

## ҚАЛАЙЫ ҚҰРАМДЫ ШИКІЗАТТЫ КЕШЕНДІ ҚАЙТА ӨҢДЕУ



(a)  $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$



(б)  $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  (У)



(c)  $t = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$



(д)  $t = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$  (У)



(e)  $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$



(ф)  $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$  (У)

Қазақстан Республикасы  
ғылым және жоғары білім министрлігі

«Торайғыров университеті»  
коммерциялық емес акционерлік қоғамы

Сапинов Р. В.

**ҚАЛАЙЫ ҚҰРАМДЫ  
ШИКІЗАТТЫ КЕШЕНДІ ҚАЙТА  
ӨҢДЕУ**

Монография

Павлодар  
Toraighyrov University  
2026

УДК 669.63  
ББК 34.333.6  
С21

**Рекомендовано к изданию Учёным советом  
НАО «Торайгыров университет»  
(№ 11 хаттама, 2026 жылғы 28 мамыр)**

**Рецензенттер:**

Б. В. Сырнев – техника ғылымдарының докторы, профессор, «Алтай» Шығыс Қазақстан өңірлік технопаркі» ЖШС;

С. В. Мамяченков – техника ғылымдарының докторы, профессор, аға ғылыми қызметкер, Ресей Федерациясының тұңғыш Президенті Б. Н. Ельцин атындағы Орал федералдық университетінің түсті металдар металлургиясы кафедрасының меңгерушісі, Екатеринбург қ., Ресей Федерациясы.

Ж. К. Мусина – техника ғылымдарының кандидаты, Торайгыров университетінің профессоры

**Сапинов Руслан Викторович**

С21Қалайы құрамды шикізатты кешенді қайта өңдеу: монография /  
Р. В. Сапинов – Павлодар: Toraighyrov University, 2026. – 156 с.

ISBN978-601-345-777-2

Монографияда қалайы қасиеттерін, құрамында минералды және техногендік қалайы бар шикізатты өңдеудің заманауи әдістерін, қалайы алу және тотықсыздандыру процестерін, сондай-ақ технологиялардың тиімділігі мен экологиялық тазалығын арттыру мақсатында электрондық қалдықтарды қайта өңдеуді талдауға арналған зерттеу нәтижелері келтірілген.

Бұл монография металлургиялық және химиялық бейіндегі инженерлік-техникалық қызметкерлерге, ғылыми-зерттеу институттарының қызметкерлеріне, сондай-ақ жоғары оқу орындарының студенттері мен магистранттарына және докторанттарына арналған құнды еңбек.

УДК 669.63  
ББК 34.333.6

© Сапинов Р.В. 2026

ISBN978-601-345-777-2

© Торайгыров Университет, 2026

Материалдардың сенімділігі, грамматикалық және орфографиялық қателіктер үшін авторлар мен құрастырушылар жауап береді

## Кіріспе

Қалайы бұл адамзатқа белгілі ең көне металдардың бірі. Оны қолдану тарихы мыңдаған жылдарға созылып, қола дәуірінен бастау алады, сол кезеңде мыс пен қалайы қорытпасы құрал-саймандар, қару-жарақ пен ыдыс-аяқ жасауда негізгі материал болып табылды. Ұзақ тарихына қарамастан, қалайы химиялық, физикалық және технологиялық қасиеттерінің ерекше үйлесімі арқасында қолданылуы бүгінгі күні де адамзаттың дамуына қажетті және аса маңызды материалдардың бірі болып отыр.

Бұл жұмыста қалайының негізгі сипаттамалары, оның физикалық, химиялық, механикалық және технологиялық қасиеттері, сондай-ақ қазіргі заманғы өнеркәсіптегі қолданылу аясы мен рөлі қарастырылды. Қалайы (химиялық таңбасы — Sn, латын сөзі \*stannum\*) периодтық жүйенің IV тобының р-элементтеріне жатады. Бұл металдық жылтыры бар жеңіл түсі күміске ұқсайтын металл. Қалайының атомдық нөмірі елу, атомдық массасы - 118,71 а.е.м. құрайды. Қалайының тығыздығы 7,31 г/см<sup>3</sup> құрайды, бұл басқа түсті металдарға қарағанда салыстырмалы түрде жеңіл болып есептеледі. Қалайының балқу температурасы шамамен 231,9 °С болса ал қайнау температурасы шамамен 2602 °С құрайды. Қалайының балқу температурасының төмендігі оны ыңғайлы материал ретінде дәнекер өндірісінде қолдануға сонымен қатар қорғаныш қаптамаларына пайдалануға мүмкіндік береді. Полиморфизм қасиетіне байланысты қалайы әртүрлі кристалдық формаларда бола алатын қасиетке ие. Ол қалыпты бөлме температурасында металдық қасиетті бар тұрақты β түріндегі ақ қалайы болса, ал температура 13,2 °С төмендегенде ақ қалайы α пішіндегі (сұры қалайыға) жартылай өткізгіштік қасиеттері бар ұнтақ, морт сынғыш затқа айналады. Аталған процесс тарихта өзінің «қалайы обасы» деген атаумен белгілі болды және бұл қалайы өндірісіне өзінің кері әсерін тигізіп, бұйымдарды төмен температурада ұзақ уақыт сақтау кезінде үлкен проблемаларға алып келді. Қалайы химиялық қасиеттеріне байланысты белсенділігі орташа металдарға жатады. Бұл қалыпты жағдайда қалайының ауада тотығуға төзімділігін артыратын, металды оттегімен одан әрі әрекеттесуінен қорғайтын жұқа тығыз оксидті қабықша түзеді. Бұл пассивациялаушы қабықша қалайының коррозияға төзімділік қасиетінің жоғары болуының ең негізгі себептерінің бірі болып табылады. Қыздыру процесінде қалайы оттегімен белсенді әрекеттесу арқылы қалайы диоксиді (SnO<sub>2</sub>) түзіледі. Қалай қышқылдармен де сілтілермен де әрекеттеседі, бірақ бұл әрекеттесу оның белсенділігіне байланысты

әртүрлі жүреді. Мысалы, тұз қышқылымен әрекеттесу нәтижесінде сутегіні бөлу арқылы қалайы хлориді ( $\text{SnCl}_2$ ) түзіледі. Азот қышқылымен қалайы әрекеттескенде оның бетінде реакцияны тежейтін оксид қабаты түзіледі. Ал сілтілі ерітіндіде және тотықтырғыш болған жағдайда гидроксостаннат түзілуі мүмкін. Қалайының ең бір қызықты ерекшелігі тағамдық қышқылдарға төзімді болып келуі, бұл оны тамақ өнеркәсібінде нақтырақ атап көрсетсек консервілердің ішкі бетін қаптауға пайдалануға мүмкіндік береді. Қалайының қатылығы мен беріктігі төмен болғандықтан оңай пышақпен кесіледі, бөлме температурасында жеңіл деформацияланады, сонымен қатар өте жақсы икемділік пен соғып өңдеу қасиеттеріне ие. Бірақ, жоғарыда атап өткеніміздей температураның төмендеуі оның қасиеттің күрт өзгертіп морт сынғыш металға айналдырады. Қалайының механикалық қасиеттеріне келсек, созылу беріктігінің шегі төмен жуықтап 4-6 кгс/мм<sup>2</sup>, ал серпімділік модульі 4,9·10<sup>4</sup> МПа құрайды. Осы қасиеттеріне байланысты тірек құрылымдарына таза қалайыны қолдануға болмайды, бірақ қалайы өзінің нашар қасиеттеріне қарамастан, әсіресе мыс, сурьма, қорғасын және басқа металдармен жүйелі түрде үйлесімін тапқан қорытпалардың өте қажетті құрамдас бөлігі болып табылады. Қалайы құю, илемдеу және аптау (көнімділік) әдістерін қолдауға ыңғайлығы, оның қорытпаларының сұйыққаққыштық қасиеттерінің жақсы болуы, олардан күрделі пішіндегі бұйымдарды жасауға мүмкіндік береді.

Сонымен қатар ол метал бөлшектерін біріктіріп дәнекерлеу материалын өндіруде ең негізгі өндірістің шикізаты ретінде кеңінен қолданылады. Қалайының маңызды технолоиялық қасиеттерінің бірі оның басқа металдармен жоғары жұққыштығы (байластырғыштығы) дәнекерлеуде берік және герметикалық қосылыстарды жасауға мүмкіндік береді. Балқу температурасының төмен боулына байланысты қалайы қорытпаларын аса қыздырмай қолдануға болады, бұл электроника өндірісінде электронды компоненттерді бір бірімен дәнекерлеу кезінде өте маңызды болып табылады. Оның өнеркәсіптік маңызы зор болғандықтан, сондықтан таза қалайы салыстырмалы түрде аз қолданылады. Мысалы, адамат тарихындағы өз орыны бар беріктігі, тозуға және коррозияға төзімділігі жоғары қалайы мен мыстың ең көне қорытпаларының бірі қола. Қола қорытпасы бүгінгі таңда машинажасауда, аспаб өнеркәсібінде, ыдыс аяқ және мүсін жасауда, сәндік қолданбалы өнерде кеңінен қолданылады.

Қалайы құю машиналарында қолданылатын типографиялық қорытпаның бөлігі болып табылады, онда ол төмен балқу температурасы мен жақсы сұйыққаққыштықты қамтамасыз етеді.

Сондай-ақ, қалайы мен қорғасыннан жақсы үйкеліске қарсы қасиеттері бар мойынтірек қорытпалары (баббиттер) жасалады.

Электроникада қалайы мен күміс, қалайы мен мыс негізіндегі қорғасынсыз дәнекерлер кеңінен қолданылуы экологиялық талаптардың ерекшелігіне байланысты өзекті мәселе болып табылады. Қалайы әр түрлі салаларда кеңінен қолданылады.

Ең маңызды бағыттар:

- дәнекерлеуде қолдану, тотығуды болдырмау үшін өткізгіштерді қаптау;

- өнімдерді металдармен жанасудан қорғау үшін қаңылтыр банкалардың ішкі бетін аптау;

- флоат-процесінде қолдану, онда шыны балқытылған қалайы бетінде «қалқып», тегіс бетті қамтамасыз етеді;

- зергерлік бұйымдар, мүсіндер, кәдесыйлар жасау үшін;

- мойынтіректерді, төлкелерді, механизмдердің бөлшектерін жасау үшін;

- әртүрлі болаттар мен қорытпаларда легирлеуші компонент ретінде.

Қалайының артықшылықтарының бірі-оның адамдар мен қоршаған ортаға салыстырмалы түрде зиянсыздығы. Осының арқасында қалайы мен оның қосылыстарын тамақ және медицина саласында қолдануға болады. Бірақ, әсіресе құрамында ауыр металл қоспалары бар кендерді өндіру және өңдеу кезінде топырақ пен су объектілеріндегі концентрацияны бақылау қажет. Экономикалық тұрғыдан қалайы стратегиялық маңызды ресурс болып табылады. Негізгі кен орындары Оңтүстік-Шығыс Азияда (Малайзия, Индонезия, Қытай), сондай-ақ Оңтүстік Америка мен Африкада шоғырланған. Қалайыға сұраныс тұрақты түрде жоғалар келеді, әсіресе электроника өндірісінің және экологиялық стандарттардың өсуіне байланысты.

Қалайы - пайдалы физика-химиялық, технологиялық және экологиялық қасиеттерді біріктіретін бірегей металл. Ол чиптерді дәнекерлеуден бастап өнер туындыларын жасауға дейін әртүрлі салаларда қолданылады. Қалайыға деген тұрақты қызығушылық жаңа материалдардың дамуымен, экологиялық қауіпсіздікке қойылатын талаптармен және электроникадағы сенімді қосылыстардың қажеттілігімен байланысты. Оның қолжетімділігін, төмен уыттылығын және функционалдық артықшылықтарын ескере отырып, қалайы көптеген ондаған жылдар бойы маңызды өнеркәсіптік металл болып қала береді.

Кейбір елдер стратегиялық материалдар санатына енгізген қалайыны өндіру, өңдеу және пайдалану мәселесінің ерекше

өзектілігін ескере отырып, автор бүкіл әлемде және Қазақстан Республикасында қалайы өнеркәсіп саласының қазіргі жағдайына шолу жасап, жалпы сипатама беруді мақсат еткен. Бұл монография-автордың диссертациялық ғылыми зерттеу жұмыстарының өзара байланысқан, логикалық тұрғыдан сабақтас жалғасы болып табылады.

Монография бірінші тауараында қалайы қоры, қалайы құрамды минералдық және техногендік шикізатты өңдеу әдістері, қалайыны қолдану салалары және соңғы он жылдағы бағаларының өзгеру тенденциялары туралы жалпы мәліметтер келтірілген.

Екінші тарау Қазақстан Республикасының құрамында қалайы бар түрлі шикізатты өңдеу мүмкіндігін зерттеуге арналған. Техногендік ретінде Белогорск байыту комбинатының байыту қалдықтары пайдаланылды. Минералды шикізат Сырымбет кен орнының кенімен ұсынылған. Шикізатты өңдеудің заманауи әдістері мен қасиеттерін талдау негізінде күрделі жабдықты қажет етпейтін қарапайым тәсілдер ұсынылады. Монографияда ұсынылған техногендік, электрондық қалдықтарды кешенді өңдеу кезіндегі технологиялық шешімдер, олар байытудың әртүрлі түрлерін біріктіруден, тотықсыздандырғыштардың экологиялық түрлерін және қарқынды сәулеленуді қолданатын заманауи тәсілдерді қолданудан тұрады. Осылайша, бағалы металдарды өндіріп қана қоймай, қоршаған ортаға жүктемені азайтуға да болады. Ультрадыбыстық және басқа да интесификациялық сәулелерді, сондай-ақ баламалы тотықсыздандырғыштарды қолдану өте перспективалы және Жасыл экономика принциптеріне сәйкес келеді.

Автор монографияны дайындау барысында жан-жақты қолдауы мен құнды сыни пікірлері мен зерттеу нәтижелерінің жүйелі түрде баяндалуына қолдау көрсеткені үшін ғылыми жетекшісі, техника ғылымдарының кандидаты, профессор Наталья Анатольевна Куленоваға шынайы алғысын білдіреді.

Оның жоғары кәсіби деңгейде, терең теориялық және құнды ғылыми-әдістемелік кеңестері зерттеу жұмысының мазмұны мен сапасының артуына зор ықпалын тиізді. Сонымен қатар автордың ғылыми көз қарасының қалыптасуына және зерттеу нәтижелерін жүйелі, мазмұнды түрде ұсынуына үлкен мүмкіндік берді.

## **1 Қалайы металының негізгі сипаттамалары және өнеркәсіптегі маңызы (өндірістегі рөлі)**

Қалайы барлық менделеев кестесіндегі элементтердің ішінде салыстырмалы атомдық массалары 112 ден 124 дейінгі тұрақты ең көп изотобы (10) бар атомдық нөмірі 50 және атомдық салмағы 118,71 болатын IV топтың элементі. Қалайы әдетте +2 немесе +4 тотығу күйінде болады, қалайы (IV) тұрақты болады. Жер қыртысының қалайы мөлшері салыстырмалы түрде жоғары емес, миллионға екі бөлікке жуық (ppm) [1]. Қалайы кендері бай (1,0%-дан астам), орташа (0,4-1,0%), кедей (0,2-0,4%) және өте кедей (0,1-0,2%) болып бөлінеді. Табиғи минералды шикізаттан қалайы алу кезіндегі негізгі минерал - касситерит ( $\text{SnO}_2$ ) [2], ал қалайының аз ғана бөлігі станнин, цилиндрит, франкеит, канфилдит және теаллит сияқты минералдардан алынады. Қалайы тағаммен әрекеттеспейтіндіктен, ол тағамдық (ақ) қаңылтыр өндірісінде қорғаныс қаптама ретінде қолданылады. Сондай-ақ, қалайы электр және электроника өнеркәсібінде кеңінен қолданылады. Электрондық өнеркәсіп электронды компоненттерді баспа платаларын монтаждауға және электр тізбектерін қосу үшін қолданылатын әр түрлі дәнекерлеуді [3] жасауға көп мөлшерде қалайы пайдаланылады. 2023 жылы әлемдегі ең ірі қалайы өндірушілер ҚХР (30%), Индонезия (24,4%) және Мьянма (12,2%) болып табылды. Сонымен қатар ҚХР-тазартылған қалайының ең ірі тұтынушысы [4]. 2024 жылдың тамызында қалайы тоннасының бағасы 2023 жылдың тамызымен салыстырғанда COVID-19 пандемиясының және басқа факторлардың әсерінен 20000 АҚШ долларына өсіп [5] 36065 АҚШ долларын құрады [6]. Алайда, 2025 жылдың аяғында қалайы бағасы 45640 АҚШ долларын құрап, тұрақты өсімді көрсетті [7]. Әлемде жылына 300 мың тоннаға жуық қалайы өндіріледі. 2019 жылы экономикалық тұрғыдан өндіруге тиімді әлемдік қалайы минералының қоры небәрі 4,7 млн. т құрады [8]. 2025 жылдың соңына қарай қалайы қоры 4,2 млн. тоннаны құрады [9]. Қалыптасқан әлемдік үрдістер жағдайында қалайының минералды қоры тарихи перспективада қысқа мерзімге жетуі мүмкін. Сондықтан, әсіресе жоғарыда айтылғандай, өндірілген барлық қалайының 49% - на дейін кететін электронды қалдықтардан қалайыны қайта өңдеу мәселелері өте өзекті болып отыр. Көптеген елдер қалайыны стратегиялық материалдар ретінде танып [10], ұлттық қауіпсіздік мәселелерін қалайы өндірісінің дамуымен тікелей байланыстырды. Үнемі өсіп келе жатқан әлемдік сұраныс пен Қазақстанның меншікті электрондық өнеркәсібінің дамуы аясында [11] Қазақстанда

құрамында қалайы бар шикізатты қайта өңдеудің жағдайы [142] мен перспективаларын бағалау бүгінгі таңда өте өзекті болып отыр, өйткені қолда бар қалайы минералдық шикізатының қорларына қарамастан, Қазақстанда өзіндік қалайы металлургиясы қалыптаспаған. Бұл жұмыста минералды, техногендік және электронды қалайы бар шикізатты өңдеудің қолданыстағы және әзірленіп жатқан әдістеріне қысқаша талдау [142], сондай-ақ құрамында қалайы бар әртүрлі шикізатты өңдеудің әзірленіп жатқан процесінің физика-химиялық және технологиялық негіздемесі жүргізілді. Құрамында қалайы бар шикізатты өңдеу технологиясы оның құрамындағы қалайы түріне байланысты. Қалайы оксидінің тотықсыздануы ( $\text{SnO}_2$ ) салыстырмалы түрде қарапайым болғандықтан, қалайы гравитациялық байыту әдістерімен алынған қалайы концентратын балқытуды қамтитын пирометаллургиялық тотықсыздану процестері арқылы кеннен алынады [12]. Минералды табиғи шикізат бүгінгі күнге дейін қалайының негізгі көзі болып қала береді. Алайда, байыту кезеңінде де қалайының көп мөлшері қалдықтармен бірге кетеді. Қалайының бір бөлігі концентраттарды металлургиялық өңдеу сатысында шығынға ұшырайды. Мұның бәрі құрамында қалайы бар минералды шикізатты өңдеудің қолданыстағы технологияларының тиімділігін арттыру қажеттілігін көрсетеді. Қождардан және төмен сортты материалдан қалайы ұшпа бейорганикалық қалайы қосылыстарын, атап айтқанда оксидті, сульфидті немесе екі валентті қалайы хлоридін қалыптастыру үшін сублимация арқылы алынады [13]. Қалайы концентраттары байыту фабрикаларының (құмдардың) қалдықтарынан гравитациялық әдістер және/немесе флотация арқылы алынады, содан кейін пирометаллургиялық тәсілдермен тотықсыздандырылады [14]. Қазақстан аумағында қалайының техногендік көздері бар, сондықтан оларды қайта өңдеу мүмкіндігін зерделеу өзекті болып табылады. Гидрометаллургиялық және пирометаллургиялық әдістерді қолдану арқылы электрондық қалдықтардан қалайы алуға болады [15]. Жүргізілген ғылыми зерттеулердің нәтижесі көрсеткендей электрондық қалдықтардан түсті металдарды соның ішінде мысты және асыл металдарды [142] алу үшін қолданылатын пирометаллургиялық әдістер қарапайым және тиімді болып есептеледі. Пирометаллургиялық әдістің кең қолданыс тапқанына қарамастан бірқатар кемшіліктерін атап көрсетуге болады, темірді, алюминийді бөліп ала алмауы, сонымен қатар энергия шығындарының көп болуы, диоксиндер мен галоген сияқты улы қосылыстардың жанама өнімдерінің көптеп бөлінуі және тек қана құрамында асыл

металдардың концентрациясы жоғары мөлшердегі электрондық қалдықтарды өңдеумен ғана шектелуі [16].

Гидрометаллургиялық әдіспен электрондық қалдықтардан металдарды шаймалау үшін сілтілік немесе қышқылдық еріткіш ерітінділер пайдаланылады [142]. Гидрометаллургиялық әдістің пирометаллургиялық әдіспен салыстырғанда еріту процесінде нақты бөліп алуға қажетті металды бөліп алу мүмкіндігінің дәлдігі, процестің нәтижесін алдын ала есептеп болжам жасау мүмкіндігі, процесті сыртқы параметрлері арқылы оңай реттеп бақылауға болатындығы, яғни рН өзгерту арқылы металдың еруін реттеуге болады, температураны өзгертіп реакция жылдамдығын бақылау, сонымен қатар процесті жеделдетіп тоқтатуға мүмкіндік бар, процесті жүргізу кезінде жалпы шығындардың аз болуы, қоршаған ортаға зиянды әсерінің салыстырмалы түрде аздығымен және металды бөліп арудың тиімділігімен ерекшеленеді. Шаймалау үшін сілтілердің және қышқылдардың сулы ерітінділері, патша арағы, концентрацияланған қышқылдар пайдаланылады. Электролиз, цементация және электрлік тұндыру әдістері өнімдік ертіндіден қалайыны бөліп алу үшін қолданылады [16, б. 170]. Қазіргі таңда электрондық қалдықтардан қалайыны бөліп алу үшін қайта өңдеудің [142] алауан түрлі әдістері белгілі, бірақ олардың барлығының тиімділіктері төмен яғни көрсеткіш 10 пайыздан асауы дәлел болып табылады [17]. Жоғарыда қарастырылған сұрақтардың барлығын ескере отырып, энергия мен ресурстарды үнемдеу мақсатында оларды азайтуға мүмкін болатын әдістерді әзірлеу арқылы электрондық қалдықтарды қайта өңдеу тиімділігін арттыру. Осыған байланысты қалайыға сұраныстың артуы, бағаның өсуі және шикізат базасының сарқылуы есебінде минералды шикізатты, техногендік және электрондық қалдықтардан қалайыны бөліп алу процестерін зерттеудің қажеттілігін тудыру арқылы бұл мәселені өзекті етеді және осыдан қалайы құрамды шикізаттың әртүрлі түрлерін өңдеудің тиімді схемаларын әзірлеу. Бүгінгі таңда Қазақстанның қалайы өнеркәсібі қалыптасу сатысында. ҚР қалайы минералды-шикізат базасы әлемдік қалайы саласының дамуына елеулі үлес қосуға мүмкіндік береді. Сонымен, халықаралық қалайы қауымдастығының (ITA) бағалауы бойынша Сырымбет қалайы кен орны қалайы қоры бойынша бірінші орында және әлемдегі игерілмеген он бес қалайы кен орнының ішіндегі ең болшағы зор кен орындарының бірі болып табылады [17]. Кен орнының кеніндегі негізгі өнеркәсіптік құнды компонент негізінен касситерит түрінде кездесетін қалайы болып табылады. Қалайы мөлшері 0,44-тен 0,8% - ға дейін аралықта және орташа 0,6% құрайды, кенде вольфрам

(0,172%), 4 г/т дейін күміс және 0,15 г/т аспайтын алтын, молибден (0,022%), мырыш (0,026%) бар. Байыту схемасын таңдау үшін жүргізілген барлық ғылыми-зерттеу жұмыстары кенді байыту қиын деп сипаттайды. Бұл бос жыныстың жұқа бөлшектерінің (шламдарының) жоғары болуына және касситериттің концентратқа бөліп алуына кедергі жасайтын жоғары тығыздықтағы темірлі минералдардың едәуір мөлшеріне байланысты [18]. Қазіргі уақытта аталған кен орнын игерумен «Tin One Mining» АҚ компаниясы айналысады. Перспективада 14 жыл бойы 90,4 мың тонна қалайы өндірумен өндіріспен жоспарланған. Бұл ретте қолданылатын технология қалайының 55-тен 60% - на дейін алуға мүмкіндік береді [19]. Алайда, жоғарыда айтылғандай, құрамында қалайы бар минералды қорлар шексіз емес. Осы фактіні ескере отырып, игеруге экономикалық тиімді минералды қорлар азайған сайын, техногендік қалайы кен орындары өте сұранысқа ие болады. Қазақстанда Белогорск кен байыту комбинатының байыту қалдықтары сияқты техногендік қалайы кен орындары да бар. Ондағы қалайы мөлшері салыстырмалы түрде аз (шамамен 0,01%) [20], бірақ технологияның дамуымен және минералды қорлардағы қалайы мөлшерінің азаюымен оларды игеру өзекті мәселе болып табылады. Техногендік қалдықтардан басқа Қазақстанда жыл сайын қалайы құрамды электрондық қалдықтардың көп мөлшері пайда болады [142]. 2019 жылы электрондық қалдықтардың 172 мың тоннасы түзілген [21]. Орта есеппен алғанда 4% [22], бұл шамамен 6800 тонна қалайы бар баспа платалары. Қазақстанда минералды, техногендік және электрондық қалдықтардан қалайыны алу бойынша жұмыстар жүргізілмейді. Әлемде қалайы өндіру өнеркәсіпорындарының негізгі минералдық кен орындарының сарқылуымен, сұраныстың тұрақты артуы және бағаның өсуімен байланысты отандық қалайы өнеркәсібін дамыту мәселесі өте өзекті мәселердің бірі болып отыр [142]. Осыдан қалайы өнеркәсібінің әлемдік мәселелері Қазақстанның қалайы металлургиясы үшінде өзінің әсері бар. Қалайыны қайта өңдеудің салыстырмалы түрде төмен көрсеткіші бұл мәселеге жаңа серпін мен соңғы 10 жылда жүргізілген аналитикалық шолулар минералды [23] және электрондық [24], техногендік [25] шикізаттан қалайыны бөліп алудың жаңа тиімді әдістерін әзірлеу қажеттілігін көрсетеді. Қалайы құрамды отандық минералды шикізатты құрамында қалайыдан басқа түсті металдардың және басқада құнды компоненттердің болуы байытуды қиындатады және осыдан пайдалы компоненттерді барынша бөліп алу арқылы өңдеудің кешенді әдістерін жасау қажет. Бұл өз кезегінде құрамында құнды компоненттері бар техногендік кен

орындарының пайда болмауына және қалайы өнеркәсібінің коммерциялық тартымдылығын жақсартуға мүмкіндік береді [142]. Байыту құмдарының құрамында қалайы касситерит түрінде кездесетіндіктен бұл техногендік материалды одан әрі қарай өңдеу минералдық шикізаттан қалайыны алуға ұқсас гравитациялық және флотациялық әдістермен байыту ұсынылған. Бірақ, дүниежүзіндегі жектеші металлург ғалымдардың пікірінше құрамында қалайы бар электрондық қалдықтарды қайта өңдеу ерекше ғылыми және өндірістік маңызға ие, өйткені жыл сайын баспа платаларына электрондық компоненттерді орнату үшін қолданылатын дәнекерді өндіруге жұмсалатын қалайының жалпы көлемі ұлғайып жалпы өндірістің 49 пайызына жетті. Осыған қарамастан дүниежүзінде дәнекерге жұмсалып жатқан қалайыны қайтадан экономикалық және технологиялық циклге қосу үшін қайта өңдеу көлемінің көрсеткіші өте төмен [26]. Ал бұл көрсеткіштерге сәйкес Қазақстанда қалайыны қайта өңдеу туралы (рециклинг) мүлдем ақпараттар жоқ, бұл электрондық қалдықтарды өңдеу арқылы қалайыны бөліп алу мәселесінің Қазақстан үшін өзекті екенін көрсетеді.

Электрондық қалдықтарды қайта өңдеуде де пирометаллургиялық және гидрометаллургиялық әдістер қолданылады. Көптеген зертеуші ғалымдардың пікірінше пирометаллургиялық әдіспен салыстырғанда құрамында қалайы бар электрондық қалдықтарды қайта өңдеуде гидрометаллургиялық әдістерді қолдану экологиялық және экономикалық жағынан тиімді болып есептеледі [27]. Өнімдік ертіндіге қалайыны еріту үшін реагенттер ретінде әртүрлі қышқылдарды қолдану ұсынылады. Бірақ, ұсынылған гидрометаллургиялық әдістің кемшіліктері баршылық, айталық экологиялық және экономикалық тиімділікке қойылатын талаптарға толық сәйкес келмейтін тұстары бар, бұл қалайыны қайта өңдеудің көрестекіштерінің төмен деңгейде екенін көрсетеді. Электрондық қалдықтардан қалайыны алудың гидрометаллургиялық әдістерінің тиімділігін арттыру мақсатында ондағы жүретін процестердің энергия-ресурстық, қалайымен техногендік шикізатты тотығу-тотықсыздандыру әдістерінің тиімділігі мен экологиялық тазалығының тиімділігін арттыру қажет. Табиғи ресурстардың азаюы және әлемдік бағаның өсу тенденцияларына байланысты отандық электрондық және металлургиялық өнеркәсіпті қалайымен қамтамасыз ету қажеттілігі қалайыны алу процестерін зерттеу және қалайы құрамды минералды, техногендік және электрондық қалдықтарды қамтитын шикізат көзін өңдеудің кешенді схемаларын әзірлеу қажеттілігі туындайды. Бұл монографияда автордың

диссертациялық ғылыми зерттеу жұмысының үйлесімді логикалық жалғасы болып табылады. Монография аясында жүргізілген зерттеулер Қазақстан Республикасының ғылымын дамытудың «табиғи ресурстарды, оның ішінде су ресурстарын ұтымды пайдалану, геология, қайта өңдеу, жаңа материалдар мен технологиялар, қауіпсіз бұйымдар мен конструкциялар» басым бағыттарына сәйкес келеді.

Минералды шикізаттан қалайыны алудың қолданыстағы технологияларының тиімділігін арттыру қажеттілігі, сондай-ақ құрамында қалайы бар техногендік және электрондық шикізаттың қайта өңделмеуі бұл бағытта зерттеулер жүргізу мен қатар жаңа технологияларды әзірлеуді өзекті мәселелердің біріне айналдырады. Минералдық, техногендік және құрамында қалайы бар электрондық шикізатты өңдеудің кешенді схемасын әзірлеу ең тиімді шешім болып табылады. Құрамында минералды, тұрмыстық және техногендік қалайы бар шикізатты өндіру мен өңдеудегі қазіргі заманғы үрдістерді анықтау осы жұмыстың негізгі тұжырымдамасы болып табылады. Монографияны жазу барысында құрамында қалайы бар минералдық, техногендік шикізат пен электрондық қалдықтардан қалайыны алу процестеріне байланысты ауқымды зерттеу жұмыстары жүргізілді.

Минералды шикізатты өңдеу кезінде қалайыны алу (қалайы металын) деңгейі жеңіл байытылатын шикізатты өңдеу кезінде шамамен 95% және күрделі байытылатын шикізатты өңдеу кезінде шамамен 50-60% деңгейінде болатындығын атап өтуге болады. Қалайының бір бөлігі шламмен бірге қалдық қоймаларына кетеді. Сондықтан, кейбір елдерде бұрын жұмыс істеген тау-кен байыту комбинаттарының қалдық қоймаларының құмдарынан қалайы алу бойынша жобалар әзірленуде (бірақ, мұндай жобалар әзірге әлі еш жерде толық іске асырылмаған).

Құрамында қалайы бар электрондық қалдықтарды қайта өңдеудің ұсынылған технологиялары бірқатар кемшіліктерге ие және әліде жетілдіруді қажет етеді. Әдетте электрондық қалдықтардан мыс [28] және асыл металдар алу басты мақсаттардың бірі болып табылады. Қалайыны қайта өңдеуге жеткілікті мән берілмейді. Бірқатар авторлар металдарды алдын-ала бөлмей пирометаллургиялық өңдеу әдісін ұсынады, бұл оларды одан жеке бөліп алуды қиындатады (соның ішінде қалайы) [29].

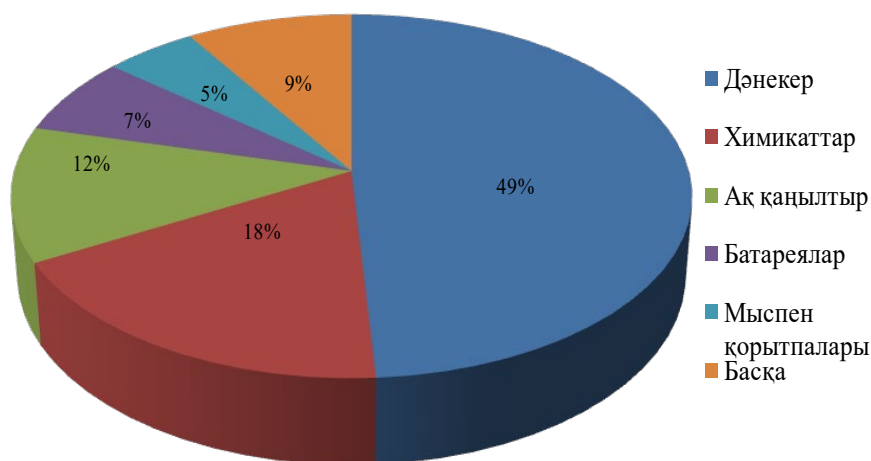
Авторлардың жұмысында [30] қолданыстан шыққан баспа платаларынан наноқұрылымды қалайы оксиді ұнтақ түрінде қалайыны алудың қарапайым экологиялық таза процесі ұсынылған. Бұл әдіс артықшылығы, оның нәтижесінде дайын өнім алынуымен сипатталады. Бірақ, бұл дәнекерлеу өндірісінің шикізаты ретінде

қалайыны алуға жарамайды. Келесі зерттеуде [31] қалайыны тұндыру үшін алюминий ұнтағы қажет, бұл қосымша шығындарды қажет етеді. Электрондық қалдықтарды қайта өңдеудің тиімділігін арттыру және қалайыны неғұрлым толық және экономикалық жағынан тиімді бөліп алу үшін мыс пен асыл металдарды алғанға дейін электрондық компоненттер мен дәнекерді бөлу бойынша туындаған мәселені шешу қажет [142]. Зерттеу жұмыстарын жүргізу барысында қалайыны алудың гидрометаллургиялық процесін интенсификациялаудың әртүрлі тәсілдерін энергия шығындарын азайту үшін зерттелді. Қалайы құрамды электрондық шикізатты гидрометаллургиялық өңдеу процесінің механизмі мен кинетикасына интенсификацияның әсері теориялық тұрғыдан және эксперименттік жағынан нақты толық зерттеу деректер жеткіліксіз екенін атап өттік. Қалайы дәнекерін өнімдік ерітіндіге бөліп алу және электрондық компоненттерді баспа платаларынан бөлу үшін оны алды ала өңдеу бойынша эксперименттік зерттеулер жасалып оның нәтижелері өңделді, сонымен қатар осы ұжасалған зерттеу нәтижесіне өнертабысқа патент жасалды. Аталған әдіс қалайының шығынсыз электрондық қалдықтарды кешенді қайта өңдеуге мүмкіндік береді. Сонымен қатар гидрометаллургиялық әдістерден басқа электрондық қалдықтарды пирометаллургиялық әдістермен де өңдейді. Бірақ ғалымдардың басым бөлігі гидрометаллургиялық әдістердің артықшылықтарын атап көрсетеді, ол яғни экологиялық және экономикалық тұрғыдан қолайлығы, сол себепті зерттеулерде гидрометаллургиялық әдістерге қызығушылық байқалады. Техногендік қалдықтарды (полиметалл кендерінің байыту құм қалдықтар) қайта өңдеу үшін пирометаллургиялық, оның ішінде активдендіруші күйдіру [32] және тағы басқа әдістерді [33] қолдану ұсынылады. Сонымен қатар гравитациялық байыту мен флотациялық байытуды қамтитын әдістері қолданылады [34]. Бұл ғылыми зерттеу жұмысында қайта өңдеу саласындағы заманауи зерттеу еңбектеріне талдау жасалып, қалайы құрамды минералды, техногендік және электрондық шикізаттан қалайыны алудың қолданыстағы технологияларының тиімділігін арттыру мақсатында өзіндік тәсілдер мен оңтайландыру жолдары ұсынылды.

### **1.1 Қалайы өндірісі мен оны тұтыну нарығының қазіргі жағдайы**

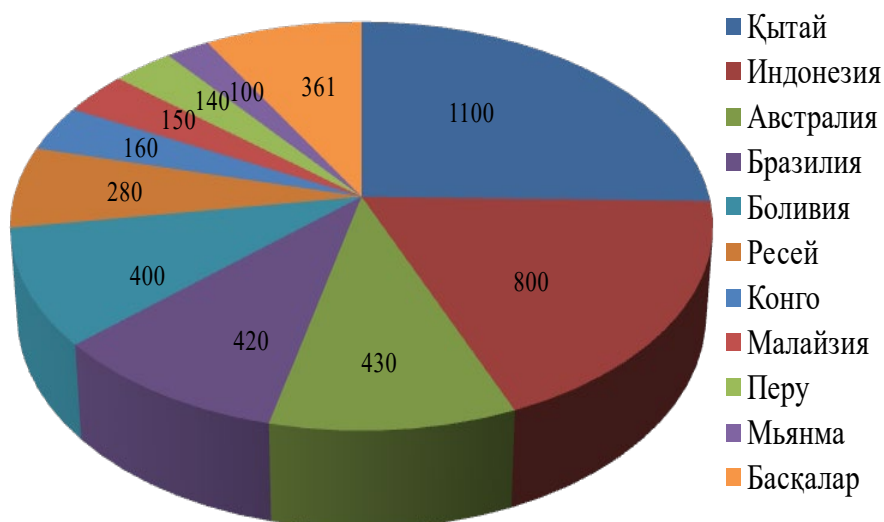
Қазіргі таңда өзінің қасиеттеріне байланысты қалайы электроника және энергетика саласында ең көп сұранысқа ие қажетті материалдардың бірі болып табылады. Жоғары сұраныстың көрсеткіші дәстүрлі қолдану салаларымен яғни, қаңылтыр өндірісі,

қола өнідісі, жылутехникалық жабдықтарға арналған дәнекер мен бабиттер өндірісімен қамтамасыздандырылады. Сонымен қатар оны жоғары технологиялық секторларда – электроника мен энергетикада қолданылуына байланысты қалайыға деген сұраныс жыл сайын артып келеді. 2019 жылы қалайы тұтынудың үлесі 1.1-суретте көрсетілген [35]. 2019 жылы өндірілген барлық қалайының 49% - ы электроника және электр өнеркәсібіне арналған дәнекерлер жасауға жұмсалғаны көрсетілген [142]. 2025 жылы әлемдік қалайы нарығында жетекші орынды электрондық өнеркәсіп иеленіп отырғаны анық көрінеді, ол жалпы өндірілген қалайының шамамен 50%, негізінен дәнекерлеу үшін тұтынады. Одан кейін химия өнеркәсібі, қорғасын-қышқылды батареялар және қалайы қаңылтыр өндіру өндірісі салалары орналасқан. Азия-Тынық мұхиты аймағы тұтынудың қозғаушы күші болып табылады, әлемдік нарықтың 68% - дан астамын құрайды [36]. Осылайша, дәнекерлеудегі қалайы үлесі артады. Орташа алғанда, тазартылған қалайының жыл сайынғы өндірісі шамамен 300-350 мың тоннаны құрайды [37]. 2019 жылы экономикалық тұрғыдан өнеркәсіптік игеруге жарамды қалайының жалпы әлемдік қоры 4,7 [37], ал 2020 жылы 4,3 млн.т [38] құрады. 2020 жылы қалайыға әлемдік сұраныс 2015 жылдан бері алғаш рет төмендеді, бұл негізінен COVID-19 пандемиясының әсерінен болды. 2020 жылы әлемде 270 мың тонна тазартылған қалайы өндірілді. Қалайы өндірісі бойынша көшбасшылар Қытай (81) (мың т) және Индонезия (66) болып табылады. Одан кейін Мьянма (33), Перу (18), Конго (17) және Боливия (15). Содан кейін Бразилия (13), Австралия (6,8), Нигерия (6), Малайзия (3,3), Вьетнам (4,9), Лаос (1,2) Ресей (2,5) және Руанда (1,2) келеді [38].



