

«6D072000 – Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы»  
мамандығы бойынша философия докторы (Ph.D.) дәрежесіне ізденіс

## **МУСАПИРОВА ЛЯЗЗАТ АРХАТОВНА**

### **Үйінділік мыс шлагының гидрometаллургиялық қайта өңдеу технологиясы**

тақырыбындағы диссертациялық жұмысына

## **АҢДАТПА**

### **Зерттеу тақырыбының өзектілігі**

Түсті металдардың, атап айтқанда мырыш пен мыстың кендік базасының сарқылуы бұл шикізаттың жаңа көздерін іздеуді қажет етеді. Мұндай шикізат көзі ретінде пирометаллургиялық мыс өндіру кезінде едәуір мөлшерде түзілетін мыс үйінділік шлагын алуға болады. Үйінділік шлак құрамындағы мыс пен мырыштың мөлшері 2 және 5 мас. % (және одан да көп) жетеді, өз кезегінде, осы көрсеткіш кендегі мөлшерімен сәйкес келеді немесе асып түседі. Мыс үйінділік шлагынан мысты бөліп алудың негізгі әдісі – флотациялық байыту. Флотациялық байыту кезінде құрамында шамамен 8-10 % мыс бар концентрат алынады. Концентраттағы мыс мөлшерінің салыстырмалы түрде төмен болуы, сондай-ақ қалдықтардағы мырыштың толығымен жоғалуы флотациялық байытуды шлақты өңдеудің қолайлы әдісі ретінде қарастыруға мүмкіндік бермейді. Практикада қолданылатын тағы бір әдіс - электр пештерінде шлақтың сарқылуы - энергияны айтарлықтай тұтынуына байланысты экономикалық тұрғыдан қолайлы емес. Бұдан, химиялық реагенттердің сулы ерітіндісімен үйінділік мыс шлагын гидрometаллургиялық өңдеу тиімді болып табылады. Мыс балқытатын зауыттарда қосалқы өнім ретінде бөлінетін күкірт қышқылының едәуір мөлшері шлақты сілтісіздендіру мақсатында осы реагентті қолдануға мүмкіндік туғызады. Алайда, шлақты күкірт қышқылымен сілтісіздендіру жоғары (80-90 °C дейін) температураны талап етеді. Сонымен қатар, темірдің едәуір мөлшері ерітіндіге өтеді, бұл пульпаны әрмен қарай өңдеуін қиындатады. Осылайша, жоғары температураны қажет етпейтін, мыс шлагын гидрometаллургиялық өңдеуін жүзеге асыратын жолын табу өте өзекті және маңызды мәселе болып табылады.

### **Диссертациялық жұмыстың мақсаты**

Мыс пен мырыштың ерітіндіге жоғары дәрежеде бөліп алуын қамтамасыз ететін мыс шлагын механикалық белсендіру және оны күкірт қышқылының сулы ерітіндісімен төмен температурада сілтісіздендіру жағдайларын анықтау.

### **Диссертациялық жұмыстың міндеттері:**

- Күкірт қышқылының сулы ерітіндісінде үйінділік мыс шлак қалдықтарының компоненттерін сілтісіздендіруін сипаттайтын модельді анықтау. Құрамында мыс, мырыш және темір бар минералдардың сілтісіздендіру реакцияларының негізгі кинетикалық параметрлерін анықтау;

- Үйінділік мыс шлак құрамынан күкірт қышқылының ерітіндісіне мыс, мырыш және темірдің бөліп алуына калий дихроматының әсерін анықтау. Шлактағы мыс минералдары құрамының көрсетілген металдардың ерітіндіге өту дәрежесіне әсерін анықтау;

- Планетарлық диірмен мен атритордағы құрғақ және ылғалды механикалық белсендірудің үйінділік мыс шлагының меншікті бетінің өзгеруіне әсерін анықтау. Үйінділік мыс шлагының меншікті бетінің максималды артуын қамтамасыз ететін механикалық белсендіру жағдайларын анықтау;

