВт·ч	50 000
	Электроэнергия на туннельную печь для термообработки камнелитья	500 кВт·ч	10тг/ кВт·ч	5 000
3	Электроэнергия на кислородную станцию производительностью 1000 м ³ /ч	50 кВт·ч	10тг/ кВт·ч	500
4	Песок, флюс к золе	3000 кг/ч	150 тг/кг	450 000
5	Транспортировка сырья, материалов к установке	40т/ч	250тг/т	10 000
6	Вода на охлаждение кессонов установки	10м ³ /ч	50тг/м ³	500
7	Заработная плата обслуживающего персонала	350 тг. чел·ч	35чел	12 250
8	Инструмент, спецодежда, пр.	10 тг. чел·ч	35чел	350
9	Непредвиденные расходы, 3% от себестоимости			18 558
10	Налоги, НДС, пр.			65 000
11	Всего себестоимость, тг/ч			702 158
12	Себестоимость продукции – $C_{пр} = (702\ 158\ тг/ч) \cdot 7200ч/год = 5\ 055\ 537\ 600$ тг/год			

Таблица 13. Расчет капитальных затрат

№	Наименование оборудования	Количество	Стоимость, млн. тг
1	Установка по переработке золотшлаков, 29т/ч	1	5 880
2	Установка по термообработке камнелитых плит, 25т/ч	1	1 680
2	Кислородная станция, 1000 м ³ /ч	1	500
3	Строительство складов и дополнительной логистики	1	100
4	Приобретение транспортного и др. механического оборудования	1 комплекс	200
5	Всего капитальных затрат $K = 8\ 360\ 000\ 000$ тг		

Так как извлечение золота из золотшлаков экспериментально не апробировано, в таблице 14 даны два варианта технологии, с извлечением и без извлечения золота из расплава, при варьировании стоимости камнелитых плит от \$27/11340 тг до \$80/33600 тг.

Камнелитые кирпичи для дорожного покрытия служат 20-25 лет по сравнению с бетонными тротуарными кирпичами, срок службы которых не превышает 4-5 лет. Стоимость бетонных тротуарных кирпичей на рынке Республики Казахстан 27\$/т /11349 тг/т. В Казахстане не производятся камнелитые изделия. Стоимость их в Российской Федерации ~ \$300т/126000тг/т. В таблицах 11-13 приведены результаты расчетов.

Таблица 14. Результаты расчетов срока окупаемости инвестиции

Цена камнелитых плит, \$/ тг	При извлечении золота		При отсутствии извлечения золота	
	Цена продукции $C_{пр}$, тенге	Срок окупаемости τ , лет	Цена продукции $C_{пр}$, тенге	Срок окупаемости τ , лет
80/33600	11 753 863 200	1.56	9 789 472 800	2.4
54/22680	9 788 653 200	2.21	7 823 872 800	3.77
27/11340	7 747 063 200	3.88	5 782 672 800	14.37

$$\tau = k / (C_{пр} - C_{пр}) \cdot 0.8;$$

$$K = 8\ 360\ 000\ 000\ тг;$$

$$C_{пр} = 5\ 055\ 537\ 600\ тг/год;$$

$$C_{пр} = var.$$

Согласно таблице 14, при извлечении золота из расплава, во всем диапазоне изменения цены на камнелитье, срок окупаемости инвестиции не превышает 4 лет и безотходная переработка золошлака находится в зоне экономической целесообразности. В случае отсутствия извлечения золота, при одинаковой цене камнелитья с тротуарными плитами (\$27/11340 тг/т), процесс явно становится убыточным, со сроком окупаемости продукции свыше 14 лет.

Однако, при ценах на камнелитье \$54/22680 тг/т со сроком окупаемости 3.77 лет вложение инвестиции будет оправданным. Если, еще учитывать, что срок службы бетонных тротуарных кирпичей в 4-5 раза короче, чем камнелитых плит, то производство последних, при цене \$54/22680 тг/т, может быть конкурентноспособным.

4. Выводы

Изучение термодинамических, физико-химических свойств германия, галлия и золота пределах 1200-1400°C показали: восстановление окиси галлия цинком маловероятно; германий активно восстанавливается цинком; галлий и германий с цинком может создать сплав, а золото с цинком – интерметаллид.

Сформулирована гипотеза, согласно которой при «идеальном» смешении расплава обеспечивалось бы коагуляция частиц германия, золота и смешение их с частицами цинка, с последующим выводом этих металлов в газовую фазу, в потоке испаряющегося цинка.

Для экспериментальной проверки гипотезы, выбран агрегат нового поколения «реактор инверсии фаз-трубчатая печь», действующий в режиме «идеальное смешение-идеальное вытеснение».

В результате экспериментов на германийсодержащих цинковистых шлаках, степень возгонки германия и цинка из расплава оказалась примерно на одинаковом уровне, выше 70%; последним фактом было подтверждено о доминирующей роли цинка в возгонке германия из расплава; также сделано предположение о возможности извлечения тонкодисперсного золота по аналогичному сценарию.

Расчетно подтверждено, возможность получения из отвальных зол и конверторного шлака, расплава, пригодного для получения строительного материала.

Оценка экономической эффективности технологии, при одинаковой цене камнелитых изделий, показывает: в случае извлечения золота из расплава срок окупаемости инвестиции не превышает 2-3 лет, а при отсутствии извлечения золота – 3-4 года.

Финансирование

Исследования выполнены в рамках научно-технической программы ИРН АР23489509 «Создание плавильного реактора для энергоэффективной утилизации золо- и шлакотвалов».

References / Литература

[1] Beckman, V.M. (1989). Deposits of coal. *Geology of the USSR Vol. XX, Central Kazakhstan. Minerals. M.: Nedra*

[2] Khamzin, V.S., Baidalinov, A.T. (2003). Expansion of the spheres of use of mineral raw materials. *Geology and protection of mineral resources. Almaty*

[3] Peregodov, V.V. (2000). Methods of prospecting for gold deposits in weathering crusts and placers in sedimentary deposits on thin dusty gold. *Natural and technogenic placers and deposits of weathering crusts at the turn of the millennium. Moscow*

[4] Alexandrova, T.N., Kuskov, V.B. (2014). Development of methods for increasing the efficiency of gravitational extraction of small and thin gold from placers of various origins. *National Mineral Resources University «Mining», Saint Petersburg*

[5] Litvintsev, V.S., Mamaev, Yu., A., Ponomarchuk, G.P. & Yatlukova, N.G. (2005). Study of the content and granulometry of finely dispersed formations of buried placers in the Amur region. *Ore enrichment, (1), 20-22*

[6] Alexandrova, T.N. (2010). Problems of extracting fine gold from the sands of technogenic placers and some ways to solve them. *Gold mining, (141), 21-26*

[7] Viladevall, M., Pacheco, J.A. & Cadena, J. L. (2013). Sand and gravel plants as potential sources of gold production in the European Union. *Applied Earth Science IMM Transactions section B, 115(3), 94-102. <https://doi.org/10.1179/174327506X138913>*

[8] Myazin, V.P., Litvintseva, O.V. & Zakieva, N.I. (2006). Technology of enrichment of gold-bearing sands. *Chita*

[9] Blyda, I. A., Slyusarenko, L. I. & Abisheva, Z. (2008). Ash and slag waste from the power industry - raw material for the production of rare metals and alumina. *Complex use of mineral raw materials, (4), 39-51*

[10] Borbat, V.F., Mikhailov, Yu.L., Adeeva, L.N. & Golovanova, O.A. (2000). Hydroalkaline extraction of gallium from fly ash of Ekibastuz coals. *Izv. universities Chemistry and chemical technology, 43(1), 102-105*

[11] Okunev, A.I., Kostyanovsky, I.A. & Donchenko, P.A. (1966). *Slag fuming. M: -Metallurgy*

[12] Software. (2002). Outokumpu HSC Chemistry for Windows. *Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database*

[13] Nikolsky B.P. (1971). *Chemist's Handbook. L.: Chemistry*

[14] Wilkinson, W.D. (1948). *Properties of Gallium. ANL-4109, Argonne National Laboratory. Chicago*

[15] Gyujiin Song, Jun Young Cheong, Chanhon Kim & J. Ryu. (2019). Atomic-scale combination of germanium-zinc nanofibers for structural and electrochemical evolution. *Nature Communications, 10(1), 2364. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10305-x>*

[16] Long, K.R., DeYoung Jr., J.H. & Ludington, S. (2000). Significant deposits of gold, silver, copper, lead, and zinc in the United States. *Economic Geology, 95(3), 629-644. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.95.3.629>*

[17] Dikhanbaev, B., Dikhanbaev, A. & Chandima, G. (2017). Energy-saving method for technogenic waste processing. *Journal PLoS ONE, 12(12), e0187790. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0187790>*

[18] Dikhanbaev, B.I., Rakhmatulina, A.K. & Zhumabekova, A.Zh. (2016). Method for processing zinc-containing mine smelting slag. *Innovative patent §31572*

[19] Sidenko, P.M. (1968). *Grinding in the chemical industry. Moscow. Publishing house «Chemistry»*

[20] Dikhanbaev, B., Dikhanbaev, A. & Chandima, G. (2021). Design and implementation of an energy-saving melting reactor. *Case Studies in Thermal Engineering, (26), 101003. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2021.101003>*

Энергетикалық қазандықтардағы күлден және шлактан бағалы компоненттерді алудың энергия үнемдейтін технологиясын жасау

А.Б. Диханбаев^{1*}, Б.И. Диханбаев²

¹Алматы энергетика және коммуникация университеті, Алматы, Қазақстан

²С.Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университеті, Астана, Қазақстан

*Корреспонденция үшін автор: arystan.d74@gmail.com

Андатпа. Екібастұз көмірінің жануынан электр станцияларының үйінділерінде 300 миллион тоннадан астам күл жиналып, жылына 20 миллион тоннадан астам шығарылады. 2050 жылға қарай үйінділердегі күлдің мөлшері 1 миллиард тоннадан асуы мүмкін, бұл аймақтарда экологиялық апатты тудыруы мүмкін деп күтілуде. Екінші жағынан, күл үйінділерінде бағалы металдар - Zn (0.3-4.0)%, Pb (0.1-0.9)%, Cd 0.028%-ға дейін, Ga, Ge - 200 г/т, және ұнтақ алтынның орташа мөлшері 0.8 г/т болады. Жұмыстың мақсаты – бағалы күл компоненттерінен сублиматтар алудың энергия үнемдейтін технологиясын әзірлеу және күлдің силикат бөлігін құрылыс материалдарын өндіруге жарамды балқымаға қалдықсыз өңдеу. Жұмыстың жаңалығы - бағалы компоненттердің (Ge, Au) бөлшектерін коагуляциялау және оларды Zn-пен араластыру, содан кейін мырышты буландыру арқылы балқымадан газ фазасына көтеру мақсатында балқымада «идеалды» араластыру режимін құру. «Идеалды» араластыру – «идеалды» ығыстыру режимінде жұмыс істейтін балқыту реакторында, құрамында Zn, Ge бар шлактарды балқыту кезінде жүргізілген тәжірибелер, ұсынылған әдістің орындылығын дәлелдеді. Ұқсас әдіспен күл мен шлак балқымасынан ұнтақ алтын алу мүмкіндігі туралы да болжам жасалды. Ұсынылып отырған технологияның экономикалық тиімділігін бағалау мынаны көрсетеді: балқымадан алтын алған жағдайда инвестицияның өтелу мерзімі 2-3 жылға жақын, ал өндіру болмаған жағдайда 3-4 жылдан аспайды.

Негізгі сөздер: ұнтақталған алтын, германий, мырыш, балқыту реакторы, күл, қалдықсыз технология.

Разработка энергосберегающей технологии по извлечению ценных компонентов из золошлаков энергетических котлов

А.Б. Диханбаев^{1*}, Б.И. Диханбаев²

¹Алматын университет энергетика и связи, Алматы, Казахстан

²Казахский агротехнический исследовательский университет имени С. Сейфуллина, Астана, Казахстан

*Автор для корреспонденции: arystan.d74@gmail.com

Аннотация. В отвалах электростанций, от сжигания Экибастузских углей накоплено более 300 млн тонн золы, с ежегодным выделением свыше 20 миллионов тонн. Ожидается, что к 2050 году количество золы в отвалах может превысить 1 миллиарда тонн, что может вызвать экологическую катастрофу регионов. С другой стороны, золотвалы содержат значительное количество ценных металлов-Zn(0.3-4.0)%, Pb(0.1-0.9)%, Cd до 0.028%, Ga, Ge – 200 г/т, а среднее содержание пылевидного золота – 0.8 г/т. Целью работы является разработка энергосберегающей технологии по извлечению ценных компонентов золы в возгоны и безотходная переработка силикатной части золы в расплав, пригодный для производства строительных материалов. Новизной работы является в создании в расплаве «идеально-го» смешения, с целью коагуляции частиц ценных компонентов (Ge, Au) и смешении их с Zn, с последующим их подъемом из расплава испаряющимся цинком в газовую фазу. Эксперименты, проведенные на плавильном реакторе, работающем в режиме «идеальное» смешение – «идеальное» вытеснение, при плавке Zn, Ge – содержащих шлаков, доказал осуществимость предлагаемого метода. Также сделано предположение о возможности извлечения тонкодисперсного золота из золошлакового расплава аналогичным методом. Оценка экономической эффективности предлагаемой технологии показывает: в случае извлечения золота из расплава срок окупаемости инвестиции не превышает 2-3 лет, а при отсутствии извлечения – 3 - 4 года.

Ключевые слова: пылевидное золото, германий, цинк, плавильный реактор, зола, безотходная технология.

Received: 09 July 2024

Accepted: 16 December 2024

Available online: 31 December 2024

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2024.i6.04>

Study of the phase formation mechanisms in composite $ZrO_2-Al_2O_3$ ceramics with the addition of a stabilizing V_2O_5 dopant

G.B. Seitmaganbet¹, A.L. Kozlovskiy^{1,2*}, D.B. Borgekov², A.V. Trukhanov³

¹L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

²Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan

³Scientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Materials Science, Minsk, Belarus

*Corresponding author: kozlovskiy.a@inp.kz

Abstract. This article presents the results of the mechanisms of composite $ZrO_2-Al_2O_3$ ceramics at the addition of a stabilizing V_2O_5 dopant, a change in the concentration of which results in grain size enlargement, porosity reduction, and the formation of a substitution $Zr(V)O_2$ phase in the structure at dopant concentrations greater than 0.10 M. During the conducted studies it was established that the addition of the V_2O_5 dopant to the composition of composite $ZrO_2-Al_2O_3$ ceramics leads to the enlargement of the ZrO_2 grains in the Al_2O_3 matrix. Moreover, the enlargement of the ZrO_2 grains results in porosity reduction, as well as a change in the grains from a spherical shape to an irregular diamond shape, which is an alloy of smaller grains, the fusion of which is caused by the thermal effect during the melting of the V_2O_5 oxide. Moreover, if the concentration of the stabilizing V_2O_5 dopant in the composition of ceramics grows by more than 0.1 M, this leads to the formation of a finely dispersed fraction of V_2O_5 with an orthorhombic type of crystal lattice in the structure, the weight contribution of which is within 4-9% depending on the stabilizing dopant concentration. The formation of the partial substitution phase of $Zr(V)O_2$ observed at concentrations of the V_2O_5 dopant in the composition of ceramics above 0.1 M is due to the effects of thermal melting of vanadium oxide, which results in the initialization of grain coarsening processes due to sintering, as well as partial substitution of zirconium ions by vanadium ions in the composition of the monoclinic phase.

Keywords: composite ceramics, stabilizing dopant, phase formation, $ZrO_2-Al_2O_3$, grain coarsening.

1. Введение

Интерес к композитным алюмоциркониевым керамкам на основе оксидов соединений ZrO_2 и Al_2O_3 обусловлен возможностью сочетания низкой плотности, высоких показателей прочности и износостойкости, в особенности в случае высокотемпературных испытаний, низким показателям теплового расширения при длительном воздействии высоких температур, а также устойчивостью к химической коррозии при воздействии агрессивных сред. Высокие показатели температуры плавления делает данный тип керамик одним из перспективных материалов, используемых в качестве огнеупорных конструкционных материалов, способных выдерживать большие механические нагрузки, а также рассматриваемых в качестве материалов для создания катализаторов для производства водорода в альтернативной энергетике. При этом использование композитных керамик в большинстве случаев ограничивается процессами фазовых трансформаций, которые могут возникать в случае высокотемпературных режимов эксплуатации, а также термическим расширением, возникающим в результате изменения амплитуды колебаний атомов в узлах кристаллической решетки при длительном термическом воздействии. В связи с этим немаловажным фактором в выборе типа оксидных компонент и метода получения керамик, является устойчивость к термическому расширению, которое как известно минимально для

диоксида циркония, однако данный тип керамик может подвергаться полиморфным трансформациям, вызванным термически – индуцированной релаксацией деформационных искажений, или же в случае воздействия больших температур (выше $1500^\circ C$).

Изучение механизмов фазообразования, обусловленных термическими процессами при синтезе композитных керамик на основе тугоплавких соединений является одной из ключевых задач в области создания композитных материалов, интерес к которым обусловлен возможностями применения их в экстремальных условиях за счет устойчивости к внешним температурным воздействиям в процессе эксплуатации [1-3]. Работа в экстремальных условиях подразумевает под собой высокие температуры (порядка $1000-1500^\circ C$) при которых возможно инициализация процессов связанных с термошоками (резкие перепады температур в процессе эксплуатации), а также воздействия механического давления или трения, или же радиационное воздействие, в том числе совмещенное с высокими температурами. При этом использование тугоплавких оксидов, как правило, при их синтезе требуются достаточно большие температуры спекания (более $1000^\circ C$) при которых происходит инициализация процессов фазовых трансформаций, а в случае ряда оксидов могут инициироваться процессы полиморфных превращений, которые приводят к изменению структурных и прочностных параметров керамик, играющих определя-

ющую роль в их практическом применении [4-6]. Также немаловажную роль в процессе фазообразования композитных керамик на основе оксидных соединений играет способ их получения. Так, к примеру, в работе [7] с использованием метода микроволнового спекания было установлено, что при температуре 900°C в зависимости от времени спекания происходит инициализация процессов полиморфных трансформаций типа $m-ZrO_2 \rightarrow t-ZrO_2$, при этом содержание тетрагональной фазы варьируется при изменении времени спекания. Также в случае вариации условий спекания было установлено дробление зерен, что в данном случае приводило к возникновению эффекта дисперсионного упрочнения.

Использование метода твердофазного синтеза для получения композитных $ZrO_2-Al_2O_3-A_3S_2$ керамик при термическом спекании было рассмотрено в работе [8], в которой было показано, что вариация соотношения компонент в составе керамик при высокотемпературном спекании приводит к увеличению прочности и термостойкости, а также устойчивости к внешним воздействиям за счет равномерного распределения зерен ZrO_2 в составе Al_2O_3 матрицы, а также образованию пор, которые в данном случае служат буферной зоной, сдерживающей распространение трещин в составе при термическом воздействии. Эффект создания бимодальных тепловых барьерных покрытий на основе $ZrO_2-Al_2O_3$ соединений модифицированных углеродными нанотрубками с применением метода атмосферного плазменного напыления было рассмотрено в работе [9]. Согласно проведенным исследованиям было установлено, что наблюдаемый эффект армирования за счет формирования наноструктурированных и микроструктурированных областей позволяет увеличить устойчивость к деформации и фреттинг – износа, а также снижению скорости износа.

Основная цель представленной работы заключается в определении структурных изменений и процессов фазообразования в композитных $ZrO_2-Al_2O_3$ керамик при добавлении в состав стабилизирующего допанта V_2O_5 [10-13], а также определению взаимосвязи между наблюдаемыми структурными изменениями и морфологическими особенностями данных керамик, изменение которых в данном случае обусловлено процессами фазообразования при термическом спекании. При этом вариация концентрации стабилизирующего допанта V_2O_5 в данном случае обусловлена возможностью детализации механизмов фазовых трансформаций, как в случае малых концентраций, так и при концентрациях V_2O_5 когда в составе керамик может происходить инициализация процессов фазовых или полиморфных превращений.

Использование оксида ванадия в случае механохимического синтеза, а также последующего термического спекания при высоких температурах в силу особенностей данного оксида позволяет получить металлический ванадий, внедрение которого в структуру керамик путем замещения ионов циркония позволит увеличить прочность и устойчивость керамик к внешним воздействиям. В свою очередь возможность контролируемого изменения структурных особенностей композитных керамик путем введения в них допантов, иницирующих процессы частичного замещения, а также изменения морфологии зерен является одним из перспективных направлений исследований, основная цель которых заключается в подборе оптимальных условий для получения композитных керамик, обла-

дающих высокими прочностными параметрами, а также структурными и диэлектрическими особенностями открывающими перспективы использования их в качестве материалов для альтернативной энергетики [14, 15].

2. Материалы и методы

В качестве метода получения композитных керамик использовался метод механохимического твердофазного синтеза, который заключается в механическом перемалывании исходных порошков оксидов в различных весовых соотношениях, в планетарной мельнице, что позволяет инициировать процессы деформационного напряжения, релаксация которых в результате термического отжига позволяет инициировать фазовые трансформации, в особенности в случае использования стабилизирующих допантов.

Использование метода механохимического твердофазного перемалывания в качестве основного метода для получения композитных керамик обусловлено простотой получения керамических порошков в любом объеме, а также возможностями контролируемого управления размерами зерен за счет вариации скорости перемалывания, и однородностью состава перемалываемых порошков, достижение которой происходит за счет вариации времени помола. При этом, как правило, выбор малых времен перемалывания позволяет достигнуть однородности помола при сохранении размеров зерен порядка 0.5-2 мкм в зависимости от исходных значений твердости исследуемых порошков, используемых для получения композитных керамик.

На рисунке 1 приведена схема основных этапов получения $ZrO_2-Al_2O_3$ керамик стабилизированных допантом V_2O_5 с указанием используемого оборудования и режимов перемалывания и термического отжига. Для получения $ZrO_2-Al_2O_3$ керамик использовалось равное весовое соотношение оксидов ZrO_2 и Al_2O_3 , использование которого позволяет исключить эффект полиморфных трансформаций типа $m-ZrO_2 \rightarrow t-Zr(Al)O_2$, возникновение которых происходит при высоких концентрациях оксида алюминия в составе композитных керамик. Добавление стабилизирующей добавки в виде V_2O_5 проводилось в диапазоне от 0.01 до 0.25 М, при этом следует отметить, что особое внимание в работе уделено малым концентрациям допанта, вариация которых приводит к стабилизации кристаллической структуре керамик, без инициализации процессов замещения.



Рисунок 1. Схема получения композитных $ZrO_2-Al_2O_3$ керамик стабилизированных допантом V_2O_5

Основные этапы получения композитных керамик включают в себя навеску исходных компонент, механохимического перемалывание с целью достижения однородного по составу порошка и последующей его термической обработки с целью инициализации процессов фазовых трансформаций в зависимости от концентрации допанта.

Изучение фазового состава $ZrO_2-Al_2O_3$ керамик при вариации концентрации стабилизирующего допанта V_2O_5 в составе керамик, а также определения структурных параметров проводилось путем анализа рентгеновских дифрактограмм, полученных с применением метода рентгеновской дифракции. Эксперименты были проведены на порошковом дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Карлсруэ, Германия). В качестве источника рентгеновского излучения была использована медная трубка с длиной волны 1.54 Å. Дифрактограммы были получены в геометрии Брегг-Брентано, в угловом диапазоне $2\theta = 20-80^\circ$, съемка проводилась с шагом 0.03° , время экспозиции в точке составляло 1 сек, измерения проводились при комнатной температуре. В процессе обработки дифрактограмм было осуществлено вычитание вклада $\kappa\alpha$ -2 из дифрактограмм, что позволило исключить эффект дублетного расщепления дифракционных рефлексов, возникающих в процессе рентгеновской дифракции. Уточнение параметров кристаллической решетки было выполнено с использованием программного обеспечения DiffacEVA v.4.2 в основе которого лежит метод Ритвелда. Уточнение фазового состава было выполнено с применением базы данных PDF-2 (2016).

Исследование морфологических особенностей синтезированных $ZrO_2 - Al_2O_3$ керамик в зависимости от вариации концентрации допанта V_2O_5 были изучены с применением метода растровой электронной микроскопии, выполненной с помощью микроскопа Phenom™ ProX (Thermo Fisher Scientific, Эйндховен, Нидерланды). Изображения были получены при одних и тех же условиях съемки с сохранением выдержки рабочего расстояния фокуса с целью избегания эффекта искажения размеров зерен при одних и тех же масштабах. Определение элементного состава, а также распределения элементов в составе керамик было выполнено с применением метода энерго-дисперсионного анализа, выполненного на растровом электронном микроскопе. Однородность распределения элементов в составе керамик была оценена с применением метода картирования.