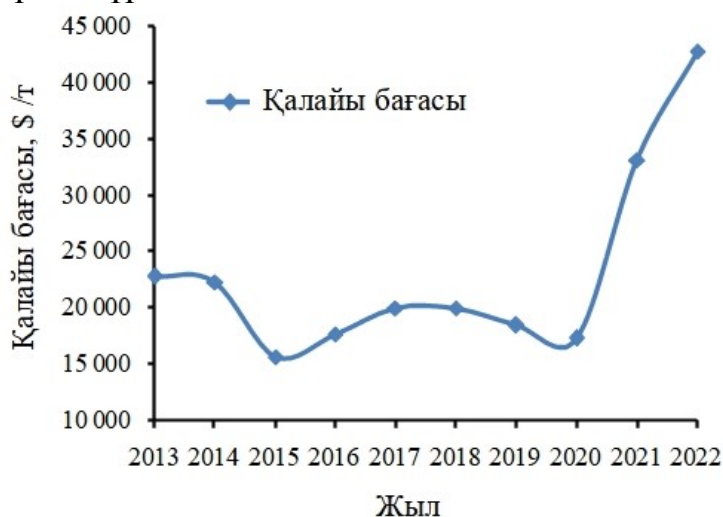
Сурет 1.1 – 2019 жылы салалар бойынша қалайыны тұтыну үлесі (%)

Пандемия бүкіл әлемде тау-кен және өңдеу өнеркәсібінде тұрақсыздық туғызды. Бұл құлдырау уақытша ғана болды және 2020 жылдың екінші жартысында және 2021 жылы тұтынушылық электроникаға сұраныстың күрт артуымен сұраныс айтарлықтай қалпына келді. Roskill агенттігі жасаған болжамдарға сәйкес, 2021 жылдан кейін қалайыға сұраныс өсуін жалғастырып, бұған болжамды кезеңде қарқынды дамиды қалайыны қолданудың бірнеше бағыттары ықпал етеді [39]. 5G желілерін орналастыру телекоммуникация және басқа электроника секторларының дамуын ынталандыруы керек. Смартфондар барлық тұтынушылық электрониканың үштен бірінен астамын құрайды және бірнеше жылдық төмен сұраныстан кейін тұрмыстық электроникаға деген сұранысты қайтадан ынталандыратын болады [142]. Соңғы онжылдықта «ақылды үй» жүйелеріне арналған электрондық құрылғылардың пайда болуы тұрмыстық электроника өндірісінің артуына әкелді. 2021 жылы Мұндай құрылғылар өндірістің тек 2% ғана құрады. Пандемиямен байланысты консервіленген өнімдерді тұтынудың артуына байланысты соңғы жылдары оның өндірісі біртіндеп төмендегеніне қарамастан қаңылтырды қолдану көлемі артады деп күтілуде [40]. Құрамында қалайы бар шикізаттың минералды қорлары бойынша көшбасшылар Қытай мен Индонезия болып табылады (тиісінше 1,1 және 0,8 млн.т) [142]. 1.2-суретте елдер бойынша құрамында қалайы бар минералдық шикізат қоры мың тонна келтірілген. Қалайы құрамды минералдық шикізат қорының азаюы және қалайға деген сұраныстың артуы әсіресе 2021-2022 жылдары қалайы бағасының өсуіне түрткі болды [40].



Сурет 1.2 – 2020 жылы елдер бойынша қалайы құрамды минералды шикізат қорлары (мың т)

1.3-суретте соңғы 10 жылдағы баға динамикасы көрсетілген [41]. Графиктен 2013 жылдан 2015 жылға дейін қалайы бағасының 22781 - ден 15622 АҚШ доллары/т-ға дейін төмендегені байқалады. Одан кейін 2018 жылы 19941 АҚШ доллары/ т-ға дейін аздаған өсіп байқалып, 2020 жылы тағы 17303 АҚШ доллары/т-ға дейін төмендеді. Бұдан соң баға күрт өсіп 42774 АҚШ доллары/т деңгейіне жетті. Ал 2026 жылдың басында қалайының бір тоннасының бағасы 45640 долларын құрады.



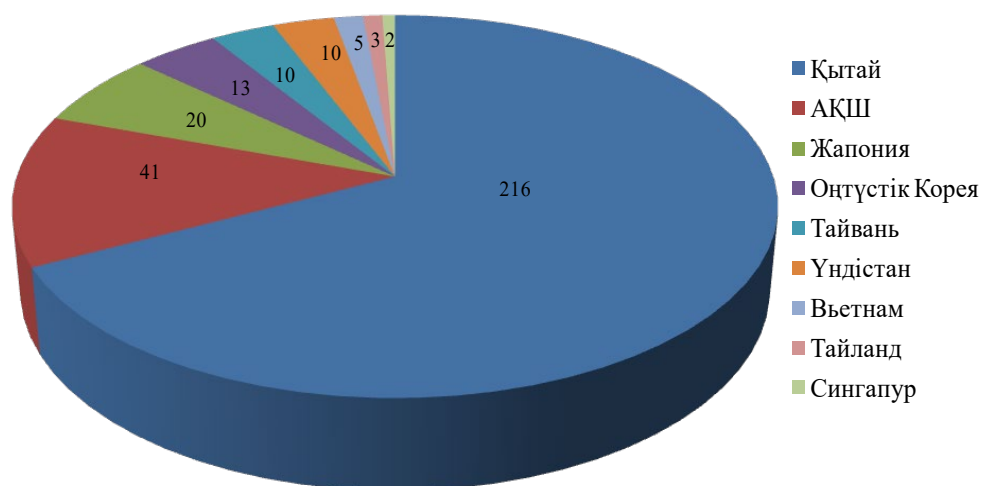
Сурет 1.3 – соңғы 10 жылдағы қалайы бағасының өсу динамикасы

Қалайының экономикалық жағынан маңызды жалғыз минералы-касситерит ( $\text{SnO}_2$ ), ол ауыр ( $7,15 \text{ г/см}^3$ ) механикалық және химиялық тұрғыдан төзімді минерал.

Әлемдік минералдық-шикізат ресурстары құрылымында шашыранды кен орындары өндірілетін қалайының негізгі әрі ең тиімді көздері болып табылады. Алайда олардың үлесі азайып келеді, өйткені 1991 жылы олар әлемдік қалайы қорының шамамен 60% құраса, ал 2020 жылы бұл көрсеткіш шамамен 47% -ға дейін төмендеген. Түпкілікті кен орындарының ішінде жетекші геологиялық-өнеркәсіптік түрлеріне касситерит-сульфидті (әлемдік қорлардың 17%) және касситерит -грейзенді (әлемдік қорлардың 15%) жатады. Ең бай шашыранды кен орындарында (Бразилия) қалайының мөлшері  $1,2\text{-}2 \text{ кг/м}^3$  жетеді [142]. Түпкілікті кен орындарының кендері қалайылы және кешенді болып бөлінеді. Перу мен Португалияның кешенді мыс-қалайы кен орындарының касситерит-сульфидті кендері ең жоғары сапасымен ерекшеленеді ( $2,6\text{-}5,85\% \text{ Sn}$ ).

Қазақстанда ең ірі перспективалы кен орындарының бірі – Сырымбет кен орнының тастанды (скарндық) кендері, ондағы

қалайының орташа мөлшері 0,46% құрайды. Алыс шетел елдерімен айырмашылығы ТМД елдерінің және Қазақстанның қалайы минералды-шикізат базасы, оның ішінде сапасының төмендігімен ерекшеленеді [42]. Алайда, қазіргі әлемдік бағалар ТМД кен орындарын игеруді экономикалық тұрғыдан тартымды етеді [142]. Дегенмен, болашақта оларды игеру үшін жаңа тәсілдер мен қайта өңдеу технологиялары қажет. Қалайы бағасының өсуі байыту фабрикаларының қызметі нәтижесінде пайда болған техногендік қалайы кен орындарын игеруге де назарды аудартты. Мұндай техногендік қалайы кен орындары бүкіл әлемнің көптеген елдерінде, оның ішінде Қазақстанда да кездеседі. Елдер бойынша тазартылған қалайыны тұтынудың негізгі деректері 1.4-суретте көрсетілген. Бүгінгі таңда қалайының ең ірі тұтынушылары (мың т есебінде) Қытай – 216 мың т және АҚШ – 41 мың т, бұл тиісінше әлемдік тазартылған қалайының жалпы әлемдік өндірісінің 72 және 15,2% құрайды. Жетекші аналитикалық компаниялардың болжамы бойынша мұндай жағдай сақталып, Қытайдың үлесі одан әрі артады [43].



Сурет 1.4 – 2020 жылы елдер бойынша тазартылған қалайы тұтыну (мың тонна)

Себебі Қытай электроника өндірісі саласында көшбасшы болуымен байланысты, ал бұл сала қарқынды дамып, өндірілетін қалайының басым бөлігін тұтынады. Әріресе смартфондар өндірісі қарқынды дамып келеді. Сонымен, келтірілген статистикаға сәйкес, 2020 жылы Қытайда шамамен 1,5 миллиардқа жуық ұялы телефон өндірілген [142]. Қытай әлемдегі жетекші ұялы телефон өндіруші елдердің бірі болып табылады және алдағы уақытта да тұрақты дамуын жалғастырады [44]. Осылайша, қарқынды дамып келе жатқан

микроэлектроника, смартфондар және басқа гаджеттердің нарығы өндірілетін тазартылған қалайының үлесі жылдан жылға артып келеді, ол негізінен дәнекерлеу өндірісіне жұмсалады, олардың көмегімен электронды компоненттер баспа платаларға орнатылады. қазіргі қалыптасқан қалайы тұтыну деңгейінде минералды шикізат қоры ұзақ уақытқа жетпеуі мүмкін [142].

Осыған байланысты минералдық шикізатты қайта өңдеудің қолданыстағы технологияларының тиімділігін арттыру, сондай-ақ техногендік, қайтарма және электрондық қалдықтардан қалайы алу мәселелері жыл өткен сайын өзектілігін жоғалтқан жоқ. Белгілі болғандай өндірілетін қалайының тек 30% - ы ғана қайтарма шикізаттан алынады [45]. Ал қайта өңделген дәнекерлер өндірілетін қалайының шамамен 15% құрайды [45]. Өндірілетін қалайының 49% - ға дейінгі бөлігі дәнекерлер жасауға жұмсалатындығын ескерсек, 100 мың тоннадан астам қалайы электрондық қалдықтармен бірге қоқыс полигондарына тасталады [142]. Осылайша, қалайыны бөліп алу мақсатында электрондық қалдықтарды қайта өңдеу қалайы өнеркәсібінің материалдық-шикізат базасын кеңейтуге және қалайы тапшылығымен байланысты тәуекелдерді азайтуға мүмкіндік беретін аса маңызды міндет болып табылады.

## **1.2 Әлемдегі қалайы құрамды минералды шикізатты өңдеудің заманауи әдістерін талдау**

Қалайы минералдық, техногендік және қайтарма (электрондық қалдықтар) шикізатты өңдеу арқылы алынады. Қайта өңдеу схемалары шикізат құрамындағы қоспалардың түріне және ондағы қалайының қандай күйде болуына байланысты анықталады.

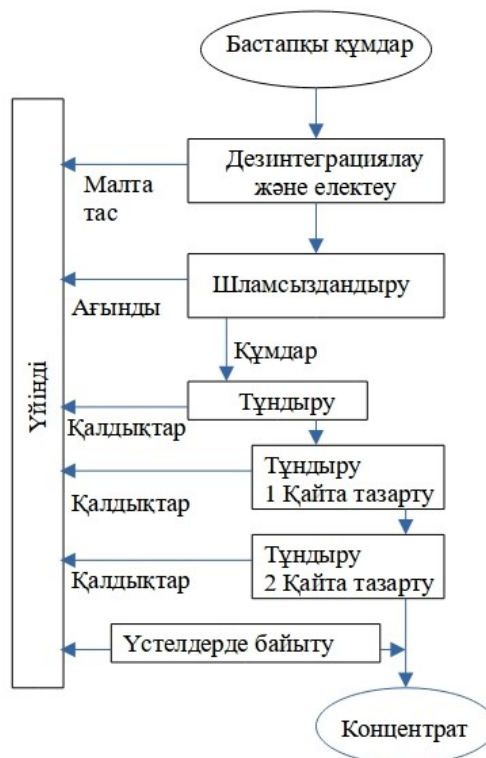
Қалайы құрамды минералдық шикізатты өңдеу. Құрамында қалайы бар минералды шикізатты өңдеу схемалары оның құрамына тікелей байланысты. Қалайының негізгі минералы-касситерит. Қалайы концентраттар құрамында Bi, Si, As, Pb, S, Fe, Ni, Co сияқты элементтер болуы мүмкін. Минералдық шикізат түріне және қолданылатын технологияға байланысты алынатын кендік қалайы концентраттары үш түрге бөлінеді [142]: төмен сұрыпты (20-30% Sn), орташа сұрыпты (31-65% Sn) және жоғары сұрыпты (66-75% Sn) [46]. Шашыранды қалайы кендерін игеру үшін ең көп таралған әдіс-бұл драждық әдіс. Байыту процесі екі кезеңнен тұрады – бастапқы және тазартылмаған концентраттағы қалайы мөлшерін жоғарлату. Қалайы кендерін байыту үшін қолданылатын драгалар скрубберлерден, шлюздерден, тұндырғыштардан және бұрандалы сепараторлардан тұрады [142]. Драгаларды қолдану, құрамында 20% қалайы бар

қалайы концентратты алуға мүмкіндік береді. Металды алу 95% - дан асады[47]. Сонымен қатар, құм өндіретін жерде жуғыш машиналардың орнына қолдануға болады. Жуу машиналары шикізаттың қасиеттеріне қарай шикізат ұсақталатын және жуылатын скрубберлермен, сондай-ақ шлюздермен және тұндыру машиналарымен жабдықталады. Скрубберден шыққан кен келесі +50 мм (галя), -50+30мм (эфель) және -30 мм (құмдар) кластарына бөлінеді [47]. Кесек қалдық үйінділерге, ал эфельдер (құм-сазды өте ұсақ фракция) мен құмдар тұндыру машиналарына жіберілсе, ал қалдықтары үйіндіге кетеді, елек астындағы өнім концентрациялық үстелге түседі, елек үстінде қалған өнімдер ол касситериттің ірі түйірлері болып табылады [142]. Концентрациялық үстелден өткен өнім дайын концентрат болып табылады, ал олардың қалдықтары қайтадан концентрациялық үстел арқылы қайта тазартылады. Жалпы қалған қалдықтар үйіндіге түседі, ал концентрат негізгі концентрациялау үстеліне қайта келеді [74, 37 б.].

Құмдары бастапқы байыту сатысында концентратқа барлық ауыр минералдарды (касситериттен басқа: ильменит, рутил, шеелит және т.б.) максималды бөліп алу маңызды операциялардың бірі болып табылады. Бұл ретте бос тау жыныстарының минералдары 50-90% шығыммен қалдықтарға жіберіледі [48]. Бастапқы концентрациядан кейін алынған материалдан касситеритпен бірге концентратқа өткен ауыр минералдарды бөліп алу қажет. Ол үшін магниттік және электрлік сепарация қолданылады. Осыдан кейін концентраттардағы қалайы мөлшері 75% дейін жетеді. 1.5-суретте тұндыру машиналарымен жабдықталған драгалар көмегімен шашыранды қалайы кендерін байытудың принципиялды схемасы көрсетілген. Түпкілікті кендерді байыту – олардың күрделі материалдық заттық құрамы мен касситериттің өте ұсақ (0,01–0,5 мм жетуі мүмкін) кіріккен болуына байланысты қиын процесс болып табылады. Пайдалы компоненттің кіріккендік өлшеміне байланысты түпкілікті кендер байытылу дәрежесі бойынша келесідей сипатталады, яғни өте жеңіл байытылатын (1 мм), жеңіл байытылатын (1-0,5 мм), жақсы байытылатын (0,5-0,1 мм), байытылуы қиын (0,1-0,08), байытылуы өте қиын (0,074 мм) және аса қиын (0,04 мм) байытылатын кендер болып жіктеледі.

Байыту тұрғысынан сульфидті-касситеритті кендері технологиялық жағынан ең күрделі кендер болып табылады. Мұндай кендердегі қалайы мөлшері 0,08-0,5% құрайды. Қалайының негізгі минералы касситерит және станнин болуы мүмкін ( $Cu_2FeSnS_4$ ). Түпкілікті кендерде қалайыдан басқа, мыс, қорғасын, мырыш, висмут

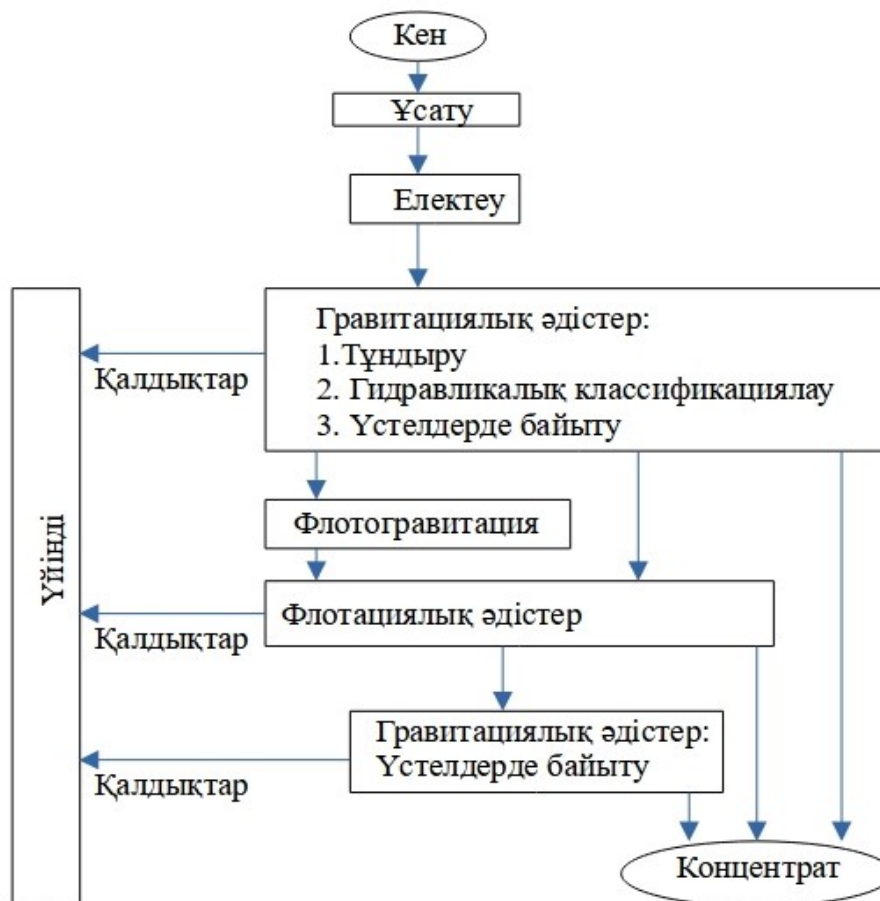
вольфрам және т. б. Элементтер кездеседі. Сульфидтердің негізгі бөлігі пиритпен ( $FeS_2$ ) және пирротиннен ( $Fe_nS_{n+1}$ ) (5-70%) тұрады [49]. Мышьяқтың болуы мышьяққа мөлшері бойынша талаптарға сай келетін сульфидті және қалайы концентраттарын алуды қиындатады [142]. Минералдық (заттық) құрамына және пайдалы компоненттер мен бос жыныс минералдарының қасиеттеріне байланысты түпкі қалайы кендері келесі технологиялық топтарға жіктеледі: гравитациялық әдістермен байытылатын, флотациялық әдістермен байытылатын және аралас (гравитациялық-флотациялық, флотациялық-гравитациялық).



Сурет 1.5 – Тұндыру машиналарымен жабдықталған драгалар көмегімен шашыранды қалайы кендерін байытудың принципіалды схемасы

1.6-суретте түпкі қалайы кендерін байытудың негізгі схемасы көрсетілген. Бастапқы байытудан кейін қалайы концентраттарындағы қалайы мөлшері 20-30% құрайды. Концентраттың қалған бөлігі бағалы металдар мен бос жыныстардың әртүрлі минералдарынан тұрады. Кен құрамындағы көптеген бағалы металдар қалайы алу кезінде зиянды қоспалар болып болып саналады және оны алуды қиындатады. Концентраттағы қалайы мөлшерін арттыру үшін әртүрлі әдістер қолданылады. Бірінші кезеңде минералдардың магниттік бөлігі магниттік сепарация арқылы бөлінеді. Одан кейін флотациялық,

флотациялы-гравитациялық, гравитациялық әдістер, қышқылды шаймалау және электрлік сепарация қолданылады. Осы әдістердің көмегімен сульфидтер мен басқа минералдар бөлініп алынады [142]. Жоғарыда аталған әдістермен өңдеуге келмейтін қиын байытылатын бастапқы концентраттар пирометаллургиялық және гидрометаллургиялық әдістермен өңделеді [49, б. 9].



Сурет 1.6 – Түпкі қалайы кендерін байытудың негізгі схемасы

Бұл күкірт пен мышьяқты жою мақсатында күйдіру (тотықтыра және тотығу-тотықсыздану) қолданылуы мүмкін. Құрамында 6-12% қалайы бар флотациялық концентраттарды өңдеу үшін қалайы сульфидтерінің ұшпалығына негізделген фьюминг-процесі (сублимация) қолданылады. Бұл әдіспен құрамында 1% және одан жоғары қалайы бар материалдарды қайта өңдеуге болады. Процесс барысында концентрат сульфидтеушінің қатысуымен көмір шаңымен немесе басқа отынмен бірге ауамен үрлеу арқылы өңделеді [50]. Бұл ретте құрамында 60% дейін Sn бар SnO және SNS түріндегі қалайы сублимациялары тікелей балқытуға жіберіледі.

### 1.2.1 Қалайы құрамды шикізатты өңдеу кезінде байытудың флотациялық және аралас әдістерін қолдану

Қалайы кендерін флотациялық және аралас әдістермен байыту. Қалайы кендерін байыту әртүрлі нұсқалар мен әдістерді қамтиды. Әдетте, байыту процесі бастапқы гравитациялық концентрациядан және флотациядан тұрады. Флотация өз кезегінде гравитациялық концентраттан сульфидтерді флотациялауды және ұсақ фракциялардан сульфидтерді флотациялауды, содан кейін шламсыздандыру процесінен кейінгі сульфидті қалдықтардан қалайыны флотациялауды қамтиды. Қалайыны өңдеу процестері салыстырмалы түрде күрделі және кезең-кезеңімен гравитациялық байыту, гравитациялық концентраттарды ұсақ ұнтақтау арқылы қайта өңдеу, гравитациялық концентраттардан сульфидтерді флотациялау, ұсақ фракцияларды шламсыздандыру және сульфидті қалайыны кезең-кезеңімен флотациялау сияқты көптеген технологиялық операцияларды қамтиды. Кеннің материалдық құрамы, оның физика-химиялық қасиеттері, кең өңдеу схемасының негізі болып табылады. Касситерит оның өнеркәсіптік өндірісі үшін маңызды қалайы минералы екені белгілі ( $\text{SnO}_2$ ) [51]. Іс жүзінде касситериттегі қалайының үлесі оның химиялық құрамына байланысты 66-дан 78% -ға дейін болуы мүмкін. Тантал, ниобий және титан сияқты металдар көбінесе касситериттің құрамындағы қоспалар ретінде әрекет етеді. Олар қатты ерітінділер түрінде кездеседі. Касситериттің құрамында мұндай қоспалардың болуы минералдың флотациялық сапасына қатты әсер етеді. Касситериттің қоспалар бойынша оны үш негізгі топқа жіктеуге болады.

1) Пегматиттік желілерінде кездесетін касситерит құрамында вольфрамит пен марганец іздері бар айтарлықтай мөлшерде  $(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_5$  кездеседі. Касситериттің бұл түрі морт сынғыш және ұнтақтау кезде шлам түзуге бейім.

2) Кварцтық желілеріндегі касситерит. Бұл топтағы касситериттің құрамында шамамен 1%  $(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_5$  және шамамен 0,3–0,4% вольфрамит болады.

3) Сульфидтік желілерден алынған касситеритте әдетте ванадий, күкірт және вольфрамит болады..

Құрамында қалайы бар екінші маңызды минерал – станнин ( $\text{CuS-FeS-SnS}_2$ ) болып табылады. Теориялық тұрғыдан станнин құрамында 27,5% Sn, 29,9% S, 29,5% Cu және 13,1% Fe болады [52].

Қалайының ең маңызды кен орындары-гидротермалдық кен орындары (гипотермалдық және мезотермалдық) [53]. Магмалық кен орындарында қалайы құрамды минералдану сирек кездеседі. Қалайы

пегматиттік кендік денелерінде де болуы мүмкін. Алайда, пегматиттік кен орындарында кездесетін қалайыны екі негізгі түрге жіктеуге болады: (а) граниттегі кварц-касситерит линзалары, мұнда касситерит топазбен, бериллмен және аз дәрежеде сульфидтермен байланысты қатар кездеседі; (б) сульфидті кен орындары, мұнда қалайы негізінен арсенопирит, пирит, халькопирит және пирротинмен бірге байланыста касситерит түрінде болады. Мұндай кен орындары Оңтүстік Америкада (Перу, Боливия) кең таралған. Касситерит тұрақты минерал болғандықтан және ыдырауға бейім емес, ол пегматиттік және кварц-касситериттік кен орындарының ыдырату арқылы шашыранды (құмды) кен орындарын түзеді. Мұндай кен орындары Азияда кең таралған. Таралу дәрежесіне байланысты қалайы құрамды кен орындарын үш негізгі топқа бөлуге болады.

1. Шашыраңқы кен орындары. Бұл кен орындарында касситерит түйірлерінің мөлшері 0,2-ден 0,001 мм аралығында болады. Касситерит негізінен алюминий силикаттарынан, турмалиннен және кварцтан тұратын бос жыныс ішінде дисперсті түрде таралған. Бұл кен орындарынан касситеритті алу өте қиын.

2. Орташа және ірі түйірлі, аз шашыраңқы кендер. Кендердің бұл түріндегі касситерит бөлшектерінің өлшемі 1,0-ден 0,2 мм-ге дейін. Мұндай кендердің типтік түрлеріне пегматиттік және қалайы бар сульфидті кендер жатады.

3. Ірі түйірлі қалайы кендері. Кеннің бұл түріндегі касситерит түйірлерінің орташа өлшемі 0,1-ден 1 мм-ге дейін немесе одан да үлкен болады. Құрамына байлынысты шашыраңқы, орташа және ірі түйірлі кендер екі негізгі топқа бөлінеді: сульфидті және хлорит-турмалинді кендер.

Сульфидті кендерде минералдар пирит, пирротит, арсенопирит, халькопирит, галенит және станнин түрінде кездеседі. Лорит-турмалин кендерінің құрамы негізінен ферросиликаттармен, турмалинмен және хлориттермен ұсынылған. Сфалерит пен висмут сирек кездеседі. Мұндай кендердегі қалайы мөлшері 2% - дан асуы мүмкін, бұл кендердің басқа түрлеріне қарағанда едәуір көп. Ірі түйіршікті қалайы кендері негізінен касситерит-кварц және пегматит түзілімдері түрінде түзіледі. Бұл әртүрлі борпылдақ жыныстардан тұратын литологиялық күрделі түзілімдер. Қалайыдан басқа, пегматит кендерінің құрамында өнеркәсіптік маңызы бар тантал мен ниобийдің едәуір мөлшері бар. Әлемдегі ең ірі қалайы кен орындары – Индонезиядан Малайзия, Таиланд, Мьянма және Қытайға дейін созылатын 2000 км-ден астам белдеулер түрінде орналасқан. Қалайыны коммерциялық өндіру негізінен әлемдегі ең ірі өндірушілер

болып табылатын шашыранды кен орындарынан жүзеге асырылады. Сонымен қатар Бразилия, Нигерия және Конгодағы шашыранды кен орындарын да атап өтуге болады. Бұл кен орындарынан қалайы байыту үшін тек физикалық концентрация әдісі қолданылады. Түпкі кен орындары қалайыға шашыранды кен орындарына қарағанда бай келеді, олардағы Sn мөлшері 0,6% - дан 5% - ға дейін өзгереді. Мұндай танымал кен орындары Бразилияда, Канадада, Боливияда, Перуде және АҚШ-та орналасқан. Бұл кендерден алынған қалайы шашыранқы болғандықтан, байыту процестері гравитациялық алдын ала байыту мен флотацияны біріктіруді қамтиды. Жалпы қалайы кендерін байытудың үш негізгі әдісі бар: (а) физикалық концентрация (гравитациялық байыту, магниттік және электростатикалық бөлу); (б) флотация; (в) гравитациялық алдын-ала байыту мен флотацияның комбинациясы. Физикалық концентрация негізінен аллювиалды (шашыранды) және ірі түйірлі кейбір желілік кен орындарын байыту үшін қолданылады. Гравитациялық және флотациялық өңдеу әдістерінің комбинациясы әдетте түпкі жыныстардың кендерін байыту үшін пайдаланылады. Ал флотация тек шашыранды түрде таралған қалайы кендерін байыту үшін қолданылады.

Гравитациялық байыту әдістері. Қалайы кендерін өндеуде гравитациялық әдістер негізгі әдістердің бірі болып табылады [54].

Қалайы 1950 жылмен 1960 жылдардың басында оның көп бөлігі аллювиалды шөгінділерден алынғаны белгілі. Қалайы құрамды аллювиалды шөгінділер шайылады және фракцияға бөлінеді, ал әртүрлі фракция өлшеміндегі түйіршіктер тұндыру машиналары мен концентрациялық үстелдердің көмегімен өздігінен ағу (гравитация) арқылы байытылады. Қазіргі уақытта гравитациялық байыту жабдықтарын жаңғырту мен қатар жаңа құрғыларды жасау бойынша ілгерлеу үрдісі сонымен қатар зерттеу жұмыстары жүргізілуде. Мұның айғағы мысалы, ұсақ фракцияларды байытуға арналған «Mozley» барабанды сепараторлары қолданысқа енгізілген. Ауырлық күшімен байытудың жалпыланған технологиялық схемасы 1.7-суретте көрсетілген. Гравитациялық концентратты магниттік сепарация, электростатикалық сепарация және флотация арқылы қосымша байытуға болады. Гравитациялық концентраттағы магнетит төмен қарқынды магниттік сепарация (магнит өрісінің кернеулігі 2000-3000 Г) арқылы бөлініп алынады. Егер концентрат құрамында циркон болса, электростатикалық байыту қолданылады. Қалайы концентратынан сульфидтерді бөлу үшін флотация процесі қосылады. Соңғы «тазартудан» кейін гравитациялық сепарация арқылы алынған касситерит концентраты әдетте жоғары құраммен (50% - дан 70% - ға

дейін Sn) және салыстырмалы түрде жоғары алыну дәрежесімен сипатталады.

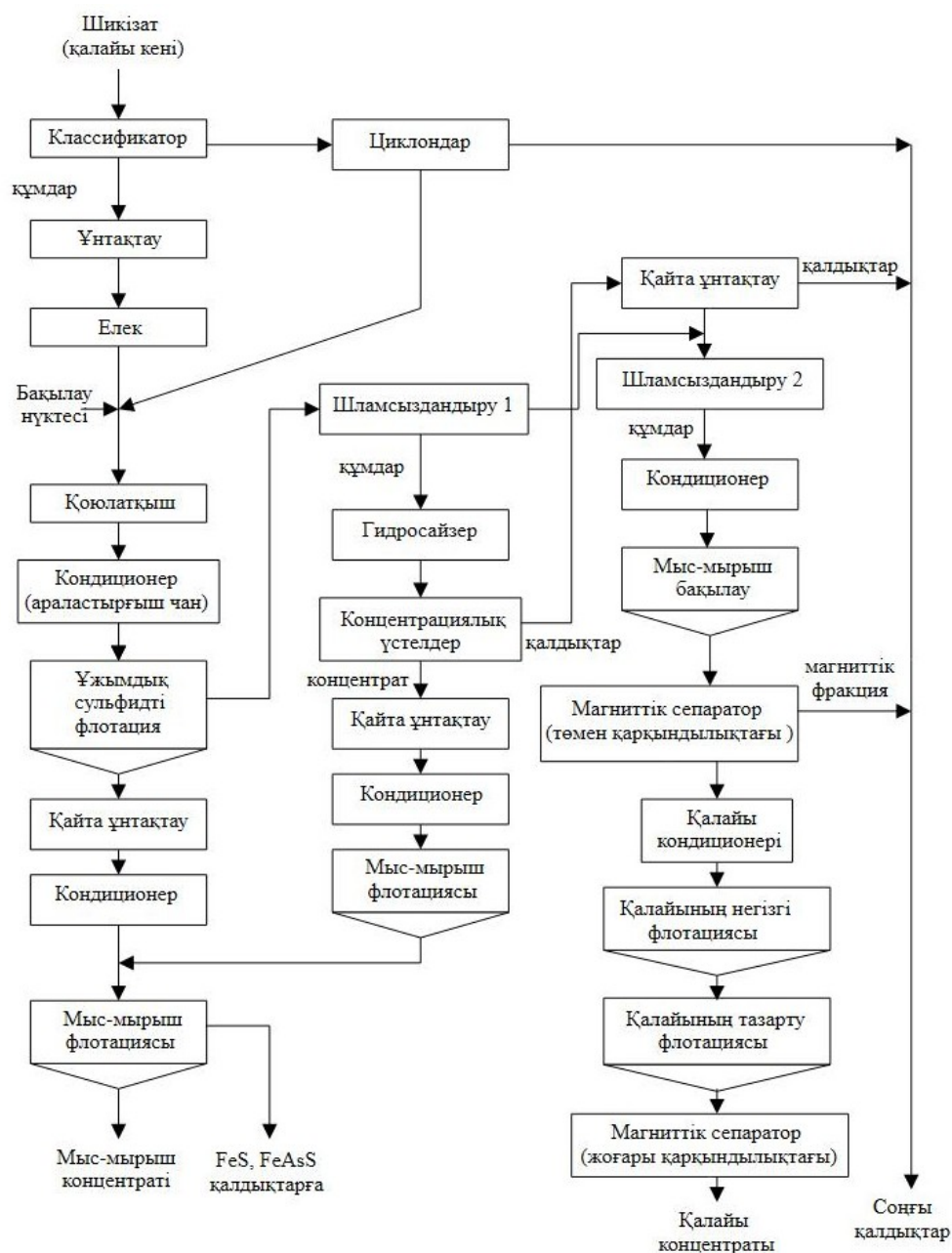


Сурет 1.7 – Ауырлық күшімен байытудың жалпыланған технологиялық схемасы

Қатты тау жыныстарының жер асты желілерінен алынатын касситерит кені аллювиалды шөгінділерге қарағанда ұсақ түйірлі болады. Бұл кеннен сапалы концентрат алынғанымен, бірақ қалайының шығымы салыстырмалы түрде төмен болып келеді. Гравитациялық байыту қалдықтарының ұсақ фракцияларында 0,4% - дан 0,8% - ға дейін Sn болады. Шашыраңқы кен орындары тереңдетіп қазу жұмыстары арқылы тиімді игеріледі. Кейбір жұмыс істеп тұрған кәсіпорындарда қалайы кенін байыту алдында оны алдын ала шаю процесінен өткізеді. Қалайы байытудың гравитациялық-флотациялық әдісінің комбинациясы кеңінен қолданылады. Қатты тау жыныстарындағы кен орындары шашыраңқы кен орындарына қарағанда қалайыға әлдеқайда бай болғанымен, бірақ қазіргі уақытта бұл кен орындарында өндірілетін кен құрамындағы қалайы мөлшері

небәрі 0,4–1,5% Sn шамасында ғана. Тек гравитациялық әдіспен өңделетін бай кен орындары іс жүзінде сарқылып қалған. Қазіргі төмен сапалы кен орындарында ұсақ түйірлі, қатты шашыраңқы күйде касситерит болады, сондықтан оны өңдеу әлдеқайда қиын және күрделі. Негізгі мәселе - ұсақ фракциялардағы (<200 мкм) қалайының жоғалуы болып табылады. Мұндай кеннен гравитациялық әдісті қолданған кезде Sn алынуы 50% - дан аспайды. Ал гравитация мен флотация комбинациясын қолдану нәтижесінде бірқатар жұмыс істеп тұрған кәсіпорындарда қалайының алыну көрсеткіші 70% дейін артты. Бұл кен орындарынан қалайыны байыту процесі одан әрі күрделене түседі, өйткені бұл кен орындарында сульфидтер, кейде жағдайларда қалайы сульфидтері де болады. Бұл сульфидтер соңғы қалайы концентратынан міндеті түрде бөліп алу керек. Кейбір кендерде вольфрамит кездеседі, оны флотация немесе жоғары қарқынды магниттік сепарация арқылы бөлініп алынады. Күрделі кен орындарында өте күрделі технологиялық схемамен сипаталады. Мұндай кен орындарын өңдеудің типтік мысалдары ретінде Австралия мен Оңтүстік Америкадағы белсенді жұмыс істеп тұрған зауыттарды атауға болады. Гравитациялық және флотациялық байыту схемаларын қатар қолданатын зауыттың мысалы-1.8-суретте көрсетілген Ұлыбританияның Корнуолл қаласындағы «Wheal Jane» байыту фабрикасы.

Корнуолл кенінің құрамында 1,26% қалайы, 2% мырыш және 0,4% мыс бар. Осы технологиялық схеманың көмегімен концентраттардың үш түрі өндіріледі, оның ішінде (а) мырыш / мыс құрамында - 30% мырыш және 5% мыс бар концентрат, (б) құрамында 30-40% қалайы бар қалайының гравитациялық (ауыр) концентраты және (в) 5% қалайы флотациялық Cu концентраты, (д) қалайы гравитациялық концентраты құрамында 30-40% Sn және (с) құрамында шамамен 14% Sn бар қалайының флотациялық концентраты. Жалпы, ұқсас құрамдағы кеннен алынған қалайы концентраты төмен сұрыпты (төмен сапалы) концентрат болып табылады.



Сурет 1.8 – «Wheal Jane» (Ұлыбритания) фабрикасының гравитациялық және флотациялық байыту схемалары [55, б. 92].