- Мыс, мырыш және темірдің калий дихроматының қатысуымен күкірт қышқылының ерітіндісіне бөліп алуына мыс шлагын механикалық белсендірудің әсерін анықтау;

- Мыстың бөліп алу дәрежесі мен селективтілігін максималды жоғарылату үшін үйінділік мыс шлагын механикалық белсендіру және калий дихроматының қатысуымен күкірт қышқылының сулы ерітіндісінде сілтісіздендіру жағдайын оңтайландыру;

- Калий дихроматының қатысуымен мыс шлагы қалдықтарын күкірт қышқылымен сілтісіздендірудің сызбанұсқасын жасау.

**Диссертациялық жұмыстың объектісі** - «Kazakhmys Smelting» мыс балқытатын зауыттың (Балқаш қ., Орталық Қазақстан) үйінділік мыс шлагының үлгілері.

**Зерттеу нысаны** - мыс шлагын құрғақ және ылғалды механикалық белсендіру кезінде, сондай-ақ бастапқы және механикалық белендірілген шлакты күкірт қышқылының ерітінділерімен, оның ішінде тотықтырғыштардың қатысуымен сілтісіздендіру кезіндегі болатын процестер.

#### **Диссертациялық жұмыстың ғылыми жаңалығы**

Механикалық белсендіру өңделген материалдың ішкі энергиясының және меншікті бетінің өзгеруімен жүреді. Үйінділік шлактың механикалық белсендіруі сілтісіздендіру кезінде оның компоненттерінің реакцияға түсу қабілетінің өзгеруіне әкеледі деген болжам жасалынды. Өз кезегінде, калий дихроматының тотықтырғыштық қасиетіне байланысты мақсатты минералдардың еруін күшейтіп қана қоймай, сонымен қатар минералдар компоненттерінің сілтісіздендіру жылдамдығының әр түрлілігіне байланысты металдарды жеке іріктеп бөліп алуына мүмкіндік береді.

#### **Зерттеудің ғылыми және практикалық маңыздылығы**

**Ғылыми маңыздылығы.** Диссертациялық зерттеу нәтижелері мыс шлагының механикалық белсендіруі мен оның құрамынан мыс, мырыш пен темірдің гидрометаллургиялық бөліп алу саласындағы білімді кеңейтеді.

**Практикалық маңыздылығы.** Мыс шлагын күкірт қышқылымен сілтісіздендірудің техникалық шешімдері өнеркәсіпте келешекте практикалық қолданысқа ие бола алады және мыс пен мырыштың шикізат базасын кеңейтеді.

## **Қорғауға ұсынылатын негізгі қағидалар**

1. Планетарлық диірмен мен атритордағы мыс шлагының ылғалды механикалық белсендіруі құрғақ механикалық белсендіруіне қарағанда оның меншікті бетінің едәуір артуына әкеледі;

2. Үйінділік шлақтың құрғақ және ылғалды механикалық белсендіруі күкірт қышқылының сулы ерітіндісімен сілтісіздендіру кезінде ерітіндіге мырыш, мыс және темірдің бөліп алу дәрежесін жоғарылатады;

3. Бастапқы және механикалық белсендірілген үлгілерінен калий дихроматының қатысуымен күкірт қышқылының сулы ерітіндісінде сілтісіздендіру кезінде мыс, мырыш және темірдің бөліп алу дәрежесін жоғарылатады;

4. Үйінділік мыс шлагын калий дихроматының қатысуымен күкірт қышқылының сулы ерітіндісімен сілтісіздендіру кезінде мысты мырышпен темірден бөліп, оны ерітіндіге бөліп алуына мүмкіндік береді. Бұл жағдай құрамында темір (негізінен фаялит) және мырыш (негізінен мырыш ферриті) бар минералдардың еру жылдамдығымен салыстырғанда мыс сульфидті минералдардың еру жылдамдығының жоғары болуынан туындайды.