3. Результаты и обсуждение

На рисунке 2 приведены результаты рентгенофазового анализа исследуемых $ZrO_2-Al_2O_3$ керамик в зависимости от вариации концентрации стабилизирующего допанта V_2O_5 в составе. Общий вид представленных рентгеновских дифрактограмм образцов $ZrO_2-Al_2O_3$ керамик при добавлении в них стабилизирующего допанта V_2O_5 свидетельствует о поликристаллической структуре керамик, которая подтверждается наблюдаемыми дифракционными рефлексами, характерными для моноклинной фазы ZrO_2 (со структурой баддеилита) ромбоэдрической фазы Al_2O_3 (со структурой корунда), а также в случае концентраций V_2O_5 более 0.1 М слабовыраженных рефлексов фазы V_2O_5 с орторомбическим типом кристаллической решетки. Формирование слабоинтенсивных дифракционных рефлексов, характерных для фазы V_2O_5 в случае образцов с большой концентрацией допанта, а также увеличение интенсивности данных рефлексов при увеличении концентрации допанта, свидетельствующее об увеличении вклада данной фазы в составе керамик обусловлено эффектом структурной релаксации и заполнением межзеренного пространства при фазовых транс-

формациях вызванных термическим спеканием. При этом анализ формы и положения дифракционных рефлексов для образцов керамик в случае вариации концентрации допанта V_2O_5 показал отсутствие характерных рефлексов для фазы $t-ZrO_2$, что свидетельствует об отсутствии инициализации механизмов полиморфных трансформаций, связанных с ускорением процессов спекания керамик и их уплотнения. При этом следует отметить, что вариация концентрации допанта V_2O_5 , согласно приведенным данным на рентгеновских дифрактограммах не приводит к явно выраженным изменениям соотношения интенсивностей основных установленных фаз: моноклинной ZrO_2 и ромбоэдрической Al_2O_3 , что свидетельствует о стабильности данных фаз к процессам фазовых трансформаций, связанных с изменением соотношения компонент в составе отжигаемых порошков.

Отсутствие регистрируемых дифракционных рефлексов фазы V_2O_5 при малых концентрациях допанта может быть обусловлено тем, что формирование устойчивой фазы происходит только при больших концентрациях, в то время как при малых концентрациях ванадий может замещать ионы циркония в составе моноклинной фазы. Оценка степени кристалличности исследуемых керамик в зависимости от соотношения компонент основных фаз и допанта в состав показала, что вне зависимости от концентрации допанта степень структурного упорядочения (степень кристалличности) составляет порядка 90-93%, что свидетельствует о достаточно хорошем структурном упорядочении керамик в процессе их спекания. Анализ степени структурного упорядочения каждой фазы в составе показал, что обе фазы представляют собой хорошо сформированные структуры, причем зерна фазы Al_2O_3 достаточно большие, о чем свидетельствует форма дифракционных рефлексов данной фазы на дифрактограммах.

Как известно из фазовой диаграммы соединений оксида алюминия и диоксида циркония получение твердых растворов двух оксидов невозможно, а единственной возможной комбинацией данных соединений является получение структур по типу матрица из оксида алюминия с включениями в виде зерен диоксида циркония. При этом механохимический твердофазный синтез позволяет при определенных условиях инициировать процессы полиморфного превращения моноклинной фазы диоксида циркония в тетрагональную фазу $Zr(Al)O_2$, в которой часть ионов циркония может быть замещена ионами алюминия. Однако структура матрицы оксида алюминия с включениями в виде данных зерен сохраняется. При этом добавление в состав данного композита $ZrO_2-Al_2O_3$ оксида ванадия позволяет инициировать процессы частичного замещения ионов циркония ионами ванадия в моноклинной фазе, при этом сдерживая процессы полиморфизма.

Также следует отметить, что добавление оксида ванадия в данном случае рассматривается не только как возможность сдерживания полиморфных трансформаций, но и увеличения устойчивости керамик к внешним воздействиям за счет прочностных и оптических характеристик оксида ванадия, а также возможности создания за счет него ионной проводимости в керамиках, рассматриваемых в качестве кандидатных материалов для топливных элементов.

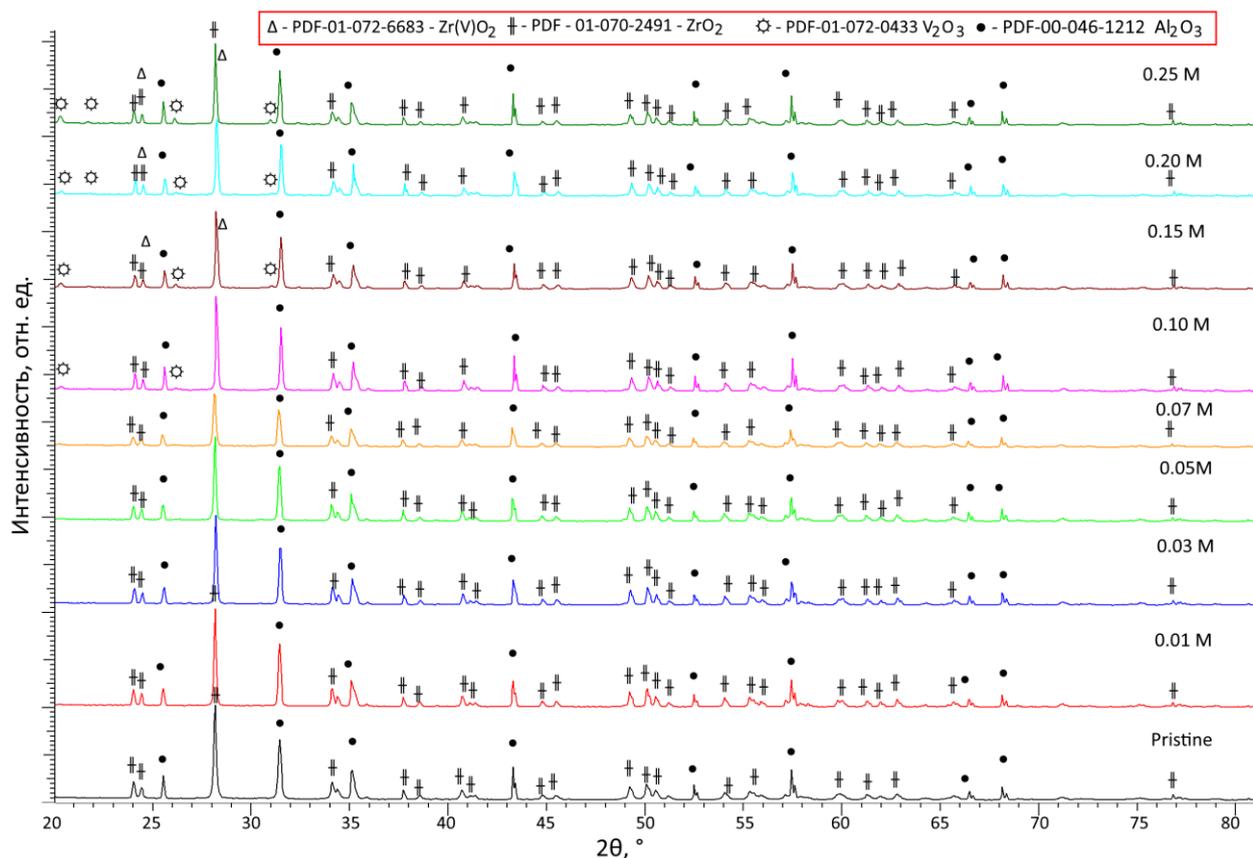


Рисунок 2. Результаты рентгенофазового анализа $ZrO_2-Al_2O_3$ керамик в зависимости от вариации концентрации стабилизирующего допанта V_2O_5 (на вставке приведены символы, которыми отмечены установленные фазы в составе керамик, а также данные карточек из базы данных PDF-2)

На рисунке 3 приведены результаты рентгенофазового анализа исследуемых керамик в зависимости от концентрации допанта V_2O_5 , отражающие изменения соотношения компонент в составе керамик, связанных с процессами фазообразования.

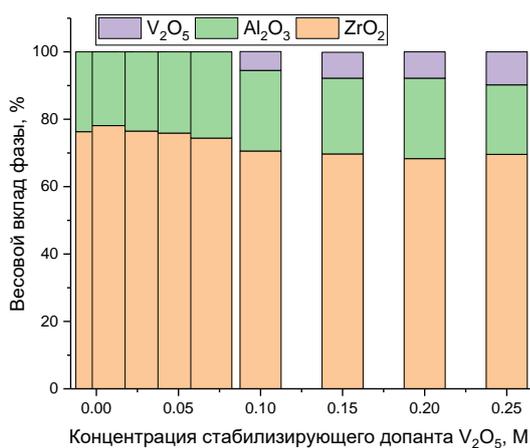


Рисунок 3. Результаты фазового состава $ZrO_2-Al_2O_3$ керамик в зависимости от концентрации допанта V_2O_5 (на вставках приведено описание основных фаз, установленных в ходе рентгенофазового анализа)

Уточнение весовых вкладов каждой установленной фазы в составе образцов было выполнено путем определения весовых вкладов всех интенсивностей рентгеновских рефлексов на дифрактограмме для каждой установ-

ленной фазы с последующим вычислением их вклада в общую дифрактограмму. При этом измерение весовых вкладов проводилось с учетом вычитания фонового излучения, что позволило увеличить точность измерений, в особенности для включений V_2O_5 фазы, интенсивность рефлексов которой в сравнении с основными рефлексами имеет существенно меньший вклад, при малых значениях которого отделение его от фонового излучения весьма затруднительно.

Согласно представленным данным фазового состава в случае исходных компонент соотношение фаз $ZrO_2-Al_2O_3$ близко к 2:1 с доминирующим вкладом моноклинной фазы ZrO_2 , что может быть объяснено тем, что при механохимическом синтезе деформация фазы Al_2O_3 приводит к менее выраженному структурному упорядочению, что в свою очередь оказывает влияние на соотношение фаз в составе. При концентрациях допанта 0.1 M и выше в составе керамик, согласно данным анализа рентгеновских дифрактограмм наблюдается формирование включений в виде орторомбической фазы V_2O_5 , весовой вклад которой увеличивается с 4 до 9 вес.%, наличие которой может быть объяснено тем, что при больших концентрациях допанта, в случае термического спекания происходит заполнение межпорового пространства, возникающего между зернами ZrO_2 и Al_2O_3 матрицей.

В таблице 1 приведены результаты изменения структурных параметров кристаллической решетки для всех установленных фаз в $ZrO_2-Al_2O_3$ керамик в зависимости от вариации концентрации допанта.

Таблица 1. Результаты изменений структурных параметров кристаллической решетки $ZrO_2-Al_2O_3$ керамик в зависимости от вариации концентрации допанта V_2O_5

Концентрация стабилизирующего допанта V_2O_5 , М	Структурные параметры кристаллической решетки, Å		
	ZrO_2 – моноклинная фаза, Сингония – P21/c(14)	Al_2O_3 – ромбоэдрическая фаза, Сингония – R-3c(167)	V_2O_5 – орторомбическая, Сингония – Pnmm(59)
Без допанта	a=5.5109 b=5.2097 c=5.3159 $\beta=99.219^\circ$	a=4.7625 c=13.0056	-
0.01	a=5.1530 b=5.2056 c=5.3189 $\beta=99.243^\circ$	a=4.7663 c=13.0033	-
0.03	a=5.1485 b=5.2118 c=5.3147 $\beta=99.203^\circ$	a=4.7596 c=13.0113	-
0.05	a=5.1509 b=5.2076 c=5.3168 $\beta=99.243^\circ$	a=4.7663 c=13.0033	-
0.07	a=5.1653 b=5.2159 c=5.3260 $\beta=99.203^\circ$	a=4.7663 c=13.0085	-
0.10	a=5.1335 b=5.1993 c=5.3083 $\beta=99.163^\circ$	a=4.7536 c=12.9773	a=11.4762 b=4.3647 c=3.5567
0.15	a=5.1366 b=5.1993 c=5.3083 $\beta=99.044^\circ$	a=4.7549 c=12.9721	a=11.4870 b=4.3638 c=3.5567
0.20	a=5.1365 b=5.1983 c=5.2977 $\beta=99.145^\circ$	a=4.7541 c=12.9853	a=11.4581 b=4.3510 c=3.5552
0.25	a=5.1419 b=5.1966 c=5.3203 $\beta=99.222^\circ$	a=4.7652 c=12.9981	a=11.4987 b=4.3664 c=5.5721

Уточнение параметров проводилось относительно карточных значений PDF-01-070-2491 ZrO_2 , моноклинная фаза, пространственная сингония P21/c(14), PDF-00-046-1212 Al_2O_3 , ромбоэдрическая фаза, пространственная сингония R-3c(167), PDF-01-072-0433 V_2O_5 , орторомбическая фаза, пространственная сингония Pnmm(59). Для определения параметров кристаллической решетки каждой фазы проводилось с учетом возможных эффектов структурного разупорядочения, вызванного механохимическим перемалыванием и последующим термическим отжигом, а также эффектов замещения, характерных для образования новых фаз при больших концентрациях допанта V_2O_5 . Для уточнения эффекта замещения были использованы ионные радиусы Zr – 79 пм, и V – 59 – 74 пм. Различие в значениях ионных радиусов Zr и V в данном случае при замещении ванадием циркония должно приводит к уменьшению параметров кристаллической решетки, а в случае увеличения параметров, данный эффект может быть объяснен термическим уширением кристаллической структуры за счет изменения интенсивности амплитуды тепловых колебаний.

Наблюдаемые изменения параметров кристаллической решетки для моноклинной фазы ZrO_2 при малых концентрациях допанта V_2O_5 обусловлены процессами термически-индуцированной деформационной релаксации структурных напряжений, вызванных механическим воздействием на кристаллическую структуры при перемалывании. При концентрациях допанта 0.10 М и выше, наблюдаемое уменьшение параметров кристаллической решетки более чем на 0.02-0.03 Å, а также уширением дифракционных рефлексов на дифрактограммах может быть объяснено эффектами формирования фазы по типу замещения $Zr(V)O_2$ с моноклинным типом кристаллической решетки. В данном случае уменьшение параметров обусловлено указанной выше разницей в ионных радиусах циркония и ванадия, различия в которых в случае замещения ванадием циркония приводят к уменьшению параметров и объема кристаллической решетки. В свою очередь, наблюдаемое изменение параметров кристаллической решетки при концентрации допанта V_2O_5 0.25 М обусловлено в данном случае анизотропным термическим уширением за счет процессов фазовых трансформаций.

На рисунке 4 представлены результаты изменения морфологических особенностей композитных керамик в случае вариации соотношения основных компонент $ZrO_2-Al_2O_3$ и стабилизирующего допанта V_2O_5 , полученных с использованием метода растровой электронной микроскопии. В случае недопированных образцов $ZrO_2-Al_2O_3$ керамик морфология представлена равновероятным распределением зерен ZrO_2 в матрице Al_2O_3 , при этом размеры зерен ZrO_2 варьируются в пределах 0.5-1.2 мкм, в то время как зерна Al_2O_3 матрицы составляют порядка нескольких микрон. Определения типа зерен проводилось с использованием результатов картирования, а также особенностей микроструктурного анализа, согласно которому более тяжелые элементы на РЭМ изображениях имеют более ярко изображение (в данном случае оксид алюминия имеет темное представление, в то время как диоксид циркония более светлые тона на изображениях).

Подобное формирование структуры $ZrO_2-Al_2O_3$ керамик по типу «зерна ZrO_2 в Al_2O_3 матрице» достаточно распространенный тип получаемых структур в случае тугоплавких композитов, не имеющих фаз растворения друг в друге [16,17]. Добавление стабилизирующего допанта V_2O_5 в состав $ZrO_2-Al_2O_3$ керамик приводит к укрупнению ZrO_2 зерен, что свидетельствует о том, что при термическом спекании оксидов, добавление оксида ванадия приводит к инициализации процессов укрупнения зерен, а также в случае концентраций выше 0.05-0.07 М к изменению формы зерен при их укрупнении, выражающейся в формировании зерен неправильной ромбовидной формы, состоящей из агломератов сферических или вытянутых пластинчатой формы зерен.

При концентрациях допанта выше 0.1 М наблюдается сдерживание роста зерен ZrO_2 , которое в данном случае может быть объяснено влиянием допанта V_2O_5 , который может заполнять межзеренное пространство и являться буферной зоной между ZrO_2 зёрнами и Al_2O_3 матрицей.

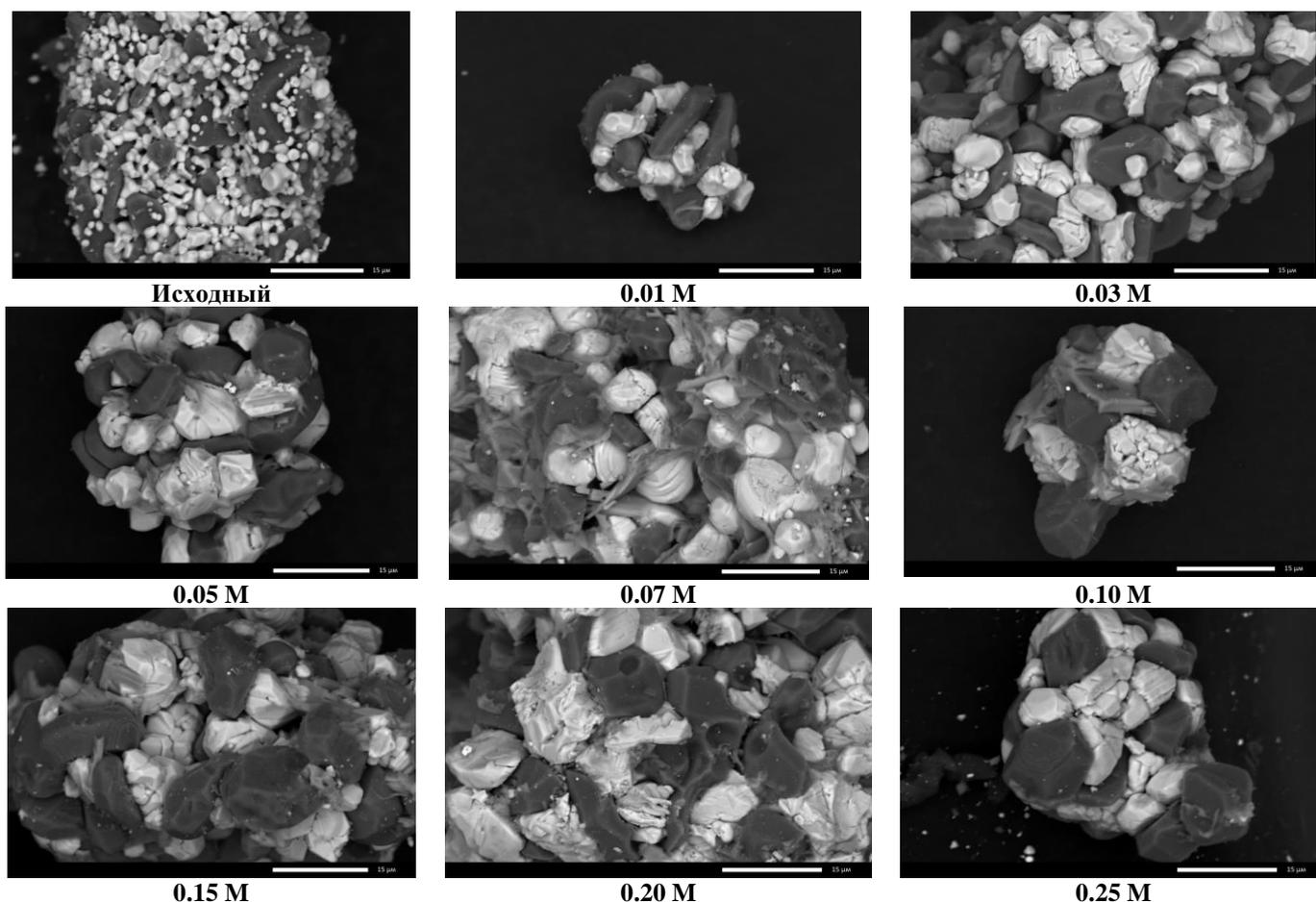


Рисунок 4. Результаты морфологических исследований $ZrO_2-Al_2O_3$ керамик в зависимости от вариации концентрации стабилизирующего допанта V_2O_5

Согласно представленным данным рентгеновским дифрактограммам исследуемых образцов, было установлено, что при концентрациях допанта V_2O_5 в составе выше 0.1 M на дифрактограммах наблюдается появление слабоинтенсивных рефлексов в области $2\theta=20-33^\circ$, характерных для орторомбической фазы V_2O_5 (PDF-01-072-0433) наличие которого может быть обусловлено не полным растворением V_2O_5 в случае термического спекания или же вытеснению данного оксида в процессе отжига в виде мелкодисперсной фракции, встраиваемой

в структуру Al_2O_3 матрицы. При этом детализация морфологических особенностей полученных керамик с высоким содержанием V_2O_5 в составе с применением метода картирования показала (рисунок 5), что формирование мелкодисперсной фракции происходит в межзеренном пространстве между Al_2O_3 матрицей и крупными зернами ZrO_2 в составе которых также наблюдается присутствие ванадия (согласно распределению элементов на данных картирования).

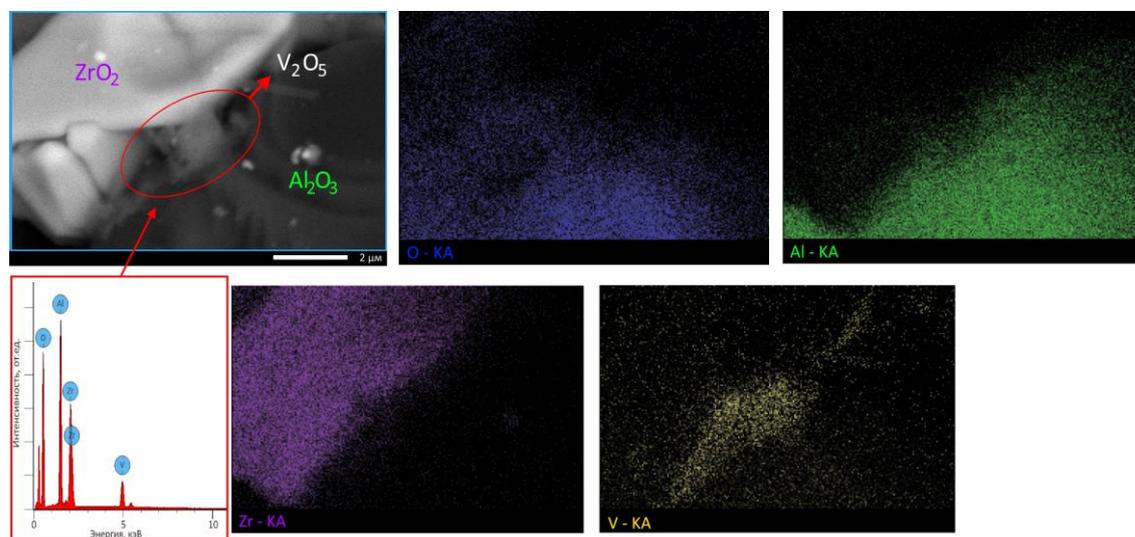


Рисунок 5. Результаты картирования образца $ZrO_2-Al_2O_3$ керамик стабилизированного 0.2 M V_2O_5

Представленные результаты картирования, свидетельствующие о заполнении межзеренного пространства частицами V_2O_5 , отражают эффект снижения пористости и образования буферной зоны, наличие которой в данном случае может привести к упрочнению, сравнимого с эффектом полиморфизма в ZrO_2 [18], заключающимся в том, что наличие мелкодисперсной фракции тетрагонального ZrO_2 в структуре моноклинного ZrO_2 приводит к дисперсионному упрочнению, а также созданию барьерных преград для распространения микротрещин при внешних воздействиях. В данном случае заполнение межзеренного пространства между ZrO_2 и Al_2O_3 включениями в виде зерен V_2O_5 , позволяет сдерживать рост зерен ZrO_2 , а также уменьшить поровое пространство между зёрнами, что в свою очередь сказывается на устойчивости керамик к внешним механическим воздействиям. Также заполнение пор V_2O_5 включениями, в данном случае может рассматривать как дисперсионное упрочнение, создающее дополнительные границы зерен вблизи которых происходит скопление дислокаций, а также препятствующих распространению микротрещин, появление которых обусловлено эффектами внешних воздействий или термического расширения. Также анализ результатов картирования показал, однородное распределение ванадия в структуре ZrO_2 зерен.

4. Выводы

В работе представлены результаты исследований структурных и морфологических особенностей в зависимости от изменения фазообразования в $ZrO_2 - Al_2O_3$ керамиках стабилизированных допантом V_2O_5 , полученных методом механохимического твердофазного синтеза при термическом спекании при температуре $1200^\circ C$.

С применением метода рентгенофазового анализа была установлена динамика изменения фазового состава в $ZrO_2 - Al_2O_3$ керамиках стабилизированных допантом V_2O_5 , заключающаяся в превращении типа $m - ZrO_2 \rightarrow m - Zr(V)O_2$, обусловлены эффектом замещения и последующего структурного упорядочения. Формирование в структуре в $ZrO_2 - Al_2O_3$ керамик включений в виде V_2O_5 зерен приводит к возникновению эффекта буферной зоны, наличие которой может обуславливать упрочнение керамик к внешним механическим воздействиям.

Анализ морфологических особенностей $ZrO_2 - Al_2O_3$ керамик показал укрупнение ZrO_2 зерен, рост которых обусловлен добавлением в состав V_2O_5 , однако при больших концентрациях V_2O_5 в составе, формирование буферной зоны приводит к сдерживанию роста зерен при их термическом спекании. Определено, что при высоких концентрациях V_2O_5 в составе керамик приводит не только к сдерживанию роста ZrO_2 зерен за счет их агломерации в матрице, но и образованию более сложной формы зерен, в виде слоистых структур, наличие которых может быть объяснено формированием фазы замещения $m - Zr(V)O_2$ в составе, наличие которой обусловлено изменениями параметров кристаллической решетки.