Соңғы уақытта озық технологиялардың көмегімен жоғары сапалы қалайы концентратын өндіруге мүмкіндік туды. Бұл туралы келесі бөлімдерде талқыланады. Касситерит флотациясының химиялық негіздері көптеген жылдар бойы маңызды зерттеулердің тақырыбы болып табылады. Сульфосукцинаматтар, фосфон қышқылы және арсон қышқылы касситеритті флотациялау үшін селективті жинағыштар болып табылатындығы анықталғаннан кейін, 1970

жылдардың басында көптеген алғашқы қалайы байыту фабрикаларының көпшілігінде гравитациялық байытуға қосымша бөліп алу процесі ретінде флотация енгізілді. Үздіксіз зерттеулерге қарамастан, кейінгі жылдары бұл бағыттағы технологиялық даму айтарлықтай шектеулі болды. Касситеритті флотациялау қазіргі уақытқа дейін көптеген кәсіпорындарда 40 мкм-ден кіші өлшемдегі касситеритті байыту үшін қалайыны алудың қайталама(қосымша) процесі болып қала береді. Касситерит флотациясының прогрестің жоқтығын бірқатар факторлармен түсіндіруге болады, олардың кейбіреулері төменде сипатталған:

- Касситерит бетінің қасиеттеріне әсер ететін және өз кезегінде жинағыштың адсорбциясына әсер ететін пульпаның химиялық күрделілігі;

- Бос жыныстардың түрі, яғни касситериттің селективті флотациясы белгілі бір бос жыныстар үшін депрессантты таңдауға тәуелділігіне байланысты;

- Қалайы жинағыштарының пульпа химиясына және касситериттің адсорбциясына байланысты химиялық параметрлермен өзара әрекеттесуін түсіну күрделілігі әрі кәсіпорындағы нақты тәжірибемен үйлестіру өте қиын.

Бұл ретте зертханалық жағдайда алынған нәтижелердің жұмыс істеп тұрған кәсіпорындарға енгізу барысында жиі тиімді нәтиже бермейтінін атап өткен жөн.

Қалайы флотациясында қолданылатын жинағыш реагенттер және олардың химиялық табиғаты. Қалайы флотациясына жарамды жинағыштардың саны шектеулі. Олардың кейбіреулері 1970 жылдары өндірістік кәсіпорындарға енгізілгенімен, қазіргі уақытта уыттылығы мен қымбаттығына байланысты бүгінде (мысалы, арсон қышқылы, фосфон қышқылы) қолданылыстан шыққан болуы мүмкін. Кеңінен зерттелген басқа жинағыш реагенттер олеин қышқылы, натрий олеаты, алкилфосфор қышқылы және гидроксиматтар жатады (1.1-кесте). Касситеритті флотациялауда қолданылатын алғашқы жинағыш реагенттер олеин қышқылы және дикарбон қышқылдары сияқты май қышқылына негізделген жинағыштар болды. Олеин қышқылы-эртүрлі минералдарды, соның ішінде касситеритті жинауға қабілетті жоғары тиімді жинағыш реагент. Алайда, оның мұндай кең жинау қабілеті әсері селективтіліктің төмен болуына әкеледі [56-58].

Перу еліндегі Сан-Рафаэль қалайы кенішіндегі гравитациялық қалдықтардан қалайыны алу бойынша зерттеулер жүргізу барысында жоғары тиімді жинағыш реагент қоспасы әзірленген. Бұл қоспа сукцинаматты фосфор эфирі мен натрий гиленсульфонатынан тұрады

[59]. Аталған қоспа жеке сульфосукцинаматқа немесе арсон қышқылына қарағанда тиімдірек екені анықталған.

Кесте 1.1 – Май қышқылына негізделген касситерит коллекторларының негізгі сипаттамалары

Жинағыш реагент және оның химиялық формуласы	Тиімді жағдайлар	Өзара әрекеттесу механизмі	Артықшылықтары	Кемшіліктері
Олеин қышқылы / натрий Олеаты $C_{18}H_{34}O_2$ / $C_{17}H_{33}COONa$	pH шамамен 9 (бөліп алу тиімділігі ~90%); иондарға сезімтал $Ca^{2+}$ және $Mg^{2+}$	Хемосорбция: карбоксил тобының оттегі атомдары бетіндегі Sn-мен байланысып, $H_2O$ және $OH$ ығыстырылады	Жоғары жинағыштық қабілет, дәлелденген тиімділік	Төмен селективтілік, нашар ерігіштік, көптеген депрессорлар мен қыздыруды қажет етеді
Алкилдикарбон қышқылдары $HOOC-(CH_2)_n-COON$	Көмірсутек тізбегінің ұзындығына байланысты	Минерал бетіндегі полярлы гидрофильді топтар арқылы Адсорбция	Ірі кесек бөлшектерді жақсы жинайды; олеатпен салыстырғанда шығыны аз	Ұсақ фракциялар үшін селективті режимді таңдаудың қиындығы
Рицинолеин қышқылы (РА) $C_{18}H_{34}O_3$	pH 8	$SnO_2$ бетіндегі белсенді қалайы орталықтарында (Sn) РА аниондарының адсорбциясы	Орташа pH кезінде кендерден касситеритті тиімді жинау	Бос жыныс минералдарының қатысуымен шектеулі селективтілік

Химиялық тұрғыдан алғанда, арсон қышқылы әлсіз екі негізді қышқыл болып табылады. Касситеритті флотациялау кезінде арсон қышқылы ең тиімді әсері pH 3,5–5,0 диапазонында жүреді. Осы pH диапазонынан жоғары немесе төмен болған жағдайда тиімділігі төмендейді. Арсон қышқылымен касситеритті флотациялаудың ерекше қасиеттерінің бірі - өлшемі 40 мкм-ден ірі касситерит

бөлшектерін бөліп алудың тиімсіздігі. Ренисон кенішінен (Австралия) алынған нәтижелер 20 мкм-ден үлкен фракцияларда касситериттің алынуы күрт төмендегенін көрсеткен. Касситерит бөлшектерінің индукция уақытын өлшенуі ірі бөлшектер мен ауа көпіршіктері арасында тиімді жанасудың қиындығын көрсеткен. Бұл құбылыс касситеритке арналған басқа жинағыш реагенттерге тән емес.

Фосфон қышқылы. Фосфон қышқылының құрылымдық формуласы п-толил-арсон қышқылына ұқсас, бірақ құрамындағы мышьяк фосформен алмастырылған. Стиролфосфон қышқылының радикалдары  $C_6H_5-CH=CH$  және п-этилфенилен  $CH_3-CH_2-C_6H_4$  түрінде болады. Фосфон қышқылдары, арсо қышқылына ұқсас, әлсіз екі негізді қышқылдарға жатады. Полярлы емес еріткіштерде фосфон қышқылдары молекулалық сутегі байланыстары арқылы ұзын тізбектер түзе алады. Касситериттің флотациясы тұрғысынан алғанда, фосфон қышқылының касситерит бетіне адсорбциясы рН төмендеген сайын жоғарылайды және жуықтап рН 2,0-де максимумға жетеді, ал содан кейін рН 2,0-ден төмен болғанда күрт төмендейді. Флотациялық пульпада катиондардың болуы фосфон қышқылын жинағыш ретінде пайдаланғанда касситерит флотациясына теріс әсер етеді. Атап айтқанда, темірдің жоғары мөлшері флотация процесін тежейді. Жалпы алғанда фосфон қышқылымен жүргізілетін касситерит флотациясы арсон қышқылымен ұқсас. Екі жинағыш үшін де өндірістік жағдайда оңтайлы рН аралығы әдетте 4,5–5,5 болып табылады.

Фосфон қышқылы да, арсон қышқылы сияқты, 20 мкм-ден ірі касситеритті тиімді түрде бөліп алуға қабілетсіз (қауқарсыз). Мұның себебі белгісіз, өйткені 20 микроннан асатын касситерит бөлшектерінің флотациялық қасиеттері туралы зерттеу деректері жеткіліксіз. зертханалық және тәжірибелік-өнеркәсіптік сынақтарда фосфон қышқылдарын жинағыш реагент ретінде пайдаланғанда рН 4,0-ден төмен жағдайда касситериттің толық флотациялануы байқалған.

Практикалық тұрғыдан бұл рН <4 аймағы максималды флотация аймағы екенін көрсетеді. Алайда іс жүзінде рН 4-тен төмен болған кезде флотацияның төмендеуі байқалады. Төмен рН кезінде флотацияның төмендеуінің нақты себебі анықталмаған. Дегенмен, флотацияның төмендеу құбылысы фосфон қышқылы негізіндегі жинағыш реагенттер мен ерітіндідегі катиондық бөлшектердің әсіресе атап айтқанда өнеркәсіптік флотациялық пульпада әрқашан кездесетін темір иондарының арасындағы күрделі химиялық өзара әрекеттесумен байланысты деп болжанады. Сондай-ақ, бірнеше кәсіпорындарда

жүргізілген зерттеулер нәтижесінде көптеген кендер үшін фосфон қышқылының арсон қышқылына қарағанда селективтілігі төмен екенін көрсетеді. 1.2-кестеде фосфон қышқылына негізделген касситерит жинағыш реагенттерінің негізгі сипаттамалары келтірілген.

Кесте 1.2 – Фосфон қышқылы негізіндегі касситерит жинағыш реагенттерінің негізгі сипаттамалары [58, б. 27]

Атауы	Химиялық формуласы / Тобы	Әсер ету механизмі	Артықшылығы
SPA (Стиролфосфонқышқылы)	$C_6H_5-CH=CH-PO(OH)_2$	Бензол сақинасы қалайы бетін майлы және су өткізбеу қасиетін күшейтеді	Ең таза қалайы концентратын береді (>40%).
SPE108 (Моно-изооктилэфир стиролфосфон қышқылы)	$C_8H_{17}-O-P(O)(OH)-C_8H_7$	Қалайыға электрондарды оңай беріп, P-O-Sn аса берік байланысын жасайды	Кәдімгі SPA-ға қарағанда минералға берігірек «жабысады».
СЕРРА (2-карбоксиэтилфенилфосфон қышқылы)	$HOOC-CH_2-CH_2-C_6H_4-PO(OH)_2$	Құрамында қалайыны «қысқыш» тәрізді ұстайтын 4 оттегі атомы бар (хелаттар) түзеді.	Кварцты әсер етпейді, тек қалайы мен флюоритті жинайды.
НЕРА (1-гидрокси-2-метил-2-октенилфосфон қышқылы):	$C_5H_{11}CH=C(C_2H_5)-CH(OH)-PO(OH)_2$	Қалайы бетіне химиялық жолмен енгізіледі (химосорбция).	Ең кең рН диапазонында жұмыс істейді (2-ден 9-ға дейін).
HDDPA (1-гидрокси-додецен-1,1-дифосфон қышқылы)	$CH_3(CH_2)_9CH=CH-C(OH)(PO(OH)_2)_2$	Қалайы бетінде тұрақты төрт атомды сақиналы кешен түзіледі	Егер кенде кальцит (әктас) көп болса, ең жақсы таңдау

Сульфосукцинамат жинағыштар. Сульфосукцинаматты беттік белсенді заттар алғаш рет 1940 жылдардың соңында АҚШ-тың Суанамид компаниясында (қазіргі Сутес, АҚШ) синтезделді. Кейінірек, 1968 жылы алкилсульфосукцинамат флотациялық жинағыш ретінде патенттелді. СА540 (Allied Chemical, АҚШ) және 845 (Сутес) маркалы сульфосукцинаматты беттік белсенді заттардың құрамында төрт диссоциацияланатын топ бар: үш карбоксилат және бір сульфонат тобы. Екі жинағыштың құрамында додециламин, малеин қышқылының туындысы және қалдық спирттер сияқты қоспалар кездеседі. Бұл осы жинағыштардың өте күшті көбік түзетін қасиеттерімен сипатталады. Сульфосукцинаматтар жоғары

концентрацияда сулы ерітіндіде толық ерімейді. Мысалы, аэрозольдің максималды концентрациясы 22 (Сутес) салмағы бойынша шамамен 30% құрайды. Қазіргі уақытта сульфосукцинаматтар көптеген жұмыс істеп тұрған кәсіпорындардың көпшілігінде фосфон және арсон қышқылдарының орнына кеңінен қолданылуда. Себебі бұл олардың улы емес және үнемді, экономикалық тиімділігінде. Арсон қышқылының өнеркәсіптік қолданылуы қазіргі таңда тек ҚХР-да жүзеге асырылады. Сульфосукцинамат негізіндегі касситерит жинағыш реагенттерінің негізгі сипаттамалары 1.3-кестеде келтірілген.

Кесте 1.3 – Сульфосукцинамат негізіндегі касситерит жинағыш реагенттерінің негізгі сипаттамалары [58, б. 27]

Атауы	Химиялық формуласы	Әсер ету механизмі	Қолдану ерекшеліктері
Жалпы топ	R-NH-CO- CH(SO <sub>3</sub> M)-CH <sub>2</sub> - COOM	Карбоксил және сульфо топтарының атомдары Sn-мен байланысып, хелатталған сақиналар түзеді.	Амфотерлік беттік белсенді заттар, толығымен биологиялық ыдырайтын және арзан.
Аэрозоль-22	C <sub>25</sub> H <sub>43</sub> Nna <sub>4</sub> O <sub>12</sub> S	Касситерит бетіндегі күшті химиялық адсорбция.	Орта жағдайларын қатаң бақылауды қажет етеді.
Орта жағдайы (рН)	рН <2,5	Қалайы бетінің оң заряды болған кезде ғана жұмыс істейді.	рН мәні Нөлдік заряд нүктесінен (ИЭН) жоғары болғанда тиімділік төмендейді.
Байланысы	Sn-O-S и Sn-O-C	Жинағыштар топтарының қалайы атомдарымен тікелей химиялық қосылысы.	Төмен селективтілік: көп артық заттарды жинайды, депрессанттар қажет.

Гидроксам қышқылдары негізіндегі жинағыштар. Гидроксам қышқылына негізделген жинағыштар қалайы кендерін байытудағы сапалық жаңа кезең болып табылады: себебі олардың негізінде хелат түзу механизмі ждатыр. Гидроксам қышқылына негізделген касситерит жинағыштарының негізгі сипаттамалары 1.4-кестеде келтірілген.

Кесте 1.4 – Гидроксам қышқылына негізделген касситерит жинағыштарының негізгі сипаттамалары

Атауы / Түрі	Химиялық формула	Механизмі мен шарттары	Артықшылықтары мен модификациялары
Октилгидроксам қышқылы (ОНА)	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}_3$	$\text{SnO}_2$ бетінде бес мүшелі хелат сақиналарының түзілуі.	Көміртек тізбегінің ұзындығына байланысты тиімділік артады.
Бензогидроксам қышқылы (ВНА)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHOH}$	Химосорбция + физикалық адсорбция. Көбінесе $\text{Pb}^{2+}$ иондарымен белсендіруді қажет етеді.	Негізгі хош иісті жинағыштар, жоғары селективтілік.
Салицилгидроксам қышқылы (ША)	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3$	Қалайы атомдары бар тұрақты хелат кешендерінің түзілуі.	Жоғары селективтілік, қорғасын иондарымен белсендіруді қажет етеді.
N-фенилацетил-изогидроксам қышқылы (ННА)	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$	ВНА модификациясы. Бес мүшелі хелат сақиналарын құрайды.	ВНА-дан жоғары; касситеритті, кварцты және дала шпатын тиімді бөледі.
4-бутокси-N-гидроксибензамид (ВНВА)	$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_3$	ВНА құрылымына бутокси тобын енгізу	Электрондық донорлық қасиеттерге байланысты жинау қабілетінің жоғарылауы.
2-гидрокси-3-нафтилметил-изогидроксам қышқылы (ННА)	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_3$	$\text{Sn-OH}$ топтарымен алты мүшелі хелат сақинасының түзілуі.	Максималды бөліп алу 91,76% жетеді.
ОАНД (екі функционалды)	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$	Құрамында-NC(=S) S- и -C(=O) NHON. топтары бар.	Ерекше селективтілік: кальцитте адсорбцияланбайды.

Гидроксам қышқылдары екі изомерлік формадағы хелаттаушы жинағыштар болып табылады: оксидроксам қышқылы және изогидроксам қышқылы, изогидроксам қышқылы басым форма болып табылады. Гидроксиам қышқылдарының химиялық құрылымы полярлы емес топтан (R<sup>-</sup>) және полярлық топтан (COONH) тұрады [60]. Гидроксиам қышқылдарының полярлық тобындағы оттегі мен азот атомдары электрондардың бөлінбеген жұбына ие, бұл оларды металл иондары бар металл иондарының циклдік кешендерін құруға бейім етеді. 1.5-кестеде арсон, фосфон, алканкарбонды және алканды қышқылдарына негізделген жинағыштардың формулалары келтірілген. Бұл жинағыштар касситериттің тиімді жинағыштары болғанымен, олардың топазға деген селективтілігі қанағаттанарлықсыз болды. Бұл мәселені шешу үшін аминафталдисульфон қышқылы алканкарбон қышқылының қатысуымен жақсы топаз депрессанты екені анықталды. Бірақ, бұл реагенттік схема өнеркәсіптік өндірісте жағдайында сынақтан өтпеген.

Кесте 1.5 – Жинағыштар түрлері және олардың формулары

Атауы	Жинағыштың формуласы	
Арсонды қышқыл негізіндегі жинағыш	қышқыл	негізіндегі
Фосонды қышқыл негізіндегі жинағыш	қышқыл	негізіндегі
Алканкарбанды негізіндегі жинағыш	қышқыл	
Алканды қышқыл негізіндегі жинағыш	қышқыл	негізіндегі

Аралас реагенттер негізіндегі жинағыштар. Бір компонентті флотациялық реагенттер қазіргі уақытта тау-кен кәсіпорындарының өндірістік қажеттіліктерін толық қанағаттандыра алмайды [61]. Осыған байланысты аралас реагенттер флотациялық реагенттердің касситерит флотациясына бейімделуін арттыру үшін флотация процестерінде жиі қолданылады [62]. Біріктірілген жинағыштар әдетте екі немесе одан да көп флотациялық касситерит жинағыштарын біріктіреді, бұл касситеритті бөлу кезінде

жинағыштардың өнімділігін оңтайландыру арқылы жинау қабілеті мен селективтілік арасындағы тепе-теңдікке қол жеткізуге мүмкіндік береді. Аралас реагенттерге негізделген касситерит жинағыштарының негізгі сипаттамалары 1.6-кестеде келтірілген. Соңғы уақытта тиімді, бірақ улы мышьяк қосылыстарынан бас тартып, экологиялық таза, қауіпсіз био- жинағыштар мен селективтілігі жоғары синтетикалық қосылыстарды (қос топты) іздестіруге бетбұрыс байқалды.

Кесте 1.6 – Аралас реагенттерге негізделген касситерит жинағыштарының негізгі сипаттамалары

Комбинация құрамы	Арақатынас / Шарттар	Синергия механизмі	Нәтиже және тиімділік
NaOL + SAOX (натрий Олеаты + Салицилалдоксим)	Молярлық қатынас 1: 3	NaOL жоғары жинағыш қабілеті мен SAOX селективтілігі арасындағы тепе-теңдік.	Касситеритті алу деңгейі 92,00% жетті
Pb-ВНА + SDBS (қорғасын-ВНА + Додещилбензолсульфонат Na кешені)	Кешен құрылымына SDBS енгізу	Ірі коллоидты агрегаттардың түзілуі. Беттің кедір-бұдырлығы мен гидрофобтылығын арттырады.	Бөліп алудың 30% - дан 80% - ға дейін өсуі .
SPA + DBIA (Фосфор қышқылы + Изопропиламин ДБСК)	Концентрациясы $1,2 \times 10^{-4}$ моль/л	SPA тығыз және тұрақты қабат жасау арқылы DBIA-ның үздіксіз адсорбциясына ықпал етеді.	Касситериттің алынуы 80,88% құрады.
SNA + DBIA (салицил Гидроксамовая к-та + Изопропиламин ДБСК)	Өздігінен құрастырылатын беттік белсенді зат	Ерітіндіде өздігінен жинағыш, судың ығыстырылуы және беттік керілудің күрт төмендеуі.	Бөліп алу көрсеткішінің 84,92% - ға дейін өсуі (жеке қолданғанда реагенттер тек 45% және 71% болды).
ОНА + SDS (Октилгидроксам к-та + натрий Додещилсульфаты)	Бірлескен адсорбция	Минерал бетіндегі "нүктелік" және "қатпар қабатты" адсорбцияның тіркесімі (AFM мәліметтері бойынша).	Бөліп алу дәрежесі 90% - дан асады.

Жоғарыда аталған коллекторлардың барлығының артықшылықтары мен кемшіліктері бар. Катионды және сульфонды жинағыштар пульпаның (кальций, темір иондары) тұз құрамына қатты тәуелді, ал иондық емес және мышьяк қышқылдары бұл факторларға төзімді келеді. Көптеген тиімді реагенттер үшін (мысалы, толуолды мышьяк қышқылы немесе бактериялық дақылдар) әлсіз қышқыл орта ( $\text{pH} \approx 4-5$ ) оңтайлы болып табылады. Осыған байланысты қасиеттері теңгерілген, тиімді жаңа жинағыштарды әзірлеу өзекті мәселе болып табылады. 1.7-кестеде.

Кесте 1.7 – Касситеритке арналған балама түрде әзірленген жинағыштың негізгі сипаттамалары

Жинағыштар түрі	Реагенттердің мысалдары	Өзара әрекеттесу механизмі	Артықшылықтары мен ерекшеліктері	Кемшіліктер мен шектеулер
Мышьяк қышқылдары (хош иісті және алифатты)	P-толил, толуолан мышьяк қышқылы	Химосорбция, электростатикалық күштер, сутегі байланыстары	Ерекше селективтілік; иондарының минималды әсері $\text{Ca}^{2+}$ және $\text{Mg}^{2+}$	Құнының жоғарлығы; жоғары уыттылық; экологиялық шектеулер
Микробтық жинағыштар	Rhodobacter sphaeroides (бактериялар)	Клеткалардың адсорбциясы, бетінің гидрофобтылығын арттыру	Экологиялық қауіпсіздік; әлсіз қышқыл ортада жұмыс істеу ( $\text{pH} 5$ )	Тотықсыздандыру жылдамдығы шамамен 64,5%; белгілі бір тоқтығыздығын қажет етеді
Қос топтармен	HAOODE (дитиокарбамат + гидроксам қышқылы)	Күшті химиялық адсорбция; кешендердің түзілуі (O, O)-металл	Жоғары гидрофобтылық және кешендердің тұрақтылығы	Касситеритке байланысты зерттеулер аз (малахитте тексерілген)
Катиондық жинағыштар	Додециламин, октадециламин	Электростатикалық адсорбция; сутектің иондық алмасуы	Касситерит бөлшектерінің көтергіштігін тиімді жақсарту	Күрделі кендерді бөлу кезінде төмен селективтілік (селективтілік)
Алкилсульфон қышқылдары	Натрий додецилбензолсульфонаты	Көбіктену әсерімен адсорбция	Жинағыш пен көбіктендіргіштің қасиеттерін біріктіріңіз	Иондарына сезімталдық $\text{Ca}^{2+}$ және $\text{Fe}^{3+}$ орташа селективтілік
Иондық емес жинағыштар	Октилфенол этиноксилаттары мен эфирлері	Сутектік байланыстар; Ван-дер-Ваальс күштері	Ауыр металдар мен кальцийдің қатысуымен тұрақтылық	Кешенді үлестік флотация жағдайында қолдануды талап етеді

Касситеритке арналған балама түрде әзірленген жинағыштың негізгі сипаттамалары келтірілген. Қалайы флотациясы кезінде депрессорларды таңдау. Касситерит флотациясы кезінде депрессорларды таңдау көбінесе кен құрамындағы бос жыныстың түріне байланысты болады. Осы бағытта кең көлемді зерттеулер жүргізіліп, әртүрлі бос жыныстарды қамтитын қалайы кендерінде бір қатар депрессорлар зерттелді. Зерттеу нәтижесінде бұл депрессорлардың бірқатары бүкіл әлем бойынша әртүрлі жұмыс істейтін кәсіпорындарында өндірістік деңгейде енгізілген. Касситерит кендерін байыту үшін қолданылатын реагенттер мен касситерит кендеріндегі кейбір бос жыныстарға арналған депрессорлардың тізімі 1.8-кестеде келтірілген.

Кесте 1.8 – Әр түрлі касситерит кендерін байыту үшін және касситеритте кездесетін кейбір бос жыныстар үшін қолданылатын депрессорлардың тізімі

Әр түрлі касситерит кендерін байыту үшін		Кейбір бос тау жыныстары үшін	
Органикалық	Бейорганикалық		
Қымыздық қышқылы	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	Кварц	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , $\text{NaPO}_3$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{NaOH}$ , Лимон қышқылы
Сірке қышқылы	$\text{Na}_2\text{SiF}_6$	Слюда	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , $\text{Na}_2\text{SiF}_6$
1,2-Этанкарбон қышқылы	$\text{H}_2\text{SiF}_6$	Дала шпаты	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$
Шарап қышқылы	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Турмалин	Қымыздық қышқылы, танин қышқылы $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,
Лимон қышқылы	$\text{HCl}$	Топаз	$\text{Na}_2\text{SiF}_6$
Купферон	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Қымыздық қышқылы, танин қышқылы
Гематоксилол	$\text{HF}$	Гранат	$\text{Na}_2\text{SiF}_6$
Пирогалол	$\text{NH}_4\text{Cl}$	Танталит	
Рекорциноле	$\text{NaPO}_3$		
Гидрохинон	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$		
Хинин гидрохлориді	$\text{NaF}$		

Көптеген органикалық реагенттер кейбір бос жыныстар үшін жақсы депрессорлар болып саналса да, касситеритке депрессиялық әсер етуі мүмкін. Мұндай реагенттер қатарына лимон қышқылы, иілік қышқылы және шарап қышқылы жатады. Турмалин және топаз сияқты кейбір бос жыныстар көбінесе касситерит кендерімен жиі бірге кездеседі. Топаз бен турмалинді бөлу өте қиын, өйткені олардың

флотациялық қасиеттері касситеритке ұқсас сонымен қатар едәуір мөлшерде кездеседі. Құрамында топаз және турмалин бар кенге жүргізілген зерттеулер [63] турмалин мен топазды додециламин гидрохлоридін жинағыш ретінде қолдану арқылы касситериттің алдында флотациялауға болатындығын көрсетеді. Лимон қышқылын топазды да, турмалинді де рН 2,9-дан 5,8-ге дейін белсендіру үшін қолдануға болады. Топазды фторид пен фосфат иондары таңдамалы түрде белсендіре алады.

Пирофиллитке ұқсас пирофиллит бар кенді касситеритке дейін талл майы мен алкил сульфатының қосындысын қолдана отырып селективті түрде флотациялауға болады. Бұл әдіс Ресейдегі Галимовский зауытында қолданылады.

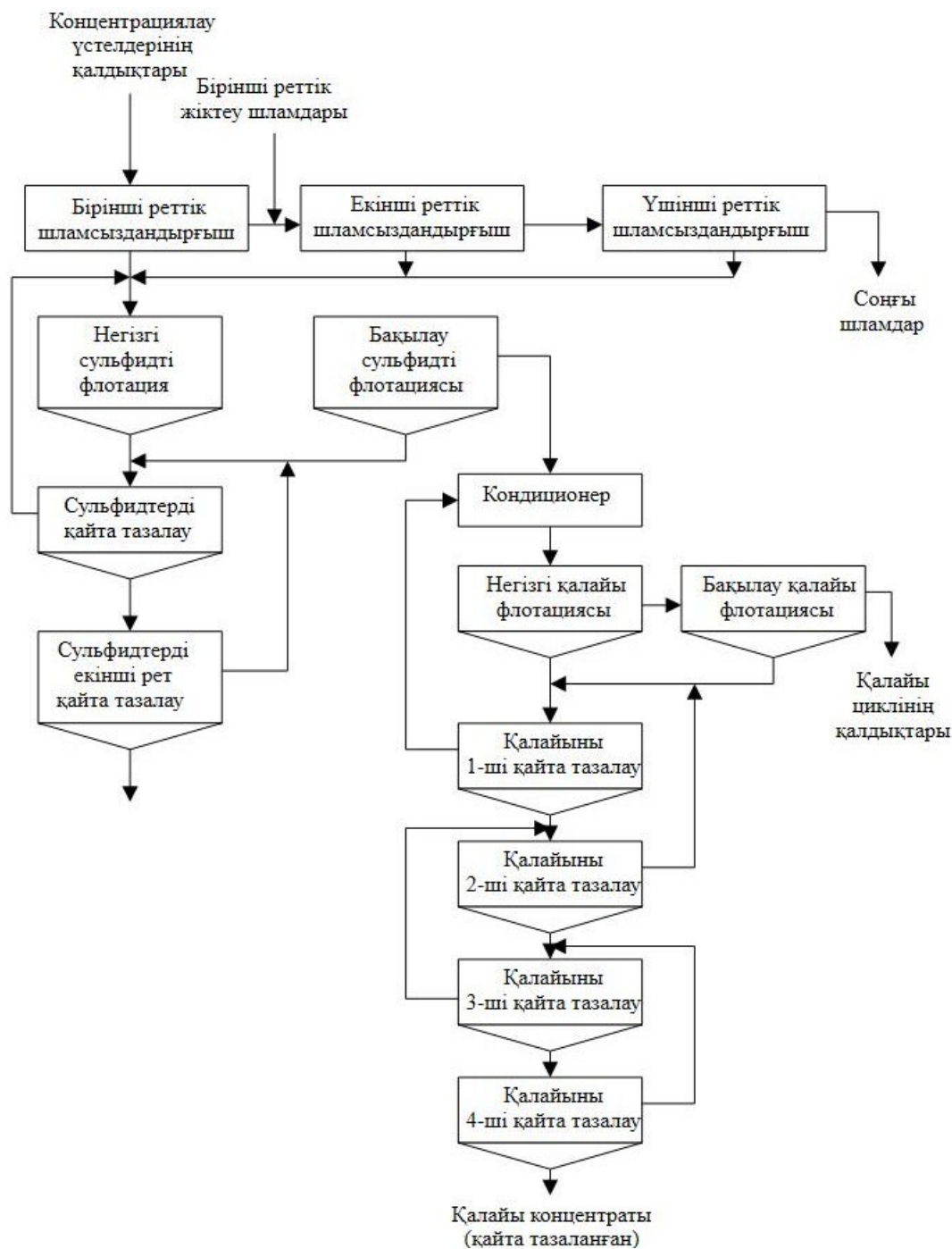
Құрамында қалайы бар кендерді өңдеу әдістері. Өңдеу процесін таңдауға әсер ететін факторлар. Зерттеулер көрсеткендей, касситерит әртүрлі кен орындарынан және көбінесе бір кен орнының бөліктерінен химиялық құрамы, түсі, флотациялық қасиеттері, химиялық белсенділігі және электрофизикалық сипаттамалары бойынша ерекшеленеді. Сондықтан кеннің минералдық құрамы мен минералдық қасиеттері, әсіресе касситериттің сипаттамалар, гравитациялық өңдеу кезінде және әсіресе флотациялық байыту кезіндегі қалайы шығынына айтарлықтай әсер етеді.

1970 жылдардың басында Goldfields компаниясы флотация технологиясын әзірлеу бойынша ауқымды зерттеулер жүргізді. Жұмыс Жапонияда жүргізілді. Нәтижесінде флотацияның (1.13-сурет) көп сатылы шламсыздандыру процесінен және сульфидтерді алдынала флотациялаудан, содан кейін қалайы флотациясынан және оны тазартудан тұратын технологиялық схема жасалды. Шламсыздандыру бөлшектердің мөлшері 6 мкм болған кезде жүргізілді, дегенмен 2 мкм-де шламсыздандыру әрекеттері жасалды, бірақ нәтиже болмады. 1970 жылдардың аяғында арсон қышқылы алғаш рет стиролмен, ал 1980 жылдардың басында сульфосукцинаматпен (Ca540, Allied Chemicals) ауыстырылды. Ең жақсы нәтижелерге стиролфосфон қышқылын қолдану арқылы қол жеткізілді. NaF реагенті селективтілігі жоғары  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  -мен ауыстырылды, ол жақсартылған селективтілікке ие болды. Флотациялану қабілетіне байланысты кендер мен құрамында касситерит бар өнімдерді келесі үш топқа бөлуге болады: Оңай флотацияланатын кендер-бұл топқа әдетте касситерит / кварц кендері жатады.

2. Флотация үшін орташа күрделі кендер – аз мөлшерде хлорит турмалині мен темір оксидтері бар касситериттің сульфидті кен орындары орташа күрделі болып саналады.

3. Флотациялануы қиын (немесе кейде іс жүзінде флотацияланбайтын) кендер-бұл кендерде хлорит, турмалин, топаз, флюорит және лимонит көп болатын кендер.

Касситериттің беткі қабатындағы қоспалар байыту реагенттерінің схемасын анықтайды. Касситерит сирек жағдайда ғана таза күйінде кездеседі; оның құрамында көбінесе темір, одан кейін тантал, ниобий және вольфрам қоспалар болады. Бұл қоспалар минералдың флотация нәтижесіне оң немесе теріс әсер етуі мүмкін. Флотациялық өнімділік негізінен қолданылатын флотация әдісіне/реагенттер схемасына байланысты. Мысалы, фосфонат жинағыштары темірге бай касситеритке жақсы әсер етеді, ал сульфосукцинаматтар құрамында темір аз касситеритті жақсы флотациялай алады. Касситеритті алу қажет бос жыныстың минералды құрамы флотация селективтілігіне сонымен қатар алынатын концентраттың түпкілікті сапасы мен құнына айтарлықтай әсер етеді. Турмалин, топаз және хлорит сияқты күрделі силикаттар флотациялық қасиеттері касситеритке ұқсас, бұл көптеген жағдайларда құрамында қалайы бар жоғары сапалы флотация концентратын алу үшін үлкен қиындықтар тудырады. Касситерит флотациясы жүретін процесте судың сапасы да үлкен маңызға ие болып табылады. Жинаушылардың қасиеттеріне және минералдар бетінің физика-химиялық қасиеттеріне технологиялық суда кездесетін және минералдар пульпада еріген кезде пайда болатын иондар айтарлықтай әсер етеді. Минералдардың физика-химиялық қасиеттері кен орнына байланысты айтарлықтай өзгеретіндіктен, технологиялық және реагенттік схемалар әдетте әрбір нақты кен орны үшін жеке әзірленуі керек. Күрделі және қиыр кендерден қалайының концентратқа толық терең шығарылуын қамтамасыз ету мүмкін емес, тек гравитациялық байыту арқылы. Сондықтан, 1970-1980 жылдар аралығында қалайы өндіретін кәсіпорындардың көпшілігі флотация арқылы гравитациялық байыту қалдықтарынан қосымша алу технологиясын өндіріске белсенді түрде енгізді. Қазіргі уақытта мұндай кәсіпорындардың саны аз ғана, әрі жаңа жинағыштардың пайда болуымен реагенттік схемалары айтарлықтай өзгерген. Флотация бойынша алғашқы зерттеу жұмыстары әртүрлі жинағыш реагенттерді қолдану арқылы жүргізілді. Қалайы өндірудің ең жоғары көрсеткішіне п-толил-арсон қышқылын жинағыш ретінде пайдаланған кезінде қол жеткізілді.



Сурет 1.13 – Көп сатылы шламсыздандыру процесінен және сульфидтерді алдын ала флотациялаудан, содан кейін қалайы флотациясынан және оны тазартудан тұратын флотацияның технологиялық схемасы [55, б. 100]

Зертханалық мәліметтер негізінде шағын өндірістік қондырғы жасалды, онда жинағыш ретінде 450 г/т мөлшерінде этилфенилфосфон қышқылы қолданылды, депрессант ретінде 1000 г/т

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$  және 1000 г/т NaF қолданылды Wheal Jane (Ұлыбритания) зауыты іске қосылғаннан бері гравитациялық әдіспен қатар флотация процесі де қолданылып келеді. Флотациялық жүйені дамыту бойынша зерттеулер Warren Spring зертханасында жүргізілді. Wheal Jane зауытында байытылған кен өте күрделі құрылымға және ұсақ дисперсті құрылымға ие. Кеннің шамамен 86% — ы 50 мкм-ден аз, оның 50% - ы 20 мкм-ден аз бөлшектерден тұрады. Әр түрлі жинағыштарды қолдана отырып технологияны жетілдіру бойынша зерттеу жұмыстары жүргізілді.

Валкомес зауытындағы (РФ) флотациялық шикізат құрамында турмалин (18%), биотит (13%), мусковит (17%), лимонит (2%) және сульфидтер (5%) бар. Флотациялық шикізаттағы қалайы мөлшері орташа есеппен 0,5% Sn құрайды, оның негізгі бөлігі -48-ден +12 мкм-ге дейінгі фракцияларда шоғырланған. Қалайыны флотациялау теңіз суымен керосиндегі тотыққан мұнай ерітіндісін қолдану арқылы (1:2 қатынасында) жүргізілді. Ұқсас нәтижелер РВ-2 жинағышын (п - нитробензолазосалицил қышқылы) қолдану арқылы алынды.

Huanuni байыту фабрикасы қазіргі кезеңге дейін негізінен гравитациялық байыту схемасын қолданды. Гравитациялық циклдің ұсақ фракцияларында 1,2-1,3% Sn болды және одан әрі концентрациялық үстелдерде қайта өңделді. Гравитациялық байытуды қолдану кезіндегі қорытынды көрсеткіштер: қалайының орташа алыну деңгейі шамамен 65% құрайды. [63, б. 193].