### **Зерттеудің негізгі қорытындылары:**

1) Үйінділік мыс шлагынан мыс, мырыш және темірдің күкірт қышқылының сілтісіздену кинетикасы сфералық модельмен сипатталады. Бұл металдардың 298, 313 және 323 К температурада сілтісіздендіру жылдамдығының лимиттеуші сатысы химиялық реакция болады. Мыс, мырыш және темірдің сілтісіздендіру реакцияларының активтендіру энергиясы, сәйкесінше 28,1; 23,1 және 16,5 кДж/моль. Металдардың ерітіндіге максималды өтуі 70 °С температурада; сілтісіздендіру ұзақтығы 1 сағат; соңғы рН 2,3; араластырғыштың айналу жылдамдығы 300 айн./мин жағдайында Cu 58.7 %; Zn 84.2 %; Fe 79.7 % болды.

2) Калий бихроматы күкірт қышқылымен сілтісіздендіру кезінде мысты мырыш пен темірден бөліп алуына мүмкіндік береді. Мысты ерітіндіге бөліп алу шлақ құрамындағы мысқұрамдас минералдарға тәуелді. Сілтісіздендіру (С:Қ = 67;  $\tau$  = 2 сағ.; T = 298 К; 450 айн./мин; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0,5 моль/л; [K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] = 0,5 моль/л) кезінде құрамында халькопирит, ковеллит және халькоцит бар шлактан металдардың бөліп алу дәрежесі, %: Cu - 68,0; Zn 4.1; Fe - 5.0 болды. Құрамында халькопирит бар шлактан, дәл осындай жағдайларда (С:Қ қатынасы бұл жағдайда 75 -ке тең) металдардың бөліп алу дәрежесі, %: Cu - 34,2; Zn 2.1; Fe - 4.9 болды.

3) Планетарлық диірменде де, атриторда да шлақтың құрғақ және ылғалды механикалық белсендіруі меншікті бетінің артуына әкеледі. Планетарлық диірменде ылғалды механикалық белсендіру ең жоғары тиімділікті көрсетті. Механикалық белсендіруді 75 минутқа қосқанда (1200 айн./ мин; шарлар массасының үлгіге қатынасы 40: 1) шлақ үлгісінің меншікті беті 68,2 есе өсті.

4) Шлақты механикалық белсендіру дихромат иондарының қатысуымен күкірт қышқылымен сілтісіздендіру кезінде ерітіндіге мысты бөліп алу дәрежесінің жоғарылауына әкелді, ал темір мен мырыштың бөлініп алынуы

шамалы ғана өсті. Мыс селективтілігі темір мен мырыш минералдарымен салыстырғанда мыс минералдарының еру жылдамдығының жоғарылауымен байланысты.

5) Атриторда белсендірілген шлакты сілтісіздендірудің оңтайландырылған келесі жағдайлары 87,31 % мысты бөліп алуды қамтамасыз етті:  $[K_2Cr_2O_7] = 0,15 \text{ M}$ ;  $[H_2SO_4] = 0,5 \text{ M}$ , сілтісіздендіру уақыты 120 мин, С:Қ = 75). Селективтілік дәрежесі 95,44 % мыс келесі оңтайландырылған жағдаймен қамтамасыз етілді:  $[K_2Cr_2O_7] = 0,03 \text{ M}$ ;  $[H_2SO_4] = 0,1 \text{ M}$ , сілтісіздендіру уақыты 30 мин, С:Қ = 75). С:Қ қатынасының 10-ға дейін төмендеуімен мысты бөліп алудың шамалы ғана төмендеуі байқалды (атриторды қолданған кезде 78,2 -ден 73,7 % -ға дейін және планетарлық диірменді қолданғанда 77,5 -тен 71,9 % -ға дейін), бұдан ұсынылған схемаларды өнеркәсіпте қолдануға мүмкіндігін көрсетеді.