Финансирование

Данная работа выполнена в рамках программно-целевого финансирования BR21882390 «Разработка технологии решений создания и модификации высокопроч-

ных, тугоплавких, жаропрочных композитных керамик и ТОТЭ элементов для альтернативной энергетики и приборостроения» при поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования РК.

References / Литература

- [1] Low, I.M. (2018). Advances in ceramic matrix composites. Woodhead publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102166-8.00001-3>
- [2] Chawla, K.K. & Chawla, K. K. (2019). Ceramic matrix composites. *Composite Materials: Science and Engineering*, 251-296. https://doi.org/10.1007/978-3-030-28983-6_7
- [3] Sun, J., Ye, D., Zou, J., Chen, X., Wang, Y., Yuan, J. & Bai, J. (2023). A review on additive manufacturing of ceramic matrix composites. *Journal of Materials Science & Technology*, 138, 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.06.039>
- [4] Schmidt, S., Beyer, S., Knabe, H., Immich, H., Meistring, R. & Gessler, A. (2004). Advanced ceramic matrix composite materials for current and future propulsion technology applications. *Acta Astronautica*, 55(3-9), 409-420. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2004.05.052>
- [5] Sommers, A., Wang, Q., Han, X., T'Joel, C., Park, Y. & Jacobi, A. (2010). Ceramics and ceramic matrix composites for heat exchangers in advanced thermal systems-A review. *Applied Thermal Engineering*, 30(11-12), 1277-1291. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2010.02.018>
- [6] Jacobson, N.S., Opila, E.J. & Lee, K.N. (2001). Oxidation and corrosion of ceramics and ceramic matrix composites. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 5(4), 301-309. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(01\)00009-2](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(01)00009-2)
- [7] Huang, W., Zhang, Y., Lu, J., Gao, L., Zhang, F., Chen, J. & Chen, G. (2023). Effect of sintering time on the microstructure and stability of $Al_2O_3-ZrO_2$ composite powders under microwave-assisted sintering. *Ceramics International*, 49(6), 8993-8999. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.054>
- [8] Wu, J., Wei, P., Xie, G., Xu, X., Yu, J. & Shen, Y. (2024). Microstructure and thermal shock resistance of $ZrO_2-Al_2O_3-A_3S_2$ composites for casting filter materials. *Ceramics International*, 50(3), 5140-5149. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.11.258>
- [9] Kushwaha, S., Bhadauria, A., Bajpai, S., Tiwari, A., Pandey, K. K., Keshri, A. K. & Balani, K. (2023). Mechanical, microstructural, and fretting wear behaviour of $Al_2O_3-ZrO_2$ -CNT based bimodal composite coatings. *Wear*, 532, 205127. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2023.205127>
- [10] Dan, Z. H. A. N. G., Runmei, S. H. A. N. G., Zhentao, Z. H. A. O., Junhua, L. I., & Jinjuan, X. I. N. G. (2022). The Synthesis of Dimethoxymethane through Selective Oxidation of Methanol with $V_2O_5/ZrO_2-Al_2O_3$ Catalysts. *Journal of South China Normal University (Natural Science Edition)*, 54(3), 62-71
- [11] Borisevich, A.Y. & Davies, P.K. (2004). Effect of V_2O_5 Doping on the Sintering and Dielectric Properties of M-Phase $Li^{1+}x-yNb^{1-x-3y}Ti^{x+4y}O_3$ Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 87(6), 1047-1052. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.01047.x>
- [12] Muduli, R., Pattanayak, R., Kumar, S., Kar, S.K., Kumar, P., Panigrahi, S. & Panda, R.K. (2016). Dielectric, ferroelectric and impedance spectroscopic study of Ta_2O_5 , Sb_2O_5 , and V_2O_5 -doped $AgNbO_3$ ceramic. *Journal of Alloys and Compounds*, 656, 33-44. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.184>
- [13] Bhuyan, R.K., Kumar, T.S., Pamu, D., Renehan, J.M. & Jacob, M.V. (2014). Low temperature and broadband dielectric properties of V_2O_5 doped Mg_2TiO_4 ceramics. *Materials Express*, 4(5), 349-358. <https://doi.org/10.1166/mex.2014.1182>
- [14] Sauder, C. (2014). Ceramic matrix composites: nuclear applications. *Ceramic matrix composites: materials, modeling and technology*, 609-646. <https://doi.org/10.1002/9781118832998.ch22>

- [15] Katoh, Y., Snead, L.L., Nozawa, T., Morley, N.B. & Windes, W.E. (2006). Advanced radiation-resistant ceramic composites. *Advances in Science and Technology*, 45, 1915-1924. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.45.1915>
- [16] Tuan, W.H., Chen, R.Z., Wang, T.C., Cheng, C.H. & Kuo, P.S. (2002). Mechanical properties of Al₂O₃/ZrO₂ composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(16), 2827-2833. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00043-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00043-2)
- [17] Lin, J.T. & Lu, H.Y. (1988). Grain growth inhibition and mechanical property enhancement by adding ZrO₂ to Al₂O₃ matrix. *Ceramics International*, 14(4), 251-258. [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(88\)90029-6](https://doi.org/10.1016/0272-8842(88)90029-6)
- [18] He, W., Ai, Y.L., Liu, C.H., Zhang, J.P. & Ding, J.Y. (2011). Microstructure and properties of Al₂O₃-ZrO₂ (n) composite ceramics prepared by microwave sintering. *Advanced Materials Research*, 177, 364-368.

V₂O₅ тұрақтандырушы допантын қосқандағы ZrO₂ – Al₂O₃ композитті керамикалардағы фаза пайда болу механизмдерін зерттеу

Г.Б. Сейтмағанбет¹, А.Л. Козловский^{1,2*}, Д.Б. Боргеков², А.В. Труханов³

¹Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

²Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан

³Материалтану бойынша Беларусьяның Ұлттық ғылым академиясының Ғылыми-тәжірибелік орталығы, Минск, Беларусь

*Корреспонденция үшін автор: kozlovskiy.a@inp.kz

Андатпа. Бұл мақалада құрамына V₂O₅ тұрақтандырушы допант қосқанда, концентрацияның өзгеруі дәндердің іріленуіне, кеуектілігінің төмендеуіне, сонымен қатар допанттың концентрациясы 0.10 М көп болғанда фаза құрылымында Zr(V)O₂ орынбасудың қалыптасуына әкелетін ZrO₂-Al₂O₃ композитті керамикалардың механизмдер нәтижелері көрсетілген. Жүргізілген зерттеулер барысында V₂O₅ допантын композитті ZrO₂-Al₂O₃ керамикалар құрамына қосқанда Al₂O₃ матрицалар құрамындағы ZrO₂ дәндерінің іріленуіне әкелетіні анықталды. Бұл сәтте ZrO₂ дәндерінің іріленуі кеуектіліктің төмендеуіне, сонымен қатар V₂O₅ оксидінің балқуы кезіндегі термиялық әсерінің салдарынан балқу орын алған ұсақ дәндер құйындысы ретінде танылатын сфералық пішіннен дұрыс емес ромб тәріздес пішінге ауысады. Керамика құрамында V₂O₅ тұрақтандырушы допант концентрациясы 0.1 М-нен артатын болса, құрамында салмақтық үлесі тұрақтандырушы допант концентрациясына тәуелділікте 4-9% шамасын құрайтын, кристалдық торы орторомбтық типте болатын V₂O₅ ұсақ дисперсті фракцияның құрылуына әкеледі. 0.1 М жоғары керамикалар құрамындағы V₂O₅ допант концентрацияларында бақыланатын Zr(V)O₂ ішінара орынбасу фазасының құрылуы пісірудің арқасында дәндердің ірілену процесінің инициализациясына, сонымен қатар моноклинді фаза құрамында цирконий иондарының ванадий иондарымен орынбасуына әкелетін, ванадий оксидінің термиялық балқу эффектілеріне негізделген.

Негізгі сөздер: композитті керамикалар, тұрақтандырушы допант, фазаның құрылуы, ZrO₂-Al₂O₃, дәндердің іріленуі.

Исследование механизмов фазообразования в композитных ZrO₂ – Al₂O₃ керамик при добавлении стабилизирующего допанта V₂O₅

Г.Б. Сейтмағанбет¹, А.Л. Козловский^{1,2*}, Д.Б. Боргеков², А.В. Труханов³

¹Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

²Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан

³Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

*Автор для корреспонденции: kozlovskiy.a@inp.kz

Аннотация. В данной статье представлены результаты механизмов фазообразования композитных ZrO₂-Al₂O₃ керамик при добавлении в состав стабилизирующего допанта V₂O₅, изменение концентрации которой приводит к укрупнению размеров зерен, снижению пористости, а также формированию в структуре фазы замещения Zr(V)O₂ при концентрациях допанта более 0.10 М. В ходе проведенных исследований было установлено, что добавление в состав композитных ZrO₂-Al₂O₃ керамик допанта V₂O₅ приводит к укрупнению зерен ZrO₂ в составе матрицы Al₂O₃. При этом укрупнение зерен ZrO₂ приводит к снижению пористости, а также изменению зерен со сферической формы к неправильной ромбовидной, представляющей собой сплав более мелких зерен, сплавление которых вызвано термическим воздействием при плавлении оксида V₂O₅. При этом в случае увеличения концентрации стабилизирующего допанта V₂O₅ в составе керамик более 0.1 М приводит к формированию в структуре мелкодисперсной фракции V₂O₅ с орторомбическим типом кристаллической решетки, весовой вклад которой составляет в пределах 4-9% в зависимости от концентрации стабилизирующего допанта. Формирование фазы частичного замещения Zr(V)O₂, наблюда-

емое при концентрациях допанта V_2O_5 в составе керамик выше 0.1 М обусловлено эффектами термического плавления оксида ванадия, что приводит к инициализации процессов укрупнения зерен за счет спекания, а также частичного замещения ионов циркония ионами ванадия в составе моноклинной фазы.

Ключевые слова: композитные керамики, стабилизирующий допант, фазообразование, $ZrO_2-Al_2O_3$, укрупнение зерен.

Received: 14 September 2024

Accepted: 16 December 2024

Available online: 31 December 2024

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2024.i6.05>

Efficiency of industrial wastewater treatment using natural bentonite sorbents

M.A. Jetimov¹, L.K. Ybraimzhanova^{1*}, E.A. Kambarova², S.A. Mamanova¹

¹Zhetysu University named after I. Zhansugurov, Taldykorgan, Kazakhstan

²M.Kh. Dulati Taraz Regional University, Taraz, Kazakhstan

*Corresponding author: ybraymzhanova@mail.ru

Abstract. The article is devoted to the current problem of the industrial town Tekeli of the Zhetysu Region, the Republic of Kazakhstan, in the area of operation the Tekeli mining and processing complex, based on TMPC LLP, where widespread pollution of water resources is observed. The main pollutant of its water basin is industrial waste of the operating enterprise located on the sites of the mining and processing complex. The water of the Karatal River is under intense pressure from the toxic components of the mining industry, which is located in the zone of the densest river network. This co-arrangement contributes to the fact that substances with gaseous, liquid and solid waste inevitably enter the river network. As a result, the nature of the deterioration in surface water quality in the Zhetysu region is becoming a steady trend. Of significant interest for the development of sorption methods for the purification of industrial effluents is the use of aluminosilicates - bentonites, as the most common and cheap. However, in a natural state without activation, they often do not have a high sorption capacity, which entails an increased consumption of them. It became necessary to obtain activated sorbents with a higher sorption capacity from natural mineral raw materials of aluminosilicates. The purpose of this work is to develop an innovative technology for cleaning industrial effluents from heavy metals using a natural sorbent – bentonite. The authors in the study used bentonite as a sorbent, as the most common and cheapest sorbent in this region. However, in their natural state without activation they often do not have a high sorption capacity, which causes increased consumption. There was a need to obtain activated sorbents with a higher sorption capacity from the natural mineral raw material bentonite for development technologies of advanced treatment of industrial effluents containing heavy metals (Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}).

Keywords: *aluminosilicates-bentonites, sorption capacity, industrial effluents of the enterprise, sorption of heavy metals, toxicants, Karatal river.*

1. Introduction

Relevance of the work. Currently, the treatment of industrial effluents of the TMPC LLP enterprise is an urgent environmental problem in this region. Despite all the measures and methods used to treat the effluents, pollutants continue to enter the water bodies. The most dangerous pollutants are heavy metals (HM).

Adsorption methods are the simplest, least expensive, accessible and effective of all the special methods of water treatment. In the Zhetysu Region there are deposits of bentonites, which are used as sorbents for advanced treatment of industrial effluents. Bentonites have increased selectivity to heavy metal ions and polar substances, which allows us to expect high efficiency in industrial effluents treatment processes [1-3]. Bentonite is a complex mineral, whose composition is determined by the content of montmorillonite in clay, having the formula $Si_8 Al_4 O_{20} (OH)_4 \times nH_2O$, where silicon can be replaced by various cations (aluminum, iron, zinc, magnesium, calcium, sodium, potassium, etc.) [1, 3-4].

The region's water resources are under intense pressure from toxic components of industrial mining enterprises located in the area of the densest river network. This co-location leads to the fact that substances with gaseous, liquid

and solid waste inevitably end up in the river network. As a result, deterioration in the quality of surface waters in the Zhetysu region is becoming a stable trend. The Karatal River is one of the most polluted rivers of the Republic of Kazakhstan, and the highest pollution of surface waters is observed in the area of Tekeli mining and processing complex. According to the RSE «Kazhydromet» [1, 5-6], the most polluted river in terms of chemical indicators is the Karatal River. The pollution index of this river has remained high over the past 20 years.

Based on the analysis of the results of long-term experimental studies of water supply and sanitation systems of the industrial cleaning filters, carried out by Evdokimov P.D., Sazonov G.T., Berger B.S., Bagrov O.N., Antonov V.N., Myrzakhmetov M.M., Golovanov G.A., scientific and technical principles and methodological foundations for creating low-waste water supply and industrial wastewater disposal systems of mining and processing complex have been developed [1, 2].

Among the known environmental pollutants, the most dangerous toxicants are heavy metals that have the ability to propagate in gaseous, liquid and solid phases. The study found out that most often in the industrial wastewater of the Tekeli mining and processing complex there are the follow-

ing metals: Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{6+} , Mn^{2+} , Al^{3+} in mobile water-soluble forms, as well as in the form of suspension [3, 7-8].

Scientific work is devoted to development of industrial wastewater treatment technology of Tekeli mining and processing complex with natural sorbents, bentonites of the Mukry deposit in the Zhetysu Region of the Republic of Kazakhstan. The research work was carried out in accordance with the research plan of the scientific and research work carried out over a number of years under the educational program «Natural and Technical Sciences» of Zhetysu University named after I. Shinzaburo.

The significant interest to us was the use of sorption method of purifying industrial wastewater with aluminosilicates-bentonites, as the most common and cheapest. However, in their natural state without activation, they often do not have a high sorption capacity, which entails increased consumption [9, 10]. There was a need to obtain activated sorbents with a higher sorption capacity from the natural mineral raw material, aluminosilicate-bentonite, for the further development of technologies for purification of industrial wastewater containing heavy metals (Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , etc.).

The purpose of this work is to develop an innovative technology for purifying industrial wastewater from heavy metals using a natural sorbent, bentonite.

Monitoring of the surface water ecosystem of the studied area and [11] in particular the river Karatal along its entire length shows that water ecosystem is moderately polluted.

Intense and long-lasting zones of pollution have formed in the bottom sediments of rivers, which are secondary sources of pollution of the reservoir.

Pollution of the surface reservoir in the areas where the Tekeli mining and processing complex operates has led to an unacceptable deterioration of the quality of groundwater. Natural purification when filtering through the soil does not give the desired effect, since the filtering soil rocks themselves are saturated with chemical compounds, as a result of which the concentration of heavy metals in groundwater increases.

The liquid phase of industrial wastewater in the tailing storage contains a significant amount of free oxygen and CO_3 than groundwater [12-13], which creates favorable conditions for intensive desolination from industrial wastewater with transfer into the liquid phase of a significant number of chemical elements and their compounds that pollute the environment.

2. Materials and methods

Environmental hazards of industrial waste of Tekeli mining and processing complex for groundwater and surface water was assessed by chemical indicators of surface water according to the method [14-15] proposed for calculating the water pollution index (WPI).

Water quality was assessed by WPI using formula (1):

$$WPI = \frac{C / MPC}{n}, \tag{1}$$

where C is the actual concentration of the pollutant;

MPC – maximum permissible concentration of a pollutant;

n – the number of the most dangerous pollutants.

The quality of the surface water on hydrochemical indicators of the WPI of the RSE «Kazhydromet» of Taldykorgan city is shown in Table 1.

Table 1. Water quality class, based on the calculated WPI value

WPI value	Water quality class	Nature of quality
<0.3	1	very clean
0.3-1.0	2	clean
1.0-2.5	3	moderately polluted
2.5-4.0	4	polluted
4.0-6.0	5	dirty
6.0-10.0	6	very dirty
>10.0	7	extremely dirty

3. Results and discussion

Analysis of WPI indicator made it possible to compare the water quality of different objects, regardless of the presence of various pollutants, and to identify the dynamics of changes in water quality over the years. The Kora River is the inflowing stream of the Karatal River in the area where the Tekeli mining and processing complex is located. Industrial waste of the Tekeli factory is contaminated with copper, zinc, lead ions, as well as sulfates. Industrial waste of the mining and processing complex, drainage waters from tailing storages, waste and mine waters pollute the groundwater that feeds the Kora River. As evidenced by the high content of heavy metals (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) in the Kora River, given in Table 2.

Table 2. Content of heavy metals (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) in the Kora River in the area of industrial cleaning filters operation

Heavy metals	Maximum value, mg/dm ³	Average value, mg/dm ³	Minimum value, mg/dm ³	Exceeding the maximum permissible concentration p_x^* , times		
				max. values	average value	minimum values
Cu^{2+}	1.73400	0.017	0.00620	173.4	17.33	6.2
Pb^{2+}	1.5600	0.009	0.00050	15.6	0.09	0.005
Zn^{2+}	1.4200	1.146	0.00050	142	114.6	0.05
Cd^{2+}	0.00900	0.006	0.00008	1.8	1.2	0.02

*Note: according to Sanitary Regulations and Standards of the Republic of Kazakhstan 3.01.067.97, the maximum permissible concentration p_x is 0.001 mg/dm³ for copper, 0.01 mg/dm³ for zinc, 0.1 mg/dm³ for lead and 0.005 mg/dm³ for cadmium.

The maximum excess of the maximum permissible concentration p_x for copper is 173.4 times and for zinc 142 times, which occurs due to the high content of copper and zinc in the factory water discharged into the Kora River without treatment.

In 2022, the water condition of the Kora River was assessed as «extremely dirty»; the WPI is 14.94 according to Table 1 and exceeds the norm by 7.5 times.

For industrial wastewater treatment of the mining and processing complex from heavy metals Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and other pollutants the method of accelerating the process of sedimentation of finely dispersed impurities and emulsified substances, coagulation, is used. As a result of coagulation, flakes of metal hydroxides were formed (with the ability to trap colloidal and suspended particles), which were then deposited under the influence of gravitational forces [16-19, 26].

When suspended particles are aggregated with addition of high molecular weight compounds to industrial wastewater, the process of flocculation occurs. Use of flocculants made it possible to cut down on the dose of coagulants and reduce the duration of coagulation process, as well as to increase the rate of sedimentation of the resulting flakes. To intensify the process of floc formation and increase the rate of their deposition, aluminum and iron hydroxides were used [5, 20-21].

The sorption methods we use allow us to carry out a higher degree of purification of industrial wastewater, up to 80% and higher, compared to chemical reagent methods. These methods are based on the processes of contact sorption of substances on the developed adsorbents surface.

In the studies of Sh.B. Battalova, M.M. Kravchenko [16, 22-23], it was theoretically and experimentally proven that bentonites of the 14th horizon of the Mukry deposit have the

greatest sorption capacity, as shown in Table 3, they have a monomineral composition, the content of the mineral montmorillonite reaches 90% [8, 17, 25].

Bentonite of the Mukry field was used in the studies for industrial wastewater treatment of the mining and processing complex from heavy metals Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} . A series of experiments were carried out using model solutions of heavy metals, as well as industrial waste drains with thickeners of copper-zinc and lead concentrates of the mining and processing complex. The experiments were carried out under static conditions, at a pH of the environment from 7.5 to 8.5.

In the experiments, bentonite was used without activation at natural humidity 8%, the optimal contact time of the sorbent with wastewater was 2 hours, the mass of the sorbent (g/dm^3) was 20, 30 and 40.

Table 3. Results of industrial wastewater treatment depending on the amount of used sorbent

Name of heavy metal	Sorbent mass, g/dm^3	Initial conc. C_{ref} , g/dm^3	Residual concentration C_{res} , g/dm^3 at contact time, hour				Purification degree α , % at contact time, hour			
			1	1.5	2	2.5	1	1.5	2	2.5
Cu^{2+}	20	5	4.30	3.74	3.49	3.66	17	26	31	28
	30	5	3.72	2.39	2.27	2.48	26	47	56	51
	40	5	3.48	2.58	1.82	1.88	31	53	65	60
Pb^{2+}	20	4.48	3.32	1.33	2.90	3.05	25	32	37	34
	30	4.48	3.28	1.86	2.23	2.44	26	41	51.5	47
	40	4.48	2.75	2.41	1.48	1.77	37	53	64.5	62
Zn^{2+}	20	1.06	0.83	0.30	0.65	0.71	22	31	36	33
	30	1.06	0.76	0.42	0.53	0.62	25	37	45.1	42
	40	1.06	0.70	0.54	0.41	0.46	36	48	58	54

Increasing the contact time of the sorbent and industrial waste by more than 2 hours leads to decrease in the degree of purification, as the desorption process begins. To achieve MPC_{px} standards, the mass of the sorbent must be more than 50-60 g. This is irrational. The purification degree α is calculated using formula (2):

$$\alpha = \left[\frac{(C_{ref} - C_{res})}{C_{res}} \right] \cdot 100\% \quad (2)$$

where C_{ref} is the concentration of the pollutant in the original solution, mg/dm^3 ;

C_{res} is residual concentration of pollution in solution, mg/dm^3 [4, 24].

To increase the sorption capacity, the experiment was carried out using the «Magnafloc 10» flocculant and aluminosilicate-bentonite.

We used 20 g/dm^3 of bentonite of horizon 14 on a dry matter basis, the contact time of the sorbent, flocculant and industrial waste was 2 hours. The results of a series of experiments are given in Table 3.

Analysis of the results in Table 3 showed the highest degree of purification 62.4% corresponding to the regime when using 0.5 mg/dm^3 flocculant and 20 g sorbent. When the mass of the sorbent increased to 40 g, the degree of purification increased by 2.6%, since the process of simultaneous sorption and flocculation has a physical limitation: flocculants clog pores accessible to heavy metals.

The experiment showed use of bentonite in the amount of 20 g/dm^3 and the «Magnafloc 10» flocculant in the amount of 0.5 mg/dm^3 , the degree of purification from zinc is 66%, from copper – 70% and from lead – 72%. Thus, when using a flocculant-sorbent composite, the degree of copper purification is 70% in the mode of 0.5 g/dm^3 flocculant and 20 g of sorbent as at 40 g/dm^3 of bentonite in natural occurrence.

During the study period, the situation with pollution of the Karatal River with heavy metals (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) did not change significantly due to the accumulation of heavy metals in bottom sediments of river beds. The level of WPI was assessed as «high», and in some areas – «very high».

Pollution of the Karatal River is also caused by the activities of the Tekeli mining and processing complex. Sewage and drainage water pollution ranges from «very dirty» (WPI equal to 6) to «extremely dirty» pollution (WPI equal to 7). This has led to pollution of the Kora River, a tributary of the Karatal River into which wastewater is discharged, where WPI amounts to «very high» levels of pollution.

The experiment showed use of bentonite in the amount of 20 g/dm^3 and «Magnafloc 10» flocculant in the amount of 0.5 mg/dm^3 improves the degree of purification of zinc by 66%, copper by 70% and lead by 72%.

Thus, when using a flocculant-sorbent composite, the degree of copper purification is 70% in the mode of 0.5 g/dm^3 flocculant and 20 g of sorbent, as with 40 g/dm^3 of bentonite.

4. Conclusions

The study outlines scientifically based technological and environmental developments for industrial wastewater treatment with acid-alkaline activated bentonites, providing the solution to important scientific and practical problems to reduce the negative impact of industrial wastewater on surface water bodies.

The nature of pollution has been systematized and it has been revealed that the main ones are heavy metals - lead, zinc, copper. The pollution assessment was carried out using the water pollution index (WPI).

An environmental and economic assessment of the effectiveness of sorption technology for purification of heavy metals - Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} with acid-alkaline activated bentonites is presented.

Based on the results of pilot tests of purification of industrial wastewater from heavy metals with acid-alkali activated bentonites, environmental and technological proposals have been developed to reduce the negative impact on the environment.