Перу еліндегі Сан-Рафаэль қалайы кеніші – әлемдегі ең бай кеніштердің бірі, құрамындағы қалайы шамамен 5% құрайды. Шын мәнінде, бұл кеніш өз жұмысын 1960 жылдары бастап, мыс өндіру мақсатында іске қосылған, кейінірек оның құрамында қалайы бар екені анықталған. Кен ірі түйірлі, ал қалайының бір бөлігі салыстырмалы түрде ірі ұнтақтау арқылы алынды (яғни өлшемі 8 мм). Бастапқыда Сан-Рафаэль кеніші тек гравитациялық схемасын қолдана отырып жұмыс істеді. Бұл схемаға тұндыру машиналары, спиральдар мен концентрациялық үстелдер кірді. Аталған технологиялық шешімді қолдану арқылы, гравитациялық байыту нәтижесінде шамамен 80% қалайы бөлінді. Концентраттағы қалайы мөлшері орта есеппен 54% деңгейінде сақталды. Вейлей ауданындағы кен орнының гравитациялық байытуының қалдықтарын талдау, қалайы мөлшерін =1,3% көрсетті. 1980 жылдардың басында гравитациялық қалдықтардан қосымша қалайы алу мүмкіндігіне бағытталған кешенді зерттеулер жүргізілді. Осы зерттеулерде 1985 жылы флотациялық қондырғы жобаланып, пайдалануға берілді [63, б.194]. Тазартудың үшінші кезеңінен кейін алынған қалайы концентратындағы  $\text{SnO}_2$

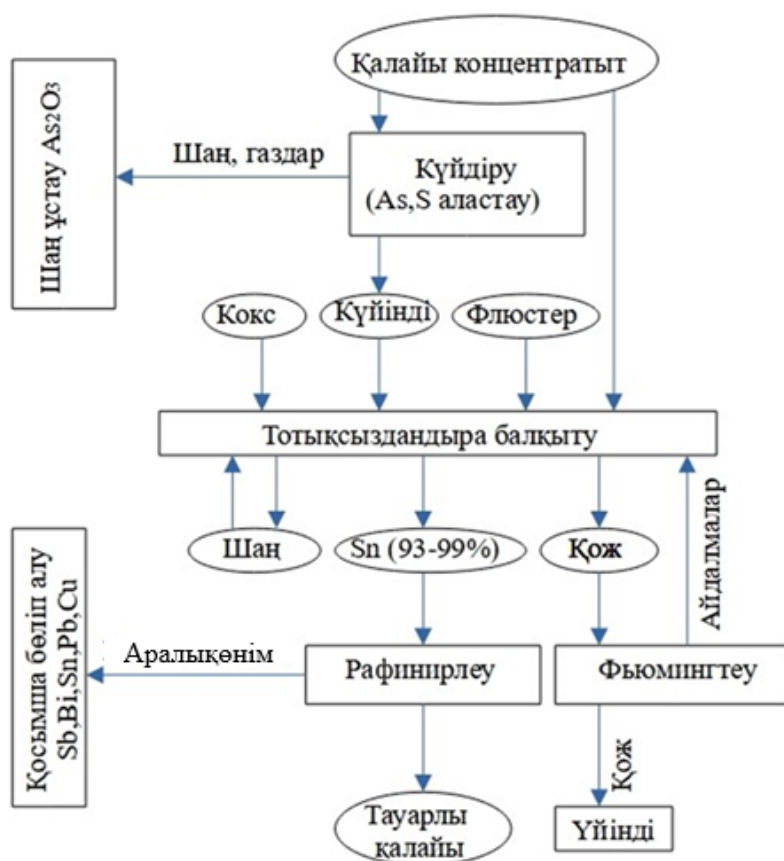
мөлшері орташа есеппен 36% құрады, Мозли барабан сепараторында өңдеуден кейін көрсеткіш 54% - ға дейін өсті. Технологиялық пульпаның рН көрсеткішін оңтайландыру үшін күкірт қышқылы ( $H_2SO_4$ ) қолданылды. Қалайы флотациясы РН 5,0-ден 5,5-ке дейінгі мәндерде және рН 4,5-тен 5,0-ге дейінгі тазартқыш ыдыстарда жүргізілді. Негізгі мәселелердің бірі R845 маркалы коллекторды пайдалану кезінде тазартылмаған және тазалағыш ыдыстарда шамадан тыс көбіктенуден туындады. Бұл мәселені шешу үшін ағынды суларды тазарту қондырғысына жоғары қарқынды кондиционер орнатылды, ол көбікті тиімді бұзды және көбіктенуді бақылайды [63, 194-бет]. Касситеритті байыту процестерінің Негізгі сипаттамалары туралы берілген ақпаратқа сүйене отырып, әр түрлі байыту схемаларының келесі ерекшеліктерін ажыратуға болады. Wheal Jane фабрикасы ұнтақтау күрделілігі бойынша рекордқа ие. 20 мкм-ден аз бөлшектерді «ұстау» үшін мазут қосылған сульфосукцинамат негізіндегі селективті жинағышты қолданылады. Huanuni фабрикасында 12 мкм деңгейінде қалайыны толық ашу мәселесіне тап болады. Бос жынысты басу үшін полиакриламидті (DA663) қоса алғанда, депрессорлардың күрделі кешені қолданылады. Валкомес зауыты теңіз суын орта ретінде пайдаланудың бірегей жағдайы және турмалин кендеріндегі шетелдік аналогтармен салыстырылатын нәтижелерді көрсететін арнайы РВ-2 жинағышын пайдаланумен ерекшеленеді. San Rafael: кенішінде механикалық сипаттағы мәселеге тап болды - R845 жинағышының тұрақты көбік шығарғаны сонша, оны физикалық түрде ыдырату арқылы жоғары қарқынды кондиционерлерді қолдануға тура келді. Сонымен қатар San Rafael және Wheal Jane тәжірибелері тек флотация әдісі жоғары деңгейлі өнімді алу үшін жеткіліксіз екенін көрсетеді. Перуде Мозли сепараторларын (центрифугалық байыту), ал британдықтар қара концентраттан қоспаларды кетіру үшін магниттік сепарацияны қолданады. Осылайша, қалайы өндіруді барынша арттыру үшін бастапқы құрамы сынамасы төмен (75,5%) болғанына қарамастан жоғары нәтиже көрсеткен Валкомес зауытының және Wheal Jane (81,5%) тәжірибесіне назар аударған жөн. Егер мақсат концентраттың сапасын арттыру болса, онда Мозли типті сепараторларда флотоконцентраттың гравитациялық жетілдірілуін қолдана отырып, San Rafael жолы ең тиімді болып көрінеді. 1.9-кестеде қарастырылған касситеритті қайта өңдеу схемаларының негізгі сипаттамалары келтірілген.

Кесте 1.9 – Типтік касситеритті байыту схемаларының негізгі сипаттамалары.

Объект / Зауыт	Бастапқы құрамы Sn (%) / негізгі минералдар	Негізгі технологиясы	Бөліп алу (%)	Концентрат (% Sn)	Негізгі реагенттер мен ерекшеліктер
San Rafael	5,00/ силикаттар, пирит, пирротит, турмалин және мыс пен күмістің аз мөлшері	Қалдықтардың гравитациясы + флотациясы	80,0	54,0	pH 4,5–5,5; жинағыш R845; Мозли сепараторы.
Wheal Jane	0,87/ (Өлшемі 86% 50 мкм, оның 50% - ы 20 мкм-ден аз.)	Флотация + магниттік сепарация	81,5	10,6	Қалайы жинағыштары ретінде мазутпен эмульсияланған R845 жинағыштар (Cytec) (890 г/т); pH бақылау үшін H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> қосылады; лимон қышқылы (200 г/т) және Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (450 г/т).
Валкомск зауыты	0,49 / турмалин (18%), биотит (13%), мусковит (17%), лимонит (2%) және сульфиды (5%)	Флотация (негізгі әдіс)	75,54	20,57	Теңіз суы; реагент PB-2; мұнай ерітіндісі.
Huanuni	1,25 / кен құрамы кварц және силикаттар ~ 40%, сульфидтер ~ 50% негізгі минерал-станин	Шламды гравитациялау + флотациялау	65,0	—	Депрессорлар: Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (натрий кремний фториді). Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (сұйық шыны), DA663 (төмен молекулалы полиакриламид). PL520 жинаушы мыналардан тұрады: диалкилсульфосукцинамат (R845), 60:20:20 қатынасында майлы спирт эфирінің сульфатымен модификацияланған фосфор қышқылы эфирінің (SM15) коспасы

### 1.2.2 Қалайы концентраттарын өндеудің стандартты металлургиялық схемалары.

Қалайы концентраттарын өндеудің стандартты металлургиялық схемалары әдетте (1.14-сурет) зиянды қоспалардан тазартуды қамтиды (күйдіру, шаймалау немесе осы операцияларды біріктіру), тазартылмаған (қара) қалайы алу үшін балқытуды және тазартуды қамтиды. Қалайы концентраттарын алдын ала күйдірудің мақсаты технологиялық процестерге кедергі келтіретін күкіртті ( $\text{FeS}_2$ ,  $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$ ) және мышьякты ( $\text{FeAsS}$ ) кетіру болып табылады. Күйдіру шикізат пен қолданылатын жабдыққа байланысты әртүрлі температурада жүргізіледі. Күйдіру кезінде жоғарыда аталған минералдардың диссоциациясы жүреді. Нәтижесінде күкірт пен мышьяк сублимациясы жүреді, ал темір  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  және  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  оксидтер түріне ауысады. Күйдіру процессі көп қабатты отты пештерде, қайнаған қабат пештерінде немесе құбырлы айналмалы пештерде жүргізілуі мүмкін [142]. Көп қабатты пештерде шикізатты күйдіру кезінде температура  $650-850^\circ\text{C}$ -қа дейін жетеді. Температураның шамадан тыс жоғарлауы шикізаттың жабысып күйеженіктелуіне әкелуі мүмкін. Күкірт пен мышьяқтың жойылу дәрежесі сәйкесінше 95 және 80% болады. Күйдірілгеннен кейін күкірт пен мышьяқтың мөлшері 0,3-1% - аспайды. Қалайы шығыны 0,2-1,3% құрайды. Мұндай пештердің меншікті өнімділігі 0,15-0,3 т / ( $\text{м}^2\text{сут}$ ), ал көмір шығыны 30-130 кг/т концентратты құрайды [142]. Айналмалы пештерде күйдіруді жоғары температурада ( $1000^\circ\text{C}$  дейін) жүргізуге болады, өйткені концентрат үздіксіз үнемі араласытырылып отырады. Бұл күкірт пен мышьяқты толығымен алып кетіруге, сондай-ақ қорғасын мен висмутты ішінара жоюға мүмкіндік береді. Қайнаған қабат пештерінде қалайы концентратын күйдіру кезінде [64] шикізат оны араластыратып тұрған ауамен қарқынды әрекеттеседі. Көмірдің (100 кг/т концентрат) жануы және күкірттің тотығу реакциясы экзотермиялық әсері арқылы күйдіру температурасы  $780-820^\circ\text{C}$  аралығында болады. Бұл пештердің өнімділігі 20-30 т/( $\text{м}^2\text{сут}$ ). Күкірт пен мышьяқтың жойылу дәрежесі сәйкесінше 98 және 90% жетеді. күйдіру кезінде пайда болған ұшпа заттар әртүрлі тәсілдермен ұсталынып алынады. Sn ыстық электр сүзгісінде  $300^\circ\text{C}$  температурада (As құрамы  $\leq 1\%$ ), ал мышьяк ығалды(дымқыл) сүзгілерде  $80-120^\circ\text{C}$  температурада (As құрамы 71-73%) ұсталады [142]. As және S жойылғаннан кейін алынған күйінді тотықсыздандыру үшін балқыту процесіне түседі. Бұл жағдайда құрамындағы қалайы (Sn) 45-тен 75% аралығында болады.



Сурет 1.14 – Қалайы концентратын қайта өндеудің негізгі схемасы

Концентраттағы элементтер мен қосылыстардың шамамен алынған құрамының мөлшері 1.10 кестеде көрсетілген.

Кесте 1.10 Концентраттағы элементтер мен қосылыстардың құрамы, (масс. %)

Fe	Pb	Bi	As	S	WO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1–4	≤0,1	≤0,01	0,2–0,5	0,1–0,4	0,4–2	≤ 25	0,1–0,4	0,2–3

Тотықсыздандыра балқытуды жүргізу үшін электротермиялық, барабанды айналмалы, шағылыстырғыш және басқа да пештер қолданылады. Балқыту 1150-1350°C температурада, «темірлі шлактарда» жүргізіледі. 1400-1500°C температурада балқыту «қалдық үйінді шлактарға» жүргізіліп, нәтижесінде айналымдағы гартлингтер [65] және ферросилиций [66] алынады. Электр пештерінде Sn-ді тікелей алу дәрежесі 95% жетеді. Қалған Sn темірлі қождар, ферросилиций, сондай-ақ айналмалымдық шаңдар мен гартлингтер арасында таралады, олар қайтадан балқыту процесіне жіберіледі. Темірлі шлакпен және ферросилиций фьюминг процесіне бағытталады, осыдан кейін Sn алыну дәрежесі 98% дейін артады.

Үйінді шлакпен бірге шамамен 1% дейін қалайының жоғалуы мүмкін. Электр пештерінің меншікті өнімділігі көрсеткіштері 7 т/(м<sup>2</sup> тәулік) дейін жетеді, ал электр энергиясын тұтыну мөлшері 800-1200 кВт/сағ / т. құрайды. Қалайны тазартудың оттық және электролиттік тазарту тәсілдері белгілі [67].

Тотықсыздандыра балқытудан кейін тауарлық қалайы алу үшін тазарту операцияларын жүргізу қажет, өйткені балқытудан кейінгі қалайы мөлшері 93-тен 99% - аралығында болады. Ал, қара қалайының құрамында әртүрлі қоспалар кездеседі (1.11 кесте).

Кесте 1.11- Тазартылмаған қалайыдағы элементтер мен қосылыстардың құрамы, (масса. %)

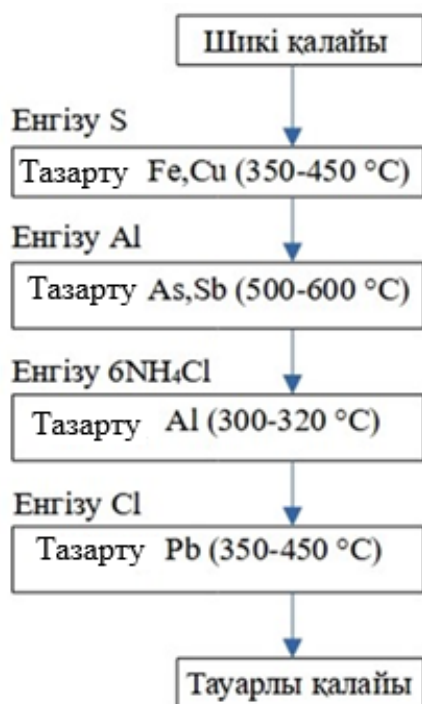
Fe	Pb	Bi	As	S	Sb	Cu
0,2–0,5	≤ 3	≤ 0,4	0,2–2	≤ 0,1	3,5	≤ 2

Қалайны тазартудың екі әдісі ол оттық және электролиттік тазарту тәсілдері белгілі [67]. Қара қалайыны оттық (реагенттік) тазарту ТМД елдерінде және көптеген шет мемлекеттерде кеңінен қолданылады. Бұл әдіс балқытылған металды темір, мышьяк, мыс, сурьма, висмут және қорғасын сияқты қоспаларын әртүрлі реагенттермен өңдеумен біртіндеп тазалау кезеңдерінен тұрады (1.15-сурет).

Қоспалардан тазартудың негізгі кезеңдері қолданылатын реагент пен процестің температуралары схемада көрсетілген [142]. Кеңінен қолданылғанына қарамастан, оттық тазартудың шикізаттан қалайының толық алынбауы, сондай-ақ осы процесс үшін қажетті жоғары температура мен реагенттерге қатысты шығындардың көп болуына байланысты кемшіліктері аталады. Бұл көрсетілген кемшіліктерге қоса қазіргі таңда металдың тазалығына қойылатын талаптардың артуы және қоспаларды, әсіресе қорғасын мен висмутты пирометаллургиялық жолмен толығымен алып тастау мүмкін болмауы қалайыны электролиттік тазартуға үлкен қызығушылық пен оны жетілдіруге деген қажеттілікті туғызды. Қалайы электролизінің кейбір қиындықтарына байланысты электролиттік тазарту шектеулі қолданысқа ие, тек егер жоғары тазалықтағы металды алу қажеттілігі туындаса ғана қолданылуы мүмкін, өйткені қорғасын мен висмут қоспасын қазіргі таңда пирометаллургиялық жолмен толығымен жоюға қол жеткізу мүмкін емес екені аталып көрсетіледі [68].

Электролиздің екі негізгі сілтілік және қышқылдық электролит негізіндегі әдістері белгілі. Сілтілік әдіс электролит процесінің

жоғары температурасына және қоспалардың жоғары ерігіштігіне байланысты кең қолданыс ие болмады [69].



Сурет 1.15 – Оттық әдіспен қоспалардан тазарту схемасы

Ескерту - [52] дереккөз бойынша құрастырылған

Қышқылдық электролит негізіндегі қалайы электролизі (негізінен күкірт қышқылы қолданылады) өнеркәсіпте кең қолданыс тапқан, өйткені бұл процесс төмен температурада жүреді және қоспалардың ерігіштігі төмен. Процестің де бірқатар кемшіліктері бар, атап айтсақ бұл жұмыс барысында анодтың бетінде шламның тығыз қабаты пайда болуы мүмкін, бұл анодтың еруі толығымен тоқтағанға дейін анод – ерітінді шекарасында қарсылықтың жоғарылауына әкелуі мүмкін. Бұл анодтардың «пассивациялануы» құбылысы деп аталды. Қышқылдық электролитке тегіс және тығыз қалайы қабаттарын алу үшін органикалық қоспалардың қажеттілігі туындайды, себебі катодтағы қалайы инетәрізді дендрит түрінде тұнбаға түседі [70].

Бұл процестің тиімділігін арттыру бойынша бірқатар табысты ғылыми зерттеу жұмыстары белгілі. Әр түрлі электролиттерде – тұз қышқылы, күкірт қышқылы және метансульфон қышқылы ерінділерінде қара қалайыны тазарту бойынша эксперимент жүргізілген. Зерттеуде анод ретінде құрамында 93,3 пайыз қалайы

және Ag, Bi, Pb, Cu сияқты және т.б. қоспа металдары бар материал қолданылған. Ток тығыздығы  $5 \text{ А/дм}^2$  болған жағдайда тұз қышқылының электролитіндегі қалайы шығымы  $65,6\%$  құраса, металдың тазалығы  $99,985\%$  дейін жақсарған. Күкірт қышқылы мен метансульфон қышқылының электролитінде сәйкесінше токтың тиімділігі  $84,7$  және  $84,3\%$  құрады, ал егер ток тығыздығы  $3 \text{ А/дм}^2$  болса электрмен тазартудан кейінгі қалайы тазалығы  $99,322$  және  $99,914\%$  құрады [142,71]. Бұл әдістің артықшылығы бөліп алынған металдың жоғары тазалығы. Кемшілігі қалайы тогының көрсеткішінің төмен шығымы.

Келесі зерттеулерде, электролит ретінде тұз қышқылының ерітіндісін қолдану оңтайлы деп көрсетілген, мұнда қалайы концентрациясы  $1 \text{ моль HCl}$  үшін  $10 \text{ г/дм}^3$  құрайды. Токтың тығыздығы шамамен  $1000 \text{ А/м}^2$  құраса және  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  температурада токтың ең жоғары қалайы шығымын көрсеткен. Ерітіндіні араластыру, температураны арттыру және органикалық қоспаларды қосу негізгі көрсеткіштерді айтарлықтай жақсарта алмаған. Желатинді органикалық ингибитор ретінде қосу катодтың асқын кернеуін арттырып, нәтижесінде ток тиімділігінің төмендеуіне әкелген [142].

Катодта түзілетін тұнба әдетте борпылдақ, бірақ оны оңай бөліп алуға болады және нәтижесінде шамамен  $99,99\%$  жоғары тазалықтағы қалайы алуға болады [72]. Бұл әдістің артықшылығы-алынған металдың жоғары тазалығы. Кемшілігі - қолданылатын органикалық ингибитор тиімділігінің төмендігі. Жүргізілген тағы бір зерттеулер электроникада қолданылатын қорғасынсыз дәнекерлердің негізінен ішінара тотыққан қалайыға бай қорытпалардан тұратынын көрсетті. Мұндай сынықтарды (қалдықтар) электролиз арқылы қалайы алуға пайдалануға жарамды деп есептеледі. Дегенмен, қалайы оксидінің жұқа қабаты да оның тотықсыздануына кедергі келтіретіні көрсетілген. Осыған байланысты оксид қабатын кетіру (жою) металды алу үшін қажет негізгі қадам болып табылады деген қорытындыға келген. Шикізат бетінен қалайы оксидінің қабатын алу процесі механикалық әдістерді біріктіру арқылы жүзеге асырылды - шар диірменінде өңдеу және тұз қышқылын қолданатын химиялық әдістер. Шар диірменіндегі ұнтақтау нәтижелері оксид қабаты  $53 \text{ мкм}$ -ден астам тереңдікке тиімді түрде жойылатынын көрсетті, ал бөлінген оксид фракциялары өлшемі  $53 \text{ мкм}$ -ден аспайтын ұсақ бөлшектерді құрайды. Сонымен қатар, қалайы оксидінің қалдық қабатын бөлме температурасында тұз қышқылымен (HCl) араластырғышта  $30$  минут ішінде толығымен алып тастауға болатындығы анықталды. Бұл алдын-ала өңдеу әдістері электролиз процесінің тиімділігін едәуір

арттыруға мүмкіндік береді. Шикізатты қосымша механикалық өңдеу, ең тиімді технологиялық шешім болып табылады [73]. Өрт немесе электролиттік тазартудан кейінгі қалайы тазалығы 99,92% құрады. 1.12-кестеде. тазарту процесінің нәтижесінде алынған шикізаттың құрамы ұсынылған.

Кесте 1.12 – Тазартудан кейін элементтер мен қосылыстардың жалпы мөлшері, (масс. %)

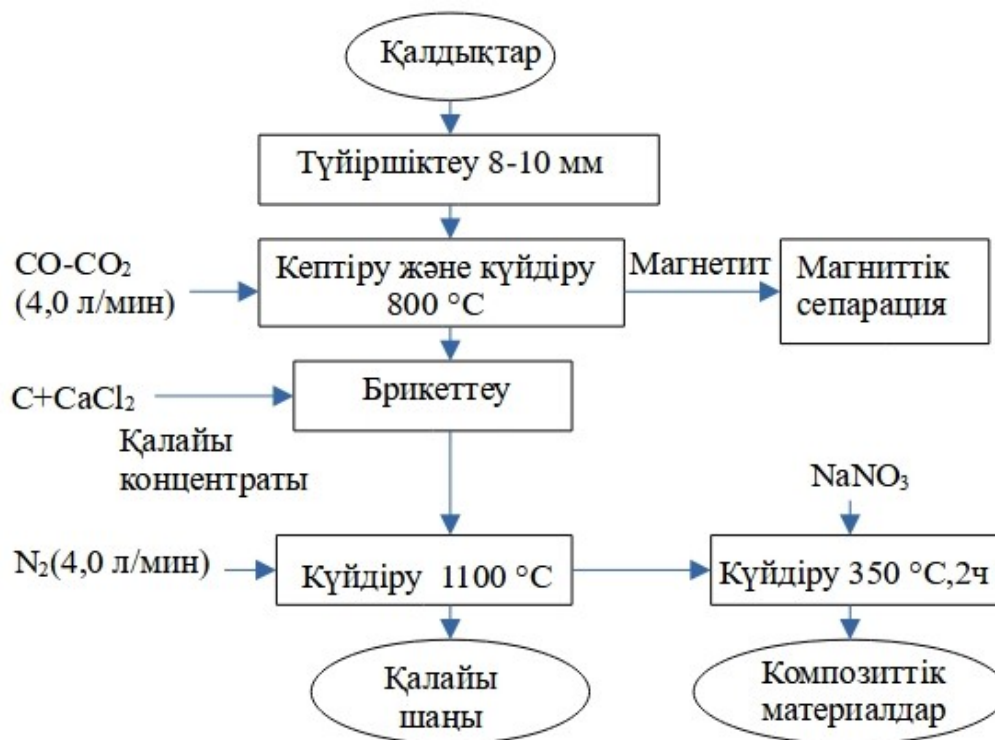
Fe	Pb	Bi	As	S	Al	Cu	Sb
0,009	0,025	0,01	0,1	0,01	0,002	0,01	0,15

Қалайыны тазартудың физикалық-механикалық технологияларының ішінде центрифугалық және вакуумдық әдістер ерекше орын алады. Центрифугалық тазарту процесінде сүзгіш элемент ретінде арнайы қалыптасқан шөгінді қабаты пайдаланылады; бұл қабат арқылы балқытылған қалайы орталықтан тепкіш күштің әсерімен жоғары жылдамдықта өткізіледі. Мұндай тәсіл металды қоспалардан сапалы арылтуға және технологиялық тиімділікті арттыруға мүмкіндік береді. Процесс 310-400 °С температурада жүреді, нәтижесінде фильтраттағы Fe және As мөлшері 0,1% - дан аспайды. Фильтраттағы қалайы мөлшері шамамен 85% құрайды. Шөгінділерде (сьемда) қалған қалайы, қалайы концентраттарымен бірге күйдіруге жіберіледі. Вакуумды тазарту 1000-1300°С температурада, 13-65 Па қысымда өтеді және ұшпа элементтерді (қорғасын, висмут және т.б.) бөліп алуға мүмкіндік береді. Процесс вакуумдық электр пештерінде жүреді және 99,8% қалайы алуға мүмкіндік береді.

**1.2.3 Техногендік қалайы құрамды шикізатты қайта өңдеу.** Бүгінгі таңда қалайының техногендік көздері экономика тұрғысынан ерекше қызығушылық тудыруы мүмкін, өйткені қалайы бағасы үнемі өсіп келеді, және экологиялық жағынан да маңызды, себебі техногендік қалдықтарды қайта өңдеу табиғатқа жүктемені азайтады. Әлемдік тәжірибеде техногендік кен орындарын өнеркәсіптік деңгейде қалайы мен басқа да пайдалы қазбаларды алу мақсатында игеру мысалдары бар. Мысалы, Ресей Федерациясында Хинган тау-кен байыту комбинатының «Хинганское» техногендік кен орны (№3 қалдық қоймасы) бар, оның қоры 4225 тонна қалайыны құрайды. 1940 жылдардың басынан бастап шахталарда қалайы кені өндіріліп, оны сол кездегі технология бойынша байытылып, қалдықтары арнайы үйінділерге – қалдық қоймаларға жиналған. Бүгінгі таңда «Кіші Хинган ресурстары» ЖШС Ресейдегі қалайы өндіретін екі

кәсіпорынның бірі және техногендік кен орнын игеру тәжірибесін жүзеге асырған әлемдегі жалғыз кәсіпорын болып табылады. 2019 жылы кәсіпорын жобалық қуаттылыққа жылына 1 млн. тонна [142] бастапқы шикізатты, яғни концентраттағы шамамен мың тонна қалайы концентратын өңдеуді жоспарлаған [74]. Техногендік шикізатты өңдеудің әртүрлі тәсілдері бар. «Солнечный» тау-кен байыту комбинатының (РФ) бастапқы қалайы қалдықтарының заттық құрамының ерекшеліктері мен сипаттамалық технологиялық қасиеттерінің ерекшеліктерін зерттеу қалдықтарды түпкілікті сепарациялауды көздейтін тиімді кешенді технологиялық схеманы әзірлеуге мүмкіндік берді [75]. Қалайының жалпы алынуы 87,63%, мыс – 89,49% құрады. Ұсынылған схеманы іске асыру құрамында мыс бар – 18,28% мыс және 11,35% қалайы бар соңғы концентраттарды алуға мүмкіндік берді. Зерттеушілер Penouta Sn–Ta–Nb (Испания) кен орнын байыту қалдықтарынан қалайы алу және тазарту мүмкіндігін зерттеді [76]. Қалдықтағы қалайы касситерит түрінде болғандықтан, өңдеудің бірінші кезеңі гравитациялық байыту арқылы концентрат алынады. Келесі кезеңде касситеритті қождауыш ретінде  $\text{CaCO}_3$  қолданумен көміртекті тотықсыздандыру және электролиттік тазарту жүргізіледі [142]. Алынған қара қалайы тазалығы 96% болса, ал электролиттік тазартудан кейін 99,97% құрайды. Қытай Халық Республикасы әлемдік нарықта құрамында қалайы бар минералды шикізатты өндіру және өңдеу бойынша көшбасшы. Сондықтан ҚХР ғалымдарының құрамында қалайы бар шикізатты өңдеу саласындағы ғылыми зерттеулер ерекше ғылыми құндылық болып табылады. Қытай ғалымдарының еңбектерінде [77], Юньнань провинциясының екі байыту фабрикасының техногендік қалдықтарын кешенді қайта өңдеу схемалары ұсынылған. Көрсетілген қалдықтардағы қалайы мөлшері 0,792% және 0,358% құрады, темір концентрациясы сәйкесінше 40,15% және 36% деңгейінде анықталды. Көрсетілген қалдықтардағы темір мен қалайының жоғары мөлшері оларды қайта өңдеуді экономикалық жағынан тартымды етеді. Гранулометриялық талдауға сәйкес, фракциялардың үлесі 0,074 мм-ден аз, жалпы массаның 78,26% және 74,26% құрайды [142], бұл материалдың жоғары дисперсиясын көрсетеді. Қалдықтардағы қалайы мөлшері өте аз болғандықтан, оның фазалық құрамы XRD және SEM-EDS әдістері арқылы анықтау мүмкін болмаған. Сондықтан бұл зерттеуде қалдықтардағы қалайы фазаларының бар жоғын растау үшін химиялық фазалық талдау қолданылған. Талдау нәтижелері көрсеткендей, қалдықтардағы касситерит түріндегі қалайының таралу коэффициенті сәйкесінше 98,6 және 68,4% құрады [142]. Алдыңғы

зерттеулер қалайының бір бөлігі магнетиттің тор көзінде  $\text{Sn}^{4+}$  түрінде кездесетіні, оны тотықсыздандыру қиынырақ екені анықталған. Қышқылда еритін қалайының таралу коэффициенті тиісінше 1,4 және 31,6% құрады. Ұсынылған технологиялық схема фазалық ауысуы бар темір, қалайы және композициялық материалдарды алуға мүмкіндік берді. Бүкіл процесс үш кезеңнен тұрды (1.16-сурет).



Сурет 1.16 – Құрамында қалайы және темір бар қалдықтарды қайта өңдеу схемасы

Бірінші кезеңде темірді магнетит түрінде алу жүзеге асырылды. Ол үшін диаметрі 8-10 мм болатын түйіршіктер шикізаттан дайындалды. Кептіруден кейін түйіршіктер  $\text{CO-CO}_2$  газ қоспасында (4,0 л/мин) беретін көлденең электр кедергілі пешінде күйдірілді. Ылғалды түрде ұнтақтаудан кейін магниттік сепарация жүргізілді. Екінші кезең қалайыны алу. Магниттік емес бөлігі-(қалайы концентраты) - 0,074 мм фракциясына дейін ұнтақталады, содан кейін белгілі бір мөлшерде  $\text{CaCl}_2$  және антрацитпен (бекітілген көміртегі мөлшері 82,3%, фракциясы 0,037 мм) араластырылады. Дайындалған қоспасы диаметрі және биіктігі 5 мм цилиндрлік брикеттерге басылады. Престеу 20 МПа қысыммен 3 минут бойы жүргізіледі. Содан кейін алынған брикеттер азот атмосферасында көлденең пеште кептіріледі және күйдіріледі ( $\text{N}_2$ , тұтыну 4 л/мин). Қалайы бу түрінде бөлінеді, содан кейін шаң ретінде кристалданғаннан кейін ұсталады.

Үшінші кезеңде фазалық ауысу қасиеті бар композиттік материалдар 2 сағат бойы 350°C температурада  $\text{NaNO}_3$ -пен термиялық өңдеу арқылы алынады [142]. Бұл әдіс құрамында қалайы бар электронды сынықтарды кешенді өңдеу үшін тиімді шешім болып табылады. Шикізаттың бұл түрі ең перспективалы болып табылады, себебі оның құрамындағы қалайы мөлшері бір тоннаға 2% жетеді, бұл бай минералды кендер деңгейіне сәйкес келеді. Барлық өндірілген қалайының 49% дәнекерлеу қорытпаларын жасауға жұмсалады және бұл көрсеткіш электронды гаджеттерге сұраныстың артуына байланысты өсуде. Электрондық баспа платалары электрондық қалдықтардың құрамдас бөлігі болып табылады, 2019 жылы электрондық қалдықтардың жалпы дүниежүзіндегі көлемі 53,6 млн.т құрады [78]. Жарамсыз баспа платаларының құрамында қалайыдан басқа, Cu, Pb, Cd, Cr, Zn, Ni, Mn және тағы басқа металдар өте көп мөлшерде болады [79].

Қайтарма қалдықтарды өңдеу минералды кен өндірісімен салыстырғанда энергия шығыны аз қажет етеді [80]. Сондықтан электрондық қалдықтарды қайта өңдеу қалайының минералды ресурстар базасының сарқылу қаупін төмендетіп және қоршаған ортаға жүктемені азайтады. Электрондық қалдықтарды қайта өңдеудің шикізаты ретінде дербес компьютерлер маңызды орын алады. Өйткені қалайы мен басқа металдарды алу үшін ескірген немесе істен шыққан дербес компьютерлерді (ДК) залалсыздандырудың өзіндік ерекшеліктері бар. Бірінші кезеңде электрондық компоненттер дәнекердің балқу температурасына дейін қыздыру арқылы баспа платалары бөлініп алынады. Ол үшін балқыту пештері, инфрақызыл қыздыру, ыстық сұйықтықпен қыздыру және өнеркәсіптік қалдық жылу көздері қолданылады [81].

Электрондық компоненттерді платалардан бөліп алғаннан кейін металлургиялық өңдеу процестерін жеңілдету үшін оларды құрамы бойынша сұрыптау қажет. Әртүрлі компоненттер араласып кеткен жағдайда, ілеспе металдарды шоғырландыру және оларды бөлек бөліп алудың өзі ғана емес, сонымен қатар осы заттардың барлығы араласқан кезде процестерден туындаған әртүрлі зиянды заттардан құтылу өте қиын және қымбат болып табылады [82].

Электрондық компоненттер ажыратылған баспа платалары ұнтақталады. Одан кейін, арнайы қондырғыларда металдар металл емес заттар физикалық әдістермен бөлінеді. Металдарды металл емес фракциялардан бөлу үшін электростатикалық және магниттік бөлу әдістері қолданылады [83]. Бөлінген ұсақталған металл емес бөлшектерді құрылыс материалдарында толтырғыш ретінде

пайдалануға болады [84]. Басып шығарылған тақталардан (БТ) алынған бөлінген металл концентраты гидрометаллургиялық немесе пирометаллургиялық тәсілдермен қайта өңделеді. БТ өңдеу кезінде жоғары температураны қолдана отырып, балама пирометаллургиялық технологиялар ұсынылады. Металл нанобөлшектерін 900°C температурада қыздыру арқылы алу әдісі ұсынылды [85], сонымен қатар мыс пен басқа түсті металдарды бөлу үшін 500°C және 1000°C температурада екі сатылы термиялық өңдеу процестері [86]. Металдарды металдардан емес бөлу үшін 1000°C температурада хлор газының ағынында басып шығарылған тақталарды өңдеу де қарастырылады [87]. Гидрометаллургиялық процестерде реагенттер ретінде сілтілер мен қышқылдар қолданылады. Гидрометаллургиялық процестердің пирометаллургиямен салыстырғанда белгілі бір артықшылығы бар: процесті басқарудың қарапайымдылығы, негізгі параметрлердің дәлдігі және экологиялық қауіпсіздік. Металдарды өнімді ерітіндіден тұндыру үшін электролиз, цементтеу және гальваникалық тұндыру қолданылады [88]. Пирометаллургиялық әдістер жоғары энергия шығындарымен және улы газдардың бөлінуімен сипатталады. Төменде энергия үнемдейтін гидрометаллургиялық әдістерге егжей тегжейлі талдау жасалды. Әдеби шолуда 2018-2026 жылдарды қамтитын электрондық қалдықтарды қайта өңдеу технологияларын дамытудың заманауи үрдістері ұсынылған. Хабарланғандай, HCl сулы ерітіндісі Sn және Pb металдарын сәйкесінше 88% және 99% мөлшерінде [142] селективті түрде шығаруға мүмкіндік береді [89]. Тұндыру алюминий радиаторларынан алынған қайталама шикізатты пайдалана отырып, цементтеу арқылы жүзеге асырылады. Алынған өнімде қалайы мен қорғасын бар, олардың тазалығы 98% - дан асады. Әдістің басты артықшылығы-сілтімен алдын-ала өңдеудің болмауы. Кемшілігі-процестің ұзақтығы (шамамен 9 сағат). Келесі зерттеуде азот пен тұз қышқылдарының қоспасында (25% HNO<sub>3</sub>; 75% HCl) 0,5 мм-ге дейінгі ұсақталған БТ өңдеу кезінде 84% қалайы бөлінеді, қорғасын толығымен тұнбаға түседі [90]. Шаймалаудың оңтайлы көрсеткіштері: процестің температурасы 80°C, араластыру жылдамдығы 550 айн/мин 6-сағат ішінде (K:C=20:1). Бұл технологияның тиімділігі металдарды таза түрде алу қабілетімен сипатталғанымен, реагенттердің регенерациясының күрделілігі және жабдықтың дизайнының күрделілігі белгілі бір қиындықтарды тудырады [142]. Келесі әдісте күкірт қышқылымен екі сатыда шаймалау 93% мөлшерінде қалайы алуға мүмкіндік береді. Процестің басында Al, Zn және Fe ерітіндіге ауысады, ал екінші кезеңде қалайы тотығады және тұнбаға түседі.

Бұл тәсілдің басты ерекшелігі-күкірт қышқылын ішінара қалпына келтіру мүмкіндігінің болуы. Шаймалаудың бірінші кезеңі 1,5 сағатқа созылады; бұл кезеңде күкірт қышқылының концентрациясы 1 моль/л, температура 30°C және араластыру жылдамдығы 350 айн / мин болды (К:С = 20:1). Екінші кезеңде температура 65°C дейін көтерілді, араластыру жылдамдығы 500 айн / мин дейін көтерілді және қатынасы (К:С = 10:1). Ерітіндіге өткен екі валентті қалайы  $\text{CuSO}_4$  енгізу арқылы тұнбаға түседі, ал сутегі асқын тотығының әсерінен металл иондары төрт валентті күйге дейін тотығады. Ұсынылған технологиялық шешімнің басты артықшылығы-күкірт қышқылын қалпына келтіру мүмкіндігі [91].

Ал материалды алдын ала ұнтақтау қажеттілігі, қосалқы реагенттерді пайдалану және қалайыны өнімдік шаймалау ерітіндісінен цементация әдісімен бөліп алудың мүмкін еместігі басты кемшіліктері болып табылады. Авторлармен бұл зерттеуде қорғасынның сипаттамалары қарастырылмаған.

Келесі зерттеуде баспа платалары алдын ала диметилацетамидпен К/С=3/10 қатынасында, 16 сағат бойы 50°C температурада өңделген [92]. Осы өңдеуден кейін металдық бөлігі (мыс қабықшасы және дәнекер) шыны талшық пен эпоксидті шайырдан бөлініп алынған. Баспа платасының металдық бөлігі сумен жуылып, ультрадыбыстық өрісті қолдана отырып, 3 сағат бойы 60°C температурада К/С=35/1 қатынасындағы концентрацияланған  $\text{HNO}_3$  қышқылымен шаймаланған. Нәтижесінде қалайы (Sn), қорғасын (Pb) және мыс (Cu) алу деңгейі тиісінше 93,84; 95,69 және 99,14% құрады. Бұл процестің артықшылықтарына баспа платаларын алдын ала ұсақтауды қажет етпейді, азот қышқылының регенерациясы және шыны талшықты қайта пайдалану мүмкіндігі жатады. Әдістің кемшіліктеріне аппараттық құрылымның күрделілігі, қалайы мен қорғасын оксидтер түрінде, ал мыс гидроксид түрінде алынуы жатады, бұл олардың әрі қарай өңдеуге қосымша шығындарды қажет етеді.

Баспа платаларын гидрометаллургиялық өңдеу бойынша ғылыми мақала жарияланымдарының статистикасын пайдалана отырып жүргізілген модельдеу нәтижелері де қызығушылық тудырады [93]. Модельдеу нәтижелері бойынша дәнекер және басқа материалдары бар ұсақталған баспа платаларынан бағалы компоненттерді  $\text{HNO}_3$  көмегімен шаймалау әдісі ұсынылды. Ең тиімді технологиялық параметрлер келесі жағдайда мольденді  $\text{HNO}_3=2,7$  моль/л концентрациясында, 1 сағат бойы 25°C температурада және К/С=8/1

қатынасы анықталды. Осы жағдайларда Sn және Pb алыну дәрежесі тиісінше 70 және 85% құрады.