6) Мыс шлагын гидрометаллургиялық өндеудің технологиялық схемасы ұсынылды. Схемаға бастапқы шлакты ұсақтау, шлакты атриторда ылғалды механикалық белсендіру, калий дихроматының қатысуымен күкірт қышқылының ерітіндісінде екі сатылы сілтісіздендіру және сүзу сатылары кіреді. Бірінші кезеңде келесі жағдайлар қолданылады: атритордағы ылғалды механикалық белсендіру, механикалық белсендірудің ұзақтығы 75 мин, шарлар массасының үлгі массасына қатынасы 40:1, айналу жылдамдығы 1200 айн./мин; күкірт қышқылының (0,1 М) сулы ерітіндісімен  $K_2Cr_2O_7$  (0,03 М) қатысуымен С:Қ = 10 кезінде кейінгі сілтісіздендіру.

#### **Диссертацияның ғылыми және мемлекеттік бағдарламалармен байланысы**

Диссертациялық жұмыс, әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті мен Словакия Ғылым академиясының Геотехника институты біріккен зерттеулер аясында, сондай-ақ Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі Ғылым комитетінің гранттық қаржыландыру жобасы аясында (No AP08856414) жүргізілді.

#### **Докторанттың әр жарияланымды дайындауға қосқан үлесінің сипаттамасы.**

Докторант «Selective room-temperature leaching of copper from mechanically activated copper smelter slag» (2021, Vol. 12, P. 2011-2025. IF 5.039. Quartile Q1 <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.090>) мақаласын «Journal of Materials Research and Technology» басылымында жарыққа шығару үшін сілтісіздендіру және механикалық белсендіру жұмыстарын жүргізді, эксперименттік деректерді алды, эксперименттік нәтижелерді өндеуге және түсіндіруге тікелей қатысты.

Докторант «Copper smelter slag leaching by using  $H_2SO_4$  in the presence of dichromate» (2019, Vol.54, P.657-662. IF 0.806 Quartile Q3) мақаласын «Journal of Chemical Technology and Metallurgy» басылымында жарыққа шығару үшін сілтісіздендіру жұмыстарын жүргізді, эксперименттік деректерді алды, эксперименттік нәтижелерді өндеуге және түсіндіруге тікелей қатысты.

Докторант «Sulfuric acid leaching of copper smelting slag» (2018.– Vol. 15, – P. 47-53). мақаласын «Herald of the Kazakh – British Technical University» басылымында жарыққа шығару үшін сілтісіздендіру жұмыстарын жүргізді, эксперименттік деректерді алды, эксперименттік нәтижелерді өңдеуге және түсіндіруге тікелей қатысты.

Докторант «Влияние механической активации на скорость выщелачивания отвального медного шлака в растворе серной кислоты» (2018.– С.478) тезисті «Материалах IX научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы» конференция материалдарында жарыққа шығару үшін сілтісіздендіру жұмыстарын жүргізді, эксперименттік деректерді алды, эксперименттік нәтижелерді өңдеуге және түсіндіруге тікелей қатысты.

Докторант «Mechanical activation and subsequent leaching of copper smelter slag» (2018.– С.478) тезисті «Proceedings of the 10th International Beremzhanov congress on chemistry and chemical technology» конференция материалдарында жарыққа шығару үшін сілтісіздендіру және механикалық белсендіру жұмыстарын жүргізді, эксперименттік деректерді алды, эксперименттік нәтижелерді өңдеуге және түсіндіруге тікелей қатысты.

Докторант пайдалы модельге № 5741 «Способ извлечения меди из шлаков медеплавильного производств» (12.02.21 ж.) және № 4900 «Способ извлечение меди из отвальных медных шлаков» (10.01.20 ж.) рәсімдеу үшін сілтісіздендіру жұмыстарын жүргізді, эксперименттік деректерді алды, эксперименттік нәтижелерді өңдеуге және түсіндіруге тікелей қатысты.

#### **Диссертацияның көлемі мен құрылымы**

Диссертация кіріспеден, төрт бөлімнен, қорытындыдан және пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыс 100 беттен тұрады, 36 суреттен, 22 кестеден және 124 библиографиялық сілтемеден тұрады.