References

- [1] Yan, L., Qin, L., Yu, H., Li, S., Shan, R. & Du, B. (2015). Adsorption of acid dyes from aqueous solution by CTMAB modified bentonite: Kinetic and isotherm modeling. *Journal of Molecular Liquids*, 211, 1074-1081. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.08.032>
- [2] Summary data on mineral resources. (2022). National Information Center for Mineral Resources. Statistical data and information on global supply, demand for sorbents and their movement. Retrieved from: <https://www.usgs.gov/centers/nationalminerals-information-center/potash-statistics-and-information>
- [3] Stepanov, S., Strelkov, A. & Panfilova, O. (2022). Removal of heavy metals from wastewater with natural and modified sorbents. *Magazine of Civil Engineering*, 111(3), 11110. <https://doi.org/10.34910/MCE.111.10>
- [4] Bektenov, N.A., Ergozhin, E.E., Ybraimzhanova, L.K. & Masalimova, B.K. (2018). Study of the sorption capacity of rhenium ions by new modified ion exchangers. *10th International Symposium on Engineering and Rhenium - Science and Technology. Conference (sectional report), Moscow, Russia*
- [5] Koshchev, A.V., Vedeneva, N.V., Zamatyrina, V.A. & Tichomirova, E.I. (2018). Development of technology for obtaining sorbents based on bentonite clays for water purification systems. *Water and Ecology*, 74, 32-39. <https://doi.org/10.23968/2305-3488.2018.20.2.32-39>
- [6] Kravchenko, M.M., Adryshev, A.A. & Uzdenbayeva, Zh.K. (2008). Bentonites and zeolite tuffs are effective sorbents for purification of industrial wastewater from polymetallic processing plants. *Bulletin of EKSTU named after. D. Serikbayev*, 102-107
- [7] Uzdenbayeva, Zh.K. (2008). Purification of industrial wastewater from polymetallic processing plants using natural sorbents bentonites from the Tagansk deposit. *INTEKHMET-2008: materials of the international conference, St. Petersburg*
- [8] Jetimov, M.A. (2015). Use of natural mineral sorbents for purification of drinking water from microbiological contaminants. *Theoretical and applied issues of science and education, Tombov*
- [9] Kambarova, E.A., Gavrilenko, M.A. & Bektenov, N.A. (2021). Jepoksidnoj smoloy ceolity dlja izvlechenija ionov svinca iz stochnyh vod. *Vestnik Tomskogo politehnicheskogo universiteta*, 332(1), 7-13
- [10] Zhu, X., Lan, L., Xiang, N., Liu, W., Zhao, Q. & Li, H. (2016). Thermodynamic studies on the adsorption of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+} on to amine-modified bentonite. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 30(3), 357-367
- [11] Jiang, N., Sebastiaan, R., Heijman, G.J., Rietveld, L.C. (2018). High-silica zeolites for adsorption of organic micropollutants in water treatment: A review. *Water research*, (144), 145-161. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.017>
- [12] Scandelai, A.P.J., Zotesso, J.P., Jegatheesan, V., Cardozo-Filho, L., Granhen Tavares, C.R. (2020). Intensification of supercritical water oxidation (ScWO) process for landfill leachate treatment through ion exchange with zeolite. *Waste Management*, (101), 259-267. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.005>
- [13] Scandelai, A.P.J., Zotesso, P., Jegatheesan, V., Cardozo-Filho, L. & Tavares, C. (2020). Intensification of supercritical water oxidation (ScWO) process for landfill leachate treatment through ion exchange with zeolite. *Waste Management*, 101, 259-267. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.005>
- [14] Radhakrishnan, K., Sivanesan, S., & Panneerselvam, P. (2020). Turn-On fluorescence sensor based detection of heavy metal ion using carbon dots@ graphitic-carbon nitride nanocomposite probe. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 389, 112204. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112204>
- [15] Sulaiman, K.O., Sajid, M. & Alhooshani, K. (2020). Application of porous membrane bag enclosed alkaline treated Y-Zeolite for removal of heavy metal ions from water. *Microchemical Journal*, (152), 104289. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104289>
- [16] Battalova, Sh.B. (1980). Catalysts and adsorbents based on bentonites from the Tagansk deposit and possible areas of their application. *Bentonites. M.: Nauka*
- [17] Surendra, B.S., Veerabhadraswamy, M. (2017). Microwave assisted modification of bentonite clay: characterization and solvent-free synthesis of Schiff's bases. *Journal of Organic & Inorganic Chemistry*, 3(1), 3. <https://doi.org/10.21767/2472-1123.100023>
- [18] Ybraimzhanova, L.K., Bektenov, N.A., Tasmagambet, A.T. & Bazilbaev, S.M. Tabıgı sorbentter negizindegi organomineraldy sorbentter zhane olardyń qoldanylyy. *XI Halyqaralyq gylymi-tajirbelik konferensiasy «Global Science and Innovations 2020: central Asiya»*, Astana, Qazaqstan
- [19] Jetimov, M., Yessengabylov, I., Maymekov, Z., Tokpanov, E., Sydykbayeva, S., Imagazinova, Zh. & Issayeva, G. (2020). Sorption characteristics of zeolite and bentonite natural adsorbents modified complex. *News of the national academy of sciences of the republic of Kazakhstan series of geology and technical science. Series of geology and technical sciences*, 4(442), 138 – 146. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-170X.94>
- [20] Tarighat, M.A. (2016). Orthogonal projection approach and continuous wavelet transform-feed forward neural networks for simultaneous spectrophotometric determination of some heavy metals in diet samples. *Food Chemistry*, (192), 548-556. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.07.034>
- [21] Shcherbakova, E.V. (2004). Chemisorption mineral and matrix technology for purification and regeneration of polluted waters with hydrolyzed aluminosilicates (thesis of Ph.D)
- [22] Strelkov, A.K., Stepanov, S.V., Panfilova, O.N. & Arbuзов, A.V. (2021). Doochistka stochnyh vod ot tjazhelyh metallov prirodnyimi i modifitsirovannymi glinosoderzhashhimi sorbentami. *Vodosnabzhenie i Sanitarnaja Tekhnika*, (5), 30-37. <https://doi.org/10.35776/VST.2021.05.03>
- [23] Adryshev, A.K., Uzdenbayeva, Zh.K. (2008). Purification of industrial wastewater from polymetallic processing plants using natural sorbents bentonites from the Tagansk deposit. *Conference «INTEKHMET-2008», St. Petersburg*
- [24] Savichev, O.G., Jan, H. & Chzhou, D. (2022). Gidrogeodinamicheskie i gidrogeohimicheskie uslovija samoochishhenija vod Obskogo bolota (Zapadnaja Sibir). *Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov*, 333(4), 115-125. <https://doi.org/10.18799/24131830/2022/4/3656>
- [25] Ybraimzhanova, L.K., Bektenov, N.A. & Sadykov, K.A. (2020). Synthesis of new ion exchange materials on the base of epoxyacrylates. *News of the national academy of sciences of the republic of Kazakhstan, series chemistry and technology*, (6), 15-21
- [26] Tohdee, K., Asadullah, L.K. (2018). Enhancement of adsorption efficiency of heavy metal Cu (II) and Zn (II) onto cationic surfactant modified bentonite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 2821-2828. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.030>

Су қалдықтарын табиғи сорбент-бентониттермен тазартудың тиімділігі

М.А. Джетимов¹, Л.К. Ыбраймжанова^{1*}, Э.А. Камбарова², С.А. Маманова¹

¹И. Жансүгіров атындағы Жетісу университеті, Талдықорған, Қазақстан

²М.Х. Дулати атындағы Тараз өңірлік университеті, Тараз, Қазақстан

*Корреспонденция үшін автор: ybraymzhanova@mail.ru

Андатпа. Мақала су ресурстарының барлық жерде ластануы байқалатын «ТГПК» ЖШС базасында Текелі тау-кен өңдеу кешенінің әрекет ету ауданында ҚР Жетісу облысының Текелі өнеркәсіптік қаласының өзекті мәселесіне арналған. Оның су бассейнінің негізгі ластаушысы тау-кен өңдеу кешенінің алаңдарында шоғырланған жұмыс істеп тұрған кәсіпорынның су қалдықтары болып табылады. Қаратал өзенінің суы өзен торабының ең тығыз аймағында орналасқан өнеркәсіптік тау-кен өндіруші кәсіпорындардың улы компоненттерімен ластануда. Бұл бірлескен орналасу газ тәрізді, сұйық және қатты қалдықты заттардың өзен ағысына үздіксіз енуіне ықпал етеді. Осының нәтижесінде Жетісу өңірінің жер үсті сулары сапасының нашарлау сипаты орнықты үрдіске айналуда. Су қалдықтарын тазартудың сорбциялық әдістерін дамыту үшін ең көп таралған және қолжетімді бентониттерді қолдану қызығушылық тудырады. Алайда, белсендірісіз табиғи күйде олар көбінесе сорбциялық қабілеті төмен, бұл олардың тұтынуының төмендеуіне әкеледі. Алюмосиликаттардың табиғи минералды шикізатынан сорбциялық сыйымдылығы жоғары белсендірілген сорбенттерді алу қажеттілігі туындады. Бұл жұмыстың мақсаты – табиғи сорбент-бентонитті қолдана отырып, ауыр металдарды өнеркәсіпте тазартудың инновациялық технологиясын жасау. Әдістер: статистикалық әдістер, судың ластану индексіне есептеу әдістемесі бойынша жер үсті суларының химиялық көрсеткіштерін бағалау. Аймақта жер асты және жер үсті сулары ауыр металдармен экологиялық ластануда. Бұған пайдалану әдістерінің жетілмегендігі – полиметалл кендерінің кен орындарын өндіру және өңдеу, сондай-ақ тау жыныстарының үздіксіз жиналатын үйінділері мен байыту қалдықтары тікелей өндірістік аумаққа әкеледі. Оларға химиялық элементтер мен олардың қосылыстарымен ұсынылған ағынды сулар мен дренажды сулардың әсеріне байланысты болады. Нәтижелер: өнеркәсіп орындарын ауыр металдардан (Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}) қышқыл-сілтілі активтендірілген бентониттермен тазартуға тәжірибелік-өнеркәсіптік сынақтар қоршаған ортаға кері әсерін азайтуда экологиялық және технологиялық ұсыныстарды анықтады.

Негізгі сөздер: алюмосиликатты-бентониттер, сорбциялық сыйымдылық, кәсіпорынның промстоктары, ауыр металдардың сорбциясы, ұйтты заттар, Қаратал өзені.

Эффективность очистки промстоков природными сорбентами-бентонитами

М.А. Джетимов¹, Л.К. Ыбраймжанова^{1*}, Э.А. Камбарова², С.А. Маманова¹

¹Жетысуский университет имени И.Жансүгурова, Талдықорған, Казахстан

²Таразский региональный университет им М.Х.Дулати, Тараз, Казахстан

*Автор для корреспонденции: ybraymzhanova@mail.ru

Аннотация. Статья посвящена актуальной проблеме промышленного города Текели Жетысуской области РК в районе действия Текелийского горно-перерабатывающего комплекса, на базе ТОО «ТГПК», где наблюдается повсеместное загрязнение водных ресурсов. Основным загрязнителем его водного бассейна являются промстоки действующего предприятия, сконцентрированного на площадках горно-перерабатывающего комплекса. Вода реки Каратал испытывает интенсивную нагрузку от токсичных компонентов промышленных предприятий горнодобывающей отрасли, которая расположена в зоне наиболее густой речной сети. Такое совместное расположение способствует к тому, что вещества с газообразными, жидкими и твердыми отходами неизбежно попадают в речную сеть. В результате этого характер ухудшения качества поверхностных вод Жетысуского региона становится устойчивой тенденцией. Существенный интерес для развития сорбционных методов очистки промстоков представляет применение алюмосиликатов – бентонитов, как наиболее распространенных и дешевых. Однако в естественном состоянии без активации они зачастую не обладают высокой сорбционной способностью, что влечет повышенный их расход. Возникла необходимость получения активированных сорбентов с более высокой сорбционной емкостью из природного минерального сырья алюмосиликатов. Целью данной работы является разработка инновационной технологии очистки промстоков от тяжелых металлов с использованием природного сорбента – бентонита. Методы: Статистические методы, оценка по химическим показателям поверхностных вод по методике, для расчета индекса загрязненности воды. В регионе подземные и поверхностные воды находятся в

состоянии экологического загрязнения тяжелыми металлами. К этому приводят как несовершенство способов эксплуатации – добыча и переработка месторождений полиметаллических руд, так и непрерывно накапливаемые отвалы горных пород и хвосты обогащения непосредственно на производственных площадках. На них накладывает отпечаток влияние сточных и дренажных вод, представленных химическими элементами и их соединениями. Результаты: опытно-промышленные испытания по очистке промстоков от тяжелых металлов (Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}) кислотно-щелочноактивированными бентонитами определили эколого-технологические предложения по снижению негативного воздействия на окружающую среду.

Ключевые слова: *алюмосиликаты-бентониты, сорбционная емкость, промстоки предприятия, сорбция тяжелых металлов, токсиканты, река Каратал.*

Received: 07 June 2024

Accepted: 16 December 2024

Available online: 31 December 2024

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2024.i6.06>

New data on the study of Serpukhov deposits of the Beleuti section

V. Zhaimina¹, S. Mustapayeva², G. Omarova^{2*}

¹Institute of Geological Sciences named after K. Satpayev, Almaty, Kazakhstan

²Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

*Corresponding author: omarova_gulnara@mail.ru

Abstract. A working group of the International Subcommittee on Carboniferous Stratigraphy is working to determine the boundary of the Vise and Serpukhov stages. Comprehensive work was carried out with the aim of biostratigraphic substantiation of the most important boundaries of the Lower Carboniferous, including such priority boundaries as: Vise and Serpukhov, as well as studying the horizons of Vise and Serpukhov by conodonts, ammonoids and comparing them with foraminifera scales for international correlation of Kazakhstani divisions. The upper boundary of the Visean stage is adopted in the parastratotype in France. The border has not been studied enough. One of the best sections of the boundary deposits of the Vise and Serpukhov stages in Kazakhstan is the Beleuta section of the Zhezkazgan-Chu district. Geologists have been interested in Zhezkazgan-Chu district since the 18th century. One of the most studied sections is located on the Beleuty River near the confluence of the Sholaksai River in Zhezkazgan district in the Sholak mulda, it was described in the middle reaches of the Beleuta River on the right bank. The article presents the results of field paleontological and biostratigraphic work carried out in the Ulatau region (Central Kazakhstan). The purpose of these field works was to study the sections of the boundary sediments of the Vise and Serpukhov stages of the Lower carboniferous in order to clarify the correlation of regional stratigraphic units with units of the international stratigraphic scale, to substantiate the lower boundary of the Serpukhov carboniferous stage according to orthostratigraphic groups of fauna using modern methods. To achieve this goal, stratotypic sections were discovered and identified, their coordinates were established, boundary sediment layers were measured and described, lithological and paleontological work was carried out (including samples for fauna), spectrometric gamma-ray logging was carried out, organic remains, including foraminifera, were identified and described.

Keywords: *biostratigraphy, stage, carboniferous, stratotypic section, foraminifera.*

1. Введение

В числе своих актуальных задач Международная Комиссия по Стратиграфии (ICS) Международного Союза Геологических Наук (IUGS) придает приоритетное значение научному обоснованию разработки зональных шкал подсистем и ярусов каменноугольной системы и глобальной корреляции региональных схем [1, 2]. Это важно с точки зрения современного обоснования региональных подразделений, которые предлагаются к использованию в международных шкалах карбона, с перспективой их широкого применения. Для решения этих фундаментальных задач разрезы нижнего отдела карбона Центрального Казахстана представляют огромный интерес и имеют первостепенное значение, поскольку хорошо обнажены, доступны для изучения и содержат последовательности ортостратиграфических групп ископаемых. Эти группы (аммоноидеи, фораминиферы, конодонты) являются основными маркерами зональных шкал по всему миру. Комплексные работы проводятся по биостратиграфическому обоснованию важнейших рубежей нижнего карбона, включая такие приоритетные границы как: висте и серпухов, изучению горизонтов висте и серпухова по конодонтам, аммоноидеям и сопоставление с фораминиферовыми шкалами для международной корреляции казахстанских подразделений [3, 4].

Верхняя граница визейского яруса принята в парастратотипе во Франции и проводится по подошве гониатитовой зоны E1, которой соответствует подошва фораминиферовой зоны Cf7 Франко-Бельгийского бассейна и подошва фораминиферовой зоны *Pseudoendothyra globosa* – *Neoarchaediscus parvus*. Существует и другая точка зрения по проведению границы серпуховского яруса по подошве фораминиферовой зоны *Neoarchaediscus postrugosus* – *Eolasioidiscus donbassicus* – *Janischewskina delicata* [3]. По конодонтам основание серпуховского яруса отвечает подошве зоны *Lochriea ziegleri* вблизи основания слоев с *Dombarites tectus*. По зонам фораминифер граница между визейским и серпуховским ярусами в Казахстане проводится между зонами *Eostaffella ikensis* – *E. tenebrosa* – *Bradyina rotula* – *Howchinia gibba* и *Neoarchaediscus parvus*–*Kasachstanodiscus*. Граница недостаточно изучена. Одним из лучших разрезов пограничных отложений визейского и серпуховского ярусов в Казахстане является разрез Белеуты Жезказган-Чуйского района.

К Жезказган-Чуйскому району геологи проявляли интерес, начиная с 18-го века, в связи с нахождением там крупного месторождения меди Жезказган (П.Н. Рычков, 1771; Н.А. Ушаков, 1906; С. Болл, 1910; И.С. Яговкин, 1925-29). В 30-е годы прошлого века изучением Жезказганского месторождения занимались К.И. Сатпаев, Н.П.

© 2024. V. Zhaimina, S. Mustapayeva, G. Omarova

zhaimina@mail.ru; s.mustapayeva@satbayev.university; omarova_gulnara@mail.ru

Engineering Journal of Satbayev University. eISSN 2959-2348. Published by Satbayev University

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted reuse, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Миротворцев, М.П. Русаков, в результате чего была издана монография К.И. Сатпаева «Жезказганский медно-рудный район и его минеральные ресурсы» в 1932 г. В последующие годы под руководством К.И. Сатпаева проводилось комплексное изучение Жезказганского района (Н.Г. Кассин, В.Ф. Беспалов 1935-36; Д.Г. Сапожников, В.Н. Крестовников, В.Ф. Чухров, 1938-39; Г.Г. Гудалин, В.И. Штифанов, С.Ш. Сейфуллин, А.А. Богданов, Ю.А. Зайцев и др. – в 40-е, 50-е годы).

Первая схема стратиграфии девона и нижнего карбона Центрального Казахстана была составлена Н.Г. Кассиным и Д.В. Наливкиным (1930, 1937). В Жезказганской впадине стратиграфия каменноугольных отложений изучалась К.И. Сатпаевым (1935), В.Ф. Беспаловым и Д.Г. Сапожниковым (1938). В последующие годы стратиграфию и фауну Центрального Казахстана изучали Д.М. Раузер-Черноусова, Е.А. Рейтлингер, М.И. Александрова, М.С.Быкова Г.Г., Н.В. Литвинович, Г.Г. Аксенова, С.Б. Мамутова, Л.А. Гоганова, М.В. Мартынова [5-8], М.М. Марфенкова, Т. Н. Воронцова, В.Я. Жаймина и др. [9, 10].

Еще М.С. Быкова считала, что «разрез Жезказганского региона среди морских разрезов верхнего девона и нижнего карбона Центрального Казахстана по своей полноте и фаунистической охарактеризованности может считаться эталонным» [7]. М.В. Мартыновой самые полные разрезы были описаны в бассейне р. Каракиргир в 1961 году.

Один из самых изученных разрезов находится на р. Белеуты близ впадения в нее р. Шолаксай в Жезказганском районе в Шолакской мульде, описан в среднем течении р. Белеуты по правому берегу.

По данным предшественников породы верхнего визе (дальненский горизонт) связаны с отложениями белеутинского горизонта серпуховского возраста постепенными переходами [5, 6].

Отложения верхнего визе (дальненский горизонт) сложены чередованием известняков, песчаных известняков, алевролитов, реже аргиллитов. Преобладают известняки разного состава (плитчатые оолитовые, органогенные, органогенно-обломочные, глинистые).

Породы содержат амmonoидеи, конодонты, остатки брахиопод, фораминифер, пелеципод и остракод позднего визе. Встречаются амmonoидеи *Pachyloceras newsomi* (Smith.), *Endolobus asiaticus* Libr.; конодонты *Dryphenotus girtyi collinsoni* Rhod., Aust. et Dr., *D. girtyi girtyi* Huss.; брахиоподы *Ovatia jagovkini* (Nal.), *Echinoconchus elegans* (M.Coy), *E. subelegans* Thom., *Neospirifer nalivkini* (Bol.), *Spirifer logani latus* Litv., *Productus concinnus* (Sow.), *Composita trenuclea* (Hall.), *Pugilis pugilis* Phille, *Antiquatonia insculpta* M.-W., *Fluctuaria undata undata* Litv; остракоды *Shishaella clatnensis* (Kight.), *Sh. naritoni* (Krad.), *Healdianella darwinuloides* Posn., *H. postlinevensis* Kotsch.; пелециподы *Streblochondra ornata* Ster., *Schizodus antiqua* Hied.; криноидеи *Cyclocyclicus odiosus* Jelt. [5, 6].

На породах дальненского горизонта согласно залегают отложения белеутинского горизонта, сложенного разнообразными по литологическому составу, цвету и фауне отложениями: песчаниками, алевролитами, аргиллитами, комковатыми, пелитоморфными и глинистыми известняками. Они содержат гониатиты и наутилиды,

фораминиферы, кораллы, брахиоподы, мшанки, гастроподы и пелециподы, губки [6, 8].

Характерные комплексы фауны. Гониатиты: *Cravenoceras beleutense* Ruzh. et Bogosl., *C. arcticum* Libr., *C. sp.*, *Cravenites sp.*, *Sudeticeras varienskaragandense* Ruzh. et Bogosl., *Neoglyphioceras litvinovichae* Ruzh. et Bogosl. Фораминиферы: *Eostaffella minuta* Pot., *Eostaffellina cf. protvae* Raus., *Archaeodiscus timidus* Marf., *A. convexus* Gr. et Leb., *Propermodiscus cf. krestovnicovi* (Raus.), *P. aksorensis* Marf., *Howchinia gibba* (Moell.), *H. gibba longa* (Br. Et Jar.), *H. subconica* (Brazhn. et Jar.), *H. beleutensis* Vdov., *H. aff. subplana* (Brazhn. et Jar.), *Neoarchaeodiscus cf. paraovoides* (Brazhn.), *Tetrataxis aff. dzhezkazganicus* Vdov., *T. aff. pressulus* Mal., *T. ovalis* Vdov., *T. kingiricus* Vdov. Брахиоподы: *Productus concinnus* Sow., *Echinoconchus elegans* (M'Coy), *E. (Echinoconchus) punctatus* (Mart.), *Fluctuaria mira* (Litv.), *F. corrugata* (M'Coy), *Camarotoechia donica* Rot., *Spirifer pseudotriginialis* Rom., *S. cf. triangularis* Mart., *Phrycodothyris aff. lineatus* (Mart.), *Ovatia elongataplana* Litv., *Eomarginifera cf. lobatus* (Sow.), *Punctospirifer octoplicata* (How.), *Schizophoria cf. kara* Nal., *Orthotetes cf. keokuk* Hall, *Chonetes dalmanianus* Kon., *C. flexus* Aks., *Krotovia spinulosa* (Sow.), *Antiquatonia insculpta* (M.-W.), *Punctospirifer kinjebaevi* Litv. Мшанки: *Fenestella*. Кораллы: *Zaphrentis sp.*, *Sutherlandia sp.* Остракоды: *Hellinella sp.*, *Microcheilinella sp. ind.*, *Kirkbya sp.*, *Healdinaella sp.* Пелециподы: *Allorisma sulcata* (Phill.), *Wilkingia uralica* (Jan.), *Edmondia sp.*, *Aviculopecten cf. plicata* (Sow.), *A. cf. stepanovi* Mir. et Al-Sad., *Allorisma sp.*, *Sanguinolites sp.*

Здесь в Улытауской области в 2023 и 2024 годах были проведены полевые работы на стратотипе белеутинского горизонта в разрезах Белеутинской синклинали, в 120 км южнее города Карсакапай (рисунок 1).