Жоғарыда аталған барлық әдістер бір -бірінен қалайы құрамды қалдықтарды дайындау әдістерімен (ұсақтау, жабынды ажырату), қолданылатын реагенттермен және шаймалау процестерінің параметрлерімен (араластыру жылдамдығы, сұйық пен қатты заттың қатынасы (К/С), уақыт (сағ.) және процесс температурасы (°С)) ерекшеленеді. Сонымен қатар қалайы мен басқа компоненттерді өнімдік ерітіндіден бөліп алу тәсілдерінде де айырмашылықтары бар.

Құрамында қалайы бар келесі маңызды қайтарма шикізат-смартфондардың баспа платалары. Gartner мәліметтері бойынша смартфондардың сатылымы 2021 жылы күрт өскен. Смартфондардың ғаламдық сатылымы  $328,8 \cdot 10^6$  данаға жетті, 2021 жылдың екінші тоқсанында бұл 2020 жылмен салыстырғанда 10,8% - ға жоғары болғанын атап көрсетеді [94]. Бұл гаджеттердің баспа платаларындағы қайталама қалайы массасының тұрақты өсіп келе жатқанын айғағы. Қазіргі заманғы смартфондар көптеген электрондық және басқа да қосалқы электронды компоненттерден тұрады. Смартфонның негізгі элементтері корпус, баспа платалары, батарея және дисплей болып табылады [95]. Электрондық компоненттер баспа платаларына құрамында қалайы мен басқада элементтерден тұратын дәнекер арқылы орнатылады. Қалайы сонымен қатар телефонның сұйық кристалды экранында индиймен қосылыс түрінде де үйлесім тапқан.

Смартфондардың баспа платаларындағы қалайы мен басқа да бағалы металдардың мөлшері олардың минералды шикізаттағы құрамына қарағанда едәуір жоғары екені белгілі [96]. Сонымен қатар, өңдеудің көптеген кезеңдерінің қажеті жоқ: жерден кенді алу, ұнтақтау, байыту және т.б. сондықтан құнды компоненттерді алу үшін ПТ қайта өңдеу металдарды өңдеу кезінде энергияны айтарлықтай үнемдеуге және атмосфераға шығарылатын көмірқышқыл газының (CO<sub>2</sub>) мөлшерін азайтуға ықпал етеді. Ресми деректерге сүйенсек, соңғы бес жылда қазақстандық нарықта 1,6 млн смартфон сатылып, бүгінгі таңда қолда бар гаджеттердің жалпы саны 25 млн данадан асты [142]. Бұл ретте істен шыққан немесе ескірген электрондық құрылғыларды қайта өңдеу мәселесі әлі де өзекті болып қала береді. Оларды қайта өңдеудің бірыңғай тәсілі мен технологиясы жоқ. БТ-дан құнды компоненттерді толығымен алу күрделі дайындық кезеңдерін қажет етеді. Алдымен смартфонның корпусын бөлшектеу керек, содан кейін электронды элементтерді тақтаның түбінен ажырату керек. Қазіргі уақытта бұл процесс негізінен қолмен жасалады. Компоненттерді тақтаның бетінен бөлудің ең көп таралған әдісі-

дәнекерлеуді балқу температурасына дейін қыздыру, содан кейін механикалық әсер ету [142]. Сонымен қатар, ғылыми әдебиеттерде компоненттерді алдын-ала бөлшектемей бірнеше сатыда металдарды іріктеп алуға негізделген технологиялар бар [97]. Сұрыптаудан өткеннен кейін бөлінген элементтер байыту операцияларына жіберіледі. Негізінен зерттеушілер электронды қалдықтардан тек асыл металдарды [98] немесе электронды сынықтардан тек мыс [99] алуды жөн көреді. Алайда, компьютерлік тақталардан қалайы алу әдістері кеңінен зерттелгенімен, смартфондардың баспа платаларына қатысты осы бағытта білімнің кейбір сәтсіздіктері бар. Бұл қалайы мен істен шыққан ұялы телефондарды бөлу технологияларын жетілдіру саласындағы зерттеулердің өзектілігін арттырады. Жалпы, смартфон тақталарына компьютерлік техниканы қайта өңдеудің қолданыстағы әдістерін қолдану қолайлы.

#### **1.2.4 Гидрометаллургиялық процесті интенсификациялау әдістерін зерттеу**

Гидрометаллургиялық технологияның жоғары тиімділігіне қарамастан, шаймалау және цементтеу реакцияларының ұзақтығы (5 сағат немесе одан да көп) шаймалау процесінің уақытын азайту тұрғысынан оңтайландыруды қажет етеді. Осыған байланысты өзекті мәселелердің бірі цементтеу процестерін қарқындатудың (қарқындатудың) тиімді жолдарын іздеу болып табылады. Қазіргі уақытта әртүрлі қуат пен жиіліктің ультрадыбыстық өрістерін қолдана отырып, гидрометаллургиялық процестерді жеделдетуге бағытталған ғылыми зерттеулер белгілі. Ультрадыбыстық толқындардың әсерінен химиялық реакциялардың үдеуі қатты фазаның бетіндегі сұйықтықтың ламинарлы қабатының бұзылуына және дыбыстық капиллярлық әсердің пайда болуына байланысты. Бұл құбылыс сілтіленген металл бөлшектерінің бетіндегі кеуекті шлам қабаты арқылы диффузия жылдамдығын арттыруға тікелей ықпал етеді [100]. Ультрадыбыстық толқындарды қолдану кезінде [142] қорғасын өндірісінің қалдықтарынан қорғасынды шаймалау процесінің 8 есе әдеттегі шаймалау жағдайларымен салыстырғанда айтарлықтай қысқартуға мүмкіндік береді, қорғасын алу жалпы алғанда шамамен 26% - ға өскен [101]. Ультрадыбыстың әсерінен  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  және  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  реагенттері ретінде латериттен никельді шаймалау және алу уақытын едәуір қысқартуға болатындығы анықталған [86].  $\text{Co-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3$  жүйесіндегі шаймалау жылдамдығы мен алтынды алу да қалыпты жағдайда шаймалаудан айтарлықтай ерекшеленді. Алтынның шаймалау жылдамдығы 8 есе жоғары, ал ультрадыбыстық зерттеу кезінде бөліп алу пайызы қалыпты жағдайларға қарағанда шамамен

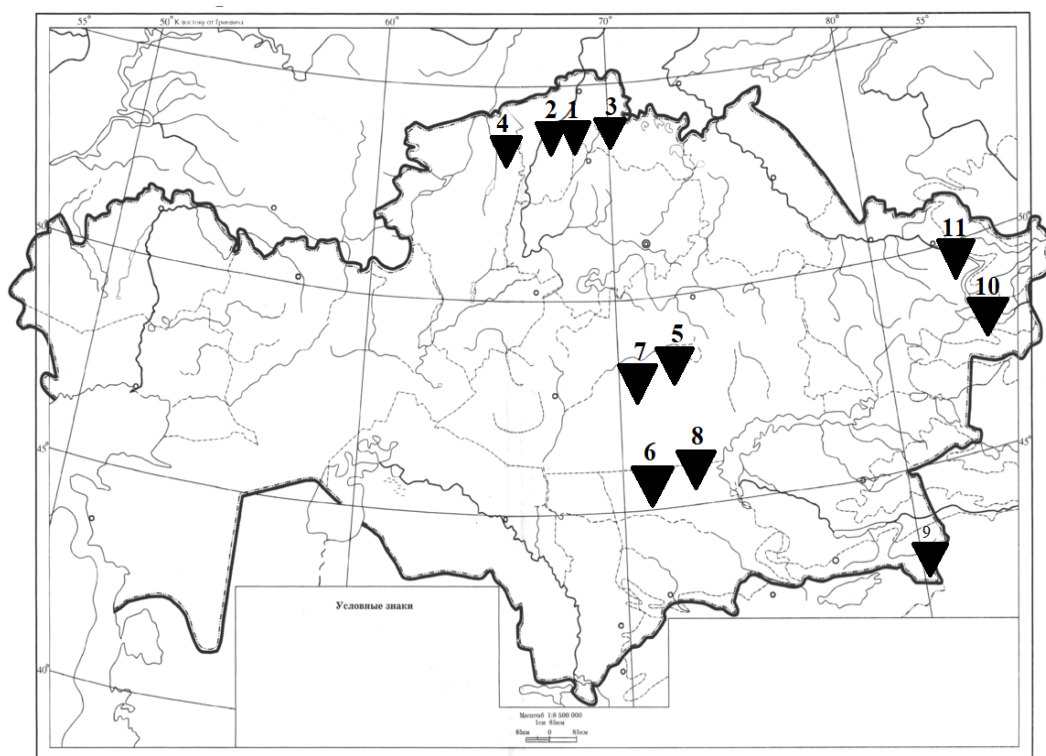
25% жоғарлаған [102]. Электрондық қалдықтарды қайта өңдеу кезінде холин хлориді мен этиленгликоль [142] қоспасындағы мысты шаймалау уақытының қысқаруына 65 есе және өнімдік ерітіндіден металдардың электрлі тұндыруына 50% - ға ультрадыбыстың оң әсері де атап өтілген [103].

Жарамсыз сұйық кристалды дисплейлерден индийді 0,8 моль/л HCl ерітіндісінде шаймалау кезінде 300 Вт ультрадыбыстық толқындарды қолдану арқылы 60 минут ішінде 96,8% индийді алынған. Осыдан нәтижесінде уақыттың қысқаруы және бөліп алу көрсеткіштері жоғарылауы байқалған [104].

Мазуттың ұшпа күлінен органикалық қышқылмен ультрадыбысты және  $H_2O_2$  қолданып шаймалау процесі арқылы ванадийді бөліп алу кезінде,  $H_2O_2$  және ультрадыбыс қолданылмаған жағдаймен салыстырғанда ванадийді бөліп алудың жылдамдығы айтарлықтай төмендегені анықталған. Бұл нәтижелер екі фактордың да шаймалау процесінде шешуші рөл атқаратынын көрсетеді [105]. Ультрадыбыстық өндеуді қолдану сирек кездесетін металдарды электронды қалдықтардан алу кезінде гидрометаллургиялық процестердің тиімділігін арттыруға және энергия мен уақыт шығындарын едәуір төмендетуге мүмкіндік беретіні дәлелденді. Ультрадыбыстық әсердің негізінде жатқан кавитация механизмі [142] және масса алмасу процесінің үдеуі электрохимиялық тұндыру барысына да оң әсер етеді [106]. Келесі зерттеу жұмысында ультрадыбыстық өрістің шаймалау кезінде алынған өнімді ерітіндіден цементтеу арқылы қорғасынның тұндыру процесіне әсері егжей-тегжейлі сипатталған. Эксперимент барысында  $PbCl_2$ ,  $PbSO_4$  ерітіндісіне  $CaCl_2$  қосу арқылы алынды. Әрі қарай, ультрадыбыстық өрістің әсерінен мырыш ұнтағы (Zn) өнімді ерітіндіге қосылып, оның құрамындағы қорғасын иондары (Pb) тотықсыздандырылды. Ультрадыбыстық әсер ету жағдайында цементтеу процесінің оңтайлы параметрлері ретінде келесі көрсеткіштер анықталды: ультрадыбыстық жиілік — 20-25 кГц; шығыс қуаты-1500 Вт; температура-30°C; процестің ұзақтығы-30 мин. Процесс металл бетінің ауданы  $S/V = 0,04(4\text{см}^2/100\text{мл})$  ерітіндісінің көлеміне қатынасы кезінде механикалық араластырусыз жүргізілді. Мұндай технологиялық жағдайда қорғасынның шығымы 94,84%-ды құрады. Ультрадыбыстық толқындарды қолдану, қорғасынды алу көрсеткіштерін 47% - ға арттырып, цементация процесінің уақытын шамамен 50% - ға қысқартуға мүмкіндік беретіні анықталды [107].

### **1.3 Қазақстандағы қалайы металлургиясының қазіргі жағдайы**

Бүгінгі таңда Қазақстан Республикасында жеке өз қалайы өндірісі жоқ, соған қарамастан елімізде төл қалайы металлургиясын дамытуға барлық мүмкіндіктер бар. Бұған, ең алдымен, бай қалайы минералды-шикізат базасының болуы өз ықпалын тигізеді. Қазақстанның құрамында қалайы бар минералдық шикізатты қайта өңдеу проблемасын зерттеу өзекті болып табылады. Қазақстандағы мемлекеттік балансында қалайы қорлары келесі кен орындары бойынша есепке алынған: Ахметкино, Бакенді, Белогорск, Жоғарғы Баймырза, Юбилейное, Медведка, Қалайтапқан, Жалаңаш, Қараоба, Сырымбет және тағы басқалар. Олардың ең ірілері 1.17-суретте көрсетілген. Кендер салыстырмалы түрде қалайының жоғары құрамымен (мөлшерімен) сипатталады [142], бірақ техникалық-экономикалық есептеулер көрсеткендей, оларды өндіру процесінде алдын ала байыту қажет [108]. Солтүстік Қазақстан бойынша Сырымбет және Сарыбұлақ (Сырымбет кен орны), Донецк және Өскен кен орындары, ал Орталық Қазақстан Қараоба және Майкөл кен орындары кездеседі. Оңтүстік Қазақстан Қарағайлы-Ақтас, Бие кен орындары және Шығыс Қазақстан Қарасу, Белогорск кен орындары бар. Ең перспективалы жоба әлемдегі игерілмеген 15 қалайы кен орнының ішінде маңыздылығы бойынша бірінші орында тұрған Сырымбет кен орнын игеру болып табылады. Халықаралық қалайы қауымдастығының (ИТА) бағалауы бойынша, Қазақстанда барлығы 351 мың тонна қалайы қоры бар. Сырымбет кен орнында үш учаске бар: орталық, оңтүстік-батыс және солтүстік-шығыс. Кен денесі бастапқы сульфидті және оксидті кендерге бөлінеді [109]. Сырымбет кен орнының үгілу жер қыртысы аймағындағы кен темірленген сазды массалардан тұрады және бастапқы кендегі шламдардың мөлшері жоғары. Құрамында әртүрлі қосалқы темір минералдарының болуына байланысты темірдің жоғары мөлшері кенді қарқынды темірленген деп сипатталады [142].



1 – Сырымбет; 2 – Сарыбулак; 3 – Донецк кен орыны; 4 – Өскен;  
 5 – Оңтүстік Атасу; 6 – Майкөл; 7 – Қараоба; 8 – Бис; 9 – Қарағайлы-  
 Ақтас; 10 – Қарасу; 11 – Қалайы тапқан

Сурет 1.17 – Қазақстандағы ірі қалайы кен орындары

Әр түрлі зерттеулерге сәйкес кендегі темірдің мөлшері 3,7-ден 37% - ға дейінгі аралықта ауытқиды және ол қосалқы минералдар – темір оксидтері мен гидроксидтері түрінде кездеседі. Кен құрамындағы күкірттің үлесі шамалы. Үгілу қыртысы аймағындағы кендердегі қалайы мөлшері 0,27-ден 0,8% - ға дейін аралықты қамтиды және орташа есеппен 0,6% құрайды. Қалайының фазалық талдаулары оның негізгі массасы (75-96% дейін) касситерит түрінде болатынын, ал аз мөлшерін станнин және басқа қышқылда еритін қалайы қосылыстары түрінде кездесетінін көрсетеді [110]. Касситериттің түйірлерінің мөлшері 5 мкм-ден 1,0 мм-ге дейінгі аралықта бөлінеді, негізінен ұсақ кластарда шоғырланған. Өлшемі 0,05 мм-ден асатын касситериттің мөлшері шамалы және минералдың жалпы массасының ең көбі 14% - ын құрайды [142]. Ірі түйірлер өскіндер мен қыртыстарында, ал бос түйірлері өте сирек (жекелеген белгілер түрінде) кездеседі. Гранулометриялық талдау көрсеткендей, зерттелген сынамалардағы шламдардың шығымы (минус 0,07 мм класы) 36-дан 70% - ға дейін, қалайы 50% - ға дейін шоғырланған.

Қалайының негізгі минералы кварц, гематит, лимонитпен тығыз өскіндерінде және темірдің қосалқы минералдарының қабығымен қарқынды қапталған. Касситериттің бір бөлігі темір минералдарымен жабық өскіндерінде бекітілген және кейде магниттік фракцияда шоғырланады. Касситерит әртүрлі қаныққан өскіндер түрінде сынаманың бүкіл массасына таралып, барлық кластарда кездеседі. Бос немесе касситеритке бай түйірлер 0-10 мкм ұсақ кластарда орналасқан. Жоғарыда айтылғандарды қорытындылай келе, құнды минералдардың ұсақ түйіршіктілігі, олардың басқа минералдармен, әсіресе темір минералдарымен тығыз байланысы оларды кендерден бөлінуіне теріс әсер ететінін және кенді байыту мен минералдарды концентратқа бөліп алуда қиындықтар туғызатынын атап өтуге болады. Минералды шикізаттың жоғарыда келтірілген сипаттамаларына байланысты гравитациялық және флотациялық байыту және одан әрі металлургиялық қайта өңдеуге негізделген технологиялық схемалар ұсынылатын болады.

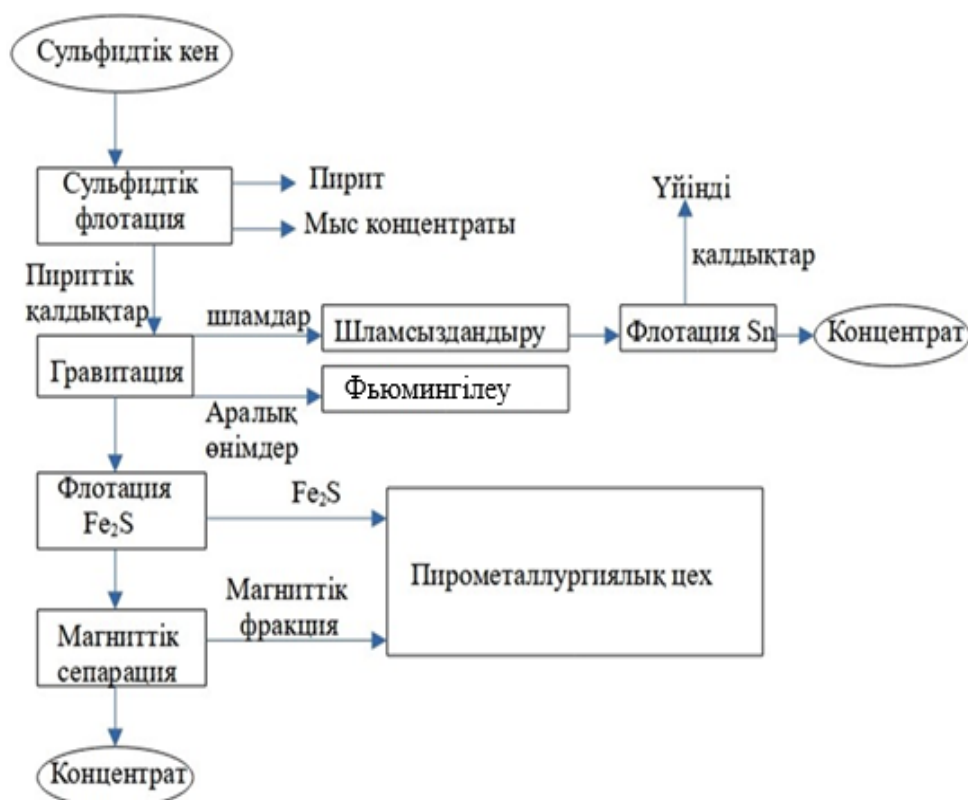
*Оксидті минералдық шикізатты қайта өңдеу.* Сырымбет кен орнының кендерін өңдеу үшін байытудың гравитациялық әдістерін қолдану жоспарланды. Бұл әдіс нәтижесінде екі түрлі концентрат алу көзделеді, яғни 45% бай қалайы бар және құрамында 5% қалайлы кедей концентрат, жалпы қалайының алынуы 55% құрайды [142]. Кедей концентратты құрамындағы қалайы мөлшерін 75% - ға дейін жеткізетін сублимацияларды алу мақсатында фьюминг пештерінде қайта өңдеу жоспарлануда [110]. Көптеген зерттеушілер құрамындағы қалайылы минералды шикізатты (касситерит) түйірлерінің өлшемі 0,05 мм–ге дейінгі болғанда гравитациялық әдістермен байыту тиімді екенін, сондай-ақ 0,1-0,2 мм немесе одан да ірі касситерит түйірлерінің ең жақсы байытылатынын атап көрсетеді [111]. Сырымбет кен орнының оксидті минералды шикізатының жоғарыда аталған сипаттамаларын ескере отырып, келесі қайта өңдеу схемасы тиімді болып табылады (1.18-сурет). Бірінші кезеңде кенді дайындау сатысында шикізатты дезинтеграциялау (ұнтақтау) және саздан шаю жұмыстарын жүргізу керек. Сазды жыныстар қалдық қоймасына жіберіледі, ал шайылған кен шламсыздандыруға бағытталады. Келесі кезеңде гравитациялық байытудың тиімділігін арттыру үшін касситерит түйірлерін ашуға мүмкіндік беретін және шламнан тазартуды қамтамасыз ететін қажеті фракцияға дейін шайылған кен ұнтақталады [112].



Сурет 1.18 – Сырымбет кен орнының оксидті минералды шикізатын байыту схемасы

Шламсыздандыру кезеңінен кейін гравитациялық байыту жүргізіледі, ол гравитациялық сепараторлар, концентрациялық үстелдер және тұндыру машиналары арқылы жүзеге асырылады. Гравитациялық байыту қалдықтары қалдық қоймаларына жіберіледі, ал алынған негізгі өнім концентрат құрамында 45% дейін қалайы бар. Құрамында 5% қалайы бар аралық өнімдер фьюминг процесімен өңделеді [142].

Сульфидті кендер. Сульфидті кендерде касситериттен қоса коммерциялық маңызы бар мыс сульфидтері де кездеседі (Кендегі Cu мөлшері 0,210,33%), бірінші кезеңде флотациялаумен мыс сульфидтері және пирит алынады (1.19-сурет).



Сурет 1.19 – Сырымбет кен орнының сульфидті минералды шикізатын байыту схемасы

Сульфидті флотациядан кейін гравитациялық байыту кезеңі жүреді. Гравитациялық байытудың қалдықтары үйіндіге, ал аралық өнімдер пирометаллургиялық қайта өңдеуге жіберіледі. Алынған концентратты соңғы тазарту мақсатында магниттік сепарацияға жіберіледі.

Сульфидті кендегі қалайы мөлшері шамамен 0,72%, күкірт мөлшері 1,06%, темір 16,2% құрайды. Зиянды қоспалардан 0,21% мышьяк кездеседі. Sn негізінен касситерит минералының құрамында болады. Темір болса негізінен пиритте, магнетитте, сондай-ақ биотитте және басқа да силикаттарда шоғырланған. Минералогиялық талдау деректері бойынша сульфидті кендегі касситериттің мөлшері шамамен 0,9% құрайды. Кенді ұсақтаған сайын касситерит минералының тау жынысынан бөлінуі жақсарады, бұл процесс әсересе бөлшектердің өлшемі 0,075 мм – ден төмендегенде тиімді болады. Қалайы 67,6% негізінен бос күйдегі касситерит түрінде кездеседі. Касситериттің бөлінуі дәрежесі ірілігі +0,15 мм-ден -0,02 мм-ге дейін төмендегенде 24-тен 83% - ға дейін артады. Зиянды қоспалардан мышьяк пен күкірт аз мөлшерде (0,2% дейін) болады. Алынған концентрат дайын өнім болып табылады, ал магниттік

фракция пирометаллургиямен қайта өңделеді. Алынған концентраттар жоғарыда келтірілген дәстүрлі схемаларға сәйкес мышьяксыздандырушы (арсенизациясыздандырушы) күйдіруге және металдық қалайы алуға жіберіледі, бұл процеске қалайыны сульфидтер түрінде сублимациялауды да қамтуы мүмкін.

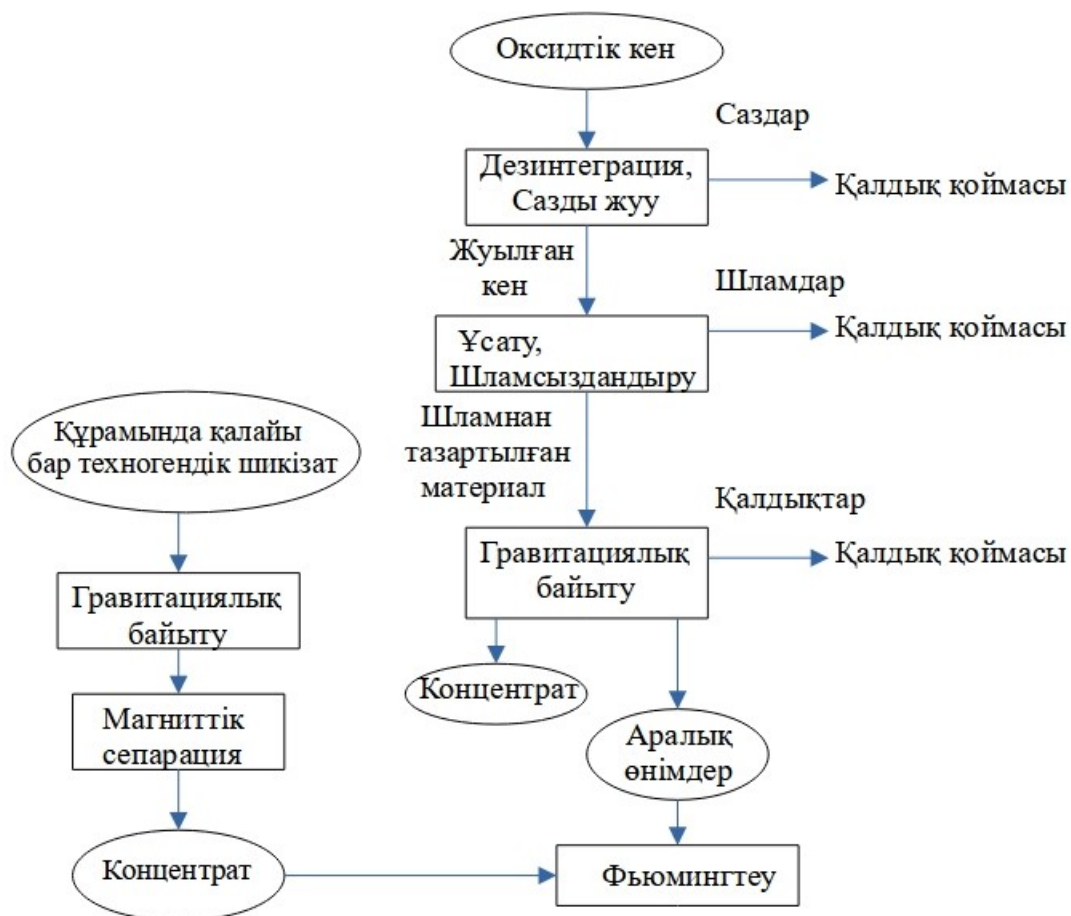
Қазақстанның техногендік және қайтарма қалайы құрамды шикізатты қайта өңдеу мәселесінің қазіргі жағдайы.

Қазақстанның техногендік қалдықтары мен құрамында қалайы бар қайталама шикізатты қайта өңдеу тұрғысынан Белогорск тау-кен байыту комбинатының қалдықтарын атап өткен жөн. 1995 жылға дейін қалайы концентратын өндірумен айналысатын осы кәсіпорынның аумағында 1953-1999 жылдар аралығында өндіріс нәтижесінде 10 млн тоннаға жуық техногендік құм жинақталған [113]. Осы техногендік минералды түзілімдердің құрамында касситеритпен қатар басқа да құнды компоненттер бар. Бұл қалдықтардың қалайы мөлшері төмен болғанымен ( $\leq 0,08\%$ ) [98], оларды қайта өңдеу жобаларының коммерциялық әлеуеті жоғары. Техногендік шикізатты игерудің экономикалық тиімділігі келесі факторларға негізделген. Жер қойнауынан және алғашқы ұсақтаудан кенді алудың қажеті жоқ, өйткені материал жер бетінде дайын ұсақталған күйде болады. Пайдалы минералдардың негізгі бөлігі бос жыныстардан ішінара бөлініп, байыту процесін жеңілдетеді. Қайта өңдеу қалдықтарын құрылыс индустриясында көмекші шикізат ретінде пайдалануға болады. Бұл факторлар өндіріс құнын едәуір төмендетуге мүмкіндік береді. Сонымен қатар, әлемдік нарықтағы қалайы бағасының тұрақты өсу тенденциясы осы бағыттағы зерттеулер мен жобалардың өзектілігін одан әрі арттырады. Мұндай құрамында қалайы бар шикізатты қайта өңдеу схемасы минералды шикізатты өңдеуге жақын, өйткені оның құрамындағы қалайы касситерит түрінде кездеседі. Бірінші кезеңде байытуды орталықтан тепкіш концентраторлар мен концентрациялық үстелдерді қолдана отырып, гравитациялық әдістерді қолдану арқылы жүзеге асыруға болады. Алынған концентраттарды одан әрі пайдалы компоненттердің мөлшерін жоғарлату үшін тазарту магниттік сепарация әдісі арқылы, магниттік фракцияны бөліп алу мақсатында жүзеге асырылады. Алынған концентраттарды әрі қарай фьюмингтеу процесі арқылы өндеген жөн. Бұл процесті фьюмингтеу сатысында минералдық шикізатты өңдеу схемасына енгізуге болады (1.20-сурет). Алынған шикізат жоғарыда сипатталғандай металдық қалайыны алу мақсатында пирометаллургиялық өңдеуге жіберіледі.

Тотықсыздандыра балқыту сатысында қалайы оксидін тотықсыздандыру үшін құрамында көміртегі бар тотықсыздандырғыштары қолданылады. Осы мақсатта Қазақстанда өндірілетін шикізат көзі ретінде Шұбаркөл, Қаражыра кен орындарының көмірлерін пайдалануға болады, өйткені бұл шикізаттар жоғары тотықсыздандырғыш қасиеттерге ие. Сонымен қатар, жаңартылатын көміртек көздерін пайдалану мақсатында күріш қауызын да қолдануға болады [114]. Қазақстанда оның жыл сайынғы мөлшері 300 мың тоннаға дейін жиналады. Электрондық қалдықтармен бірге бұл шикізат жақын болашақта қалайы өндірісінің негізгі көздерінің біріне айналатыны сөзсіз. Бұған дейін айтылғандай құрамында қалайы бар шикізатты қайта өңдеу технологиясы оның қандай күйде кездесетініне және бөліп алуды қиындататын қоспалардың сипатына тікелей байланысты. Электрондық сынықтарда қалайы металл күйінде, сонымен қатар қалайы және басқа да металдармен қорытпада түрінде болады. Электрондық сынықтардағы қалайы мөлшері минералды шикізаттағы қалайы мөлшеріне қарағанда жоғары (2% - дан астам). Электрондық сынықтардан қалайы алу үшін жерден шикізат алудың қажеті жоқ және минералды шикізатты өңдеуге тән жоғарыда аталған барлық энергияны қажет ететін операцияларды қолдану қажет емес.

Қазақстанда электрондық сынықтардың мөлшері жылына 136 мың тоннаға жетеді, бірақ оның аз ағана бөлігі қайта өңделеді. Мәселен, 2018 жылы бар болғаны 4561 т [115] электрондық сынықтар қайта өңделген. Жарамсыз смартфондардың платалары ерекше қызығушылық тудырады, өйткені олардың саны Қазақстанда жыл сайын артып келеді, ал олардағы дәнекерлеу іс жүзінде бөліп алынбайды [116]. Бұл тек олардың плата құрамындағы бағалы металдар мен мысқа ғана басымдық берілетіндігімен түсіндіріледі. БТ электронды қалдықтардың салмағының шамамен 4% құрайтынын ескерсек, олардың жылдық көлемі 6000 тоннаға жетуі мүмкін, ал олардан алынған қалайы мөлшері 120 тоннаға дейін жетеді [142]. Ресурстардың мұндай көлемі Қазақстанның ішкі нарығындағы электроника өндірушілерінің сұранысын толық көлемде өтеуге жеткілікті. Ұсынылған қайта өңдеу схемасының бірінші кезеңі корпус пен БТ арасындағы айырмашылықты қамтиды; бүгінгі күнге дейін бұл жұмыстар негізінен қолмен жасалады. Келесі маңызды кезең-электрондық компоненттерді (ЭК) БТ-дан бөлу. Бұл кезеңде ең тиімді шешім-бұл процесті қарқындату [117] әдістерін қолдана отырып, гидрометаллургиялық әдіспен дәнекерлеуді шаймалауды біріктіру [118] және бір технологиялық циклде ЭК бөлу. Дәнекерді ыстық

сұйықтықта дәнекерді балқу температурасына дейін қыздыру арқылы орталықтан тепкіш күштердің әсері бөліп алу жүзеге асырылуы мүмкін [119]. Әрі қарай, қалған шикізат мыс пен басқа да құнды компоненттерді алуға жіберіледі [120].



Сурет 1.20 – Фьюмингтеуге техногендік шикізатты беру

## 1 тарау бойынша қысқаша қорытынды

Әлемдегі және Қазақстандағы қалайы металлургиясының жағдайына жүргізілген шолу нәтижесінде келесідей қорытындылар жасауға болады. Гаджеттер сатылымының артуы және энергетикасы саласында қалайыны қолданатын жаңа технологиялардың пайда болуы есебінен бұл металға деген сұраныс өсуде. Шектеулі минералды шикізат базасы (жылдық өндірісі шамамен 300-10<sup>3</sup> т болса қор көлемі 4,3·10<sup>6</sup> т,) және халықаралық жағдайдың әсері қалайы бағасының өсуіне әкелуі мүмкін. 2021-2022 жылдар аралығында баға 20000 АҚШ долл./т-дан астам өсіп, шамамен 45000 АҚШ долл./т жетті. 2025 жылдың аяғында мен 2026 жылдың басында бағасы 45000 АҚШ долл./т доллардан асты. Құрамында қалайы бар минералды шикізатты өңдеудің заманауи технологиялары тиімділігі төмен. Бұл жағдай өзіндік ерекшеліктеріне байланысты Қазақстанның минералды шикізатына да тән. Қазіргі уақытта Қазақстанда Сырымбет кен орнын игеру басталады, оның қалайы кендері қайта өңдеуде күрделі деп сипатталады. Қолданыстағы өңдеу технологиялары Сырымбет кен орнының кенінен қалайы 60% - дан аспайтын жиынтық алуды қамтамасыз етеді. Құрамында қалайы бар минералды шикізатты өңдеу технологияларының жетілмегендігіне байланысты байыту қалдықтарына қалайының едәуір мөлшері кетуі мүмкін. Қазақстанда Белогорск тау-кен байыту комбинатының байыту қалдықтары сияқты техногендік қалайы кен орындары бар. Қалайы бағасының өсуіне байланысты оларды қайта өңдеу тиімді болып табылады. Электрондық қалдықтардың құрамында қалайы дәнекер түріндегі кездеседі. Электроникаға арналған дәнекерлеуді өндіруге барлық өндірілген қалайының (шамамен 150 000 т) ≈ 50% жұмсалады, сондықтан электрондық қалдықтар қалайының ең маңызды көзі болып табылады. Бұл ретте бүкіл әлемде электрондық қалдықтардан қалайыны қайта өңдеу 10% - дан аспайды. Бұл жанама түрде құрамында қалайы бар электрондық қалдықтарды өңдеудің тиімді технологияларының жоқтығын растайды. Металлургиялық процестерді, соның ішінде ультрадыбыстық және дірілді күшейтудің әртүрлі әдістері белгілі. Алайда, құрамында қалайы бар шикізатты өңдеуге қатысты олардың әсері бұрын қарастырылмаған. Жоғарыда айтылғандардың барлығын ескере отырып, құрамында қалайы бар шикізатты өңдеудің жаңа тиімді технологияларын жасау өте өзекті. Қазақстанда құрамында қалайы бар шикізатты қайта өңдеу перспективалары байыту (техногендік және минералдық шикізат) және гидрометаллургиялық қайта өңдеу (электрондық қалдықтар,

минералдық шикізатты байыту қалдықтары) сатысында құрамында қалайы бар шикізатты қайта өңдеудің дәстүрлі тәсілдерінің тиімділігін арттыруға бағытталған зерттеулер жүргізу қажеттілігімен байланысты. Бұдан әрі жұмыс шеңберінде келесі бағыттар бойынша зерттеулер жүргізіледі:

- минералдың және техногендік қалайылы шикізаттың физика-химиялық сипаттамаларын анықтау;

- минералды және техногендік қалайы шикізатты байыту сатысында әртүрлі тәсілдерді, соның ішінде гравитациялық және флотациялық әдістерді қолдану мүмкіндіктерін зерттеу;

- пирометаллургиялық қайта өңдеу сатысында процестерді қарқындатудың түрлі тәсілдері мен баламалы тотықсыздандырғыштарды пайдалану мүмкіндіктерін қарастыру.

- қалайы мен басқа пайдалы компоненттерді алу мақсатында техногендік шикізатты – Белогор тау-кен байыту комбинаты қалдықтарын және электрондық қалдықтарды қайта өңдеу мүмкіндіктерін зерттеу.

## **2 Техногендік және минералдық шикізатты қайта өңдеу мүмкіндігін зерттеу**

### **2.1 Белогорск тау-кен байыту комбинатының қалдықтарынан қалайы алу процестерін зерттеу**

Техногендік қалдықтардан қалайыны бөліп алу мүмкіндігін зерттеу үшін жалпы салмағы 200 кг Белогорск тау-кен байыту комбинаты қалдықтарының сынамалары алынды. Құрамын орташаландыру үшін минералдық шикізат араластырылып, шикізатты ширектеу әдісі арқылы сынама іріктеліп алынды (2.1-сурет).



Сурет 2.1 – Белогорск тау-кен байыту комбинатының жалпы салмағы 200 кг техногендік қалдығының сынамасын ширектеу

Сондай-ақ растрлық микроскопта талдау жүргізу үшін сынамалар дайындалды. Фракцияларға бөлгеннен кейін қалайының үлестірілуі алты стандартты түйірлері өлшемі классы бойынша анықталады (2.2-сурет)



Сурет 2.2 – Фракцияларға бөлгеннен кейін қалайының үлестірілуі алты стандартты түйірлері өлшемі классы бойынша анықтау

Қалайының мөлшерін ірілік кластары және түйіршік өлшемдері бойынша, сондай-ақ басқа да бағалы компоненттерді спектрлік әдіспен анықтау үшін (2.1-кесте) «Agilent technologies» (АҚШ) фирмасының ICP-MS 7500cx индуктивті байланысқан плазмасымен масс-спектрометрі үшін пайдаланылды.