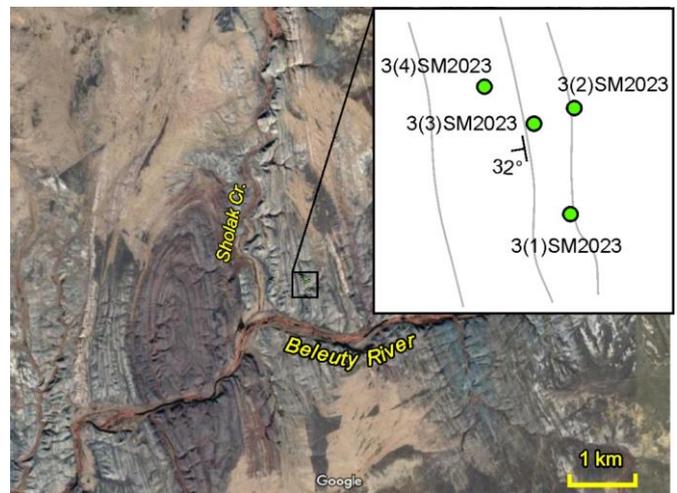


Рисунок 1. Местонахождение разреза Белеуты с точками отбора проб

Разрез на р. Белеуты (Kalmakkyrgan) (3SM2023) – это исторический разрез, обнаженный в малонаселенной и труднодоступной степной зоне. Отложения нижнего карбона вскрыты в крыльях Белеутинской мульды и представляют в основном дальненский и белеутинский горизонты. Разрез белеутинского горизонта сложен чередованием известняков и аргиллитов белеутинской свиты поздневизейско-серпуховского и предположительно раннебашкирского возраста. В задачу полевых работ входило изучение

пограничных отложений визе и серпухова в пределах белеутинской свиты с целью корреляции зональных шкал по ортостратиграфическим группам и оценки условий осадконакопления. Исследованы слои на восточном крыле синклинали. Был промерян разрез, отобраны образцы на фораминиферы, кораллы, брахиоподы. Были проведены гамма-спектрометрические измерения с использованием высокочувствительного портативного сцинтилляционного счетчика RS-230 BGO, позволяющего обнаружение, измерение и анализ слабого ионизирующего излучения. В пограничных отложениях (местонахождение «3SM(4)2023») собрана коллекция аммоноидей генозоны *Uralopronorites-Cravenoceras*, около 80 экземпляров хорошей сохранности, позволяющей изучить форму раковины и лопастную линию представителей, что необходимо для точного определения. Аммоноидеи были обнаружены в естественном обнажении моноклиналиных слоев нижней части белеутинской свиты к востоку от устья руч. Шолак (47°03'58.8"N, 66°41'24.4"E), представлены в основном ядрами с сохранившейся лопастной линией. В этих же отложениях взяты образцы наутилоидей, криноидей, ругоз, фораминифер и конодонтов, что необходимо для зональной корреляции.

2. Материалы и методы

Полевые работы проводились группой казахстанских и американских (J. Hopkins University) геологов и палеонтологов под руководством Мустапаевой С.Н. в 2023 году и данные исследования продолжались в 2024 году. Полевые работы проводились с целью уточнения корреляции региональных стратиграфических подразделений с единицами международной стратиграфической шкалы и обоснования нижней границы серпуховского яруса карбона по ортостратиграфическим группам фауны. Для достижения данной цели были восстановлены и доизучены разрезы пограничных отложений визейского и серпуховского ярусов нижнего карбона. В ходе полевых работ были отобраны, для дальнейших исследований, образцы фораминифер из природных обнажений разреза Белеуты. В точке SM2023 разреза Белеуты были проведены геологические полевые работы, взяты координаты точек и описан литологический состав пород (рисунок 1).

Описание литологии начинается с известняка, расположенного на 4.0-4.7 м в 3(1)SM2023. Под этим известняком нет хороших обнажений коренных пород.

3(2)SM2023. Известняк: толстослоистый, бледно-серый, от оолитового грейнстоуна до пакстоуна; с прослоями зеленого расщепляющегося сланца. Этот известняк идентифицирован как слой 1 Литвинович и др. (1985) и использовался в качестве маркера для дальнейших измерений. Участок между 3(2)SM2023 и 3(1)SM2023 не измерялся.

Основной разрез был замерен на стратиграфической мощности около 35 м над кровлей оолитового известняка.

3(1)SM2023. На этом холме имеется невысокое обнажение породы:

– 0-1.2 м. сланец черный, алевритистый, твердый, рыхлый, с тонкими (1-2 см) линзочками мелкозернистого песчаника. Вдоль обнажения на высоте 0.8 м над подошвой прослеживается слой уплотненных окаменевших растений ~5 см;

– 1.2-4.0 м. сланец известковый, темно-серый, трещиноватый, с многочисленными линзочками микритового карбоната; небольшие брахиоподы присутствуют локально;

– 4.0-4.7 м. известняк устойчивый ребристый пласт глинистого известняка, темно-серый на свежей поверхности, на выветриваемой поверхности с чечевицеобразной трещиноватостью, имеются брахиоподы.

3(3)SM2023. Под этим известняком нет хороших обнажений коренных пород:

– 4.0-5.0 м. известняки с прослоями мергеля: пласты известняков микритовые, на свежей поверхности темно-серые, с биокластами; тонкие прослои рассланцованных мергелей;

– 5.0-6.4 м. сланец темно-серый, известковый, расщепленный, пелитоморфный/афанитовый;

– 6.4-7.1 м. известняк темно-серый, микритовый, с прослоями расщепленных сланцев; этот известняк относительно устойчив и выступает в виде невысокого ребра;

– 7.1-8.2 м. чередование известняка и мергеля, известняк более биокластический, чем ниже, с ракушками плеченогих и криноидеями. Присутствуют нормально градуированные биокластические пласты;

– 8.2-14.0 м. известняки и сланцы/мергели, слабоконтрастное чередование более стойких, тонкослоистых глинистых микритовых известняков и более рецессивных мергелей черного цвета; В известняковых пластах наблюдались банки брахиопод с преобладанием спириферид. Этот интервал образует гребень сопки. Его западный склон почти параллелен напластованию, естественная обнаженность этого склона очень скудна

3(4)SM2023. Это сопка с серпуховскими местонахождениями гониатита находится к западу от сопки 3(3)SM2023. Неглубокая седловина между двумя сопками скрывает большие интервалы коренных пород:

– 14.0-24.0 м. в основном перекрытые. Несколько невысоких ребер глинистых известняков в основании ~1 м. Почва между этими ребрами указывает на глинистые промежутки. Выше находится почва с несколькими небольшими обнажениями/участками мягкого сланца охристого цвета, выветрившегося в мелкие (0.5-2 см) чешуйки. Коренные породы на этих участках большей частью не сохранились. Элементы напластования плохой сохранности наблюдались лишь в одном таком обнажении.

Вышележащий разрез измерен на восточном склоне сопки 3(4)SM2023 примерно в 30 м к югу по ее гребню, где обнаженность немного лучше:

– 24.0-27.6 м. сланцы с прослоями песчаника в основном задернованы. Зеленовато-серый, мягкий, рыхлый и выветрелый сланец с утраченными элементами напластования. Немногочисленные ребра зеленовато-серого мелкозернистого песчаника (наибольшая мощность – 25.0 м). Количество этих пластов песчаника неясно, поскольку блоки песчаника в основном опускаются вниз по склону;

– 27.6-27.8 м. песчаник крупнозернистый, голубовато-серый, некарбонатный, кварцевый, с обильной примесью каменных темных зерен;

– 27.6-28.2 м. песчаник крупнозернистый, массивный, трещиноватый, пронизанный густой сетью белых гидротермальных жил. Матрица песчаника известковистая, ржавая от выветривания; Зерна представлены преимущественно кварцем и темноцветными, иногда черными, округлыми основными эффузивными обломками;

– 28.2-28.6 м. известняк темно-серый, массивный, трещиноватый, ископаемый, с примесью песка. Известняк плохо экспонируется. Идентифицирован как «пласт тре-

щиноватого мелкокристаллического известняка в верхней части блока 6 Литвиновича и др. (1985);

– 28.6-32.0 м. сланец известковый, темно-зеленовато-серый, трещиноватый;

– 32.0-34.5 м. известняк серый, слоистый от средней до толстой толщины, вакстоун, местами пакстоун и флотустоун, состоящий из смеси тонких раковин – в основном головоногих моллюсков;

– 34.5-37.4 м. известняки образуют мощные (0.2-0.45 м) прослои богатых гониатитом серых известняков, разделенные умеренно рецессивными, более тонкими промежуточными трещиноватого мергеля. Очень постепенный переход к вышележащим известнякам;

– 37.4-43.0 м. известняково-мергелевое чередование: серые, узловатые, устойчивые ребра известняка переслаиваются с более мощными (20-40 см) и более рецессивными промежуточными мергелями. Интервал с ископаемой фауной, с фрагментами криноидей и головоногих моллюсков. Этот интервал образует гребень сопки.

Пробы на фораминиферы были отобраны из каждого слоя. Из отобранных проб изготовлены 54 шлифа, которые были изучены и описаны Жайминой В.Я. с использованием поляризационного микроскопа. В результате проведенных работ были получены новые данные, которые представлены в данной статье.

Микрофаунистический анализ начинается с отбора проб с целью обнаружения фораминифер и другой микроорганизмы. Отбор проб – это один из важных этапов микрофаунистического анализа, так как от него напрямую зависят результаты анализа. Пробы отбирались из карбонатных разностей пород – из известняков, карбонатизированных алевролитов и аргиллитов, песчаников с карбонатным цементом, по возможности из подошвы, кровли и середины слоя, либо из одного из этих интервалов. Из отобранных образцов изготавливались шлифы, причем для набора представительного комплекса фораминифер и качественного определения возраста необходимо иметь хотя бы по три шлифа из одной пробы. Наиболее результативными, содержащими богатые комплексы фораминифер, оказались шлифы, изготовленные из обломков карбонатных пород.

На первом этапе работ была изучена и проанализирована опубликованная и фондовая литература. Определенные фораминиферы в шлифах производилось под биологическим микроскопом. Для определения возраста использовались фототаблицы и видовые картотеки по разным регионам. При определении использована систематика, разработанная в различных публикациях [11-13].

По изученным комплексам фораминифер составлены списки, после анализа списков и сравнения комплексов фораминифер с другими регионами произведено определение возраста и составлено заключение о возрасте вмещающих их отложений.

При отсутствии фораминифер в шлифах для установления возраста определялись водоросли.

3. Результаты и обсуждение

Комплекс аммоноидей включает *Cravenoceras beleutense*, *C. arcticum*, *C. malhamense*, *Kazakhoceras hawkinsi*, *Sudeticeras varians*, *karagandense*, *Neoglyphioceras litvinovichae*, *Beleutoceras carinatum*, что позволяет коррелировать вмещающие отложения с пендлейским ярусом (генозоной *Eumorphoceras 1*) западной Европы и Северной Америки.

Собранные образцы на фораминиферы позволяют провести корреляцию аммоноидной зональности с зонами фораминифер *Eostaffella ikensis* - *E. tenebrosa* - *Bradyina rotula* - *Howchinia gibba* и *Neoarchaediscus parvus-Kasachstanodiscus*, а анализ конодонтов позволит выявить возможный уровень нахождения конодонтов *Lochriea ziegleri* и оценить его положение относительно аммоноидной шкалы.

По участку Белеуты изучены и описаны 54 шлифа, в которых присутствуют водоросли, остракоды, единичные гастроподы, пеллециподы, криноидеи, брахиоподы.

В шлифах обнаружены фораминиферы. Из фораминифер встречены представители родов *Eotuberitina*, *Diplosphaerina*, *Tuberitina*, *Vulgarella*, *Tolypanmina*, *Ammovertella*, *Pseudoglomospira*, *Glomospiroides* и *Earlandia* широкого возрастного диапазона. Причем *Pseudoglomospira elegans* Reitlinger, 1950 и *Pseudoglomospira karzantavica* Rumjanzeva, 1970, часто встречаются в серпуховских отложениях [11, 13, 15, 16, 19-22]. *Glomospiroides minutus* Reitlinger, 1950 известен из верхнесерпуховских отложений, как и *Ammovertella aff. vaga* Reitlinger, 1950.

Род *Eostaffellina* широко распространен в верхах нижнего карбона [12].

Представители рода *Janischewskina* распространены от верхнего визе до серпухова. *Janischewskina delicata* (Malakhova, 1956) характерна для серпуховских отложений, как и *Biseriella (Globivalvulina) cf. parva* N. Tschernysheva, 1948 [16, 20, 21].

Род *Howchinia* распространен от визы до низов верхнего карбона [11]. *Monotaxinoides (Howchinia) cf. subconicus* (Brazhnikova et Jarzeva, 1956) часто встречается в верхнесерпуховских отложениях Донбасса и других регионов [16, 21], как и *Monotaxinoides (Howchinia) cf. subplanus* (Brazhnikova et Jarzeva, 1956).

Представители рода *Endotaxis* известны в серпуховских отложениях, *Endotaxis planiformis* (Brazhnikova, 1983) характерен для верхнесерпуховских отложений Донбасса и других регионов [16, 21, 23].

Род *Tetrataxis* встречается от нижнего визе до триаса [11]. *Tetrataxis regularis* (Brazhnikova, 1956) и *Tetrataxis paraminima* (Vissarionova, 1948), известны от верхнего визе и до башкира различных регионов. *Tetrataxis kingiricus* (Vdovenko, 1962), часто встречается в серпуховском ярусе разных регионов, как и *Tetrataxis cf. media* (Vissarionova, 1948). *Tetrataxis dzhzhkazganicus* (Vdovenko, 1962), известен из отложений верхнего визе-серпухова [23].

Представители рода *Paraarchaediscus (Propermodiscus)*, такие как *Paraarchaediscus (Propermodiscus) krestovnikovi* (Rauser), *Paraarchaediscus (Archaediscus) koltjubensis* (Rauser, 1948) и *Paraarchaediscus (Archaediscus) cf. chernousovensis* Mamet распространены от верхнего визе до серпухова разных регионов [11].

Преобладание форм серпуховского возраста позволяет датировать комплекс фораминифер серпуховским ярусом (C_{1s}).

Водоросли – *Asphaltina? sp.*, *Donezella cf. delicata* Berch., *Chantonia aff. maslovi* (Chanton), *Calcifolium okense* Schwet. et Bir., *Kamaena cf. delicata* Antropov, *Kamaena aff. awirsi* Mamet et Roux, *Kamaena sp.*, *Stacheia cf. fusiformis* Brady, *Tubiphytes* не противоречат этому возрасту [16, 17, 18, 21].

ОПИСАНИЕ ФОРАМИНИФЕР
КЛАСС FORAMINIFERA D'ORBIGNY, 1826
СЕМЕЙСТВО ENDOTHYRIDAE H.V. BRADY, 1884
Род *Endotaxis* Bogush et Brazhnikova, 1983
Endotaxis planiformis Brazhnikova, 1983

Голотип. *Endotaxis planiformis* Brazhnikova, 1983 – Айзенберг Д.Е., 1983, экз. 3153/IV, Западный Донбасс, запалтубинский горизонт.

Описание. Раковина маленькая, форма раковины низкокониическая, наблюдается асимметрия последнего оборота, который резко возрастает в высоту. Основание незначительно вогнутое, боковые стороны слегка выпуклые. Высота раковины 0.15-0.20 мм, диаметр 0.38-0.42 мм. Отношение высоты к диаметру 0.39-0.47. Количество оборотов 2-2.5, спираль навивания низкая трохойдная. Вершина слегка округлая. Вершинный угол 110-120°. Навивание свободное, высота последнего оборота увеличена до 0.09мм. Стенка зернистая, умеренной тодщины. Устье простое, базальное, щелевидное (рисунок 2).

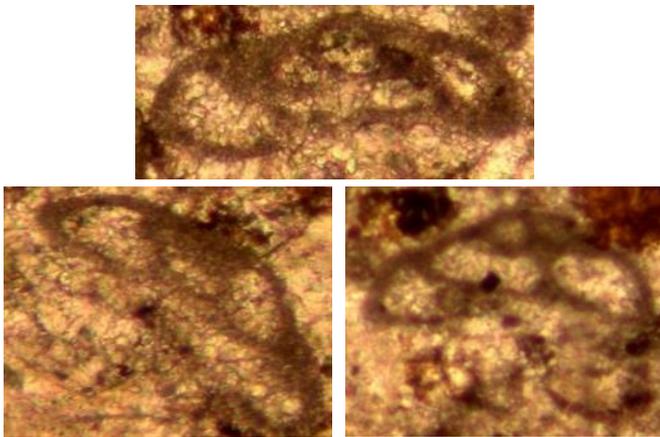


Рисунок 2. *Endotaxis planiformis* Brazhnikova. Разрез Белеуты. Шлиф 3/3-12.5. X 100

Сравнение. От *Endotaxis brazhnikovae* (Bogush et Juferev) отличается меньшими размерами, низкокониической раковиной, округлой вершиной, выраженной асимметрией последнего оборота, меньшим количеством оборотов.

Распространение. Серпуховский ярус, верхний подърус, средняя часть белеутинской свиты, участок Белеуты.

Материал и местонахождение. 4 сечения. Разрез Белеуты, шлифы 3/3-3.3, 3/3-12.5.

НАДСЕМЕЙСТВО ENDOTHYRACEAE
СЕМЕЙСТВО TETRATAXIDAE
Род *Tetrataxis* Ehrenberg, 1843
Tetrataxis regularis Brazhnikova, 1956
Tetrataxis regularis Brazhnikova, 1956

Описание. Раковина коническая со слегка округлой вершиной, с прямыми или слегка выпуклыми боковыми сторонами и слегка вогнутым основанием. Вершинный угол близок к прямому. Высота раковины 0.33-0.35мм, диаметр последнего оборота 0.45-0.52мм, отношение высоты к диаметру 0.60-0.70. Число оборотов 5-6. Высота оборотов увеличивается равномерно с ростом раковины. Число камер в каждом обороте равно четырем. Стенка однослойная темная, зернистая, редко присутствует стекловатый слой (рисунок 3).

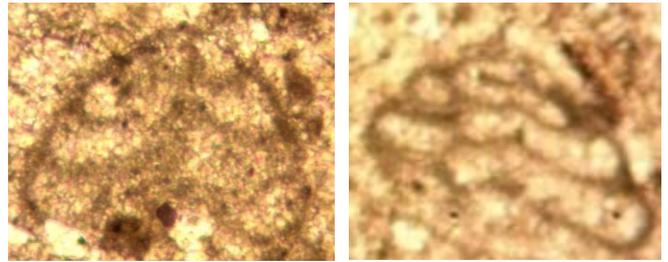


Рисунок 3. *Tetrataxis regularis* Brazhnikova. Разрез Белеуты. Шлиф 3/3-12,5. X 100

Сравнение. От близкого к нему *Tetrataxis submedia* Brazhnikova, 1956, отличается более мелкими размерами, прямым вершинным углом, отсутствием светлого стекловатого слоя.

Распространение. Серпуховский ярус, верхний подърус, средняя часть белеутинской свиты, участок Белеуты.

Материал и местонахождение. 3 сечения. Разрез Белеуты, шлифы 3/3, 3/3-12.5.

НАДСЕМЕЙСТВО ARCHAEDISCIDAE
СЕМЕЙСТВО LASIODISCIDAE REITLINGER, 1956
Род *Monotaxinoides* Brazhnikova et Jarzeva, 1956
Monotaxinoides (*Howchinia*) cf. *subplanus* (Brazhnikova et Jarzeva, 1956).

Monotaxis subplana Brazhnikova et Jarzeva, 1956, стр. 64.

Howchinia subplana (Brazhnikova et Jarzeva) - Perret, 1973b, стр. 324-325,

Monotaxinoides subplana (Brazhnikova et Jarzeva) – Wagner et al., 1979.

Monotaxinoides subplanus (Brazhnikova et Jarzeva) – Kulagina, 1988.

Описание. Раковина низкокониическая со слегка округлой вершиной, со слегка выпуклыми боковыми сторонами и вогнутым основанием. Высота 0.16 мм, наибольший диаметр 0.45 мм. Диаметр начальной камеры 0.03 мм. Отношение высоты к диаметру 0.38-0.40. Количество оборотов 5-7, они медленно и равномерно возрастают по очень низкой конической спирали. Полость раковины заполнена волокнистым стекловатолучистым веществом. Наружный стекловатый слой стенки развит хорошо. Толщина стенки до 0.013 мм. Дополнительные отложения из стекловато-лучистого вещества заполняют полость раковины (рисунок 4).

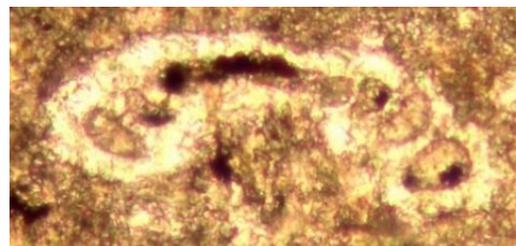


Рисунок 4. *Monotaxinoides* (*Howchinia*) cf. *subplanus* (Brazhnikova et Jarzeva). Разрез Белеуты. Шлиф 3/3-3.3. X 100

Сравнение. От *Monotaxinoides subconicus* (Brazhnikova et Jarzeva, 1956) отличается большими размерами, уплощенной вершиной раковины, более выпуклыми боковыми сторонами, тесным и равномерным навиванием оборотов.

Распространение. Серпуховский ярус, верхний подъ-
ярус, средняя часть белеутинской свиты, участок Белеуты.

Материал и местонахождение. 3 сечения. Разрез Бе-
леуты, шлиф 3/3-3.3.

НАДСЕМЕЙСТВО ARCHAEDISCIDAE
ПОДСЕМЕЙСТВО KASACHSTANODIACINAE
MARFENKOVA, 1983

Род *Paraarchaediscus* Orlova, 1955

Paraarchaediscus koltjubensis (Rausser-Chernousova,
1948)

Описание. Раковина инволютная, дисковидная с па-
раллельными или слегка выпуклыми боками и округлым
периферическим краем. Навивание внутренних оборотов
слабоклубкообразное, во внешних 2-3 оборотах плоско-
сти навивания незначительно смещены. Диаметр рако-
вины 0.40-0.45 мм, толщина 0.14-0.19 мм, отношение
толщины к диаметру 0.43-0.51. Диаметр начальной каме-
ры 0.05 мм, количество оборотов 4.5-5.5. Высота оборо-
тов возрастает довольно быстро, высота последнего обо-
рота 0.040-0.060. Стенки оборотов умеренной толщины,
на боках утолщаются, здесь развит стекловато-лучистый
слой. Толщина стенки последнего оборота 0.020 мм (ри-
сунк 5).

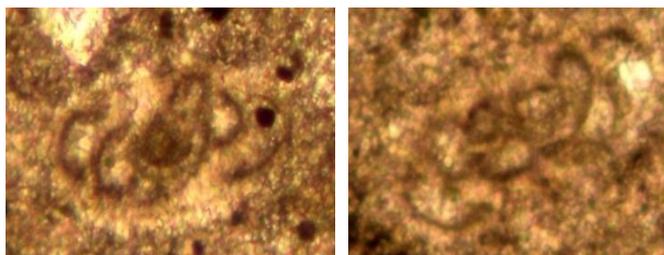


Рисунок 5. *Paraarchaediscus koltjubensis* (Rausser-
Chernousova). Разрез Белеуты. Шлиф 3/3-3.3. X 100

Сравнение. От похожего *Archaediscus karreri* Brady
отличается более уплощенными боками и более округ-
лой периферией.

Распространение. Серпуховский ярус, верхний подъ-
ярус, средняя часть белеутинской свиты, участок Белеуты.

Материал и местонахождение. 4 сечения. Разрез Бе-
леуты, шлиф 3/3-3.3.

4. Выводы

Фораминиферы, наряду с аммоноидеями и конодон-
тами, являются одной из ортостратиграфических групп
для определения возраста пород. Комплекс форамини-
фер, встреченный в отложениях Белеутинского разреза,
даёт возможность определения серпуховского возраста
отложений. Уточнение возраста отложений важно для
корреляции отложений разреза с различными региональ-
ными разрезами мира.

Были систематизированы данные по фораминиферам
серпуховских отложений Центрального Казахстана для
выбора маркера нижней границы серпухова по форамини-
ферам и уточнения зональных схем. Предполагается
разработка новых зональных шкал, корреляция с подраз-
делениями международной шкалы, изучение микрофа-
ций и условий осадконакопления.

References / Литература

- [1] Cohen, K.M., Harper, D.A.T., Gibbard, P.L. & Fan, J.-X. (2018). International Chronostratigraphic Chart. International Commission on Stratigraphy. Retrieved from: <https://stratigraphy.org/ICSChart/ChronostratChart2018-08.pdf>
- [2] Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Smith, A.G. & Ogg, G.M. (2020). The Geologic Time Scale. Elsevier, (2), 563-1357. <https://doi.org/10.1016/C2020-1-02369-3>
- [3] Kulagina, E.I., Bashlykova, E.Yu. (2020). Markernye taksony foraminifer dlya opredeleniya nizhnej granicy serpuhovskogo yarusa na Urale i ih korrelyatsionnyy potencial. *Litosfera*, 20(3), 328-340. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2020-20-3-328-340>
- [4] Kulagina, E.I., Gibshman, N.B. (2002). Zonal'noe raschlenenie serpuhovskogo yarusa po foraminiferam. Stratigrafiya i paleogeografiya karbona Evrazii. *Ekaterinburg: IGiG UrO RAN*
- [5] Litvinovich, N.V., Aksenova, G.G. & Razina, T.P. (1969). Stratigrafiya i litologiya otlozhenij nizhnego karbona zapadnoj chasti Central'nogo Kazahstana. *M.: Nedra*
- [6] Litvinovich, N.V., Rejtlinger, E.A., Voroncova, T.N. & Mamutova, S.B. (1985). O vozraste beleutinskogo gorizonta (nizhnij karbon) Central'nogo Kazahstana. *Bulleten MGU. Seriya geol.*, 60(3), 81-94
- [7] Bykova, M.S. (1960). Stratigrafiya i facial'nye komplekсы verhnego devona-nizhnego karbona Central'nogo Kazahstana. *Alma-Ata*
- [8] Aksenova, G.G., Goganova, L.A., Mamutova, S.B. & Tokareva, M.Ya. (1981). Otchet po teme «Biostratigraficheskoe izuchenie beleutinskogo gorizonta i ego analogov v Central'nom Kazahstane s cel'yu utochneniya ego vozrastnogo polozheniya» za 1978-1981
- [9] Zhajmina, V.Ya. (2005). Osobennosti biostratigraficheskogo raschleneniya po foraminiferam verhnego devona i karbona Zhezkazganskogo rajona (Central'nyj Kazahstan). *Materialy XIII Vserossijskogo mikropaleontologicheskogo soveshchaniya, Moskva*
- [10] Zhajmina, V.Ya. (2007). Biostratigraficheskie issledovaniya v Zhezkazganskom regione. *Izvestiya NAN RK. Seriya geologicheskaya*, (3), 4-27
- [11] Vdovenko, M.V., Rausser-Chernousova, D.M., Rejtlinger, E.A. (1996). Spravochnik po sistematike melkih foraminifer paleozoya (za isklucheniem endotiroidej i permskih mnogokamernyh lagenoidej). *Moscow*
- [12] Rausser-Chernousova, D.M., Bensch, F.R. (1996). Spravochnik po sistematike foraminifer paleozoya (endotiroidy, fuzulinoidy). *Moscow*
- [13] Loeblich, A.R., Tappan, J.H. (1988). Foraminiferal genera and their classification. I. Foraminifera – classification. 970p. II. Plates. *Net York*. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-5760-3>
- [14] Mihno, N.M., Balakin, G.V. (1975). Foraminifery i mshanki nizhnego karbona Chatkal'skih gor. *Tashkent*
- [15] Rejtlinger, E.A. (1950). Foraminifery srednekamennougol'nyh otlozhenij central'noj chasti Russkoj platformy (isklyuchaya semejstvo Fusulinidae). *Trudy IGN AN SSSR*
- [16] Ajzenverg, D.E., Astahova, T.V., Berchenko, O.I. (1983). Verhneserpuhovskij pod"yarus Doneckogo bassejna. *Kiev, Naukova dumka*
- [17] Ivanova, R.M. (2013). Izvestkovye vodorosli karbona Urala. *Ekaterinburg*
- [18] Dubatolov, V.N., Moskalenko, A.T. (1988). Izvestkovye vodorosli i stromatolity. *Novosibirsk, Nauka*
- [19] Machlina, M.H., Vdovenko, M.V. & Alekseev, S.A. (1993). Nizhnij karbon Moskovskoj sineklizy i Voronezhskoj anteklizy. *Moskva, Nauka*
- [20] Rumyancheva, Z.S. (1980). Stratigrafiya i foraminifery namyrskih i nizhebashkirskih otlozhenij sistemy Chatkal'skih gor. Biostratigrafiya osadochnyh obrazovanij Uzbekistana. *Leningrad*

- [21] Achmetshina, L.Z., Gibshman, N.B. (2007). Atlas paleontologicheskikh ostatkov, mikrofacij i obstanovok osadkonakopleniya famensko-kamennougol'nyh otlozhenij Prikaspijskoj vpadiny. *Almaty*
- [22] Bogush, O.I., Yuferev, O.V. (1962). Foraminifery i stratigrafiya kamennougol'nyh otlozhenij Karatau i zapadnyh otrogov Talaskogo Alatau. *Novosibirsk*
- [23] Marfenkova, M.M. (1991). Morskoj karbon Kazahstana (stratigrafiya, zonal'noe raschlenenie, foraminifery). *Chast' 1, 2. Alma-Ata*

Белеуті қимасының Серпухов түзілімдерің зерттеу бойынша жаңа деректер

В. Жаймина¹, С. Мустапаева², Г. Омарова^{2*}

¹Қ. И. Сәтбаев атындағы Геологиялық ғылымдар институты, Алматы, Қазақстан

²Satbayev University, Алматы, Қазақстан

*Корреспонденция үшін автор: omarova_gulnara@mail.ru

Аңдатпа. Визе және Серпухов жікқабаттарының шекарасын анықтау бойынша карбон стратиграфиясы жөніндегі халықаралық кіші комиссияның жұмыс тобы жұмыс істейді. Кешенді жұмыстар төменгі карбонның маңызды шекараларын биостратиграфиялық негіздеу мақсатында жүргізілді, оның ішінде: визе және серпухов, сондай-ақ Визе мен Серпуховтың конодонтар, аммоноидтар бойынша горизонттарын зерттеу және оларды Қазақстандық бөлімшелердің халықаралық корреляциясы үшін фораминиферлік шкалалармен салыстыру. Визе жікқабатының жоғарғы шекарасы Франциядағы парастратотипте қабылданған. Шекара жақсы анықталмаған. Қазақстандағы визе және серпухов ярустарының шекаралық шөгінділерінің ең жақсы қималарының бірі Жезқазған-Шу ауданының Белеуті қимасы болып табылады. Жезқазған-Шу ауданына геологтар 18 ғасырдан бастап қызығушылық танытты. Ең көп зерттелген қималардың бірі-Шолақ мұльдасындағы Жезқазған ауданындағы Шолақсай өзенінің құйылысына жақын Белеуті өзенінің оң жағалауындағы Белеуті өзенінің орта ағысында сипатталған. Мақалада Ұлытау облысында (Орталық Қазақстан) жүргізілген далалық палеонтологиялық және биостратиграфиялық жұмыстардың нәтижелері келтірілген. Осы мақалада Ұлытау облысында (Орталық Қазақстан) жүргізілген далалық палеонтологиялық және биостратиграфиялық жұмыстардың нәтижелері ұсынылды. Бұл далалық жұмыстардың мақсаты, замануи әдістерді қолдана отырып, аймақтық стратиграфиялық бөлімшелердің халықаралық стратиграфиялық шкала бірліктерімен корреляциясын, фаунаның ортостратиграфиялық топтары бойынша карбон бөлімі серпухов жікқабатының төменгі шекарасын негіздеуді нақтылау үшін төменгі карбон визе және серпухов жікқабаттарының шекаралық шөгінділерінің кесінділерін толық зерттеу болды. Осы мақсатқа жету үшін стратотиптік қималар анықталды және сәйкестендірілді, олардың координаттары белгіленді, шекаралық шөгінділердің қабаттары өлшенді және сипатталды, литологиялық және палеонтологиялық жұмыстар жүргізілді (соның ішінде фаунаға үлгілер жиналды), спектрометриялық гамма-каротаж жүргізілді.

Негізгі сөздер: биостратиграфия, жікқабат, карбон, стратотиптік қима, фораминифера.

Новые данные по изучению Серпуховских отложений разреза Белеуты

В. Жаймина¹, С. Мустапаева², Г. Омарова^{2*}

¹Институт геологических наук имени К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

²Satbayev University, Алматы, Казахстан

*Автор для корреспонденции: omarova_gulnara@mail.ru

Аннотация. По определению границы визейского и серпуховского ярусов работает рабочая группа Международной подкомиссии по стратиграфии карбона. Комплексные работы проводились с целью биостратиграфического обоснования важнейших рубежей нижнего карбона, включая такие приоритетные границы как: визе и серпухов, а также изучения горизонтов визе и серпухова по конодонтам, аммоноидеям и сопоставления их с фораминиферовыми шкалами для международной корреляции казахстанских подразделений. Верхняя граница визейского яруса принята в парастратотипе во Франции. Граница недостаточно изучена. Одним из лучших разрезов пограничных отложений визейского и серпуховского ярусов в Казахстане является разрез Белеуты Жезказган-Чуйского района. К Жезказган-Чуйскому району геологи проявляли интерес, начиная с 18-го века. Один из самых изученных разрезов находится на р. Белеуты близ впадения в нее р. Шолақсай в Жезказганском районе в Шолақской мұльде, был описан в среднем течении р. Белеуты по правому берегу. В статье представлены результаты полевых палеонтологических и биостратиграфических работ, проведенных в Улутауской области (Центральный Казахстан). Целью данных полевых работ было

доизучение разрезов пограничных отложений визейского и серпуховского ярусов нижнего карбона для уточнения корреляции региональных стратиграфических подразделений с единицами международной стратиграфической шкалы, обоснования нижней границы серпуховского яруса карбона по ортостратиграфическим группам фауны с использованием современных методов. Для достижения этой цели были обнаружены и идентифицированы стратотипические разрезы, установлены их координаты, измерены и описаны слои пограничных отложений, проведены литологические и палеонтологические работы (в том числе собраны образцы на фауну), проведен спектрометрический гамма-каротаж, определены и описаны органические остатки, в том числе и фораминиферы.

Ключевые слова: *биостратиграфия, ярус, карбон, стратотипический разрез, фораминиферы.*

Received: 05 August 2024

Accepted: 16 December 2024

Available online: 31 December 2024

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2024.i6.07>

Study of processes occurring between ethylnaphthalenes and 1-naphthol

P.V. Suleymanova*

Sumgait State University, Sumgait, Azerbaijan

*Corresponding author: parvana.suleymanova@sdu.edu.az

Abstract. The work is devoted to the study of an additional method for the synthesis of monoethylnaphthols by the reaction of transethylation of 1-naphthol with ethyl- and diethylnaphthalene, which are by-products of alkylation of 1-naphthol with ethanol and has a small area of application. In the catalytic process carried out in the presence of modified H-mordenite based on 1-naphthol and ethanol, along with the target products (1-ethoxynaphthalene, monoethyl-1-naphthols), up to 10.0% ethyl homologues of naphthalene are obtained. In this regard, the interaction of 1-naphthol with diethylnaphthalenes in the presence of Pd-HSVM and composite mordenite was studied, the effect of pressure on the process, which was identified as an important factor, was studied. In the presence of 1.0 wt % palladium pentasil ($x=40$), a positive effect of a pressure of 0.5 MPa on the results was noted, the selectivity for monoethyl-1-naphthols was 85.0%, and in the presence of H-mordenite containing zirconium, chromium and sulfur, this indicator was 94.3% under the same conditions. An increase in pressure adversely affects the course of the reaction and increases the rate of other transformations in the process, such as isomerization and disproportionation.

Keywords: 1-naphthol, 1,2-diethylnaphthalene, transethylation, zeolite, monoethylnaphthol, yield, selectivity, conversion.

1. Introduction

Among the studied methods for the preparation of ethyl derivatives of naphthols, the interaction with mono- and diethylnaphthalenes containing reactive ethyl groups cannot be considered traditional [1]. It is this method of synthesis that was set by us as a goal and studied. It should be considered that ethylnaphthalene obtained as a by-product of the alkylation of naphthols with ethanol can increase the efficiency of the process by converting into target products in the presence of naphthols.

The study of the composition of the catalyzates obtained by the interaction of 1-naphthol with ethanol in the presence of the Zr,H-mordenite catalyst [1-3] and the analysis of the reaction parameters prove that the process is complex and occurs with a large number of transformations (Table 1). In the alkylation reaction of 1-naphthol with ethanol, the O-alkylation product is 1-ethoxynaphthalene, and the C-monoalkylation products are 2-ethyl- and 4-ethyl-1-naphthols, as well as 2,4- and 2,3-diethylnaphthols. Alkylates include ethyl and methyl homologues of naphthalene, formed as a result of complex transformations such as dehydroxylation – alkylation, when the alkylation reaction of 1-naphthol with ethanol occurs under harsh conditions. The fact that the main products of the reaction are ethylnaphthols at low temperatures (300-340°C) and alkyl (C_1-C_2) homologues of naphthalene at high temperatures (360-420°C), as well as the presence of 1-ethoxynaphthalene [4] and oxo compounds of various structures in the catalyzates confirms what we have said. For this reason, identifying the main and secondary transformations occurring in the process, as well as detecting

sequential and parallel reactions, seem to be one of the important tasks.

In general, the use of methyl- and polymethylbenzenes as transalkylants and phenol as substrates has been previously studied [5-8], and the results obtained have attracted little practical attention. In experiments carried out in this direction, toluene, xylenes, trimethylbenzenes, even hexamethylbenzene were used as transalkylators, and it was found that the conversion occurs with the production of isomers of cresol [9] and methylbenzenes with one less number of methyl groups in the phenol-polymethylbenzene system.

These studies mainly emphasized the use of zeolite catalysts and the activity of benzene homologues with a large number of methyl groups in transalkylation. These reactions accelerated with increasing temperature, and it was found to be partially limited in a vacuum. The raw material base of polymethylbenzenes can be fractions of primary oil refining, catalytic cracking and platforming distillates. It is also important to note that, since the applications of toluene and other methyl homologues are small, it seems more attractive to obtain a mixture of benzene and valuable cresol by their transmethylation.

However, there are features that characterize the study of such transformations in the naphthol-ethylnaphthalenes system. First of all, when analyzing the composition of alkylates obtained in the presence of mordenites [10-12], it becomes clear that a certain amount of ethyl- and diethylnaphthalenes is formed in the process, and their involvement in the realkylation process can be considered efficient from an economic and technological point of view.

Table 1. Comparative results of reactions of interaction of 1-ethoxynaphthalene and 1-naphthol with ethanol in the presence of Zr, H-mordenite. Reaction conditions: $v=1.0 \text{ sr}^{-1}$, $v=1:5 \text{ mol/mol}$

Indicator name	Name of the methylating reagent					
	1-ethoxynaphthalene	1-naphthol	1-ethoxynaphthalene	1-naphthol	1-ethoxynaphthalene	1-naphthol
Temperature, °C	300	300	340	340	380	380
Obtained, wt%, incl.						
1-ethoxynaphthalene	69.0	7.3	47.0	1.0	25.5	-
1-naphthol	4.0	70.6	2.8	53.7	2.0	29.7
2-ethyl-1-naphthol	5.9	18.5	7.0	37.8	6.8	50.8
4-ethyl-1-naphthol	1.0	0.7	1.5	2.3	2.0	4.5
Dimethylnaphthols	-	-	-	-	0.5	2.4
1-oxo-2,2-diethyl-1,2-dihydronaphthalene	3.0	1.9	2.8	1.0	1.6	-
Naphthalene	1.5	-	1.6	-	4.0	2.4
1,2-diethylnaphthalene	9.5	1.0	20.0	2.3	25.0	7.1
Other alkyl (C ₁ -C ₂) naphthalenes	2.7	-	14.1	1.2	29.2	1.9
Unidentified substances	3.4	-	3.2	0.7	3.4	1.2
Total	100	100	100	100	100	100
Conversion of 1-naphthol, %	-	24.7	-	40.3	-	67.5
Conversion of 1-ethoxynaphthalene, %	27.4	-	46.7	-	72.2	-

As a result of the conducted studies [13-14], it was found that the yield of mono- and diethylnaphthalene calculated according to converted 1-naphthol was 9.5% in Ni,H-mordenite, 6.5% in Zr,H-mordenite, and 6.5% in Zr, H-mordenite 10.0%. % in Pd,H mordenite, and in CM it is much less - 1.5%.

2. Materials and methods

The alkylation reaction of 1-naphthol with ethanol was studied in an extraction type reactor with a fixed layered catalyst; the analysis of the obtained products was carried out by chromatographic and spectral methods. Chromatec Crystal-5000 device was used as a gas chromatograph. The analysis of naphthol and its alkyl homologues and ethylnaphthalenes was carried out in a combined calon (3.6m x 0.4mm), the first 1/3 of the calon was filled with Apiezon M on Celite 545, and the remaining part was filled with Carbowax 20M on Chromosorb W. The analysis was carried out according to a predetermined program in the temperature range of 150-250°C in the mode of increasing the temperature by 8°C per minute. Helium was taken as a carrier gas and its consumption was 60 ml/min. PMR spectra were recorded on a Bruker Fourier (300 MHz) spectrometer. CCl₄ was used as the solvent, and hexamethylenedisiloxane as the internal standard.

The interaction of 1-naphthol with 1,2-diethylnaphthalene was studied in the presence of two types of catalysts: palladium-containing pentasil and composite mordenite. The content of palladium in pentasil was 1.0 wt%, and the composition of mordenite ($x=24$) includes zirconium, chromium and sulfur. As a result of preliminary experiments, the conditions for this reaction were taken as follows: T – 400°C, $v = 1.5 \text{ hr}^{-1}$, molar ratio of naphthol to 1,2-diethylnaphthalene (v) = 1:2.

Benzene was used as a diluent, and the ratio of its components as raw materials to the mole ratio was changed between 1÷2. Taking into account that the transformation occurring in the naphthol-1,2-diethylnaphthalene system under the indicated conditions is unimportant at atmospheric pressure, the effect of pressure on the catalytic process was studied and its value varied within 0.1-1.0 MPa.

3. Results and discussion

The results of the interaction of 1-naphthol with 1,2-diethylnaphthalene are given in table.

Table 2. Results of the interaction of 1-naphthol with 1,2-diethylnaphthalene. Reaction conditions: T – 400°C, $v = 1.5 \text{ hr}^{-1}$, $v = 1:2 \text{ mole/mole}$

Indicator name	Composition of the catalyst					
	Pd-HSVM			CM		
Pressure, MPa	0.1	0.5	1.0	0.1	0.5	1.0
Yield of monoethylnaphthols calculated according to converted 1-naphthol, %	80.5	85.0	77.0	90.0	94.3	83.0
Yield of monoethyl-1-naphthol calculated according to converted 1,2-diethylnaphthalene, %	75.5	74.0	70.0	78.0	81.0	71.0
1-Naphthol conversion, %	15.5	19.0	22.5	11.5	13.0	16.5
1,2-Diethylnaphthalene conversion, %	18.0	21.5	27.0	14.0	15.5	20.0

In the catalyzates obtained by the interaction of 1-naphthol with 1,2-diethylnaphthalene, a mixture of 2-ethyl-1-naphthol and ethylnaphthalene is found as the main product. The molar ratio of 1- and 2-ethylnaphthalenes in this mixture is 0.6:0.4, respectively. The catalyzates also contain 4-ethyl-1-naphthol, naphthalene, 2,4-diethyl-1-naphthol, and complex condensation products. In the catalytic process, the main transformation occurs according to the following scheme.

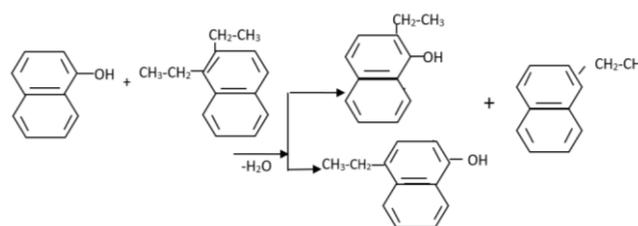


Figure 1. The main transformation schemes

As can be seen from the table, the transethylation of 1-naphthol with diethylnaphthalene occurs more selectively in the presence of CM catalyst compared to Pd-HSVM zeolite, and the yield of the mixture of 2-ethyl-1-naphthol and 4-ethyl-1-naphthol calculated according to the converted 1-naphthol is 83.0-94.3%. The overall selectivity for monoethyl derivatives of 1-naphthol in the Pd-HSVM catalyst is 77.0-85.0%. In both cases, increasing the pressure in the system to 0.5 MPa increases the selectivity, this increase is 4.5% in the presence of pentasil and 4.3% in the presence of CM.

An increase in pressure to 1.0 MPa leads to a decrease in selectivity for naphthol monoethyl homologues by 8.0-77.0% in the presence of Pd-HSVM and by 11.3-83.0% in the presence of CM. Similar changes are found when analyzing

the total yield of monoethyl-1-naphthols calculated according to the converted 1,2-diethylnaphthalene. This decrease is from 75.5 to 70.0% in the presence of Pd-HSVM and from 78.0 to 71.0% in the presence of CM. Increasing the pressure in the process from 0.1 to 1.0 MPa also increases the conversion of the initial components. On the Pd-HSVM catalyst, this increase was 7.0% in 1-naphthol from 15.5 to 21.5% and in 1,2-diethylnaphthalene from 18.0 to 27.0%.

Although increasing the pressure to 1.0 MPa increases the conversion of both starting components, it causes a significant decrease in the selectivity for the target product and a partial increase in the number of side transformations, such as isomerization and disproportionation. The reaction products contain 3-ethyl-1-naphthol, 1-naphthol methyl derivatives, and alkylnaphthalenes of a more complex composition, although in small amounts.

The main reaction products at low temperatures (300°C) are 1-ethoxynaphthalene and 2-ethyl-1-naphthol, and in the temperature range of 340-380°C, 1-naphthol-orthoethyl derivative. With increasing temperature (>380°C), the formation of alkyl derivatives of naphthalene in the catalyzates accelerates. The yield of 2-ethyl-1-naphthol in terms of converted naphthol at a temperature of 340°C and a value of 1.0 st^{-1} volume of this raw material is 87.6%, and at a temperature of 400°C 71.0%. This increase in temperature increases the selectivity of the reaction by 12.0 for alkylnaphthalenes to 13.5%. In general, as a practical result of the research, it was found that ethyl and especially diethylnaphthalene, formed at high temperatures (>340°C) during the alkylation reaction of 1-naphthol with ethanol, have the transethylation property. In the presence of Pd-HSVM and CM catalysts under specified conditions (T=400°C, P=0.5 MPa, volumetric flow rate of the given raw material –1.5 hr^{-1} , molar ratio of 1-naphthol to 1,2-diethylnaphthalene 1:2) depending on the catalyst, it is possible to synthesize monoethyl-1-naphthols from 1-naphthol and 1,2-diethylnaphthalene with a selectivity of 85.0–94.3% and a yield of 12.3–16.1% upon repeated operation.

In the presence of mordenites modified with palladium, zirconium and nickel, similar regularities are observed regarding the yield of monoethylnaphthols formed on the basis of 1-naphthol and ethanol. Thus, when the concentration of zirconium in mordenite is increased to 0.5 wt%, the yield of monoethylnaphthols calculated based on the initial 1-naphthol decreases from 33.5% to 31.5% compared to H-mordenite. When palladium- and nickel-modified mordenites are taken, the yield increases to 34.0 and 37.4%, respectively. Increasing the concentration of the modifier to 1.0 wt% increases the yield to 34.9% in the case of palladium zeolite. This indicator is 39.5% in Ni, H-mordenite, and 37.5% in zirconium zeolite. The subsequent increase in the concentration of palladium in the catalyst (1.5-2.0 wt%) decreases the yield of monoethylnaphthols first to 34.0% and then to 32.5%. In the other two catalysts, the subsequent increase in the concentration of the modifier affects the yield of the target product in its own way. Thus, the yield of monoethylnaphthols in 1.5 wt% Ni, H-mordenite practically does not change, but increasing the concentration of the modifier in the catalyst to 2.0 wt% causes a partial (2.0%) decrease in the yield. As a result of increasing the density of the modifier in zirconium H-mordenite to 1.5 wt%, the yield of monoethylnaphthols increases significantly and is 41.1%.

Based on the conducted research, it was found that compared to H-mordenite, zeolites with a concentration of 1.5 wt% from samples modified with nickel and zirconium, and 1.0 wt% Pd in palladium-modified mordenites, H-mordenite was chosen as a more active and selective catalytic system. In the alkylation process in the presence of modified mordenite catalysts, the conversion of 1-naphthol decreases in the following order.

Ni, H-mordenite > Zr, H-mordenite > Pd, H-mordenite. As a final result, 1.5 wt% Zr, H-mordenite was selected as a more active and selective catalyst in the alkylation reaction of 1-naphthol with ethanol, and it was determined that it can be of practical importance in obtaining of monoethyl-1-naphthols, especially 2-ethyl-1-naphthol.

Ethyl ether of naphthol obtained by the Williamson method from the interaction of the sodium salt of naphthol with diethyl sulfate, ethyl bromide or ethanol is widely used in perfumes and cosmetics. Chinese scientists report the positive effect and future of the compound formed by ethylnaphthols on the Chitosan electrode modified with nanosilver acetylene in the development of new types of biosensors.

For the first time, the catalytic properties of mordenite and its modified samples, including H-mordenites containing nickel, palladium, and zirconium, were studied in the alkylation reaction of 1-naphthols with ethanol. As a result of the analysis of the indicators of the investigated catalysts, a more active and selective catalytic system was selected in the synthesis of monoethylnaphthols. The influence of the density of modifiers in mordenite on the process indicators was studied and the high value of the conversion of suitable monoethylnaphthols in the alkylation reaction of naphthol with ethanol and calculated based on the initial naphthol was obtained in the presence of 1.5 wt% Zr, H-mordenite.

Taking into account the further development of biologically active compounds and chiral ligands and the synthetic acquisition of new classes of compounds, scientists have carried out an effective synthesis of naphthol and its derivatives. As a future perspective, the use of naphthol derivatives from this class in the treatment of a number of diseases (oncological, convulsive), their application as antibacterials, and their use as starting components in the synthesis of some green catalysts is emphasized.

4. Conclusions

C₁-C₂ alkyl derivatives of naphthols are used in the production of additives, dyes, K vitamins used in veterinary medicine. The methods of obtaining these products based on the oxidation, sulfonation, oxidative decarboxylation processes of naphthalene and alkylnaphthalenes, as well as the dehydrogenation reaction of tetralones, are not widespread due to a number of defects (multi-stage, presence of external production, increased capital costs). One of the promising methods for obtaining alkylnaphthols is based on our method.

Thus, as a result of the conducted research, it was found that zirconium H-mordenite has stable operational properties in the alkylation reaction of 1-naphthol with ethanol for up to 300 hours, and it is necessary to carry out the process in a nitrogen environment. Under the specified conditions, the complete recovery of its activity through the oxidative regeneration of this zeolite and the high value of yields in the alkylation process were achieved in the presence of 1.5 wt% Zr, H-mordenite.