Кесте 2.1 – Бастапқы сынаманың гранулометриялық құрамы және қалайының ірілік (кесектік) кластары бойынша үлестірілуі, %

Классы, мм	Шығым, г/(%)	Үлестірілуі (таралуы), Sn %
+1,5	90,42(9,04)	5,71
-1,5...+1	15,93(1,59)	1,27
-1...+0,63	18,94(1,89)	2,29
-0,63...+0,5	6,26 (0,63)	0,69
-0,5...+0,315	28,47(2,85)	3,56
-0,315	839,98(84)	86,52
Бастапқы сынама	1000	100

Байыту қалдықтардағы қалайының Sn мөлшері 0,089-0,1% құрайды. Негізгі өнімділік класы - ірілігі 0,315 мм-ден кіші материал болып табылады, ондағы қалайы үлесі-86,52%- құрайды. Гранулометриялық құрамның қысқаша сипаттамасы. Басым фракция: үлгінің негізгі бөлігі ең ұсақ класта -0,315 мм шоғырланған. Оның өнімділігі жалпы массаның 84% құрайды (839,98 г), бұл бастапқы материалдың өте жоғары дәрежеде ұнтақталғанын көрсетеді. Пайдалы компоненттің концентрациясы (Sn): айқын тәуелділік байқалады: қалайы ұсақ кластарда шоғырланған. -0,315 мм фракциясы барлық қалайының 86,52% құрайды. Ірі кластар: 0,315 мм-ден үлкен фракциялар массаның тек 16% құрайды және шамамен 13,5% қалайы бар. Ең ірі (кесек) класс (+1,5 мм) айтарлықтай өнімділікке ие (9,04%), бірақ металдың салыстырмалы түрде таралуы деңгейі төмен (5,71%). Аралық фракциялар. -1,5-тен +0,315 мм-ге дейінгі кластар өте төмен өнімділікпен (жалпы 7% - дан аз) және қалайының аз мөлшерімен сипатталады. Зерттелетін материал ұсақ дисперсті сынама болып табылады, мұнда негізгі құнды компонент (86,5%) шлам бөлігінде шоғырланған (-0,315 мм). Бұл қалайыны тиімді алу үшін дәл осы ұсақ фракцияларды байыту технологиясына баса назар аудару керек екенін көрсетеді.

Нүктелік аймақтағы құрылымды, сапалық және сандық элементтік микроанализді зерттеу жүргізу, берілген сызық бойымен элементтердің таралу профилдерін құру, таңдалған учаскеде элементтердің таралу кескіндерін құру үшін «JEOL Ltd.» (Жапония)

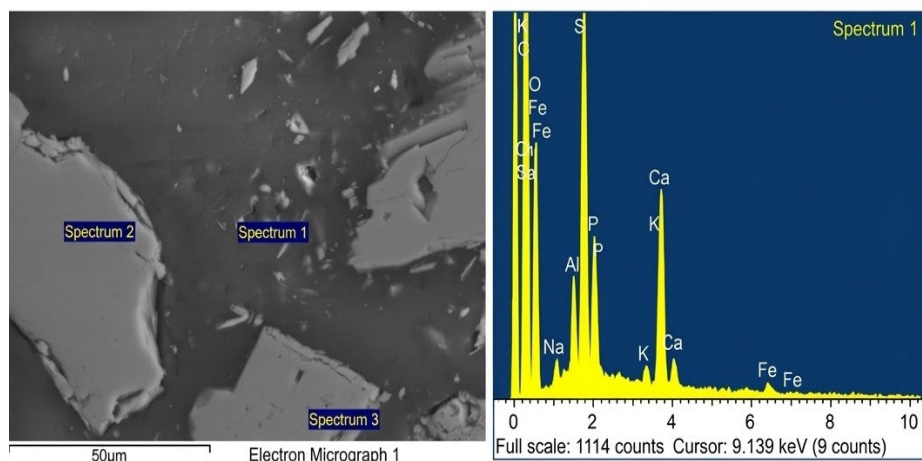
компаниясы шығарған JEM-2100 электронды микроскопы қолданылды. Сондай-ақ OXFORD Instruments Analytical Limited " (Ұлыбритания) компаниясының X-MAX 80 кристалы бар Inca Energy tem 350 энергодисперсиялық микро (нано) талдау жүйесімен және STEM-жүйесі пайдаланылды. Сынама дайындалып, сынаманың 6 түрлі учаскелері (нүктелері) бойынша зерттеулер жүргізілді.

Бірінші нүкте. Берілген сызық бойымен элементтердің таралу профилдері, тау-кен байыту комбинатының қалдықтары үлгісінің таңдалған учаскесінде элементтердің таралу кескіндерінің құрылысы төменде 2.3-суретте және 2.2-кестеде келтірілген спектрлік талдау мәліметтеріне сүйенсек, үлгінің микроқұрылымы гетерогенді сипатқа ие. Ұсынылған микрофотосуретке, энергияның дисперсиялық спектріне және элементтік құрам кестесіне сүйене отырып, келесі қысқаша сипаттама беруге болады.

Заттық құрамы. Шикізат-оксидтер мен тұздардың күрделі көп компонентті қоспасы болып табылады. Негізі келесі элементтерден тұрады. Оттегі (O): 54-57%, бұл оксидтік және Силикаттық фазаларының басым екендігін көрсетеді. Кремний (Si): 17-41%. Кремнийдің жоғары мөлшері (әсіресе 2-спектрде) кварцтың немесе алюмосиликаттардың мөлшерін көрсетеді. Алюминий (Al): 1-9%, алюминийдің кремниймен бірге болуы дала шпаттарының немесе саз минералдарының бар екенін растайды.

Спектр деректері кем дегенде үш түрлі микроқұрылымдық аймақты бөлуге мүмкіндік береді. 1-Спектр (Апатит/фосфаттар): құрамында фосфор (7.30%) және кальций (12.95%) бар. Бұл кендердің осы түрінде жиі кездесетін апатиттің қосындыларына тән қасиет. Темірдің болуы (1.25%) магнетит немесе гематит қоспаларының болуын көрсетеді. 2-Спектр (кварц өзегі): құрамында кальций мен фосфор болмаған кезде кремнийдің максималды мөлшері (41.37%) құрайды. Бұл бос кварц түйіршігінің болуын көрсетеді. 3-Спектр (сілтілі алюминий силикаттары): натрий (6.65%) мен алюминийдің (8.98%) жоғары мөлшері натрийлі дала шпаттарына (альбит) сәйкес келуі мүмкін. Морфология: микрофотосуреттерде өлшемі 10-нан 50 мкм-ге дейін және одан жоғары қырлы, тұрақты емес пішінді бөлшектердің бар екені байқалады. Егер пайдалы компоненттерді бөліп алу жоспарланса, материалды қосымша ұсақтау қажет. Құрамдағы фосфор мен кальцийдің жоғары концентрациясы бұл техногендік шикізатты металдардың көзі ретінде ғана емес, сонымен қатар фосфат концентраттары мен құрылыс материалдарын (цемент, кірпіш) өндіру үшін ресурс ретінде қарастыруға негіз береді. Калий

мен натрийдің болуы Белогорск кен орнына тән сирек жер минералдануының геохимиялық ерекшелігін анықтайды.



(a)

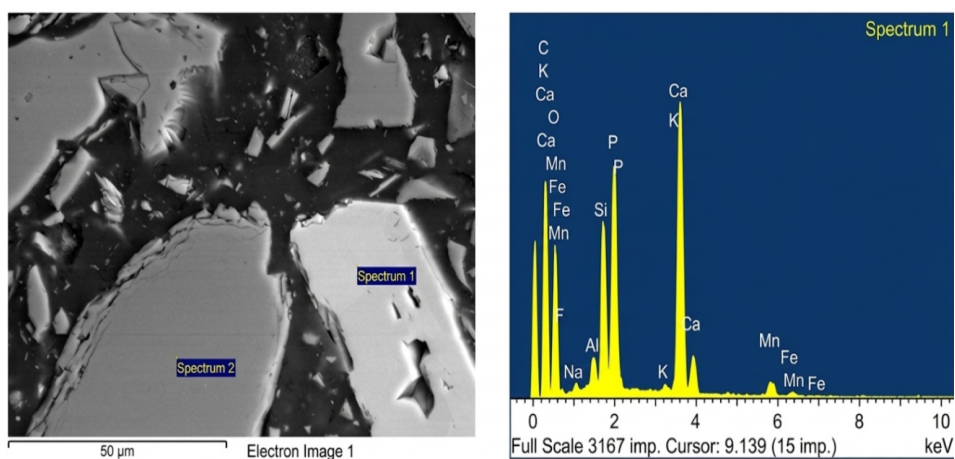
(б)

Сурет 2.3 – Таңдалған микроаймақтағы элементтік карта (а) және таралу профилі (б).

Кесте 2.2 – Барлық элементтерді талдау нәтижелері (қалыпқа келтірілген)

Spectrum	In Stats	O	Na	Al	Si	P	K	Ca	Fe	Total
Spectrum 1	Yes	54,72	1,43	3,91	17,10	7,30	1,33	12,9	1,25	100,0
Spectrum 2	Yes	56,92	0,36	0,94	41,37		0,42			100,0
Spectrum 3	Yes	54,17	6,65	8,98	29,62		0,58			100,0
Max.		56,92	6,65	8,98	41,37	7,30	1,33	12,9	1,25	
Min.		54,17	0,36	0,94	17,10	7,30	0,42	12,9	1,25	

Екінші бақылау нүктесі. Шикізаттың микроқұрылымын зерттеу барысында элементтердің таралу профильдері мен карталары алынды (сурет.2.4). 2.3-кестеде зерттелетін аймақтың элементтік құрамы келтірілген. Зерттелетін аймақта (1-спектр) 2,14% фтордың (F) болуы көрсетілген. Бұл флюорит немесе фторапатит сияқты минералдардың болуы мүмкін екенін көрсетеді. Марганец (Mn) 2,5% мөлшерінде болады және силикат немесе оксид фазаларында марганецтің изоморфты қоспаларын көрсетеді. Фосфор мен кальцийдің мөлшері сәйкесінше 12,88% және 22,19% сәйкес келеді және апатит минералының теориялық құрамына жақын.



(a)

(б)

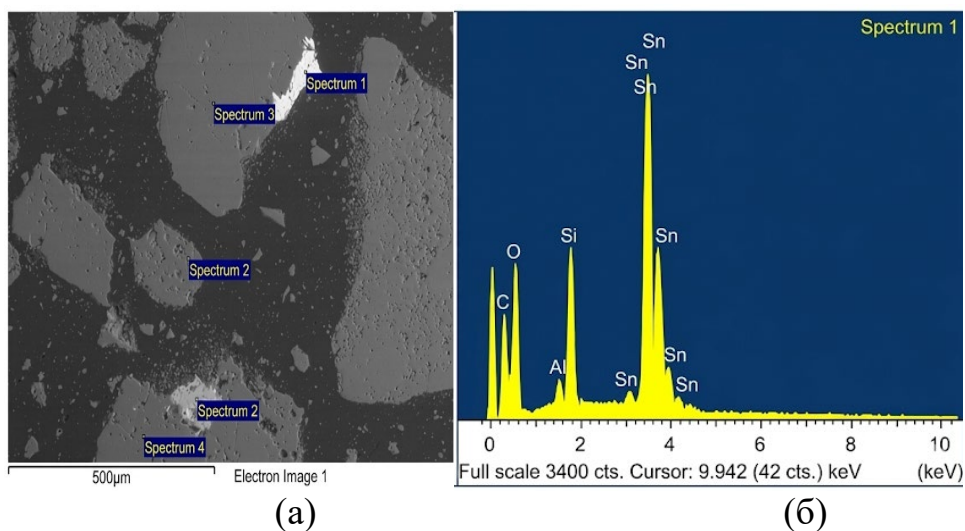
Сурет 2.4 – Таңдалған микроаймақтағы элементтік карта (а) және таралу профилі (б)

Кесте 2.3 – Барлық элементтерді талдау нәтижелері (қалыпқа келтірілген)

Spectrum	In Stats	O	F	Na	Al	Si	K	Ca	Mn	Fe	Total
Spectrum 1	Yes	48,9	2,1	0,7	1,5	7,91	0,5	22,1	2,5	0,6	100,0
Spectrum 2	Yes	56,7		0,5	1,5	39,8	0,4	0,46		0,4	100,0
Max.		56,7	2,1	0,7	1,5	39,8	0,5	22,1	2,5	0,6	
Min.		48,9	2,1	0,5	1,5	7,91	0,4	0,46	2,5	0,4	

Зерттелетін үлгілерді екі негізгі бөлікке бөлуге болады. Бірінші бөлім (1 - Спектр) - фосфор-кальций-марганец қауымдастығы. Бұл пайдалы компоненттердің негізгі шоғырланған ауыр фракциясы. Екінші бөлім (2-Спектр): кремний матрицасы (39,89% Si). Қалдықтардың көп бөлігін құрайтын бос жыныс (кварц).

Үшінші бақылау нүктесі. Суретте.2.5 және кесте. 2.4 типтік қалайы рудасының микроқұрылымы көрсетілген, онда фазалардың айқын гетерогенді таралуы байқалады.



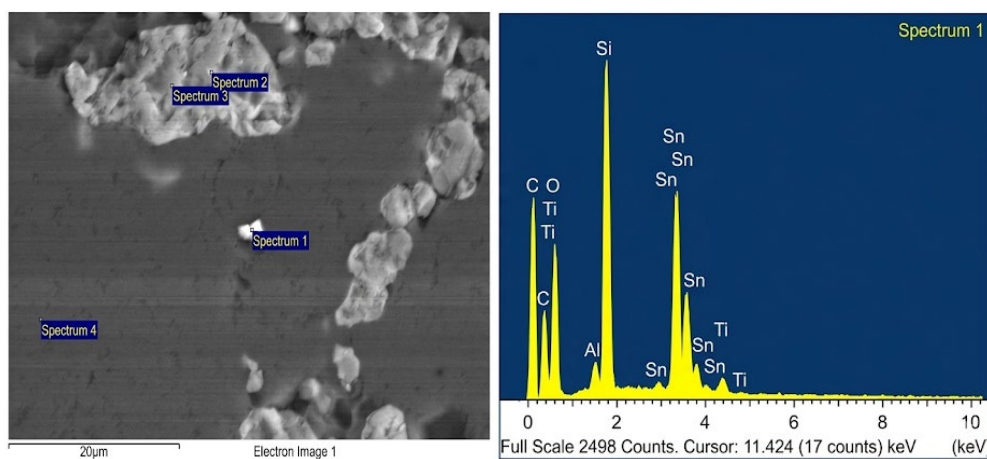
Сурет 2.5 – Таңдалған микроаймақтағы элементтік карта (а) және таралу профилі (б)

Минералогиялық фазалардың мүмкін сипаттамасы. (Спектр 1). Түйіршіктер біркелкі емес, мөлшері 120-дан 150 мкм-ге дейін. Түйіршіктердегі қалайы мөлшері 46,78% құрайды, бұл оттегі болған кезде касситерит минералының ( $\text{SnO}_2$ ) болуы мүмкін екенін көрсетеді. (Спектр 2). Түйіршіктер біркелкі емес, мөлшері 180-ден 200 мкм-ге дейін. 17,87% Ti және 2,92% Nb болуы кендердің күрделі құндылығын арттыратын қосымша сирек металдардың болуын дәлелдейді. Темірдің болуы ильменит қоспаларының ықтималдығын көрсетеді. Кварц матрицасы (3 және 4 спектрлер). Негізгі жынысты құрайтын таза кремний диоксиді. 1-спектрде көрсетілген 100 мкм-ден асатын касситерит түйіршіктері қалдықтар үшін "үлкен класс" болып саналады. Мұндай ірі бөлшектердің қалдықтарға кетуі технологиялық режимнің (гидродинамиканың) бұзылуынан немесе минералдың басқа жеңіл фазаларда "инкапсуляциясынан" туындайды. Алайда, бұл жағдайда касситериттің Бос (ашық) күйде екендігі айқын көрінеді, бұл оны қайталама байыту арқылы алудың жоғары тиімділігін көрсетеді. Сирек металл компоненті (Nb, Ti). 2-Спектр (Ti 17,87%, Nb 2,92%) құрамының кешенді екенін растайды. Бұл минералдардың тығыздығы касситеритке жақын және олардың қалықтарында болуы ауыр минералдардың осындай күрделі қоспасын бөлу кезінде сепарацияның дұрыс орнатылмағанын көрсетуі мүмкін. Көріп отырғаныңыздай ірі түйірлі (құмды) қалайының жоғалуы байқалады.

Кесте 2.4 – Барлық элементтерді талдау нәтижелері (қалыпқа келтірілген)

Spectrum	In Stats	O	Al	Si	Ti	Fe	Nb	Sn	Total
Spectrum 1	Yes	45,68	1,08	6,46	—	—	—	46,78	100,00
Spectrum 2	Yes	56,18	3,54	16,82	17,8	2,26	2,92	0,42	100,00
Spectrum 3	Yes	56,61	0,90	42,48	—	—	—	—	100,00
Spectrum 4	Yes	57,57	2,91	39,52	—	—	—	—	100,00
Max.		57,57	3,54	42,48	17,8	2,26	2,92	46,78	
Min.		45,68	0,90	6,46	17,8	2,26	2,92	0,42	

Төртінші нүкте. Берілген сызық бойымен элементтердің таралу профилдері, тау-кен байыту комбинатының қалықтары үлгісінің таңдалған учаскесінде элементтердің таралу кескіндерінің құрылысы төменде 2.6-суретте және 2.5-кестеде барлық элементтердің талдауы келтірілген. Ұсынылған 2.6 суретте фазалардың гетерогенді таралуы бар типтік қалайы бар кеннің құрылымы байқалады. Спектр 1. (жарық бөлшек): бұл касситериттің ұсақ түйіршіктері ( $\text{SnO}_2$ ). Қалайы мөлшері 33,59% құрайды. Кремнийдің болуы бөлшектің өте ұсақтығымен түсіндіріледі (3-5 мкм) және рентгендік сәуле шығару аймағы сөзсіз қоршаған кварцтық матрицаны да қамтиды (Спектр 4 суретте көрсетілгендей). Спектр 2 және 3 (Титан агрегаттары): бұл нүктелер суреттің жоғарғы жағындағы қою түсті, борпылдақ агрегаттарға жатады. Бұл титан фазалары (Ti: 24,84% және 30,75%). Бұл спектрлерде Sn және Si болуы, ең алдымен, ұсақ бөлшектердің айналасындағы аймақты «ілініп кетуі» әсерінен болады. 2-спектрде ниобийдің (Nb) болуы сирек кездесетін металдың кешенділік сипатын растайды. 4-Спектр (Матрица): таза кварц/алюмосиликат (қоршаушы тау жынысы). Бесінші нүкте. Берілген сызық бойымен элементтердің таралу профилдері, тау-кен байыту комбинатының қалықтары үлгісінің таңдалған учаскесінде элементтердің таралу кескіндерінің құрылысы төменде 2.6-суретте және 2.6-кестеде барлық элементтердің талдауы келтірілген. 2.7-суретте көрсетілген фотосурет «шламдану» мәселесін сипаттайды. Морфологиясы мен құрылымы: СЭМ кескінінде минералдық агрегатта кен фазаларының кіріккені бейнеленген. Негізгі жарық түсті түйіршіктің (1-Спектр) өлшемі шамамен 40-50 мкм құрайды және ол силикатты матрицасымен тығыз біріккен. Заттық құрамы (1-Спектр): бұл фазада қалайы мөлшері 37,34% болатын касситерит ( $\text{SnO}_2$ ) ретінде анықталады.



(a)

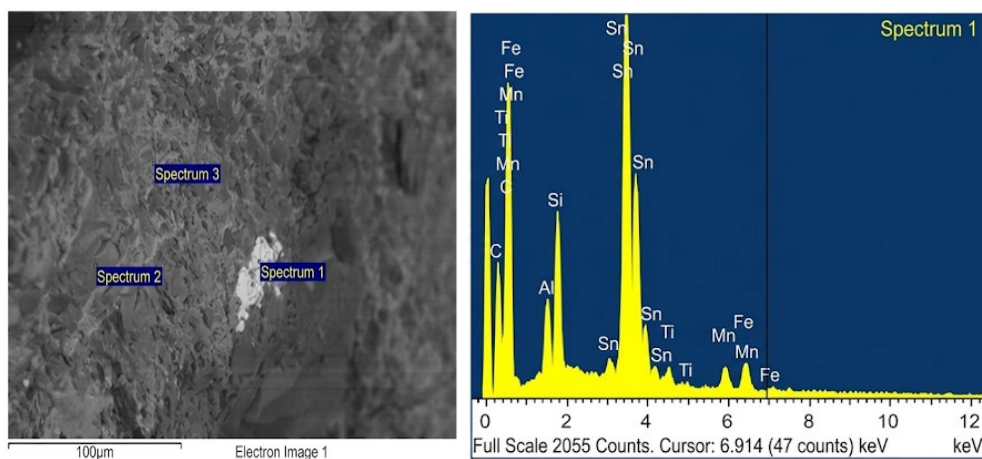
(б)

Сурет 2.6 – Тандалған микроаймақтағы элементтік карта (а) және таралу профилі (б).

Кесте 2.5 – Барлық элементтерді талдау нәтижелері (қалыпқа келтірілген)

Spectrum	In stats.	O	Al	Si	Ti	Fe	Nb	Sn	Total
Spectrum 1	Yes	48,5	1,3	14,9	1,64	—	—	33,59	100,00
Spectrum 2	Yes	53,3	1,5	11,3	24,84	1,04	1,46	6,48	100,00
Spectrum 3	Yes	54,6	1,4	11,4	30,75	0,89	—	0,83	100,00
Spectrum 4	Yes	57,3	1,2	40,4	0,93	—	—	—	100,00
Max.		57,3	1,5	40,4	30,75	1,04	1,46	33,59	
Min.		48,5	1,2	11,3	0,93	0,89	1,46	0,83	

Зерттелген касситерит үлгілерінің айрықша ерекшелігі-оларда марганец (1,81%) және темір (2,29%) қоспаларының болуы. Бұл грейзен типті кен орындарына тән. Ілеспе фазада (2-Спектр) вольфрамның (13,01%) және танталдың (3,56%) жоғары концентрациясы тіркелді. Бұл деректер кендердің күрделі табиғатын, яғни вольфрамит және тантал-ниобат топтарының минералдарымен нәзік байланыста қалайы болуын көрсетеді. Марганец-темір Силикат агрегатындағы марганец (мүмкін модификацияланған Слюда немесе хлорит тобының минералы) мөлшері 26,99% жетеді (3-Спектр) . Зерттеу нәтижелері шикізаттың күрделі құрылымын қолдайды, бұл байыту схемасын жобалау кезінде вольфрам мен танталды ілеспе құнды компоненттер ретінде окшаулау қажеттілігін негіздейді.



(a)

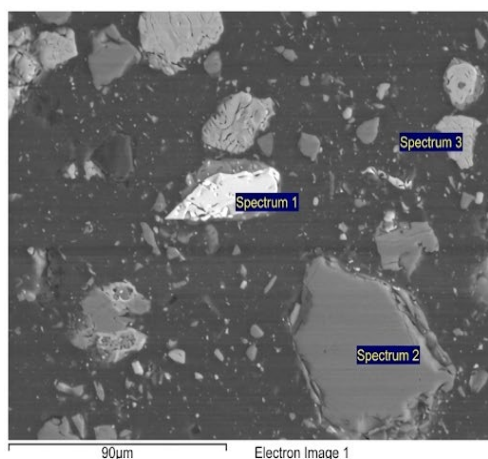
(б)

Сурет 2.7 – Таңдалған микроаймақтағы элементтік карта (а) және таралу профилі (б).

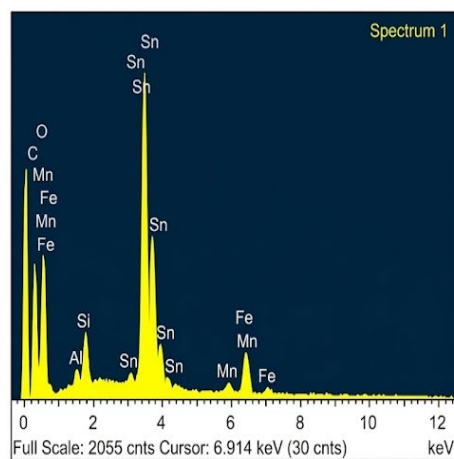
Кесте 2.6 – Барлық элементтерді талдау нәтижелері (қалыпқа келтірілген)

Spectrum	In Stat s	O	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Mn	Fe	Sn	Ta	W	Total
Spectrum 1	Yes	51,3	-	2,2	4,27	-	0,75	1,8	2,2	37,3	-	-	100
Spectrum 2	Yes	53,6	-	12,5	-	1,16	-	3,1	3,3	-	3,56	13,	100
Spectrum 3	Yes	47,5	0,72	6,13	7,11	0,95	-	26,9	4,6	-	-	-	100
Max.		53,6	0,7	12	7,1	1,1	0,7	27	4,6	37	3,5	13	
Min.		47,3	0,7	2,2	4,2	0,9	0,7	1,8	2,3	37	3,5	13	

Алтыншы бақылау нүктесі. Үлгі бетінің суреті, элементтердің профильдері және олардың таңдалған нүктеде таралуы суретте көрсетілген. 2.8, ал сандық деректер 2.7-кестеде келтірілген. Жергілікті химиялық талдауды жүргізу үшін үш тән нүкте таңдалды (1, 2 және 3 спектрлер). Спектр 1. Ол жоғары қалайы құрамымен сипатталады (Sn, 45,69%). Қалайыдан басқа темір мен марганец бар. Спектр 2. Ол кремнийдің (Si, 38,14%) және оттегінің (O, 53,28%) көп мөлшерімен ерекшеленеді, бұл матрицаның негізін құрайтын Силикат немесе кварц фракциясына сәйкес келеді. Спектр 3. Темір (Fe, 43,70%) және оттегі басым күрделі құрылым. Фосфор (P), калий (K) және кальций (Ca) қосылыстары да табылды. Талдау көрсеткендей, зерттелетін үлгі оксидтер мен металл қосылыстарынан (Sn-Fe қауымдастығы) және силикат қаңқасынан тұратын көп фазалы материал болып табылады.



(a)



(б)

Сурет 2.8 – Таңдалған микроаймақтағы элементтік карта (а) және таралу профилі (б).

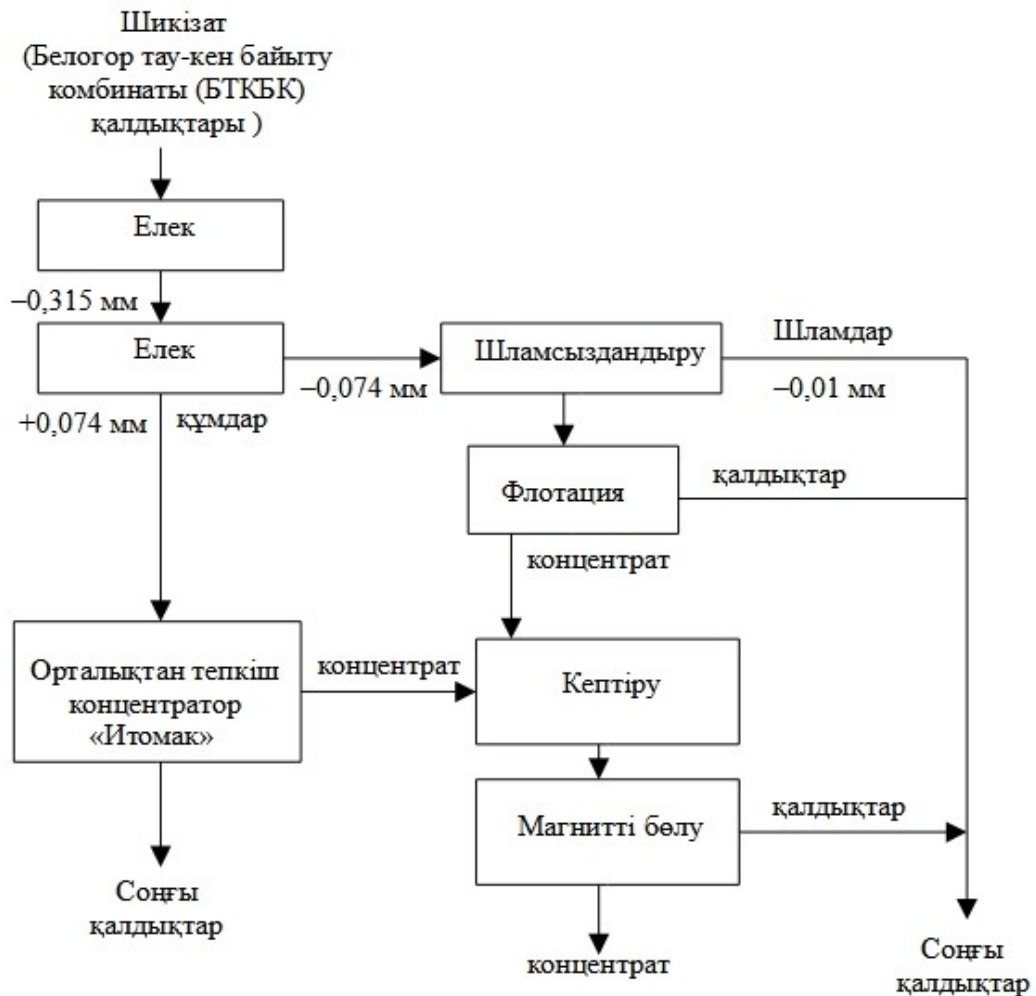
Кесте 2.7 – Барлық элементтерді талдау нәтижелері (қалыпқа келтірілген)

Spectrum	In stats.	O	Al	Si	P	K	Ca	Mn	Fe	Sn	Total
Spectrum 1	Yes	43,9	0,8	2,28				1,3	5,9	45,6	100
Spectrum 2	Yes	53,2	0,7	38,1				1,6	6,1		100
Spectrum 3	Yes	45,3	2,6	3,81	1,0	0,4	0,5	2,3	43,0		100
Max.		53,2	2,6	38,1	1,0	0,4	0,5	2,3	43,0	45,69	
Min.		43,9	0,7	2,28	1,0	0,4	0,5	1,3	5,9	45,69	

Барлық аймақтарды (нүктелерді) кешенді зерттеу нәтижесі көрсеткендей, сынама үлгісі айқын көрінетін үш түрлі минералды/техногендік түзілімінен тұратын біртекті емес (гетерогенді) полифазалық жүйе болып табылады. Темір-қалайы қосындылары (Sn-Fe фазасы). Бұл суреттердегі ең тығыз және жарық жерлері (учаскелері). Олардағы Sn (қалайы) мөлшері 45-46% жетеді, ал Fe (темір) мөлшері нүктеге байланысты өзгеріп отырады. Бұл құрамында қалайы бар кендерге немесе оларды қайта өңдеу өнімдеріне тән арнайы интерметалдық қосылыстар немесе күрделі оксидтер. Силикат матрицасы және түйіршіктері (Si-O фазасы). Бірқатар нүктелерде оттегінің (53% дейін) және кремнийдің (38% дейін) басымдығы байқалады. Құрамында металдардың (Al, Fe, Mn) мөлшері өте аз қоспа түрінде кездеседі. Үлгінің негізі металл қосындылары үшін «қошаушы тау жынысы» қызмет атқаратын кварц

немесе алюмосиликат бөлшектері құрайды, Қоспалары бар оксид-безді фаза (Fe-O-P-Ca): Бұл аймақта темір мөлшері Fe жоғары (шамамен 44%), бірақ іс жүзінде қалайы кездеспейді. Айрықша ерекшелігі-ілеспе элементтердің болуы: P (фосфор), Ca (кальций), K (калий). Бұл бөлшектері химиялық құрамы бойынша қалайыға бай аймақтардан ерекшеленетін құрамында сорбцияланған қоспалары бар лимонит немесе гематит болуы мүмкін. Зерттелген үлгі құрамның жоғары контрастылығымен сипатталады. Қалайы біркелкі таралмаған: ол жекелеген бай фазаларда шоғырланған (46% дейін), ал басқа жерлерде (учаскелерде) таза силикаттармен немесе фосфат қоспалары бар темір оксидтерінен тұрады. Мұндай көрініс байытылған минералды шикізатқа немесе техногендік шлакқа тән болып табылады. Үлгінің негізі металл қосындылары үшін «қошаушы тау жынысы» қызмет атқаратын кварц немесе алюмосиликат бөлшектері құрайды, Қоспалары бар оксид-безді фаза (Fe-O-P-Ca): Бұл аймақта темір мөлшері Fe жоғары (шамамен 44%), бірақ іс жүзінде қалайы кездеспейді. Айрықша ерекшелігі-ілеспе элементтердің болуы: P (фосфор), Ca (кальций), K (калий). Бұл бөлшектері химиялық құрамы бойынша қалайыға бай аймақтардан ерекшеленетін құрамында сорбцияланған қоспалары бар лимонит немесе гематит болуы мүмкін. Осылайша, зерттелген үлгі құрамның жоғары контрастылығымен сипатталады. Қалайы біркелкі таралмаған: ол жекелеген бай фазаларда шоғырланған (46% дейін), ал басқа жерлерде (учаскелерде) таза силикаттармен немесе фосфат қоспалары бар темір оксидтерінен тұрады. Мұндай көрініс байытылған минералды шикізатқа немесе техногендік шлакқа тән болып табылады. Електерді талдау деректеріне (мұнда 86,5% қалайы -0,315 мм класта шоғырланған) және СЭМ нәтижелеріне (касситерит/қалайы бос түйіршіктері мен силикат бос жыныстарының болуы) сүйене отырып, ірі кластар үшін гравитациялық әдісті, ал шламды бөлік үшін флотацияны біріктіретін схема ең тиімді болып табылады. Төменде тау-кен байыту комбинатының қалықтарын байытудың технологиялық схемасы келтірілген. Ұсақтау және ұнтақтау: бастапқы шикізат негізгі минералдардың ашылуына жеткенге дейін ұнтақтауға түседі (қалайы концентрациясының табиғи мөлшерін ескере отырып, онтайлысы - 0,315 мм класына дейін). Жіктелуі (Гидроциклондау): пульпаны «құмға» және (ірі фракция) «төгіндіге» (ұсақ шламды фракция) бөлінеді. Тау-кен байыту комбинатының қалдықтарының техногендік шикізатын байыту мүмкіндігін зерттеу шамамен  $\approx 10$  кг мөлшерінде зертханалық жағдайда жүргізілгенін ескере отырып, схема біршама

өзгертілді. 2.9-суретте біріктірілген гравитациялық-флотациялық технологияның графикалық схемасы келтірілген



Сурет 2.9 – Белогорск тау-кен байыту комбинатының қалдықтарын байытудың эксперименттік технологиялық схемасы

Гравитациялық цикл (+0,074...0,315 мм фракциялар үшін): Бұрандалы сепарация немесе концентрациялық үстелдер қолданылады: Бұл әдістер тығыздық айырмашылығына байланысты ауыр фракцияны (Sn-Fe минералдар мен силикаттармен (si)) бөліп алуға мүмкіндік береді. Нәтижесі: қаралтым (қара тазартылмаған) гравитациялық концентрат алынады. Флотациялық цикл (-0,074 мм шламдар үшін): қалайының негізгі бөлігі (86,5%) ұсақ класта болғандықтан, бұл жерде гравитациялық әдістің тиімділігі төмен болады. Негізгі қалайы флотациясы: касситерит үшін селективті жинағыштарды қолдану. Қайта тазалау флотациясы: флотоконцентратты қажетті құрамға (сапаға) дейін жеткізу.

Концентраты соңғы тазалау және сусыздандыру: концентраттарды біріктіру, сүзу және кептіру жүргізіледі. Қалдықтардың құрамын анықтағаннан кейін Д.Серікбаев атындағы ШҚТУ зертханасы базасында тау-кен байыту комбинатының қалдықтарын «Итомак» орталықтан тепкіш концентраторында байыту және флотациялау жұмыстары жүргізілді. Материалдың жалпы салмағы 10 кг.

Бірінші кезеңде алдын-ала құрғақтай електен өткізгеннен кейін (Елек 0,315 мм.), шламдарды кетіру мақсатында 0,074 мм електен әлсіз су ағынымен жуу арқылы ылғалды електеу жүргізілді. Салмағы  $\approx 3,64$  кг болатын електің үстідегі өнім (+0,074 мм) - "Итомак" қондырғысының көмегімен гравитациялық байытуға баратын құмдар (2.10-сурет) алынды.



Сурет 2.10 – Орталықтан тепкіш концентратор«Итомак»

Жалпы салмағы  $\approx 6,33$  кг болатын електің астындағы өнім (-0,074 мм) шламсыздандыруға бағытталды. Ірі фракцияның бос касситеритін алу үшін "Итомак"центрифугалық концентраторы қолданылды. Қолданылатын жабдық параметрлері: ротордың айналу жиілігі - 500-550 айн/мин, 0,10–0,12 кгс/см<sup>2</sup> диапазонындағы қопсыту суының қысымы. Қатты және сұйық 1: 5 қатынасындағы целлюлоза ағыны жұмыс камерасына шамамен 10 минут бойы біркелкі жеткізілді. Бөлу аяқталғаннан кейін рифлерде жиналған қабат Мұқият жуылды, нәтижесінде Салмағы 123 г қара гравитациялық концентрат пайда болды. Шығарылатын өнімнен ылғалды толығымен кетіру үшін

Материал 105 °С температурада 10 сағат бойы термиялық кептіруге ұшырады. Келесі кезеңде материалды шламнан тазарту және флотация процесін қиындататын «сазды» (-0,01 мм бөлшектер) кетіру мақсатында флотацияға дайындық жүргізілді. Ол үшін материал (6,33 кг) контейнерге салынып, сумен толтырылды. Қарқынды араластырудан кейін 60 секундқа тұндырылып судың жоғарғы лайланған су бөлігі төгілді. Бұл процедура судың мөлдір болғанша 4 рет қайталанды. Нәтижесінде алынған тығыз тұнба (құрғақ салмағы ≈ 4,3 кг) флотациялық машинаның көмегімен флотациялауға жіберілді (2.11-сурет)



Сурет 2.11 –Флотациялық машина

Флотация процесінің негізгі технологиялық параметрлері: Қ:С = 1: 3; рН 5,0–5,5. Депрессант: сұйық шыны (5% ерітінді) — 8 мл.2 минут араластыру. касситерит жинағышы: ИМ-50 (4 тамшы). 5 минут араластыру. көбіктену үшін көбіктендіргіш (Т-80) - 1 тамшы қолданылады. 1 мин араластыру. содан кейін нәтижесінде алынған флотациялық концентрат (186 г) 105°С температурада 10 сағат бойы кептіріліп, гравитациямен концентратпен біріктірілді. Одан кейін магниттік сепаратордың көмегімен магниттік фракцияны (магнетит) бөлу жүргізілді. Байыту нәтижесінде алынған өнімдердегі қалайы мен басқа да құнды компоненттердің құрамын анықтау мақсатында олар индуктивті байланысқан плазмасымен масс-спектрометрде – «Agilent technologies» (АҚШ) фирмасының ICP-MS 7500сх спектрлік әдіспен талдаудан өтті. Нәтижелері (2.8-кестеде) берілген.

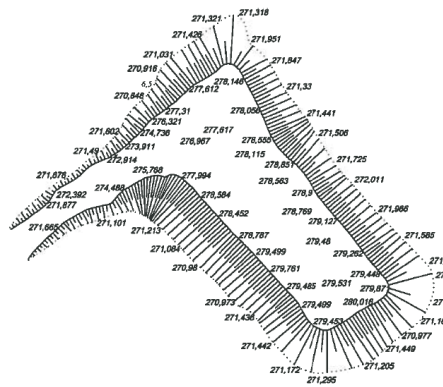
Кесте 2.8 – Флотациялы - гравитациялық байытудың нәтижесі (ppm)

Өнім	салмағы(%)	Қалайның мөлшері (құрамы) (%) Sn)	Қалайының таралуы (% Sn)
Бастапқы материал (Белогорск тау – кен байыу фабрикасының қалдықтары)	100,0	0,10	100,0
Гравитациялық концентрат	0,123	3,50	7,0
Флотациялық концентрат	0,186	13,00	52,0
Магниттік фракция	0,027	0,18	0,5
Концентрат жиынтығы	0,282	9,83	58,5
Байыту қалдықтары + шламдар	99,6	0,041	41,0

## 2.2 Сырымбет кен орнының минералды шикізатынан қалайы алу процестерін зерттеу

Минералды шикізаттан қалайы алу тәсілдерін зерттеу үшін, 19.08.19. Сырымбет кен орнының кен үлгілері (12.2 а және б-сурет) кен қоймасының қатарынан алынды, олар ширектеу әдісі арқылы орташаландырылған және кептірілген. Бұдан әрі сынамалар Д. Серікбаева атындағы ШҚТУ базасындағы зертхананың кептіру шкафында 105 °С температурада 48 сағат бойы қосымша кептірілді және 1 кг шикізат іріктеліп алынды. Содан кейін анализатордың көмегімен шикізат түйіршіктер өлшемдері бойынша кластарға бөлінді. Әрбір фракция таразыда өлшеніп, әрі қарай талдау жүргізуге дайындалды (22-сурет).