References

- [1] Agayev, A.A., Mutallimova, K.M. & Nazarova, M.K. (2008). Comparative alkylations palladium zeolite of phenol naphthols with methanol by the presence of catalysts. *Chemical problems*, (4), 714-718
- [2] Negaev, A.P., Bolotov, V.M. (2014). *Organicheskaja himija*. Izdatel'stvo: DeLi
- [3] Krylov, O.V. (2004). *Geterogennyj kataliz. M.: Akademik kniga*
- [4] Agayev, A.A., Nazarova, M.K., Shahtakhtinskaya, P.T. & Suleymanova, P.V. (2018). The Study of The Catalytic Convension of 1-Ethoxy Naphthalene. *American Journal of Engineering Research (AJER)*, 7(1), 217-220
- [5] Agayev, A.A., Bayramov, A.A. & Shahtakhtinskaya, P.T. (2013). Investigation of the interaction of phenol with 1.2.3.4-tetramethylbenzene and pentamethylbenzenes. *Sumgayit State University – Scientific News. Series for Natural and Technology Sciences*, 13(3), 27–31
- [6] Agayev, A.A., Mamedova, R.I. & Guliyeva, I.M. (1994). Synthesis of cresols by transmethylation of phenol with pseudocumene. *Zhurnal prikladnoj himii*, 67(3), 464–466
- [7] Aghayev, A.A., Mamedova, R.I. & Guliyeva, I.M. (2000). Synthesis of cresols of transmethylation of phenol with methylbenzenes. *XIV Ulusal kimya kongresi, Diyarbakir, Turkey*
- [8] Sibarov, D.A., Dokuchaeva, T.G. & Mukhin, O.N. (1985). Interaction of phenol with alkylbenzenes on a zeolite-containing catalyst. *Zhurnal prikladnoj himii*, 58(12), 2685–2688
- [9] Tagiev, D.B., Agaeva, N.A. & Nazarova, M.K. (2013). Kataliticheskoe alkilirovanie krezolov 1-propanolom. *Zhurnal prikladnoj himii*, 86(8), 1278-1281. <https://doi.org/10.1134/S1070427213080168>
- [10] Suleymanova, P.V. (2020). Interaction of 2-naphthol with ethanol on a palladium-containing mordenite catalyst. *Polish journal of science*, 1(24), 27-30
- [11] Tagiev, D.B., Imanova, A.A. & Starikov, R.V. (2008). Konversija n-butana v izoparafiny na modificirovannyh mordenitsoderzhashhih katalizatorah. *Neftehimija*, 48(1), 29-32. <https://doi.org/10.1134/S0965544108010052>
- [12] Aghayev, A.A., Taghiyev, D.B., Nazarova, M.K. & Suleymanova, P.V. (2019). Catalytic properties of composition H-mordenite in the alkylation reaction of 2-naphthol with ethanol. *Processes of Petrochemistry And Oil Refining*, 20(3), 200-205
- [13] Agayev, A.A., Suleymanova, P.V. & Nazarova, M.K. (2018). Research into interaction of 1-naphthaline by ethanol in the presense of zirconium-containing mordenite. *Chemical problems*, (2), 223–230. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2018-2-223-229>
- [14] Suleymanova, P.V. (2017). Alkylation of 2-naphthol with ethanol. *International Scientific Conference dedicated «Functional monomers and polymer materials with specific properties: problems, perspectives and practical views»*, Sumgayit

Этилнафталиндер мен 1-нафтол арасындағы процестерді зерттеу

П.В. Сулейманова *

Сумгаит мемлекеттік университеті, Сумгаит, Әзірбайжан

*Корреспонденция үшін автор: parvana.suleymanova@sdu.edu.az

Аңдатпа. Жұмыс 1-нафтолды этанолмен алкилдеудің жанама өнімдері болып табылатын және қолдану аясы аз 1-нафтолды этил және диэтилнафталинмен трансэтилдену реакциясы арқылы моноэтилнафтолды синтездеудің қосымша әдісін зерттеуге арналған. 1-нафтол және этанол негізіндегі модификацияланған Н-мордениттің қатысуымен жүргізілетін каталитикалық процесте мақсатты өнімдермен бірге (1-этоксинафталин, моноэтил-1-нафтолдар) 10.0% -ға дейін нафталиннің этил гомологтары алынады. Осыған байланысты PD-HSVM және композициялық мордениттің қатысуымен 1-нафтолдың диэтилнафталиндермен өзара әрекеттесуі зерттелді, маңызды фактор ретінде оқшауланған процеске қысымның әсері зерттелді. 1.0 массаның қатысуымен палладий пентасилинің % ($x=40$) алынған нәтижелерге 0.5 МПа қысымның оң әсері байқалды, моноэтил-1-нафтолдар бойынша селективтілік 85.0% құрады, ал құрамында цирконий, хром және күкірт бар Н-мордениттің қатысуымен бұл көрсеткіш дәл осындай жағдайларда 94.3% құрады. Қысымның жоғарылауы реакция барысына теріс әсер етеді және изомеризация және диспропорция сияқты процестегі басқа түрленулердің жылдамдығын арттырады.

Негізгі сөздер: 1-нафтол, 1,2-диэтилнафталин, трансэтилдену, цеолит, моноэтилнафтол, шығу, селективтілік, конверсия.

Исследование процессов, происходящих между этилнафталинами и 1-нафтолом

П.В. Сулейманова *

Сумгаитский государственный университет, Сумгаит, Азербайджан

*Автор для корреспонденции: parvana.suleymanova@sdu.edu.az

Аннотация. Работа посвящена изучению дополнительного метода синтеза моноэтилнафтолов путем реакции трансэтилирования 1-нафтола этил- и диэтилнафталином, которые являются побочными продуктами алкилирования 1-нафтола этанолом и имеет небольшую область применения. В каталитическом процессе, проводимом в присутствии модифицированного Н-морденита на основе 1-нафтола и этанола наряду с целевыми продуктами (1-

этоксинафталином, моноэтил-1-нафтолами) получают до 10.0% этиловые гомологи нафталина. В связи с этим изучено взаимодействие 1-нафтола с диэтилнафталинами в присутствии Pd-HSVM и композиционного морденита, изучено влияние давления на процесс, которое было выделено как важный фактор. В присутствии 1.0 масс.% пентасила палладия ($x=40$) отмечено положительное влияние давления 0.5 МПа на полученные результаты, селективность по моноэтил-1-нафтолам составила 85.0 %, а в присутствии H-морденита, содержащего циркония, хром и серу, этот показатель составил 94.3% при тех же условиях. Повышение давления отрицательно влияет на ход реакции и увеличивает скорость других превращений в процессе, таких как изомеризация и диспропорционирование.

Ключевые слова: 1-нафтол, 1,2-диэтилнафталин, трансэтилирование, цеолит, моноэтилнафтол, выход, селективность, конверсия.

Received: 15 September 2024

Accepted: 16 December 2024

Available online: 31 December 2024

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2024.i6.08>

A general picture of the development of moving zones and platforms of the Earth's crust and their metallogeny from the position of the expanding and pulsating Earth

R.B. Idyryshev*, A.A. Zhunusov

Institute of Geological Sciences named after K.I. Satpayev, Almaty, Kazakhstan

*Corresponding author: rahmetolla13@mail.ru

Abstract. Today, such important geological phenomena as the existence of planetary eras and phases of folding, on the one hand, rifting, on the other, periodic manifestations of effusive and intrusive magmatism, marine and continental sedimentation, soda and potassium metamorphism, femic and salic metallogeny are not explained by either fixist or mobilist concepts. All these forces geologists to look for other hypotheses and, first of all, turn to the hypothesis of an expanding and pulsating Earth, explaining many geological phenomena that arise before modern geology, and the very concept of an expanding and pulsating Earth fits into the general picture of the development of the substance of the Universe (matter) from the general point of view of cosmology and dialectical philosophy. It is important to emphasize the deeply dialectical nature of the very understanding of matter, associated with the idea of the diversity of its forms of motion, which are in a certain relation to each other. Recently, science has discovered many new forms of motion of matter in the microcosm: the movement and transformation of elementary particles, processes in atomic nuclei, as well as geological processes on planets with the formation of geological bodies (minerals, rocks, geological formations, geospheres). And with the formation of the development of matter in general and material bodies in particular is the interaction between gravity and energy. Mathematically, A. Einstein expressed this by the formula $E = mc^2$ or $E - mc^2 = 0$. Currently, the development of matter is dominated by energy over gravity $E - mc^2 > 0$. It is the predominance of energy over gravity that is the driving force in the development of matter in general and material bodies in particular. The source of energy is thermonuclear processes: hydrogen, helium and other chemical elements are formed in the stars; geological bodies are formed on the planets – minerals, rocks, geological formations and geospheres due to their own material, i.e. they grow (expand). And any processes in material bodies due to their spatial movement in space relative to each other occur cyclically by pulsations, because with the spatial movement of material bodies in their orbits of motion, they approach, then move away relative to the center of their orbits of motion with changes in the magnitude of gravity. In this connection, all processes in the development of matter as a whole and material bodies occur by pulsations with general growth or expansion due to their own matter.

Keywords: *substance, dialectics, geology, movement, gravity, energy.*

1. Введение

В статьях [1-5] авторами была раскрыта сущность геологических процессов; дано определение к таким понятиям, как цикл, цикличность, длительность геологического цикла; обоснован пятитадийный ритм развития геологических процессов в течение цикла; определены циклы различных порядков и основные этапы развития геологической жизни Земли.

Геологические процессы или геологическая форма движения материи существует в результате взаимодействия (противоречия) гравитации и внутренней энергии Земли при преобладании последней. Именно преобладание внутренней энергии Земли над гравитацией является движущей силой геологической формы движения материи, когда источником формы любого движения материи в целом, материальных тел в частности является противоречие между гравитацией и энергией. Источником же энергии в материальных телах (материи) является термоядерные процессы: в звездах образуются водород, гелий

и другие химические элементы; в астероидах образовались минералы, так называемые метеориты, а на планетах – уже геологические тела – минералы, горные породы, геологические формации, лито-, гидро- и атмосфера. Преобладание эндогенной энергии и дает направленное развитие Земли, то есть образование геологических тел (минералов, горных пород, геологических формаций, геосфер) происходит за счет саморазвития собственного вещества, то есть его разуплотнения, или Земля растет (расширяется). А сами геологические процессы благодаря пространственному перемещению Земли в нашей Галактике происходят циклически и пульсациями, так как при пространственном движении Земли в составе Солнечной системы по галактической орбите, она то приближается, то удаляется относительно центра нашей Галактики. В зависимости от расстояния изменяется и значение гравитации. Как показывает расчет Г.П. Тамразяна [6], гравитационный потенциал вдоль галактической орбиты Земли все время изменялся, достигая наиболь-

© 2024. R.B. Idyryshev, A.A. Zhunusov

rahmetolla13@mail.ru; zhunusov44@mail.ru

Engineering Journal of Satbayev University. eISSN 2959-2348. Published by Satbayev University

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted reuse, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ших величин в перигалактии ($\Phi=4.59 \cdot 10^{14} \text{ см}^2/\text{сек}^2$) и наименьших в апогалактии ($\Phi=3.62 \cdot 10^{14} \text{ см}^2/\text{сек}^2$). Это изменение гравитационного потенциала происходит волнообразно по синусоиде и математически описывается рядом Фурье $f(x)$ периодом 2π : $S_n = 2\{\sin x - \sin 2x/2 + \sin 3x/3 - \sin 4x/4 + \dots + \sin nx (-1)^n / n\}$.

Так как геологические процессы в течение цикла имеют пятистадийное развитие, то изменение гравитационного потенциала описывается 5-той частичной суммой ряда Фурье от функции $f(x)$ периодом 2π : $S_5 = 2(\sin x - \sin 2x/2 + \sin 3x/3 - \sin 4x/4 + \sin 5x/5)$.

2. Обзор циклов

В связи с изменением величины гравитации изменяется проявление внутренней активности Земли и геологические процессы происходят пульсациями, как растяжение и сжатие тектонических движений, эффузивный и интрузивный магматизм, натриевый и калиевый метаморфизм, морское и континентальное осадконакопление, фемическая и сиалическая металлогения. Максимальному значению гравитационного поля соответствует максимальное значение растяжения тектонических движений, появление ультрабазитов в подвижных зонах и кимберлитовых трубок взрыва на платформах, натриевый метаморфизм, морское осадконакопление, фемическая металлогения. Минимальному значению гравитационного поля соответствует максимальное значение сжатия тектонического движения, образование кислых калиевых гранитов, калиевый метаморфизм, континентальное осадконакопление, сиалическая металлогения.

Периодичность пульсации геологических процессов равна вычисленным выше геологическим циклам различного порядка. Основной единицей измерения геологических процессов является геологический цикл продолжительностью 176 млн лет, равный одному обороту Земли в составе Солнечной системы относительно центра нашей Галактики или одному галактическому году. Стадия цикла равна 35.2 млн лет, фаза 17.6 млн лет, а более крупные циклы-декацикл равен 880 млн лет, килоцикл – 4.4 млрд лет.

Растяжение или растягивающие силы тектонических движений в течение цикла состоят, как показано нами графически на рисунке 1, разделенных сжатием, из двух частей: первая часть составляет промежуток от начала волны до максимального значения положительной части, вторая часть – от максимального значения отрицательной части волны до конца волны. Сжатие движений в течение цикла занимает половину волны от максимального значения положительной части волны до максимального значения отрицательной части волны. Этим объясняется трехстадийное развитие подвижных зон в ранних геологических исследованиях: собственно геосинклинальная, развивающаяся от начала волны до максимального значения положительной части волны; орогенная, занимающая половину цикла от максимального значения положительной части волны до максимального значения отрицательной части волны; посторогенная, стадия занимает положение от максимального значения отрицательной части волны до конца волны, то есть первую часть общего растяжения в течение цикла. А в самом деле геологические процессы в течение цикла имеют в самой общей схеме двухчленный ритм и пятистадийное деление, которое изображено на рисунках 1, 2.



Рисунок 1 Растяжение и сжатие тектонических движений в течение геологического цикла



Рисунок 2 Пятистадийное развитие геологических процессов в течение цикла

На основании вышеуказанных расчетов история развития Земли разделена на 2 гектоцикла:

А). Период 5.5-1.1млрд. лет. Начальный гектоцикл. В 5.5 млрд лет тому назад начался геологический этап развития Земли. В течение этого гектоцикла формировались древние платформы Земли.

Б). Период 1.1 млрд лет – настоящее время. Ранний гектоцикл развития Земли, который все еще продолжается.

В начальном гектоцикле развития Земли эволюцию древних платформ можно разделить на следующие 5 декациклов:

1). 5.5-4.62 млрд лет. Начальный декацикл или звездный этап развития Земли. В данном декацикле формировались ядро, мантия, астено-, гидро- и атмосфера Земли.

2). 4.62-3.74 млрд лет. Ранний декацикл развития. Начало заложения древних платформ как протогеосинклинали или подвижные пояса и образование в них первичной океанической коры. Как и любой цикл развития, декацикл также состоит из двух ритмов (фаз) - ритма растяжения (4.62-4.18 млрд лет) и ритма сжатия (4.18-3.74 млрд лет). В фазу растяжения образовались первые высокометаморфизованные древние базальтовые порфиры и ультрамафитовые породы (гранулит-базитовые или чарнокитовые), а в фазу сжатия - первые сильнометаморфизованные интрузии габбро и плагиогранитов или гранито-гнейсов, так как радиус Земли был 2 раза меньше современного. Поверхность Земли была покрыта первичным океаном – «Панталасса». Сила тяжести была в это время примерно 5 раз больше современного. Отложение древнейших осадочных кремнистых, железистых кварцитов и высокоглиноземистых образований происходило хемогенным путем.

В первой половине (4.62-4.18) этого декацикла формировались древние сильнометаморфизованные ультрамафитовые (гранулит-базитовые) породы протоплат-

форм, в условиях максимального растяжения в течение раннего гектоцикла (5.5-1.1 млрд лет). Во второй половине (4.18-3.74) декацикла, в условиях начала общего сжатия в течение гектоцикла образовались первые габбро-плагиограниты сильнометаморфизованные интрузивные породы основного и среднего состава (гранито-гнейсов). Это саамский диастрофизм в истории Земли. С рубежа 4.18 млрд лет в истории развития протогеосинклиналей начались сжимающие условия в течение раннего гектоцикла (5.5-1.1 млрд лет), которые завершились 1.98 млрд лет назад. В этом промежутке (4.18-1.98 млрд лет) протогеосинклинали перешли в свою противоположность – в протоскладчатые области, то есть происходит качественное изменение-скачок (любое качественное изменение в развитии материи происходит скачкообразно, в виде скачка-Закон перехода количественных изменений в качественные и обратно) в развитии протогеосинклиналей с образованием их гранитометаморфических комплексов в условиях общего сжатия в течение раннего гектоцикла. Именно только с появления во второй половине (4.18-3.74 млрд лет) раннего декацикла первых пород гранитоидного состава в пределах кристаллических щитов практически всех континентов становится возможным радиологическое датирование ранней истории Земли. Поэтому возраст самых древних пород Земли гранитоидного состава определяется в пределах 4.0-3.7 млрд лет. Весь же промежуток 5.5-4.62 млрд лет начальный декацикл развития в истории Земли не имеет таких документов, так как этот промежуток попадает на звездный этап развития Земли и формирования ее основных геосфер - ядра, мантии, астеносферы, гидросферы и атмосферы.

3). 3.7-2.86 млрд лет. Средний декацикл. В первую половину (3.74-3.30) этого декацикла образовались основные и средние так называемые зеленокаменные пояса, а во вторую половину (3.30-2.86) более кислые калиевые вулканиты и интрузивные тела гранито-гнейсов. Это кеноранский диастрофизм с массовым проявлением гранитообразования в истории развития древних платформ. Теперь это уже нормальные гранитоиды с преобладанием калия над натрием.

4). 2.68-1.98 млрд лет. Поздний декацикл. В первую половину (2.86-2.42) этого декацикла образовались средние и умеренно кислые, а во второй половине (2.42-1.98) в карельский диастрофизм - кислые калиевые вулканиты и интрузии калиевых гранитов в истории Земли. В конце этого декацикла сжимающие усилия тектонических движений достигли максимума значения, поэтому поздний декацикл закончился фазой (эпохой) интенсивной складчатой, калиевого метаморфизма и гранитизации. Тем самым конец этого декацикла – 2 млрд лет оказался очень важным рубежом в геологической истории Земли, что уже отмечалось А.П. Виноградовым [7] и А.И. Тугариновым [8]. Протогеосинклинали в конце этого декацикла перешли в протоскладчатые области, а после чего они развивались как протоплатформенные области земной коры.

5). 1.98-1.1 млрд лет. Конечный декацикл, завершающий – образование древних платформ (протоплатформ). В первой половине (1.98-1.54) этого декацикла возникли синеклизы с накоплением первой красноцветной обломочной и трапповой формаций с ультрабазитами. Излияние и внедрение толеитовой базальтовой и

ультрабазитовой магмы происходило при раскалывании уже консолидированной коры, так как в этот конечный декацикл тектонические движения после достижения максимума сжимающих усилий в позднем декацикле переходят снова на растягивающие усилия. Во второй половине (1.54-1.1 млрд лет) этого декацикла в условиях сжатия образовались габброиды, щелочные гранитоиды и в том числе граниты-рапакиви, сиениты и нефелиновые сиениты.

Ранний гектоцикл (1.1 млрд лет - н. в.) развития Земли еще не завершен. Этот гектоцикл состоит из 2 декациклов:

I. 1.1-0.22 млрд лет. Начальный декацикл развития Земли в раннем гектоцикле. В течение этого декацикла формировались позднедокембрийско-фанерозойские межконтинентальные геосинклинальные подвижные пояса: Тихоокеанский (иногда подразделяемыми на Западно-Тихоокеанский и Восточно-Тихоокеанский, называемый также Кордильерским), Северо-Атлантический, Урало-Охотский (или Урало-Монгольский), Средиземноморский, Арктический, Тихоокеанский и Средиземноморский пояса частично продолжают свое развитие и в современную эпоху. Этот декацикл в свою очередь делится на следующие 5 циклов: 1103-927 млн лет - начальный цикл или раннебайкальский; 927-751 млн лет - ранний цикл или среднебайкальский; 751-575 млн лет - средний цикл или позднебайкальский; 575-399 млн лет - поздний цикл или каледонский; 399-223 млн лет - конечный цикл или герцинский.

II. 0.22 - +0.66 млрд лет. Этот декацикл также разделяется на 5 циклов: 223-47 млн лет - начальный или киммерийский и 47 млн лет - +129 млн лет - ранний или альпийский циклы развития Земли, который продолжается.

Теперь перейдем к более детальному и последовательному рассмотрению тех комплексов тектоники, осадконакопления, магматизма, метаморфизма и металлогении, характерных для каждой из пяти стадий развития подвижных зон поясов, описанных Ю.А. Билибиным [9], с нашими дополнениями в позднем докембрий и фанерозое.

Позднедокембрийско-фанерозойские межконтинентальные подвижные пояса или геосинклинали (Тихоокеанский, Северо-Атлантический, Урало-Охотский или Урало-Монгольский, Средиземноморский, Арктический) были заложены в 1.1 млрд лет тому назад при расширении Земли, пульсирующем характере геологических процессов и расколе древних платформ с трансгрессией мирового океана заполнением эти новообразованные геосинклинали или подвижные пояса новыми геологическими формациями, а завершили развития 223 млн лет тому назад, став молодыми платформами мезозой-кайнозое.

Первый ритм – фаза растяжения начальной стадии подвижных поясов характеризуется развитием спилитовой формации и вулканогенно-карбонатной толщи. Развитие осадконакопления первого ритма неизбежно и закономерно приводит к последующему развитию яшм, кератофировой формации, кремнистых сланцев и фазе складчатости (сжатия), заканчивающей начальную стадию развития подвижных поясов. С этой первой фазой складчатости связаны интрузии и малые тела основных пород (габбро, нориты, анортозиты) или формации габброидов. С формациями габброидов связаны месторожде-

ния магнетитов, титаномагнетитов и вкрапленных медных руд. По времени любая геологическая (осадочная, вулканогенная, интрузивная) формация образуется в течение одной фазы стадии геологического цикла. Геологической формацией мы понимаем естественную ассоциацию минеральных образований, формировавшихся в течение одной фазы стадии геологического цикла. А в каждую стадию геологического цикла развития возникают ряд геологических формаций в формировании платформ и подвижных поясов земной коры, которых называли структурно-формационными комплексами [10]. В большинстве случаев наблюдается общая закономерность, заключающаяся в том, что роль более кислых членов этой серии меньше первой половине (1-ой фазе) и несколько повышается ко второй половине (2-ой фазе) стадии. Это объясняется тем, что первая фаза стадии проходит в условиях растяжения, а вторая – сжатия, но при общем растяжении тектонических движений в течение геологического цикла.

Отличительной особенностью кислых членов этой серии является резкое преобладание в них натрия над калием. В значительной мере это объясняется с процессами вторичной альбитизации, но состав интрузивных пород начальной стадии развития и некоторых эффузивных пород избежавших альбитизации, говорит о том, что преобладание натрия над калием (правда, не столь резко выраженное) характерно и для первичного состава кислых пород.

С эффузивами основного состава этой стадии связано медно-колчеданное оруденение, а более кислыми – полиметаллическое колчеданно-полиметаллические месторождения (Рудный Алтай).

Первая половина ранней стадии подвижных поясов происходит в условиях растяжения в течение не только стадии, но и геологического цикла, и достигает максимального значения растяжения тектонических движений в течение геологического цикла. Поэтому фаза растяжения ранней стадии характеризуется развитием гипербазитов вслед за внедрением основных интрузий, так как общее растяжение тектонических движений достигает в конце этой фазы максимума значения. С этим максимальным растяжением и объясняется максимальное раскрытие подвижных зон и образование в них самых тяжелых ультраосновных пород. После этого подвижные пояса переходят в качественно новый уровень развития превращаясь в складчатые области уже в условиях общего сжатия в течение времени, занимающего половину геологического цикла. Этот качественный уровень развития связан с переходом условия общего растяжения к общему сжатию земной коры в течение геологического цикла. Возникновение гипербазитовых интрузий является неизбежным завершением магматизма ранней стадии развития подвижных поясов в условиях их максимального общего растяжения или прогибании согласно геосинклинальной концепции в течение геологического цикла или как говорят сторонники тектоники плит спрединга или раздвига срединно-океанических хребтов, а образование все более и более кислых интрузивных пород с общим сжатием в течение геологического цикла. С этим общим сжатием завершается переход подвижных зон в складчатые области. Современные срединно-океанические хребты и есть структуры начальной и ран-

ней стадий развития подвижных поясов, образующиеся при общем растяжении в течение геологического цикла. Максимальное расширение или раздвиг современных срединно-океанических хребтов и рифтов земной коры случится через 6 млн лет, когда Земля в составе Солнечной системы достигнет перигалактия своего пространственного перемещения в нашей Галактике.

С гипербазитовыми интрузивными комплексами связана основная масса месторождений платины, хромита (Кемпирсайская группа, Сарановское и др.), асбеста. С пироксенитами бывают связаны месторождения титаномагнетитов (Велиховское).

В след за гипербазитовыми во вторую половину ранней стадии образуются эффузивы базальт-риолитового состава и интрузии габбро-плагиогранитов или габбро-граносиенитов, связанные со второй фазой складчатости уже в качественно других условиях – в начале общего сжатия тектонических движений в течение геологического цикла. В этих формациях можно наметить две линии или два типа дифференциации. В одном случае имеются дифференциаты от габбро через габбро-диориты, тоналиты до плагиогранитов. Такие формации называются габбро-плагиогранитными. В других случаях имеется ассоциация габбро, габбро-монзонитов, сиенито-диоритов, граносиенитов. Они называются габбро-граносиенитными. Габбро-плагиогранитные и габбро-граносиенитовые формации занимают одинаковое положение в ходе геологического развития подвижных поясов и связаны со второй фазой складчатости, но несколько разнятся по тектонической обстановке своего появления. Первые проявились, по-видимому, в несколько более лабильной обстановке, при более значительном предшествующем раскрытии, а вторые – при менее лабильной и менее значительном предшествующем раскрытии. Кроме того, следует вспомнить, что габбро-плагиогранитные формации встречаются только в подвижных поясах и при этом в ранние стадии их развития, в то время как габбро-граносиенитовые – также и на платформах, и в конечные стадии развития подвижных поясов, когда они приобретают достаточную степень жесткости.

Минерализация, связанные с габбро-плагиогранитными и габбро-граносиенитными формациями, достаточно разнообразна. Наибольшее промышленное значение имеют контактово-метасоматические (скарновые) месторождения железа, меди, свинца, цинка и др. (Кашарское, Сарбайское, Соколовское, Саяк и др.).

Осадконакопление ранней стадии подвижных поясов и завершающие их складчатость и интрузии осложняют их структуру, но не делают их слишком жесткими и неизбежно приводят к развитию осадконакопления средней стадии, протекающей в условиях увеличения общего сжатия тектонических движений (этот этап сторонники тектоники плит называют коллизионным или раньше называли орогенным) в течение геологического цикла, приводящие подвижных поясов в складчатые области. В первую половину средней стадии – фазу растяжения образуются эффузивы среднего состава и вулканогенно-осадочные породы.

Значение терригенных пород постепенно возрастают в результате возникновения заметных амплитуд превышений рельефа в связи с переходом геосинклиналей в склад-

чатые области. Второй ритм средней стадии характеризуется развитием эффузивов кислого состава и вулканогенно-осадочных пород и завершается третьей крупной фазой складчатости, с которой связаны крупнейшие интрузии гранодиорит-гранитовой формации. Характерный для начальных и ранних этапов развития комплекс металлов, представленный платиной, хромом, титаном, железом, медью, свинцом, барием, в средние этапы развития постепенно сменяется иным комплексом, включающим медь, олово, вольфрам, молибден, золото и др.

Наиболее характерными для гранодиорит-гранитной формации являются промышленные месторождения медно-порфириновых руд (Коньрат, Коксай, Актогай, Айдарлы и др.)

Поздние стадии развития подвижных поясов проходят все возрастающих общих усилиях тектонических движений в течение цикла и достигают максимального значения в конце этих стадий. В первую очередь половину, в фазу растяжения, поздней стадии развития подвижных поясов образуются эффузивы среднекислого состава и терригенные породы. Во второй половине - в фазу сжатия, поздней стадии формируются эффузивы кислого состава и терригенные породы с внедрением ультраосновных гранитов при достижении максимума сжимающих усилий тектонических движений в течение геологического цикла и закономерно переходят в конечную стадию развития уже в условиях перехода к растягивающим усилиям тектонических движений. С этой четвертой складчатостью геосинклинали осушаются и превращаются в складчатые области.

Пространственное распределение этих ультракислых гранитных интрузий в металлогенических провинциях подчинено в общем тому же плану, что и распределение интрузий умеренно кислых гранитоидов. Эта формация пород представлена биотитовыми, аляскизовыми, лейкократовыми, аплитовидными, пегматоидными, обычно при значительном развитии аплитов и пегматитов.

В связи с этим интрузивным формациям можно различать два главнейших типа месторождений: пегматитов и высокотемпературных гидротермальных месторождений преимущественно редких металлов (Акштагау, Восточный Коньрат и др.). Пегматиты кислых гранитов представляют хорошо известный комплекс месторождений. Они являются основным источником получения бериллия и лития, мусковита, керамического сырья, некоторых драгоценных и полудрагоценных камней (изумруд, аквамарин, топаз, турмалин), отчасти тантала, ниобия, олова (Асу-Булак, Юбилейное и др.).

Высокотемпературные гидротермальные месторождения этой формации охватывает месторождения олова (Чердожк), вольфрама, молибдена, висмута, флюорита.

Общая тектоническая обстановка конечных стадий развития подвижных поясов связана снова растягивающим характером тектонических движений уже второй частью общего растяжения в течение цикла, при переходе от максимального значения общего сжатия в течение цикла до конца волны геологического цикла. Осадконакопление носит резко выраженные черты на земном характере и в некоторых геологических провинциях широким развитием пользуются толщи наземных эффузивов трахибазальт-трахириолитового состава.

В первой половине конечных стадий развития подвижных поясов - в фазу растяжения образуются эффузивы трахибазальтового, трахиандезитового состава и происходит наземно-пресноводное осадконакопление, а во второй половине - в фазу сжатия формируются эффузивы более кислого трахириолитового состава и внедряются малые, трещинные щелочные интрузии граносиенитов, сиенитов, щелочных гранитов и др. В эту фазу складчатые структуры выражены слабо, очень развиты разрывные нарушения, и малые, трещинные щелочные гранодиориты, связанные со второй частью растягивающих усилий тектонических движений общего растяжения в течение геологического цикла.

Эндогенная минерализация представлена гидротермальными месторождениями. Комплекс металлов по сравнению со средними и поздними стадиями развития подвижных поясов резко меняется и металлы, характерные для этих стадий олово, вольфрам, молибден, и др. исчезают. Появляются снова медь, цинк, свинец, серебро, кобальт, барий, отчасти железо, марганец и др. С трахибазальтами связаны мелкие месторождения и проявления самородной меди (Ай, Караул и другие в Баканасском синклиории).

После конечных стадий подвижные пояса земной коры развиваются как платформенные области. Наиболее существенным отличием магматизма подвижных поясов и платформ земной коры является резко подчиненная, в большинстве случаев совершенно ничтожная роль на платформах проявлений гранитоидных магм. Наиболее характерным для платформенных областей является, с одной стороны, основные и ультраосновные магмы, с другой - щелочные, нередко сопровождаемые очень разнообразным комплексом магматических пород.

Одним из характерных магматических формаций платформ является так называемая трапповая, включающая как эффузивные, так и интрузивные проявления. В отличие от проявлений магм начальных и ранних стадий развития подвижных поясов, в пределах платформенных областей процессы дифференциации основных магм выражены значительно слабее.

Эндогенная минерализация в трапповых эффузиях (траппах) представлена месторождениями самородной меди (Верхнее Озеро в США, Арылах в РФ), а в ультраосновных интрузиях месторождения платины и хромита (Бушвельдское Ю. Африка), в основных - месторождения магнетита, титаномагнетита, медно-никелевых руд (Седбери Канада, Норильск и Талнах в РФ и др.).

Комплексы щелочных пород представляют не менее характерную магматическую формацию платформенных областей. В отличие от основных пород, для этой формации характерны широко проявленные и далеко идущие процессы дифференциации, нередко дающие формации исключительно разнообразного петрографического состава. Дифференциаты колеблются щелочных перидотитов и пироксенитов до наиболее лейкократовых пород как кислого и ультракислого состава (аляскиты), так равно щелочного и ультращелочного (нефелиновые сиениты, йолиты).

С интрузивными комплексами типа нефелиновых сиенитов связаны разнообразные по составу магматические (Хибинские месторождения апатитовых руд Кольского полуострова), пегматитовые и иногда своеобразные гид-

ротермальные месторождения паризита, магматические и пегматитовые месторождения минералов циркония, титана, ниобия и др.

С более глубинными комплексами щелочных перидотитов, обычно сопровождаемых щелочными и ультращелочными породами, нередко связаны магматические месторождения титаномагнетита, а с близповерхностными комплексами кимберлитов - месторождения алмазов (месторождения алмазов Трансвааля и Якутии).

Третью группу щелочных пород платформенных областей составляют широко дифференцированные интрузивные формации, включающие породы от габбро через монзониты до граносиенитов и щелочных гранитов, с одной стороны, и до нефелиновых и псевдонефелиновых, с другой. По составу они довольно близко напоминают габбро-граносиенитовые формации ранних стадий развития подвижных поясов, но обычно отличаются четко выраженным щелочным характером. Как и габбро-сиенитовыми формациями подвижных поясов, с ними бывают связаны контактово-метасоматические месторождения магнетита, иногда с примесью меди, шеелита, молибдена и гидротермальные месторождения свинца и цинка, золота, молибдена.

В пределах платформ резко проявлена роль основных и щелочных магм и связанной с ними минерализации, до минимума сведена роль гранитоидных дифференциатов основных магм и их металлогении. Это связано с тем, что платформы уже консолидировавшиеся (жесткие) участки земной коры, вовлекаются от времени в магматически активную геологическую жизнь, благодаря общему расширению (росту) Земли при пульсирующем характере геологических процессов и только в условиях общего растяжения в течение геологического цикла, охватывающее конечную стадию развития предыдущего, начальную и раннюю стадии последующего геологического цикла, т.е. в сходных тектонических условиях. Поэтому в целом магматизм, и металлогения платформенных областей близка к магматизму и металлогении начальных, ранних и конечных стадий подвижных поясов.

3. Выводы

В заключение можно констатировать, что геологические процессы происходят как: растяжение и сжатие тектонических движений, эффузивный и интрузивный магматизм, морское и континентальное осадконакопление, фемическая и сиалическая металлогения в литосфере – циклически от того, что Земля в составе Солнечной системы перемещается относительно центра нашей Галактики и за счет разуплотнения собственного материала, то есть расширения-саморазвития Земли.

Таким образом, развитие Земли происходит за счет собственного расширения-саморазвития и пульсирующем характере геологических процессов, как и вся расширяющаяся и пульсирующая Вселенная.

References / Литература

- [1] Idyryshev, R.B. (1990). Sushhnost' geologicheskikh processov s pozicii materialisticheskoy dialektiki. *Izvestiya AN Kaz SSR, seriya geologiya*, (3), 87-90
- [2] Idyryshev, R.B. (1992). Rasshirajushhajasja i pul'sirujushhaja Zemlja. *Izvestiya AN Kaz SSR, seriya geologiya*, (2), 9-14
- [3] Idyryshev, R.B. (2022). Sushhnost' razvitiya materii i Zemli. *Geologija i ohrana nedr*, 2(83), 76-80
- [4] Idyryshev, R.B. (2022). Cikl, ciklichnost' i osnovnye jetapy razvitiya Zemli. *Geologija i ohrana nedr*, 4(85), 98-102
- [5] Idyryshev, R.B. (2023). O koncepcii rasshirajushhejsja i pul'siru-jushhej Zemli. *Geologija i ohrana nedr*, 4(89), 86-89
- [6] Tamrazjan, G.P. (1967). Nekotorye glavnejshie planetarnye tektonicheskie zakonomernosti i ih prichinnye svjazi. *Izvestiya vysshih uchebnyh zaved*, (11), 3-16
- [7] Vinogradov, A.P. (1988). Problemy geohimii i kosmohimii. *Izbrannye trudy. M.: Nauka*
- [8] Tugarinov, A.I., Vojtkевич, G.V. (1970). Dokembrijskaja geohrono-logija materikov. *M.: Nedra*
- [9] Bilibin, Ju.A. (1955). Metallogenicheskie provincii i metallogenicheskie jepohi. *M.: Gosgeoltekhizdat*
- [10] Ljapichev, G.F. (1977) Jevoljucija zemnoj kory i tektonicheskoe rajonirovanie Metallogenija Kazahstana. Tipy strukturno-formacionnyh kompleksov i tektonicheskoe rajonirovanie paleozoid. *Alma-Ata, Izdatel'stvo «Nauka» Kazahskoj SSR*

Жердің кеңейу және бүкілдеу тұрғысынан жер қыртысының жылжымалы аймақтары мен платформаларының дамуы мен олардың металлогениясының жалпы болмысы

Р.Б. Идырышев*, А.А. Жунусов

Қ.И. Сәтбаев атындағы Геология ғылымдары институты, Алматы, Қазақстан

*Корреспонденция үшін автор: rahmetolla13@mail.ru

Аңдатпа. Бүгінде планетарлық дәуірлер мен бүктелу фазаларының болуы сияқты маңызды геологиялық құбылыстар, бір жағынан, рифтогенез - екінші жағынан, эффузивті және интрузивті магматизмнің, теңіз және континенттік шөгінділердің, натрийлік және калийлік метаморфизмнің, фемикалық және сиаликалық металлогенияның кезеңдік көріністері не фиксисіткі, не мобилистік тұжырымдамалармен түсіндірілмейді. Осының бәрі геологтарды басқа гипотезаларды іздеуге мәжбүрлейді және бірінші кезекте қазіргі заманғы геология алдында пайда болатын көптеген геологиялық құбылыстарды түсіндіретін Жердің кеңейу және бүкілдеу гипотезасына жүгінуге мәжбүрлейді, ал Жердің кеңейу және бүкілдеу тұжырымдамасы жалпы космология және диалектикалық философия көзқарасы тұрғысынан, Ғалам заты (материя) дамуының жалпы көрінісіне сәйкес келеді. Материяны түсінудің өзінің терең диалектикалық сипатын баса айту маңыздығы оның бір-біріне белгілі бір қатынастағы материалдық денелерінің қозғалыс нысандарының алуан түрлілігі туралы түсінікпен тығыз байланысты. Соңғы

уақытта ғылымда материя қозғалысының көптеген жаңа нысандары: қарапайым бөлшектердің қозғалысы мен айналуы, атом ядроларындағы процестер, сондай-ақ геологиялық денелер (минералдар, тау жыныстары, геологиялық формациялар, геосфералар) пайда болатын планеталардағы геологиялық процестер ашылды. Жалпы материя мен материалдық денелердің даму көзі гравитация мен энергия арасындағы өзара іс-қимыл болып табылады. Математикалық тұрғыдан алғанда, оны А. Эйнштейн $E = mc^2$ немесе $E - mc^2 = 0$ формуласымен көрсетті. Қазіргі уақытта материяның дамуында энергия гравитациядан басым $E - mc^2 > 0$. Энергияның гравитациядан басым болуы материяның және атап айтқанда, материалдық денелердің дамуындағы қозғаушы күш болып табылады. Энергияның көзі термоядролық процестер болып табылады: жұлдыздарда сутегі, гелий және басқа да химиялық элементтер пайда болады; планеталарда жеке материал есебінен геологиялық денелер - минералдар, тау жыныстары, геологиялық формациялар мен геосфералар пайда болады, яғни олар өседі (кеңейеді). Гравитацияның өзгеруіне байланысты материалдық денелердегі кез келген процестер олардың ғарыштағы кеңістік қозғалысы арқасында циклдік бүлкілдеу түрінде жүреді, себебі материалдық денелердің өз қозғалыс орбиталары бойында кеңістіктік қозғалысы кезінде олар қозғалыс орбиталарының ортасына бірде жақындайды, бірде алыстайды. Осыған байланысты материя мен материалдық денелердің дамуындағы барлық процестер жалпы олардың өздерінің өсуі немесе кеңеюі есебіненен циклді және бүлкілдеу арқылы өтеді.

Негізгі сөздер: материя, диалектика, геология, қозғалыс, тартылыс, қуат.

Общая картина развития подвижных зон и платформ земной коры, и их металлогения с позиции расширяющейся и пульсирующей Земли

Р.Б. Идырышев*, А.А. Жунусов

Институт геологических наук им. К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

*Автор для корреспонденции: rahmetolla13@mail.ru

Аннотация. Сегодня такие важнейшие геологические явления, как существование планетарных эпох и фаз складчатости, с одной стороны, рифтогенеза – с другой, периодические проявления эффузивного и интрузивного магматизма, морского и континентального осадконакопления, натрового и калиевого метаморфизма, фемической и салической металлогении не объясняется ни фиксистой, ни из мобилистской концепцией. Все это принуждают геологов искать другие гипотезы и, в первую очередь, обращаться к гипотезе расширяющейся и пульсирующей Земли, объясняющей многие геологические явления, возникающие перед современной геологией, а сама концепция расширяющейся и пульсирующей Земли вписывается в общую картину развития вещества Вселенной (материи) с общей точки зрения космологии и диалектической философии. Важно подчеркнуть глубоко диалектический характер самого понимания материи, связанного с представлением о многообразии форм ее движения, находящихся в определенном отношении друг к другу. За последнее время наукой было открыто много новых форм движения материи в микромире: движения и превращения элементарных частиц, процессы в атомных ядрах, а также геологические процессы на планетах с образованием геологических тел (минералов, горных пород, геологических формаций, геосфер). Источником развития материи в целом и материальных тел в частности является взаимодействие между гравитацией и энергией. Математически это А. Эйнштейн выразил формулой $E = mc^2$ или $E - mc^2 = 0$. В настоящее время в развитии материи преобладает энергия над гравитацией $E - mc^2 > 0$. Именно преобладание энергии над гравитацией является движущей силой в развитии материи в целом и материальных тел в частности. Источником же энергии является термоядерные процессы: в звездах образуются водород, гелий и другие химические элементы; на планетах образуются геологические тела - минералы, горные породы, геологические формации и геосферы за счет собственного материала, то есть они растут (расширяются). А любые процессы в материальных телах благодаря пространственному перемещению их в космосе относительно друг друга происходят циклически пульсациями, так как при пространственном движении материальных тел по своим орбитам движения, то они приближаются, то удаляются относительно центра своих орбит движения с изменениями величин гравитации. В связи с чем все процессы в развитии материи в целом и материальных тел происходят пульсациями при общем росте или расширении за счет собственного вещества.

Ключевые слова: материя, диалектика, геология, развитие, гравитация, энергия.

Received: 24 June 2024

Accepted: 16 December 2024

Available online: 31 December 2024

CONTENTS

<i>Khabiyev A.T., S.B. Yulussov, A.K. Tuleshov, O.S. Baigenzhenov, Y.S. Merkibayev, T.E. Baltabay</i> INVESTIGATION OF THE COMPOSITION OF INDUSTRIAL PRODUCTS OF VANADIUM PRODUCTION AND ITS USE FOR THE PRODUCTION OF HEAT-RESISTANT BUILDING MIXES.....	1
<i>Kenzhaliyev B.K., Temirova S.S., Fisher D.E., Baltabekova Zh.A.</i> REMOVAL OF HEXAVALENT CHROMIUM FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY SORPTION WITH ACTIVATED CARBON. REVIEW	8
<i>Dikhanbaev A.B., Dikhanbaev B.I.</i> DEVELOPMENT OF ENERGY-SAVING TECHNOLOGY FOR EXTRACTING VALUABLE COMPONENTS FROM ASH AND SLAG FROM POWER PLANT BOILERS.....	17
<i>Seitmaganbet G.B., Kozlovskiy A.L., Borgekov D.B., Trukhanov A.V.</i> STUDY OF THE PHASE FORMATION MECHANISMS IN COMPOSITE $ZrO_2-Al_2O_3$ CERAMICS WITH THE ADDITION OF A STABILIZING V_2O_5 DOPANT.....	24
<i>Jetimov M.A., Ybraimzhanova L.K., Kambarova E.A., Mamanova S.A.</i> EFFICIENCY OF INDUSTRIAL WASTEWATER TREATMENT USING NATURAL BENTONITE SORBENTS.....	33
<i>Zhaimina V., Mustapayeva S., Omarova G.</i> NEW DATA ON THE STUDY OF SERPUKHOV DEPOSITS OF THE BELEUTI SECTION....	39
<i>Suleymanova P.V.</i> STUDY OF PROCESSES OCCURRING BETWEEN ETHYLNAPHTHALENES AND 1-NAPHTHOL	47
<i>Idyryshev R.B., Zhunusov A.A.</i> A GENERAL PICTURE OF THE DEVELOPMENT OF MOVING ZONES AND PLATFORMS OF THE EARTH'S CRUST AND THEIR METALLOGENY FROM THE POSITION OF THE EXPANDING AND PULSATING EARTH.....	52

МАЗМҰНЫ

<i>Хабиев А.Т., Юлусов С.Б., Тулешов А.К., Байгенженев О.С., Меркибаев Е.С., Балтабай Т.Е.</i> ВАНАДИЙ ӨНДІРІСІНІҢ ӨНЕРКӘСІПТІК ӨНІМДЕРІНІҢ ҚҰРАМЫН ЗЕРТТЕУ ЖӘНЕ ОНЫ ЫСТЫҚҚА ТӨЗІМДІ ҚҰРЫЛЫС ҚОСПАЛАРЫН АЛУ ҮШІН ПАЙДАЛАНУ.....	1
<i>Кенжалиев Б.К., Темирова С.С., Фишер Д.Е., Балтабекова Ж.А.</i> БЕЛСЕНДІРІЛГЕН КӨМІР СОРБЦИЯСЫНЫҢ СУЛЫ ЕРІТІНДІЛЕРІНЕН АЛТЫВАЛЕНТТІ ХРОМДЫ АЛЫП ТАСТАУ. ҚЫСҚАША ШОЛУ.....	8
<i>Диханбаев А.Б., Диханбаев Б.И.</i> ЭНЕРГЕТИКАЛЫҚ ҚАЗАНДЫҚТАРДАҒЫ КҮЛДЕН ЖӘНЕ ШЛАКТАН БАҒАЛЫ КОМПОНЕНТТЕРДІ АЛУДЫҢ ЭНЕРГИЯ ҮНЕМДЕЙТІН ТЕХНОЛОГИЯСЫН ЖАСАУ..	17
<i>Сейтмаганбет Г.Б., Козловский А.Л., Боржекков Д.Б., Труханов А.В.</i> V_2O_5 ТҰРАҚТАНДЫРУШЫ ДОПАНТЫН ҚОСҚАНДАҒЫ $ZrO_2 - Al_2O_3$ КОМПОЗИТТІ КЕРАМИКАЛАРДАҒЫ ФАЗА ПАЙДА БОЛУ МЕХАНИЗМДЕРІН ЗЕРТТЕУ.....	24
<i>Джетимов М.А., Ыбраймжанова Л.К., Камбаров Э.А., Маманова С.А.</i> СУ ҚАЛДЫҚТАРЫН ТАБИҒИ СОРБЕНТ-БЕНТОНИТТЕРМЕН ТАЗАРТУДЫҢ ТИІМДІЛІГІ.....	33
<i>Жаймина В., Мустапаева С., Омарова Г.</i> БЕЛЕУТИ ҚИМАСЫНЫҢ СЕРПУХОВ ТҮЗІЛІМДЕРІН ЗЕРТТЕУ БОЙЫНША ЖАҢА ДЕРЕКТЕР.....	39
<i>Сүлейманова П.В.</i> ЭТИЛНАФТАЛИНДЕР МЕН 1-НАФТОЛ АРАСЫНДАҒЫ ПРОЦЕСТЕРДІ ЗЕРТТЕУ.....	47
<i>Идырышев Р.Б., Жунусов А.А.</i> ЖЕРДІҢ КЕҢЕЙУ ЖӘНЕ БҮКІЛДЕУ ТҮРҒЫСЫНАН ЖЕР ҚЫРТЫСЫНЫҢ ЖЫЛЖЫМАЛЫ АЙМАҚТАРЫ МЕН ПЛАТФОРМАЛАРЫНЫҢ ДАМУЫ МЕН ОЛАРДЫҢ МЕТАЛЛОГЕНИЯСЫНЫҢ ЖАЛПЫ БОЛМЫСЫ.....	52

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Хабиев А.Т., Юлусов С.Б., Тулешов А.К., Байгенженев О.С., Меркибаев Е.С., Балтабай Т.Е.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПРОМПРОДУКТА ВАНАДИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЕГО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖАРОПРОЧНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ.....	1
<i>Кенжалиев Б.К., Темирова С.С., Фишер Д.Е., Балтабекова Ж.А.</i> УДАЛЕНИЕ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ. ОБЗОР.....	8
<i>Диханбаев А.Б., Диханбаев Б.И.</i> РАЗРАБОТКА ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ПО ИЗВЛЕЧЕНИЮ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ЗОЛОШЛАКОВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОТЛОВ.....	17
<i>Сейтмаганбет Г.Б., Козловский А.Л., Боргекев Д.Б., Труханов А.В.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В КОМПОЗИТНЫХ $ZrO_2 -$ Al_2O_3 КЕРАМИК ПРИ ДОБАВЛЕНИИ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДОПАНТА V_2O_5	24
<i>Джетимов, М.А. Ыбрайманова Л.К., Камбарова Э.А., Маманова С.А.</i> ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОЧИСТКИ ПРОМСТОКОВ ПРИРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ- БЕНТОНИТАМИ.....	33
<i>Жаймина В., Мустапаева С., Омарова Г.</i> НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО ИЗУЧЕНИЮ СЕРПУХОВСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ РАЗРЕЗА БЕЛЕУТЫ.....	39
<i>Сулейманова П.В.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ МЕЖДУ ЭТИЛНАФТАЛИНАМИ И 1-НАФТОЛОМ.....	47
<i>Идырышев Р.Б., Жунусов А.А.</i> ОБЩАЯ КАРТИНА РАЗВИТИЯ ПОДВИЖНЫХ ЗОН И ПЛАТФОРМ ЗЕМНОЙ КОРЫ, И ИХ МЕТАЛЛОГЕНИЯ С ПОЗИЦИИ РАСШИРЯЮЩЕЙСЯ И ПУЛЬСИРУЮЩЕЙ ЗЕМЛИ	52

Учредитель: Satbayev University

Регистрация:

Министерство информации и общественного развития Республики Казахстан
№ KZ19VPY00056529 от 30.09.2022

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