Үлгінің құрылымын зерттеу нүктелік аймақта элементтік құрамның сапалық және сандық микроанализін жүргізу, берілген сызық бойымен элементтердің таралу профилдерін салу үшін, сондай-ақ таңдалған аймақта элементтердің таралу кескіндерін құру мақсатында «OXFORD Instruments Analytical Limited» (Ұлыбритания) компаниясының X-MAX 80 кристалы бар Inca Energy tem 350 энергодисперсиялық микро (нано) талдау жүйесімен және STEM-жүйесімен жабдықталған JEM-2100 «(Жапония)» «JEOL Ltd.» компаниясы шығарған электронды микроскопы қолданылды. Сынама дайындалып, сынаманың 2 учаскесі (нүктелері) бойынша зерттеулер жүргізілді.



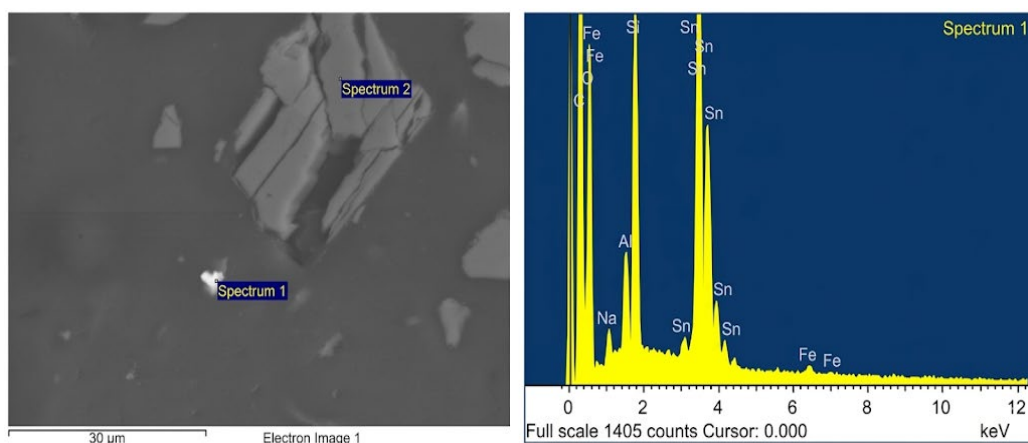
(a)



(б)

Сурет 2.12 – Кен қоймасы. Орталық карьер

Бірінші нүкте. Берілген сызық бойынша элементтердің таралу профилдері, шикізат үлгісінің таңдалған учаскесінде элементтердің таралу кескіндерінің құрылысы төменде 2.13-суретте және 2.9-кестеде барлық элементтерді талдау (қалыпқа келтірілген) келтірілген. Кешенді талдау нәтижесінде зерттелетін үлгіге келесі минералогиялық сипаттама беруге болады. Шикізатта касситерит фазасы болуы мүмкін: 1-спектрге сәйкес жоғары қалайы концентрациясы тіркелді (Sn-37,91%). Бұл көрсеткіш жүйедегі оттегінің үлесімен бірге (49,35%) үлгіде касситерит минералының ( $\text{SnO}_2$ ) нақты болуын көрсетеді. Көрсетілген спектрде кремний (Si), алюминий (Al) және темір (Fe) қоспа элементтерінің болуы олардың касситерит кристалдарының құрылымында болуымен немесе олардың Силикат матрицасымен өте тығыз парагенетикалық байланысқа айналуымен түсіндіріледі (агрегаттар түзеді). Мұндай біріктірілген қосындылар келесі байыту кезеңдерінде касситериттің бос жыныстан бөлінуіне әсер етуі мүмкін. 2-Спектр қоршаушы жынысын немесе желілі минералдарды сипаттайды. Na (6,20%), K (0,60%) және Ca (0,29%) жиынтығы құрамында Si (29,44%) және Al (8,84%) жоғары мөлшерінің алюминий силикаттардың (мүмкін дала шпаттары немесе слюдалар) басым екенін көрсетеді. Байыту потенциалы: құрамында қалайы бар фаза (1-Спектр) мен силикат бос жынысы (2-Спектр) арасындағы нақты химиялық жктелу осы зерттеудің негізгі тақырыптары болып табылатын гравитациялық байыту немесе флотация сияқты сепарацияның физикалық бөлу әдістерін қолданудың орындылығын растайды.



(a)

(б)

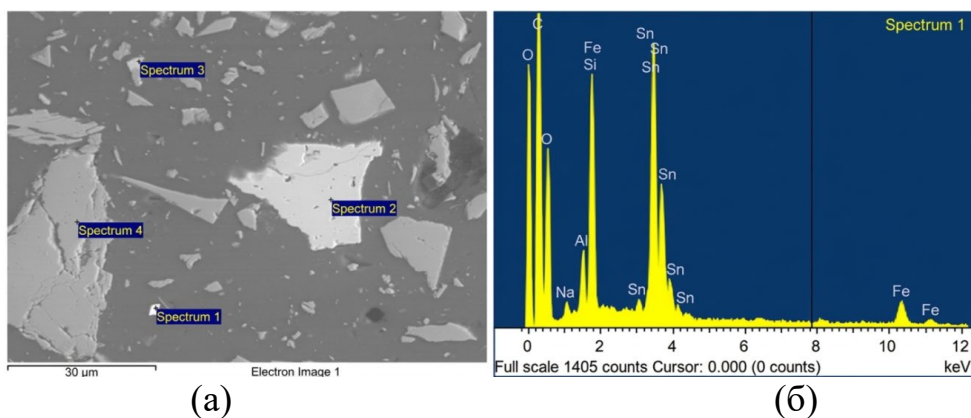
Сурет 2.13 – Таңдалған учаскедегі элементтердің таралу кескіндерін құру (а)және берілген сызық бойындағы элементтердің таралу профильдері (б)

Кесте 2.9 – Барлық элементтерді талдау (қалыпқа келтірілген)

Spectrum	In Stats	O	Na	Al	Si	K	Ca	Fe	Sn	Total
Spectrum 1	Yes	49,35	1,49	2,65	7,92			0,68	37,9	100
Spectrum 2	Yes	54,22	6,20	8,84	29,4	0,6	0,29	0,4		100
Max.		54,22	6,20	8,84	29,4	0,6	0,29	0,68	37,9	
Min.		49,35	1,49	2,65	7,92	0,6	0,29	0,4	37,9	

Талданатын учаскелердегі темірдің салыстырмалы түрде төмен мөлшері (максимум 0,68%) магниттік немесе химиялық қоспалардың мөлшері ең аз, жоғары сапалы қалайы концентраттарын алудың тиімді көрсеткіші болып табылады. СЭМ- суреті касситериттің алюмосиликатты матрицасында жеке түйіршіктер түрінде болатындығын көрсетеді. Байыту процесінің сәттілігі негізінен ұнтақтау сатысында құрамында қалайы бар бөлшектердің оңтайлы ашылу дәрежесіне қол жеткізуге байланысты болады.

Екінші бақылау нүктесі. Бастапқы үлгінің таңдалған микро учаскесінде элементтердің беті мен таралуының суретін көрсетеді (сурет 2.14). Барлық анықталған элементтерді сандық талдау нәтижелері (нормаланған түрде) 2.10-кестеде жүйеленген. Энергетикалық дисперсиялық спектрлер мен микрофотосуреттерге аналитикалық шолу негізінде келесі тұжырымдарды тұжырымдауға болады.



Сурет 2.14 – Тандалған микроаймақтағы элементтік карта (а) және таралу профилі (б).

Кесте 2.10 – Барлық элементтерді талдау (қалыпқа келтірілген)

Spectrum	In Stats	O	F	Na	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Sn	Total
Spectrum 1	Yes	48.1		1.29	2.56	9.60				38.4	100
Spectrum 2	Yes	47.9	2.38	0.79	1.75	6.55	24.16	1.84	0.34		100
Spectrum 3	Yes	49.7	2.90	0.79	2.14	6.93	22.65	1.35	0.31		100
Spectrum 4	Yes	53.8		6.80	9.11	29.6					100
Max.		53.8	2.9	6.8	9.1	29.	24.1	1.8	0.3	38.3	
Min.		47.9	2.3	0.7	1.7	6.5	22.6	1.3	0.3	38.3	

Жүргізілген талдау Сырымбет кен орнының зерттелетін үлгісіндегі үш негізгі минералды бірлестіктерді (фазаларды) анықтауға мүмкіндік берді. Кен фазасы(Касситерит): 1-спектрдің деректері өнеркәсіптік маңызы бар қалайы минералының концентрациясын көрсетеді. Sn мөлшері 38,39% болатындығы оттегімен байланыста касситерит (SnO<sub>2</sub>) кристалдарының болуын растайды. Бұл фаза байыту технологиясының негізгі пайдалы компоненті болып табылады. Фосфат фазасы (Апатит тобы): 2 және 3 спектрлерде кальцийдің (22,65-24,16%) және фосфордың, сондай-ақ фтордың жоғары концентрациясы тіркелді. Бұл химиялық құрам апатит тобының минералдарына тән. Аталған фаза флотациялық процестердің селективтілігіне тікелей әсер ететін ілеспе компонент немесе парагенетикалық қосымша ретінде қарастырылады. Кенді емес фаза (алюминий силикаттары): 4-спектр кремний (29,61%) және алюминий (9,11%) басым болуымен сипатталады. Мұндай жиынтық шөгінді жыныстардың негізін құрайтын тау жыныстарын құрайтын алюминий силикаттарына (дала шпаттары, слюдалар немесе саз минералдары) тән. Апатиттің болуы (2, 3 спектрлері) силикаттармен бірге болуы (4 спектрі) қалдықтар мен өнеркәсіптік өнімдердің заттық құрамын айтарлықтай күрделендіреді. Мұндай көп компонентті

қоспадан касситеритті тиімді алу үшін фосфаттар мен силикаттардың флотациялануын басу үшін жинағыштар реагенттер мен депрессорларды мұқият таңдау қажет болады. Бұдан әрі алты стандартты ірілік (кесектік) класс бойынша қалайы таралуы анықталды (2.11-кесте).

Кесте 2.11 – Қалайының ірілік кластары бойынша таралуы көрсетілген бастапқы сынаманың гранулометриялық құрамы, %

Класс, мм	Шығым (%)	Мөлшері (құрамы), Sn(ppm)	Таралуы, Sn %
+2	329(32,9)	35800	29,74
-2+1,5	85,3(8,53)	10400,05	2,24
-1,5+1	99,7(9,97)	33900,25	8,54
-1+0,63	114,4(11,14)	28500,75	8,03
-0,63+0,5	69,6 (6,96)	39600,25	6,96
-0,5+0,31	207,6(20,07)	68800,6	34,74
-0,31+0,05	93(9,3)	39400,00	9,46
-0,05	3,2(0,32)	35300,50	0,29
Бастапқы берілгені	1000	39600,00	100

Ірілік кластары бойынша қалайының (2.12-кесте) және басқа да құнды компоненттердің мөлшерін спектрлік әдіспен анықтау үшін "Agilent technologies" (АҚШ) фирмасының индуктивті байланысқан плазмасы бар ICP-MS 7500cx масс-спектрометрі пайдаланылды.

Кесте 2.12 – Ірілік кластары бойынша компоненттердің мөлшері (ppm)

Класс, мм	Rb	Nb	Ta	Ti	Sn	Na	Al	Fe
+2	964	27,09	1,61	3932	35800	3116	61430	182200
-2+1,5	371	19,4	2,9	3740	10400,0	5765	62260	98060
-1,5+1	605	33,4	4,7	3536	33900,2	3273	72450	177400
-1+0,63	133	32,6	1,5	3662	28500,7	3507	70090	179000
-0,63+0,5	662	34,1	1,6	3807	39600,2	3545	75280	188700
-0,5+0,31	660	35,3	7,0	3750	68800,6	3371	73800	183100
-0,31+0,05	802	41	1,5	4230	39400,0	2942	79600	198300
-0,05	727	37,0	5,8	3658	35300,5	2498	77080	185200
Бастапқы берілгені	657	42,5	3,4	4369	39600,0	2723	76210	187800

Бастапқы кендегі Sn мөлшері 0,396 % құрайды. Ірілігі мөлшері - 0,5...+0,31 мм материал негізгі өнімдік класс болып табылады. Ондағы қалайының таралуы-34,74 %. Шикізаттың құрамы анықталғаннан кейін оған гравитациялық байыту жүргізілді. Бұл ретте "Итомак" орталықтан тепкіш концентраторында концентраттауды қамтитын гравитациялық байыту схемасы бойынша қара (қаралтым, тазартылмаған) концентратты алудың технологиялық схемасы

қолданылды (2.10-сурет). Материалдың жалпы салмағы 10 кг. Бірінші кезеңде шар диірменінде 30 минут бойы алдын ала ұнтақтау жүргізілді. Диірменде 30 минуттық ұнтақтау касситериттің тау жыныстарымен (кварцпен, флюоритпен) өскіндерінің ыдырауын қамтамасыз етеді және "Итомак" ауыр қалайына жеңіл минералдардан тиімді түрде бөліп алуға мүмкіндік береді. «Итомак» қондырғысына баптаулар жүргізіліп келесі параметрлер орнатылды: айналу жиілігі: 500-550 айн / мин; қопсыту суының қысымы: 0,10-0,12 кгс/см<sup>2</sup>. Пульпаны, құмды сумен 1:5 қатынасында беру ≈ 10 минут ішінде біркелкі жүргізілді. Тоқтағаннан кейін, рифлерде тұндырылған материал мұқият жуылып, гравитациялық концентрат алынды (салмағы шамамен 250 г), содан кейін 105 °С температурада 10 сағат бойы ылғалды кетіру үшін кептірілді.

Байыту нәтижесінде алынған өнімдер қалайы мен басқа да құнды компоненттердің құрамын анықтау мақсатында "Agilent technologies" (АҚШ) фирмасының ICP-MS 7500сх индуктивті байланысқан плазмасымен масс-спектрометрде спектрлік әдіспен талдаудан өтті. Нәтижелер (2.13-кестеде) келтірілген.

Кесте 2.13– Гравитациялық байытудың нәтижесі (ppm)

Өнім	салмағы(%)	Қалайының мөлшері (құрамы) (% Sn)	Қалайының таралуы (% Sn)
Бастапқы материал («Сырымбет» кені)	100,0	0,396	100,0
Гравитациялық концентрат	2,5	11,09	70
Байыту қалдықтары	97,5	0,122	30,0

2.11-кестенің нәтижелерінен көріп отырғанымыздай, концентраттағы қалайы мөлшері 0,396% - дан 11,09% - ға дейін өсті. Қалдықтардағы 0,122% мөлшері қалайының бір бөлігі өте ұсақ кластарда (шламдар -0,05 мм) шайылып кететіні көрсетеді, өйткені мұндай су қысымындағы центрден тепкіш машиналар оларды нашар ұстайды.

## 2 тарау бойынша қысқаша қорытынды

Тау-кен байыту комбинатының қалдықтарын өңдеудің біріктірілген гравитациялық-флотациялық схемасының алынған технологиялық балансын талдау келесі қорытындыларды жасауға мүмкіндік береді:

Біріктірілген (комбинацияланған) тәсілдің тиімділігі: гравитациялық және флотациялық әдістердің үйлесуі пайдалы

компоненттің бастапқы құрамы 0,10% болған кезде 59,0% деңгейінде қалайы өндіруді қамтамасыз етті. Шламдануы жоғары дәрежесімен сипатталатын осы типтегі техногендік кен орындары үшін мұндай нәтиже таңдалған реагенттік режимнің мен орталықтан тепкіш сепарация параметрлерінің жоғары селективтілігін көрсетеді. Флотация схеманың анықтаушы буыны болып табылатыны және жалпы бөліп алудың 52,0% қамтамасыз ететін анықталды. Бұл касситериттің негізгі бөлігінің (86,5%) ұсақ кластарда (-0,074 мм) басым таралуы туралы теориялық алғышарттарды растайды.

Құрамында 13,0% Sn бар флотоконцентрат алу ілеспе силикат минералдары мен темір оксидтерін басу тиімділігін көрсетеді.

Орталықтан тепкіш концентраторды қолдану байытудың бастапқы кезеңінде-ақ құрамында 3,50% Sn бар қара (қаралтым) концентратта касситериттің ең ірі бос түйіршіктерін бөліп алуға мүмкіндік берді. Бұл циклде салыстырмалы түрде төмен бөліп алуға қарамастан (7,0%), ол флотация жүктемесін айтарлықтай азайтады және ауыр минералдардың шамадан тыс ұнтақталуына жол бермейді.

Алынған 9,83% Sn құрамындағы біріктірілген концентрат жоғары сапалы өнеркәсіптік өнім болып табылады.

Массаның азаюының жоғары дәрежесі (концентраттың шығымдылығы бастапқы деңгейден небәрі 0,282%) алынған материалды әрі қарай металлургиялық өңдеуге немесе тереңдетіп байытуға тиімді тасымалдауға мүмкіндік береді. Қалдықтардағы қалайы мөлшерінің 0,041% деңгейінде касситериттің аса ұсақ кластарының (10 мкм-ден аз) және дәстүрлі әдістермен тиімді бөліп алу мүмкіндігінен тау кен жыныстарын түзетін минералдармен ықтимал қосылыстардың болуына байланысты.

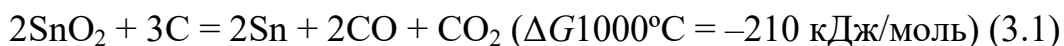
«Сырымбет» кен орнының кендерінің қасиеттерін зерттеу нәтижесінде шламсыз кенді гравитациялық байыту ұсынылады. Шламнан тазартылған материалды гравитациялық байытуды концентрациялық үстелдерде және орталықтан тепкіш сепараторларда жүргізу қарастырылады. Гравитациялық байыту алдында материалды ірілігі >0,1-0,2 мм «түйіршікті» («құмды») фракцияға және «ұсақ түйіршікті» («шламды») фракцияға бөлу керек. Гравитациялық байытудың қалдықтарын байыту үшін флотациялық байыту әдістерін қолдану мүмкіндігі қарастырылып отыр. Оксидті кенді байыту үшін кенді дайындау сатысында сазды шаюды және кезең кезеңмен шламсыздандыру жүргізілетін гравитациялық технологиялық схема ұсынылады. Байытылған концентрат алу үшін бұл концентратты үстелге қайта тазарту немесе қопсыту суының қысымын арттыру қажет, бірақ бұл жалпы бөліп алуды азайтады. Бұл қайта тазарту

операциясын техногендік шикізатты байыту операцияларымен біріктіруге болады. Алынған концентратты пирометаллургиялық әдістердің көмегімен өңделеді.

Ұсынылған технологиялық тізбекті кешенді талдау орталықтан тепкіш сепарацияны, флотацияны және пирометаллургиялық соңғы тазалауды біріктіру "Сырымбет" кен орнының байытылуы қиын қалайы кендері мен Белогорск тау-кен байыту комбинатының жатып қалған қалдықтары үшін ең тиімді шешім екенін көрсетеді. Біріншіден, терең сатылы шламсыздандырудың қажеттілігі туралы гипотеза расталды. Қалдықтардағы негізгі қалайы шығыны (0,041%) 10 мкм-ден аз аса ұсақ бөлшектермен байланысты екенін ескере отырып, шламды фракцияларды ерте кезеңдерде кетіру флотацияның селективтілігін арттырып қана қоймайды, сонымен қатар орталықтан тепкіш концентраторлардың жұмысын тұрақтандырады. Пульпаның тығыздығын төмендету және "Итомак" сепараторындағы қопсыту су қысымын оңтайландыру концентраттың "құмданып кетуін" азайтуға мүмкіндік береді, бұл 0,282% деңгейінде тұрақты шығымды қамтамасыз етеді. Екіншіден, алынған біріктірілген концентрат (9,83% Sn) өзінің физика-химиялық қасиеттері бойынша сульфидті сублимация үшін оңтайлы шикізат болып табылады. Флотация циклінде силикаттарды тиімді басу арқылы қол жеткізілген темір мен кремнезем қоспаларының төмен мөлшері газ фазасының белсенді түзілуінің басталу температурасын төмендетуге және сульфидтеуші реагент шығынын азайтуға мүмкіндік береді. Бұл қалайының сублимацияға (газ фазасына) өту дәрежесін арттыруға алғышарттарын жасап, процестің энергия шығынын азайтады. Үшіншіден, алынған жартылай өнімдерден қалайы оксидін тотықсыздандырудың жылулық әсерлерін жоспарлы зерттеу мүмкіндігі, процестің кинетикалық параметрлерін дәл анықтайды. Бұл технологияны зертханалық жағдайдан өнеркәсіптік регламентке дейін масштабтауға мүмкіндік беретіні анық. Қалайы оксидінің тотықсыздану термодинамикасын зерттеудің нәтижесі сублимация пешіндегі температура режимін оңтайландырып, қиын балқитын шлактардың түзілуімен байланысты жанама реакцияларды бодырмауға мүмкіндік береді. Осылайша, әзірленген схема «түпкілікті алу» принципін жүзеге асырады, мұнда механикалық байыту әдістері металлургиялық қайта бөлудің жоғары тиімді химиясы үшін кондициялық өнімін дайындайды.

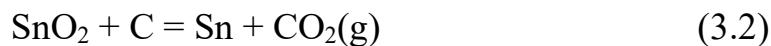
### 3 Қалайы оксидтерінің тотықсыздануы кезіндегі жылулық құбылыстарды зерттеу

Қалайы концентраттарын металлургиялық қайта өңдеудің технологиялық схемасы мынадай негізгі кезеңдерді қамтиды: концентраттардан зиянды қоспаларды күйдіру, шаймалау немесе аталған екі операцияны кезекпен жүзеге асыру арқылы бөліп шығару; концентраттарды тотықсыздандыра балқытумен тазартылмаған (қара) қалайы алу; қара қалайыны тазарту арқылы (рафинирлеу) таңбалы (яғни құрамы бойынша стандартқа сәйкес келетін) металл алу. Металл оксидтерін көміртегімені тотықсыздандырудың физика-химиялық негіздері әдебиеттерде толық сипатталған. Касситериттің тотықсыздануы бірқатар тотығу-тотықсыздану реакциялары арқылы жүреді және жалпы түрде 3.1 теңдеумен өрнектеледі

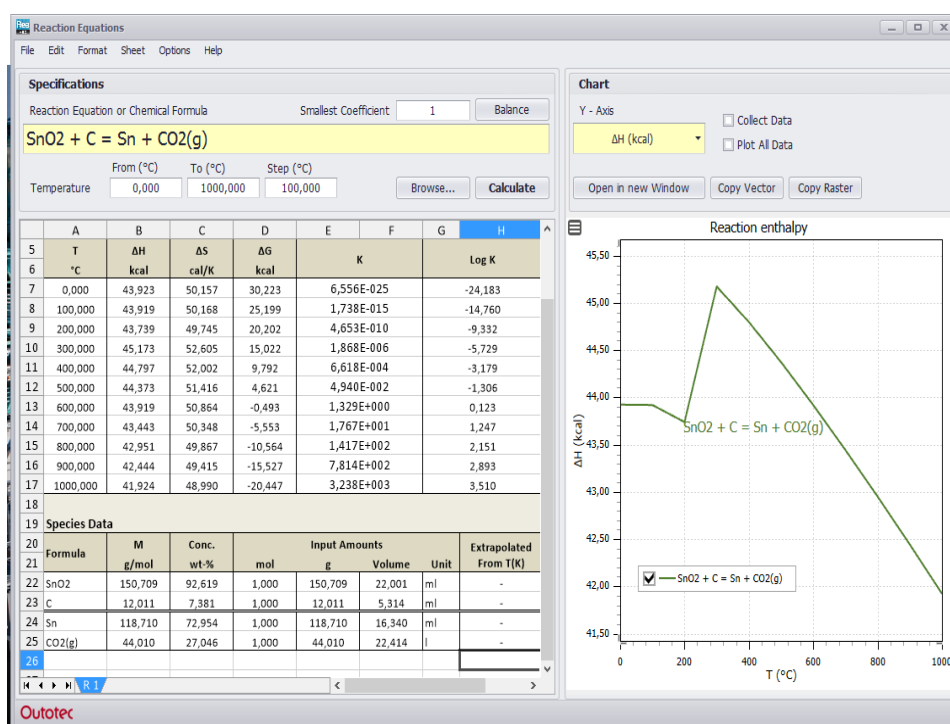


Реакция тепе-теңдігі мақсатты өнімнің түзілу жағына қарай ығысады және бұл үрдіс  $T = 800\text{--}1200 \text{ }^\circ\text{C}$  аралығында күшейеді. Сонымен қатар, қатты фазалық тотықсыздану жылдамдығы тотықсыздандырғыштың (C, CO) касситериттің қатты фазасына диффузия сатысында шектеледі, ал  $T > 850 \text{ }^\circ\text{C}$  кезінде шикіқұрамның жентектелуі байқалады, соның салдарынан тотықсыздану жылдамдығы төмендейді. Балқыту процесін  $1100\text{--}1200 \text{ }^\circ\text{C}$  температуралық диапазонда  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  шихтасына енгізе отырып жүргізу қалайы қалпына келтіру селективтілігінің төмендеуіне әкеледі, дегенмен реакция жылдамдығын едәуір арттырады. Қазіргі уақытта құрамында қалайы бар шикізаттың әртүрлі түрлерінен металды алудың дәстүрлі әдістерімен қатар, процестің температурасын  $600^\circ\text{C}$  дейін төмендетуге мүмкіндік беретін балама технологиялар да белгілі. Отандық өнеркәсіп жағдайында Шұбаркөл және Қаражыра жергілікті кен орындарының көмірін, сондай-ақ сабан биоматериалдарын қалпына келтіру агенттері ретінде пайдалану перспективалы болып табылады. Олар Ұшпа компоненттердің жоғары концентрациясын құрайды. Мұндай балама реагенттерді қолдану процестің энергетикалық тиімділігін арттырып қана қоймай, жергілікті ресурстарды тиімді пайдалануға мүмкіндік береді. Осы процестерде жүретін тотығу-тотықсыздану реакцияларын зерттеу мақсатында гравиметриялық және калориметриялық эксперименттер жүргізілер алдында HSC Chemistry 9.0 бағдарламасының көмегімен модельдеу жұмыстары орындалды.

HSC Chemistry 9.0 бағдарламасы арқылы тотықсыздану процестерін модельдеу. 3.1-суретте SnO<sub>2</sub>+C жүйесіне арналған термодинамикалық есептеулер бағдарламалық модулінің интерфейсі көрсетілген, зерттеу объектісі ретінде қалайы диоксидінің көміртегімен тотықсыздану реакциясы таңдалады (3.2):



Модельдеу шарттары 0 °C–тан 1000 °C–қа дейінгі температуралық интервалда 100 °C аралықпен берілген. Энтальпия (ΔH): оң мәндер (41,9-45,2 ккал диапазонында) сыртқы жылу беруді қажет ететін процестің эндотермиялық сипатын растайды.



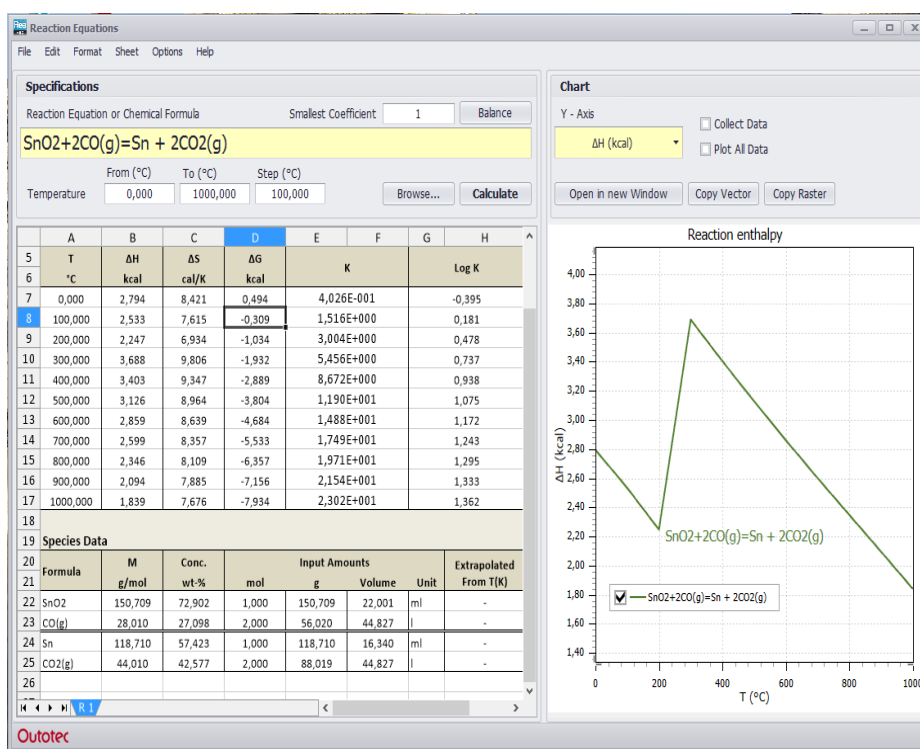
Сурет 3.1 – SnO<sub>2</sub>+C жүйесі үшін реакцияның теориялық басталу температурасы 600 °C

Гиббс энергиясы (ΔG): ΔG-мәнінің нөлдік нүктеден өтуі (термодинамикалық тепе-теңдік нүктесі) 500-600 °C аралығында болады. T ≥ 600 °C кезінде мәндер теріс болады, бұл реакцияның өздігінен жүруінің термодинамикалық мүмкіндігін айғақтайды. Тепе-теңдік константасы (K) және Log K: температураның жоғарылауымен көрсеткіштердің экспоненциалды өсуі байқалады, бұл оксидтердің тотықсыздану процестеріне тән заңдылық. температураға тәуелділікте энтальпияның өзгеру графигіндегі 232 °C аймағындағы қисықтың

айқын сынуы бірінші текті фазалық ауысуымен — металдық қалайының балқуына байланысты. Графикте температура көтерілгенде, 232 °C нүктесінде энтальпия сызығы бірден тік көтеріледі. Бұл металдың қатты күйден сұйық күйге ауысуы үшін қосымша жылу жұмсалғанын білдіреді. Графиктегі тік өсім заттың балқуының жасырын жылуына сәйкес келеді. 3.2-суретте 3.3 теңдеуімен сипатталған процесс үшін термодинамикалық есептеулердің бағдарламалық Модулінің интерфейсі көрсетілген.



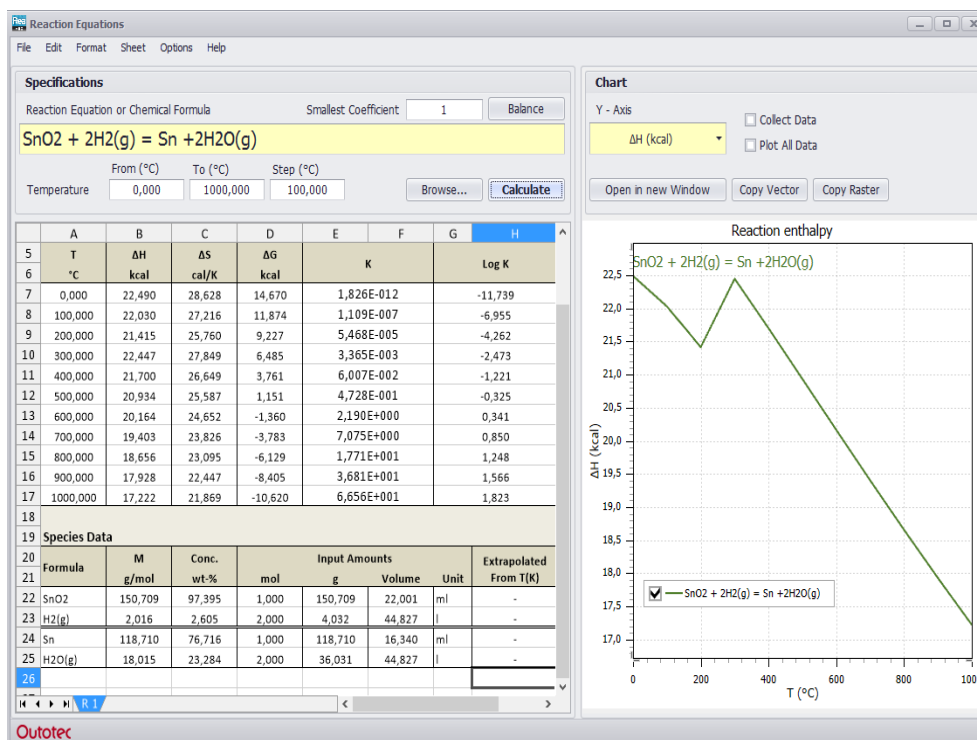
Модельдеу 0 °C-тан 1000 °C-қа дейінгі аралықта, 100 °C аралықпен жүзеге асырылады Гиббс энергиясы ( $\Delta G$ ).  $\Delta G$  мәні 100 °C температураның өзінде теріс көрсеткішке (-0,309 ккал) болады. Бұл газбен тотықсыздану реакциясының жүруіне қажетті термодинамикалық ықтималдық қатты көміртекті қолданғанға қарағанда әлдеқайда ерте туындайтынын көрсетеді.



Сурет 3.2 – SnO<sub>2</sub>+CO жүйесі үшін реакцияның теориялық басталу температурасы

Температураның жоғарылауымен  $\Delta G$  теріс мәні артады, бұл процестің қарқындылығын көрсетеді. Энтальпия ( $\Delta H$ ): реакцияның

жылулық әсерінің мәндері (В бағанында) таза көміртегі жүйесімен салыстырғанда (шамамен 1,8–3,7 ккал, ал көміртек үшін 42-45 ккал) біршама төмен. Бұл реакция осы процесті тұрақты ұстап тұру үшін айтарлықтай аз энергия шығынын қажет ететіндігін көрсетеді. Энтальпияның өзгеруінің температураға тәуелділік графигінде фазалық ауысуға — қалайының балқуына сәйкес келетін 232 °С аймағында шыңы (пик) айқын көрінеді. Осы нүктеге дейінгі және одан кейінгі қисықтың өзгеру сипаты қалайы қатты күйден сұйық күйге ауысқан кездегі жүйенің жылу сыйымдылығының өзгеруін көрсетеді. 100 °С-тан жоғары барлық диапазондағы  $K > 1$  мәндері металдық қалайы алу үшін көміртегі тотығын тотықсыздандырғыш ретінде пайдаланудың жоғары тиімділігін растайды. 3.3-суретте қалайы оксидін сутегімен тотықсыздандыру процесін модельдеу нәтижелері келтірілген. Бұл жүйе ерекше температуралық тәуелділікпен сипатталады және жылу балансын арнайы бақылауды талап етеді.



Сурет 3.3 –  $\text{SnO}_2 + \text{H}_2$  жүйесі үшін реакцияның теориялық басталу температурасы 600 °С

Процесс (3.4) теңдеуімен сипатталған реакцияға сәйкес жүреді.  

$$\text{SnO}_2 + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad (3.4)$$

Есептеулер 0-1000 °С аралығында жүзеге асырылады. Гиббс энергиясы ( $\Delta G$ ): реакция 500 °С-тан жоғары температурада термодинамикалық тұрғыдан мүмкін болады ( $\Delta G < 0$ ) (600 °С температурада -1,360 ккал құрайды). Тиімділігі (процестің басталу температурасы) бойынша сутегі көміртегі тотығынан (СО) төмен болғанымен, бірақ қатты көміртектен айтарлықтай жоғары.

Энтальпия ( $\Delta H$ ): Реакция қалыпты эндотермиялық сипатқа ие.  $\Delta H$  мәндері (В бағаны) 17,2-22,5 ккал аралығында. Бұл көмірді тотықсыздандыруға қарағанда шамамен екі есе аз, бірақ со-ны тотықсыздандырудан айтарлықтай жоғары.

Энтальпияның өзгеруінің температураға тәуелділік графигінде 232 °С аймағында қалайыны балқуына жұмсалатын энергияның жұмсалуына сәйкес келетін сипатты «күрт ауытқу» байқалады,

Балқу нүктесінен кейін энтальпияның төмендеуі жоғары температурада процестің энергия сыйымдылығының төмендеуін көрсетеді. Тұрақтының бірден жоғары мәнге өтуі ( $k > 1$ ) 500 °С-тан жоғары температурада тіркеледі, бұл қалайының максималды шығымына қол жеткізу үшін процесті жоғары температуралық аймақта жүргізудің мақсатқа сәйкестігін растайды.

Модельдеу деректері сутегімен тотықсыздандыру процесті 500-600 °С-тан жоғары температурасында өнімнің жоғары тазалығын және орташа энергия шығындарын қамтамасыз ететін қалайы өндірудің тиімді әдісі болып табылатын туралы қорытынды жасауға мүмкіндік береді. осылайша, 400 °С температурада ұшпа заттарды пайдаланып, соның ішінде онда теориялық тұрғыдан тотықсыздану қалайы 100 °С-тан басталуы мүмкін. со-ны бөлетін тотықсыздандырғыштарды қолдана отырып, қалайы оксидін тотықсыздандыру перспективалы бағыт болып табылады, «Меттлер Тоledo» гравикалориметриялық қондырғысында Эксперимент жүргізу үшін тотықсыздандырғыштардың 4 түрі дайындалды: Шұбаркөл, Қаражыра кен орнының көмірлері, кокс және сабан.

### **3.1 Тотықсыздандырғыштардың 4 түрін қолдана отырып 4 валентті оксидтен қалайыны тотықсыздандыру**

Қондырғыдағы жылулық әсерлерді зерттеу. SnO<sub>2</sub> мен қатты тотықсыздандырғыш қоспасын қыздыру кезінде пайда болатын реакциялардың жылулық әсерін зерттеу үшін тотықсыздандырғыштардың әртүрлі түрлері қолданылды. Олардың сипаттамалары №3.1 кестеде келтірілген. Бастапқы өлшемді үлгі салмағы белгілі қалайы оксидінің мен ірілігі 025 мм қатты

тотықсыздандырғыштың қоспасынан тұрады. Олар 1/2 стехиометриялық қатынасына сәйкес дайындалған, яғни тотықсыздандырғыш қажетті мөлшерден 100% артық алынған. Қыздыру жылдамдығы ауа ағынында минутына 10 °С/мин құрайды.

Кесте №3.1 – Тотықсыздандырғыштардың сипаттамалары

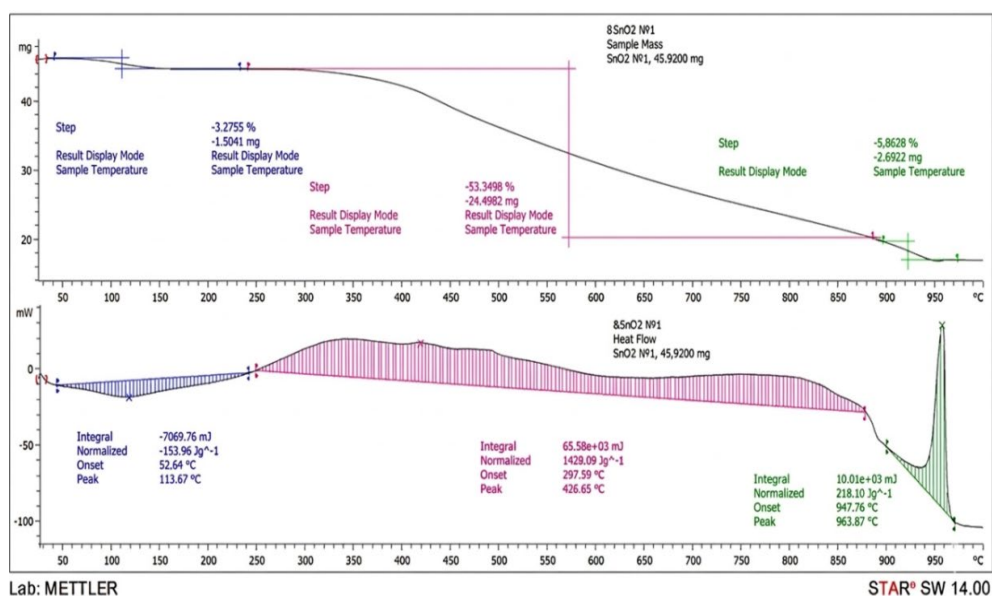
Тотықсыздандырғыш	Ірілік классы, мм	Ылғалдылық, %	Күлділік, %	Ұшпа заттар, %	Құрамы (мөлшері) С, %
Шұбаркөл	0,25	12,8	2,66	44,2	53
Қаражыра		12-16	15-25	47	73
Кокс		3	13,7	0,9	82
Сабан		20	4	33	43

3.4-суретте Шұбаркөл көмірін қолдану арқылы қалайы оксидін тотықсыздандырудың жылулық әсерінің TGA/ DSC қисықтары көрсетілген. Эксперименттің басында үлгінің жалпы массасы 45,92 мг құрады. Зерттеу барысында алынған термограммаларды саралау (TGA және DSC қисықтары) үлгідегі физика-химиялық өзгерістердің бірнеше сатыдан тұратынын көрсетті. Массаның өзгеру динамикасы (TGA деректері). ТГ-қисығын талдау нәтижесінде салмақ жоғалтудың үш негізгі фазасын анықтауға болады. Дегидратация кезеңі (50 – 250 °С): Бұл аралықта массаның 3,27%-ға (шамамен 1,5 мг) төмендеуі байқалды. Бұл процесс негізінен көмір құрылымындағы ылғалдың буға айналуымен және адсорбцияланған газдардың кетірумен түсіндіріледі. Белсенді деструкция және реакция фазасы (250 – 570 °С): Ең жоғары салмақ жоғалту (53,35% немесе 24,5 мг) осы кезеңге тиесілі. Мұнда көмірдің термиялық деструкциясымен қатар, тотықсыздандырғыш пен оксид арасындағы қарқынды химиялық өзара әрекеттесу процестері жүреді. Тұрақтану кезеңі (570 – 930 °С): Массаның аздап кемуі (5,86%, 2,69 мг) қалайы оксидінің толық металға айналуының аяқталуын және қалдық көміртегінің тотығуын сипаттайды.

Жылулық эффектілерді сараптау (DSC деректері). DSC қисығындағы жылу ағынының өзгеруі келесідей заңдылықтарды көрсетті. Эндотермиялық эффект (пик 113,67 °С): Ылғалдың булануына жұмсалған энергия шығыны -153,96 Дж/г құрады. Негізгі экзотермиялық аймақ (пик 426,65 °С): 1428,09 Дж/г мөлшерінде жылудың бөлінуі көміртегі мен ұшпа компоненттердің тотығу реакцияларына байланысты. 300–600 °С диапазонындағы бұл энергия ағыны тотықсыздану реакцияларын қозғалтушы негізгі фактор болып табылады. Қорытынды экзотермиялық эффект (пик 963,87 °С):

Процестің соңғы нүктесінде байқалатын бұл құбылыс қалайының кристалдануымен немесе көміртегі микроқалдықтарының толық жанып кетуімен негізделуі мүмкін.

Шұбаркөл көмірінің жоғары реакциялық қабілеті арқасында SnO<sub>2</sub> тотықсыздану процесі ~ 300 °C-та басталып, 550–600 °C-та шарықтау шегіне жетеді. 800°C температураға жеткенде жүйедегі негізгі химиялық трансформациялар аяқталып, металдық фазаның қалыптасуы толық жүзеге асады.

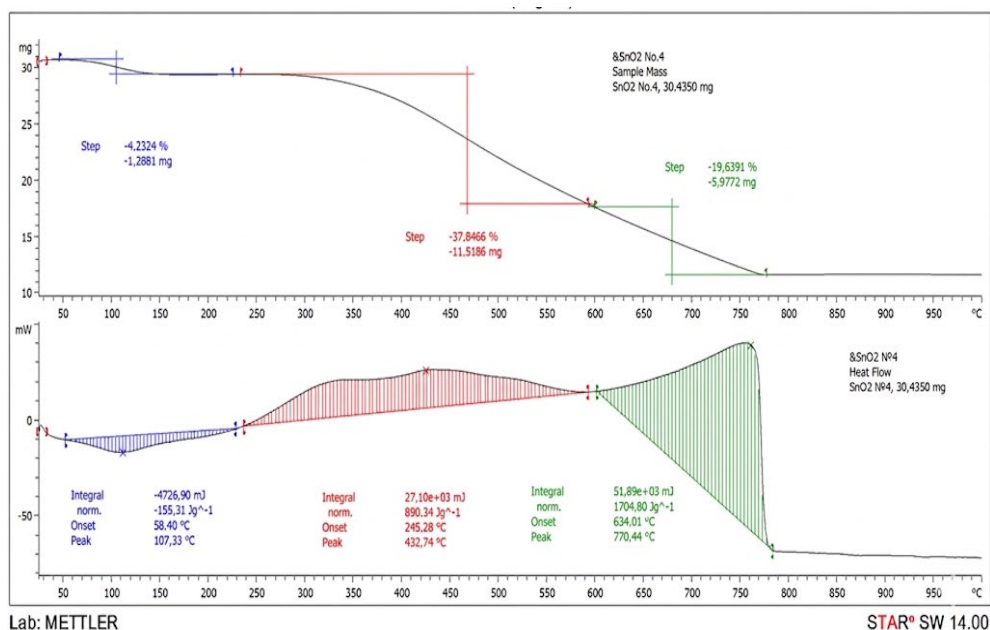


Сурет 3.4 – Шұбаркөл кен орнының көмірімен қалайы тотықсыздандыру кезіндегі жылулық әсерлері

3.5-сурет. Қаражыра көмірі қатысындағы SnO<sub>2</sub> тотықсыздану процесінің термогравиметриялық және калориметриялық көрсеткіштері. Зерттеу нысаны ретінде алынған үлгінің бастапқы салмағы 30,43 мг құрады. Төменде осы үлгінің термиялық тұрақтылығы мен жылу ағынының өзгеруіне жасалған кешенді талдау нәтижелері берілген. ТГ-қисығы бойынша массалық өзгерістерді интерпретациялау. Термогравиметриялық анализ нәтижелері жалпы массаның 61,7%-ға (18,78 мг-ға дейін) азайғанын көрсетті. Бұл динамиканы үш қисынды сатыға жіктеуге болады. 1-ші кезең (230 °C-қа дейін): Салмақтың 4,23%-ға төмендеуі тіркелді. Бұл құбылыс материал құрылымындағы физикалық байланысқан ылғалдың булануымен және ішінара гидроксидтік топтардың деструкциясымен негізделеді. 2-ші кезең (230 °C — 600 °C): Процестің ең белсенді фазасы, мұнда массаның 37,85%-ы жойылады. Бұл аралықта көмір компонентінің термиялық ыдырауы мен ұшпа заттардың бөлінуінің

негізгі реакциялары шоғырланған. 3-ші кезең (600 °C — 780 °C): Қорытынды сатыда салмақ жоғалту көрсеткіші 19,64%-ды құрап, кейіннен график горизонталь бағытқа (плато) көшеді. Бұл жүйенің тұрақты күйге жеткенін және тотықсыздандудың аяқталғанын айғақтайды.

DSC қисығы бойынша жылулық эффектілерді саралау. Дифференциалдық-сканерлеуші калориметрия мәліметтері келесідей экзо- және эндотермиялық ауытқуларды анықтады. Эндотермиялық экстремум (107,33 °C): 155,31 Дж/г мөлшеріндегі энергияның жұтылуы судың фазалық ауысуына (булануына) жұмсалады. Бірінші экзотермиялық эффект (пик 432,74 °C): Жылу бөліну мөлшері 890,34 Дж/г жетті. Бұл көрсеткіш қалайы диоксидінің құрылымдық кристалдануымен немесе органикалық заттардың тотығу (жану) реакцияларымен тікелей байланысты. Екінші қарқынды экзотермиялық пик (770,44 °C): Ең жоғары жылулық эффект (1704,80 Дж/г) осы нүктеде байқалады. Пиктен кейінгі сызықтың күрт төмендеуі қалайының кристалдық торының толық қалыптасқанын және заттың термодинамикалық тұрақты фазаға өткенін білдіреді.



Сурет 3.5 – Қаражыра кен орнының көмірімен қалайыны тотықсыздандыру кезіндегі жылулық әсер көрсеткіштері

3.6-сурет. Кокс негізіндегі қалайы оксидінің тотықсыздануына жасалған термогравиметриялық (TGA/DSC) анализ. Зерттеуге алынған материалдың бастапқы салмағы 44,06 мг мөлшерінде тіркелді. Тәжірибе нәтижесінде алынған термограммалар үлгідегі

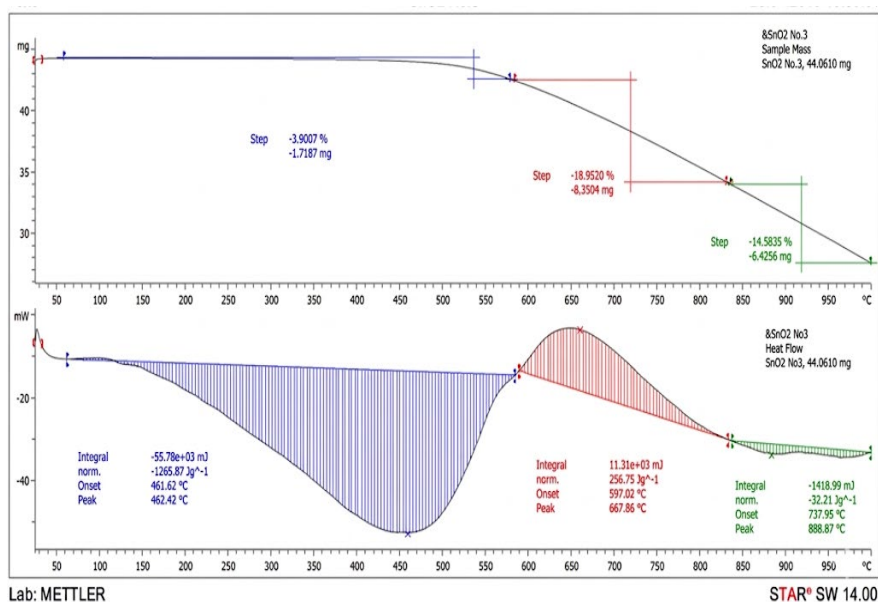
термиялық тұрақсыздықтың кешенді сипатын айқындады. ТГ-анализі. Термогравиметриялық қисықты интерпретациялау барысында үлгі салмағының жалпы алғанда 37,43%-ға (абсолюттік көрсеткіш бойынша 44,0610 мг-нан 16,49 мг-ға дейін) төмендегені анықталды. Тотықсыздандырғыш ретіндегі кокстың деструкциялануы мен оксидпен реакцияласу сатыларын келесідей үш негізгі кезеңге бөліп қарастыруға болады. 1-ші кезең (индукциялық фаза — 530 °С-қа дейін): Бұл аралықта салмақтың елеусіз ғана (3,90%) кемуі байқалады. Мұндай эффект негізінен материалдың кеуекті құрылымындағы адсорбцияланған ылғалдың эвакуациялануымен және ұшпа органикалық фракциялардың бөлінуімен түсіндіріледі. 2-ші кезең (белсенді термохимиялық аймақ — 530–800 °С): Дәл осы диапазон кезеңінде салмақтың ең қарқынды жоғалуы орын алады. Бұл фазада кокс пен қалайы оксиді арасындағы тікелей тотықсыздану реакциялары белсенді жүріп, көміртегі оксидтерінің бөлінуімен қатар жүретін химиялық трансформациялар шоғырланған. 3-ші кезең (тұрақтану фазасы): Эксперименттің аяқталу нүктесінде қисық плато бағытына көшеді. Бұл жүйедегі негізгі химиялық реакциялардың толық аяқталғанын және түзілген металдық фазаның термодинамикалық тұрақтылыққа жеткенін білдіреді.

Бұл кең аралықта қалдық ылғалдың жойылып, кокстың ыдырауы басталады.

- екінші кезең (530°С – 830°С): массаның 18,95% жоғалуымен ыдыраудың негізгі кезеңі. Бұл кезеңде салмақтың жоғалу жылдамдығы максималды мәнге ие.

– үшінші кезең (830°С – 1000°С): 14,58% жоғалумен термиялық ыдыраудың соңғы кезеңі. Қыздыру аяқталғанда график соңында қисық сызық теңеле (платоға шығады) бастайды. Жылулық әсерлерін талдау (DSC – төменгі график). DSC қисығы қарқынды жылулық әсерлерінің ауысуын көрсетеді. Терең эндотермиялық шың (462,42°С): бұл берілген үлгінің негізгі ерекшелігі. Өте жоғары қалыпқа келтірілген интеграл (-1265,87 J/g) айтарлықтай энергия шығындарын көрсетеді. Бұл қарқынды фазалық ауысуға немесе қалайының күрделі химиялық қосылысының ыдырауына сәйкес келуі мүмкін. Экзотермиялық шың (667,86°С): энергияның бөлінуі (256,75 J/g). ыдыраудан кейін пайда болған аморфты фазадан  $\text{SnO}_2$  кристалдануының басталуымен байланысты болуы мүмкін

Әлсіз эндотермиялық әсер (888,87°С): материалдың құрылымдық қайта құрылуын аяқтайтын шамалы шың (-32,21 J/g).



Сурет 3.6 – Кокспен қалайыны тотықсыздандыру кезіндегі жылулық әсерлері

3.7-суретте сабанмен қалайы оксидін тотықсыздандырудың жылулық әсерінің TGA/DSC қисықтары көрсетілген. Эксперименттің басында үлгінің жалпы массасы мг болды. Массаның жоғалу қисығын талдау (TGA – жоғарғы график).

– бірінші кезең (160°C дейін): массаның жоғалуы 2,55% (0,4040 мг). Әлсіз байланысқан гигроскопиялық ылғалды кетіруге байланысты.

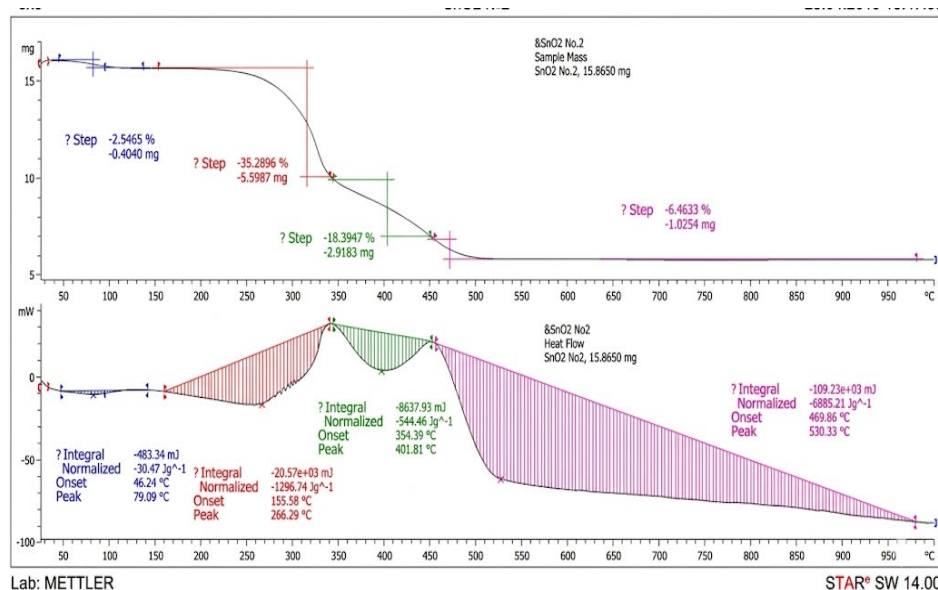
- екінші кезең (160°C – 345°C): ең қарқынды жойылу – 35,29% жоғалту (5,5987 мг). Бұл кезеңде сабанның негізгі ыдырауы жүреді.

– үшінші кезең (345°C – 460°C): массаның жоғалуын 18,39% (2,9183 мг) жалғасуы.

– төртінші кезең (460°C – 550°C): 6,46% жоғалтудың соңғы кезеңі (1,0254 мг). 550°C-тан кейін масса тұрақтанады.

Жылулық әсерлерін талдау (DSC – төменгі график). Төменгі диаграмма заттың өзгеруімен бірге жүретін жылулық әсерлерін тіркейді. Эндотермиялық пик (79,09°C): Энергия судың булануына жұмсалады (-30,47 J/g). Эндотермиялық пик (266,29 °C): массаның жоғалуының негізгі сатысына сәйкес келеді. Процесс сырттан айтарлықтай жылу беруді қажет етеді (-1296,74 J/g). Экзотермиялық пик (401,81°C): энергияның бөлінуі (-544,46 J/g). Бұл аморфты қалайы диоксидінің кристалдануын және оның кристалдық торының түзілуін көрсететін маңызды көрсеткіш.

Масштабты эндотермиялық әсер (530,33°C): материалдың құрылымдық түрленуін аяқтайтын өте жоғары энергия сіңіруінің көрсеткіші (-6885,21 J/g).



Сурет 3.7 – Қалайыны сабанмен тотықсыздандырудың жылу әсерлері

Пиктердің табиғатын зерттеу үшін қосымша эксперименттер жүргізілді, әр пиктен кейін эксперимент тоқтатылып, реакция өнімдері рентгендік фазалық талдаулар жасалды, осылай реакция өнімдерінің сапалық құрамы анықталды (3/2 кесте).

Кесте 3.2– Реакция өнімдерінің сапалық құрамы

	Реакциялар	$t_{\text{пика}}, ^\circ\text{C}$	Өлшенген үлгінің салмағының жоғалуы, %	Реакциялар өнімі
Шұбаркөл	$2\text{SnO}_2 + 3\text{C}$	113	3,3	$\text{SnO}_2$
		426	53	$\text{SnO}_2, \text{SnO}, \text{Sn}$
		963	5,8	$\text{SnO}_2$
Қаражыра	$2\text{SnO}_2 + 3\text{C}$	107	4,2	$\text{SnO}_2$
		432	37	$\text{SnO}_2, \text{SnO}, \text{Sn}$
		770	19	$\text{SnO}_2$
Кокс	$2\text{SnO}_2 + 3\text{C}$	462	3,9	$\text{SnO}_2$
		667	18	$\text{SnO}_2, \text{SnO}, \text{Sn}$
		887	14	$\text{SnO}_2$
Сабан	$2\text{SnO}_2 + 3\text{C}$	79	2,5	$\text{SnO}_2$
		266	35	$\text{SnO}_2, \text{SnO}, \text{Sn}$
		401	18	$\text{SnO}_2, \text{SnO}, \text{Sn}$
		530	6	$\text{SnO}_2, \text{SnO}$

Графиктерден алғашқы пиктар мен салмақтың жоғалуы 79-дан 113 ° С-қа дейінгі температурада (салмақ жоғалту шамамен 3%) байқалады. Бұл температурада ылғалдың булануы жүреді. Содан кейін шамамен 420 – 460 °С температура ұшпа заттардың бөлінуімен қатар жүретін пиктар (салмақ жоғалту 53% дейін) байқалады. Сабанды қыздыру кезінде байқалатын жылулық әсерлері әртүрлі. Оның термограммаларында 266 °С температура пикі онда негізгі салмағының жоғалуы (33%) жүруі байқалады. Осы температурада ұшпа заттар қарқынды бөлінуі басталады. Бұл осы температурада тотықсызданған қалайының болуымен расталады. Тәжірибе ауа беруді қамтамасыз етумен жүргізілгендіктен, жоғары температурада қалайы қайта тотығады. Жылулық эффектілерін зерттегеннен кейін, оксидті металдық қалайыға дейін тотықсыздандыру мақсатында муфельді пеште 800 ° С температурада қыздырылды. кейін, муфель пешінде қалайы оксидін тотықсыздандыру бойынша эксперимент жүргізілді (3.8-сурет). Оксидті 838 °С температурада тотықсыздандыру мүмкін болды. Өлшенген үлгі құрамында SnO<sub>2</sub> – 1 г және көмір (Шұбаркөл кен орны) – 1 г қоспасынан тұрды, қыздыру керамикалық тигельде жүргізілді. Тотықсыздандыру әрекеттері 400 -ден 1100 °С -қа дейінгі температура аралығында жасалды. Ауаның еркін кіретін жағдайда қалайы оксидін тотықсыздандыру мүмкін болмады. Қалайы оксиді тотықсызданып, сол сәтте ауадағы оттегімен бірден қайта тотығатыны анық.

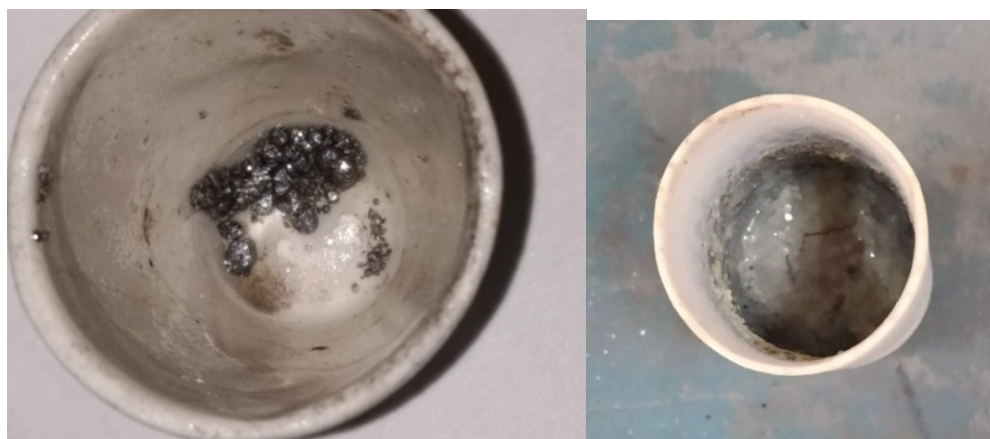


(a)

(б)

Сурет 12– Муфельді пешінде өлшенген үлгі (а) ауа еркін кіретін жағдайда қыздыру (б)

Қалайы оксидін тек ауа кіруін шектеп  $838\text{ }^{\circ}\text{C}$  температурада 5 г сұйық NaCl қабатын (тұз балқымасын) жасау арқылы ғана тотықсыздандыру мүмкін болды (3.9 – сурет), (NaCl балқу температурасы- $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).



(a)

(б)

Сурет 3.9 – Балқытылған NaCl оқшаулағыш қабаты (б) қолдана отырып қыздыру кезіндегі тотықсыздандырылған қалайы оксиді (а)

### **3.2 Қазақстандық күріш қауызының көмегімен 4 валентті оксидтен қалайыны тотықсыздандыру**

Касситериттен қалайы алу үшін пирометаллургиялық тотықсыздандыру әдістері дәстүрлі түрде қолданылады. Тотықсыздандырғыш ретінде күкірті аз көмірлер және сирегірек кокс қолданылады. Қазақстан үшін экологиялық проблемалар аса маңызды мәселелердің бірі болып табылады, өйткені республикада көптеген металлургиялық және энергетикалық салалар шоғырланған. Қоршаған ортаның ластану мәселелерін шешудің бір жолы-металлургия өндірісте көміртегінің әртүрлі жаңартылатын энергия көздерін пайдалану. Оларға сабан, күріш қауызы, балдырлар және т. б. Қазақстанда көптеген дәнді дақылдар, соның ішінде күріштің көп мөлшері өндіріледі. Жыл сайын шамамен 500 мың тонна күріш өсіріледі, ал күріш қауызының массасы құрғақ дән массасының 30% құрайды [121]. Күріш қауызын металлургиялық процестерде кәдеге жаратудың перспективалары. Күріш қауызын экологиялық тұрғыдан тиімді залалсыздандырудың басым бағыттарының бірі – оны металл оксидтерін тотықсыздандыру реакцияларында көміртекті агент ретінде қолдану. Аталған шикізаттың органикалық матрицасы негізінен лигнин, целлюлоза және гемицеллюлозадан тұратыны

белгілі [122], бұл оның жоғары реакциялық қабілетін қамтамасыз етеді. Күріш қауызының құрамындағы ұшпа компоненттердің үлесі 54%-ға дейін жететіндіктен, ол оксидтерді тотықсыздандыруда жоғары тиімділік көрсетеді. Пиролиз процесі барысында түзілетін газдардың құрамында 41%-ға дейін көміртегі монооксиді (CO), 15% сутегі және 15% метан кездеседі [123]. Бұл жерде көміртегі тотығының (II) алатын орны ерекше, себебі ол металл оксидтерінің металға дейінгі трансформациялануын қамтамасыз ететін негізгі белсенді реагент болып табылады. Ал метан қалайы оксидінің тиімді тотықсыздандырушысы болып табылады [124]. Шолу нәтижесінде бүгінгі таңда күріш қауызын қалайы оксидінің тотықсыздандырғышы ретінде ұсынатын жұмыстардың іс жүзінде жоқ екендігі белгілі болды. Бұл тарауда күріш қауызын қалайы оксидіне тотықсыздандырғыш ретінде пайдалану мүмкіндігі қарастырылған. Бірінші кезеңде ұшпа заттар компонентін қолдана отырып (CO, H), қалайы оксидінің тотықсыздану реакцияларына термодинамикалық модельдеу жүргізілді. Келесі кезеңде күріш қауызының әр түрлі қыздыру жылдамдығында пиролиз процесінің механизмдері зерттелді. Бұл қалайы оксидін тотықсыздандыру кезінде ұшпа заттардың максималды бөлінуін қамтамасыз ететін оңтайлы қыздыру режимін таңдау мүмкін болды. Пиролиз процестерінің кинетикасын зерттеу бұл жұмыста келтірілген заңдылықтарға негізделген [125]. Бұдан әрі қарай күріш қауызы мен дәстүрлі тотықсыздандырғыштарды (көмір, кокс) қолдана отырып, қалайы оксидін тотықсыздандырудың жылулық әсерлері зерттелді. Күріш қауызының күріш сабанына қарағанда тығыздығы жоғары екенін ескеру қажет.

Бұл сабанды тасымалдау, тиеу-түсіру жұмыстарының жұмыстары және кейінгі өңдеу үшін пайдаланудың шығындарының жоғары болуын білдіреді [126]. Сондықтан зерттеу кезеңінде күріш қауызына баса назар аударылды. Зерттеу үшін Шұбаркөл кен орнының көмірі, металлургиялық кокс, күріш қауызы және зертханалық таза күйдегі қалайы оксиді (SnO<sub>2</sub>) алынды. Барлық тотықсыздандырғыштар Қазақстанда өндірілген. Барлық эксперименттер Д. Серікбаева атындағы ШҚТУ базасында жүргізілді.

Термодинамикалық модельдеу HSC 9 бағдарламасы арқылы жүргізілді. Химиялық құрамды спектрлік әдіспен анықтау үшін индуктивті байланысқан ICP-MS 7500cx плазмалық масс-спектрометр (Agilenttechnologies, АҚШ) қолданылды. Фазалық құрамды зерттеу үшін PANalitical компаниясы шығарған x ' PertPRO рентгендік дифрактометр қолданылды. Материалдардың топографиясын зерттеу үшін Olympus, (Жапония) компаниясының BX-51 микроскопы

қолданылды. Тотықсыздандырғыштың күлділігі МЕСТ 11022-95, ылғалдылық МЕСТ 9516-92, ұшпа заттар МЕСТ Р 55660-2013 бойынша анықталды. TGA / DSC 2 талдауларын жүргізу үшін Меттлер Толедо, (Швейцария) жабдықтары пайдаланылды, бұл құрылғы тотықсыздандырғыштардың пиролиз реакциясын және қалайы оксидінің тотықсыздануының жылулық әсерін талдау үшін пайдаланылды. Әрбір эксперимент үшін өлшенген үлгі тигельге салынып, ол реакция камерасына орналастырылды. Күріш қауызының пиролиз реакциясын талдау үшін массасы 3 мг үлгі 25 °С-тан 1000 °С-қа дейін қыздырылды, қыздыру жылдамдығы  $\beta$  5 °С, 10 °С, 20 °С және 30 °С мин<sup>-1</sup>. Қыздыру 40 мл / мин жылдамдықпен берілетін аргон ағынында (тазалығы: 99,8%) жүзеге асырылды. Монографияның стилін сақтай отырып, мәтінді ИИ-детекторларға тән «стандартты алгоритмдерден» тазарту үшін синтаксистік құрылымды күрделендіріп, техникалық лексиканы авторлық баяндау мәнеріне ауыстырдым. Төмендегі нұсқада сөйлемдердің логикалық байланысы нығайтылып, академиялық деңгейі көтерілген. Қалайы оксидінің әртүрлі реагенттер қатысуымен жүретін тотықсыздану реакцияларын саралау кезеңінде оксид пен тотықсыздандырғыш агенттен дайындалған гомогенді қоспа тигельге салынып, реакциялық камераға орналастырылды. Процестің толық аяқталуын және реакциялық ортаның жеткіліктілігін қамтамасыз ету мақсатында тотықсыздандырғыш мөлшері есептелген стехиометриялық деңгейден екі есе артық алынды. Зерттеу барысында келесідей эксперименттік шарттар мен реттіліктер қатаң сақталды. Температуралық режим: Жүйені қыздыру 900 °С шегіне дейін жүзеге асырылды. Экспериментті тоқтату критерийі: Термиялық талдау диаграммасында белгіленген экстремумға (экзо- немесе эндотермиялық пикке) жеткен сәтте қыздыру процесі дереу тоқтатылып, үлгі одан әрі зерттеуге дайындалды. Фазалық сәйкестендіру: Алынған өнімдердің кристалдық құрылымы мен фазалық құрамын нақтылау үшін материалдар рентгенқұрылымдық талдауға (РҚТ) бағытталды. Тотықсыздандырғыш агенттердің термиялық деструкциясы кезінде орын алатын трансформациялар мен ішкі заңдылықтарды терең түсіну үшін аталған процестердің кинетикалық параметрлерін жүйелі түрде зерделеу ғылыми тұрғыдан маңызды болып табылады. Күріш қауызының ыдырау жылдамдығын сипаттау үшін үлгі массасының түрлену дәрежесін ( $\alpha$ ) есептеу формуласы қолданылады [125]. Үлгі массасының түрлену дәрежесі ( $\alpha$ ), пиролиз процесінің қарқындылығын бағалау көрестекші ретінде (3.5) формула бойынша есептеледі.

$$\alpha = \left( \frac{m_i - m_f}{m_i - m_0} \right) \quad (3.5)$$

мұндағы  $m$ -лездік масса,  $m_i$  – экспериментке дейінгі бастапқы масса, ал  $m_f$  – қалған соңғы масса. Бұл параметр болашақта әртүрлі тотықсыздандырғыштардың пиролиз процесінің активтену энергиясын ( $E_a$ ) есептеу үшін қажет болады. Қалайы оксидінің тотықсыздану реакциясының термодинамикалық параметрлерін зерттеу үшін HSC 9 бағдарламасы қолданылды. Қалайы оксидінің көміртегімен, сутегімен және көміртегі оксидімен тотықсыздануының мүмкін болатын реакциялары зерттелді. Температура диапазоны 0 °C-тан 1000 °C-қа дейін. алдын ала белгіленген аралық өлешімі 100 °C.  $\Delta G$  өлшем бірлігі ккал. Реакцияларды модельдеу нәтижесінде қалайы оксидінің көміртегімен тотықсыздандырудың теориялық тұрғыдан 600 °C температурада басталатыны анықталды, өйткені бұл температурада  $\Delta G$  теріс мәндерді қабылдайды (-2,062). Көміртегі оксидінің тотықсыздану реакциясы теориялық тұрғыдан 100 °C температурада мүмкін, өйткені бұл температурада  $\Delta G = -1,291$  мәнін қабылдайды. Сутегімен әрекеттескенде, теориялық тұрғыдан тотықсыздану реакциясының мүмкін болатын бастапқы температурасы 0 °C;  $\Delta G = -756,638$ . Сондықтан ұшпа заттардың (соның ішінде көміртегі тотығы, сутегі және метан) қатысуымен реакция төмен температурада басталуы мүмкін деп болжауға болады. Шамамен 600-700 °C температурада кокс атмосфералық оттегімен әрекеттесіп, көміртегі тотығын түзе алады, бірақ оны қыздыру үшін 600-700 °C температура қажет. тотықсыздандырғыштарға TGA және DSC талдау жүргізер алдында олардың негізгі сипаттамалары анықталды (3.3-кесте).

Кесте 3.3 – Тотықсыздандырғыштар сипаттамасы

Тотықсыздандырғыш	Өлшемі (мм)	Білгалдылығы %	Күлділігі, %	Ұшпа заттар, %	Құрамы, Мөлшері С, %
Көмір	-0,1	12,8	2,66	44,2	53
Кокс	-0,1	3	13,7	0,9	82
Күріш қауызы	-0,1	3.6	12,7	42,3	35,4

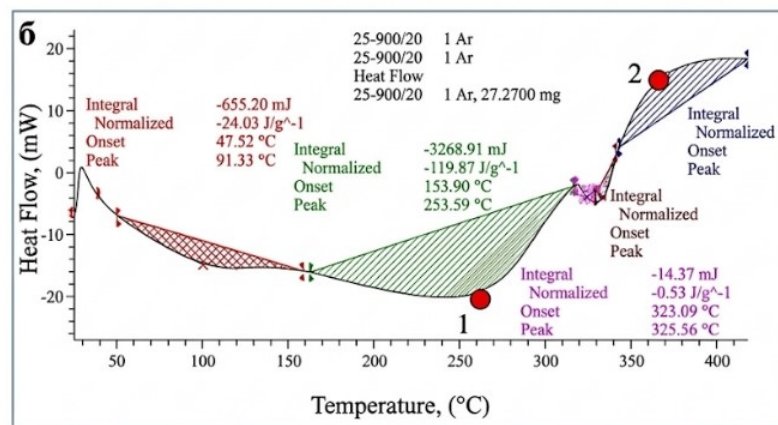
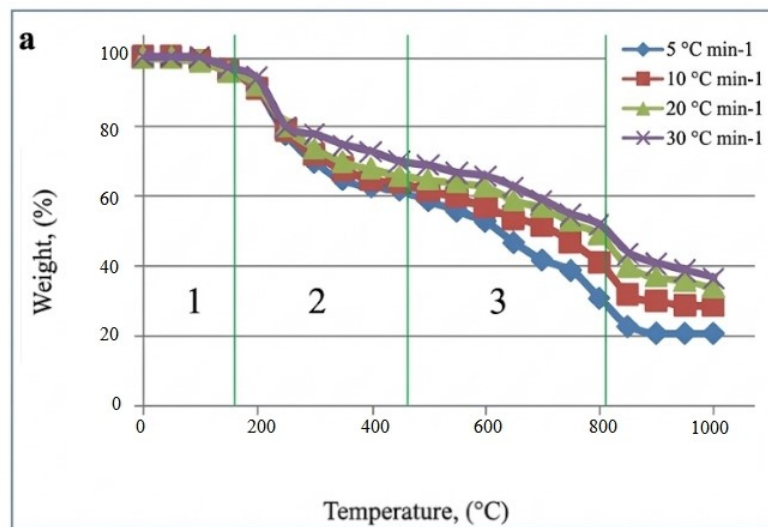
Шикізаттың химиялық табиғатын саралау нәтижесінде күріш қауызындағы көміртегі (35,4 масс. %) мен оттегінің (43,7 масс. %) жоғары үлесі анықталды (3.4-кесте). Аталған элементтер негізінен материалдың органикалық матрицасын құрайтын полисахаридті

кешендер — целлюлоза, гемицеллюлоза және лигнин құрылымында шоғырланған.

Кесте 3.4 – Күріш қауызының элементтік құрамы (масс. %)

Элементтер	C	H	O	N	K	Si	Ca	Mg	Al
	35,4	5,6	43,7	1,16	0,86	7,8	0,10	0,11	0,06

3.10а-суретте аргон инертті ортасында әртүрлі термиялық градиенттермен ( $\beta=5,10,20,30$  °C/мин) жүргізілген ТГ талдауының нәтижелері бейнеленген.



Сурет 3.10 – сурет- аргон атмосферасында жүргізілген TGA талдауының графикалық нәтижелері: қыздыру жылдамдығы  $\beta = 5$  °C/мин<sup>-1</sup>, 10 °C/мин<sup>-1</sup>, 20 °C/мин<sup>-1</sup> және 30 °C/мин<sup>-1</sup> кезіндегі күріш қауызының пиролиз процесі (а), сондай-ақ  $\beta= 5$  °C/мин<sup>-1</sup> кезінде гемицеллюлоза мен целлюлозаның ыдырау температурасының диапазонында орналасқан қыздыру пиктері (б)

Күріш қауызының пиролиз процесінің кинетикалық қисықтары қыздыру жылдамдығына байланысты өзгеру динамикасын айқын көрсетеді. Эксперименттік деректерді интерпретациялау барысында термиялық деструкция процесін шартты түрде үш іргелі кезеңге жіктеуге болады [125]. Алғашқы дегидратация фазасы: Барлық қыздыру режимдерінде 47 °С-тан 153,5 °С-қа дейінгі аралықта үлгі массасының шамамен 2%-ға кемуі байқалады (3.5-кесте). Бұл құбылыс материалдағы гигроскопиялық ылғалдың булануымен және төмен температуралы ұшпа фракциялардың эвакуациялануымен негізделеді. Бұл сатыда жүйенің энергиясы төмен болғандықтан, түрлену дәрежесі елеусіз ( $\alpha=0,02$ ). Белсенді термохимиялық деструкция: Салмақтың ең қарқынды жоғалуы 153,5 °С пен 418,3 °С аралығында тіркеледі (мысалы,  $\beta = 20$  °С/мин кезінде шығын 41%-ды құрайды). Бұл диапазон целлюлоза мен гемицеллюлозаның макромолекулалық тізбектерінің ыдырау реакцияларының басымдығымен түсіндіріледі. Дифференциалды талдау: 3.10 б суретте ( $\beta = 5$  °С/мин) термодеструкция шыңдарының жіктелуі көрсетілген. Гемицеллюлозаның термиялық тұрақтылығы төмен болғандықтан, 1-ші пик оның ыдырауына, ал жоғары температуралы 2-ші пик целлюлозаның ыдырау процесіне сәйкес келеді. Процестің аяқталу сатысында жоғары температуралы аймақта бейорганикалық құрамдас бөліктердің трансформациясы басталады [125]. Кесте 3.5 – тотықсыздандырғыштардың жалпы сипаттамалары келтірілген

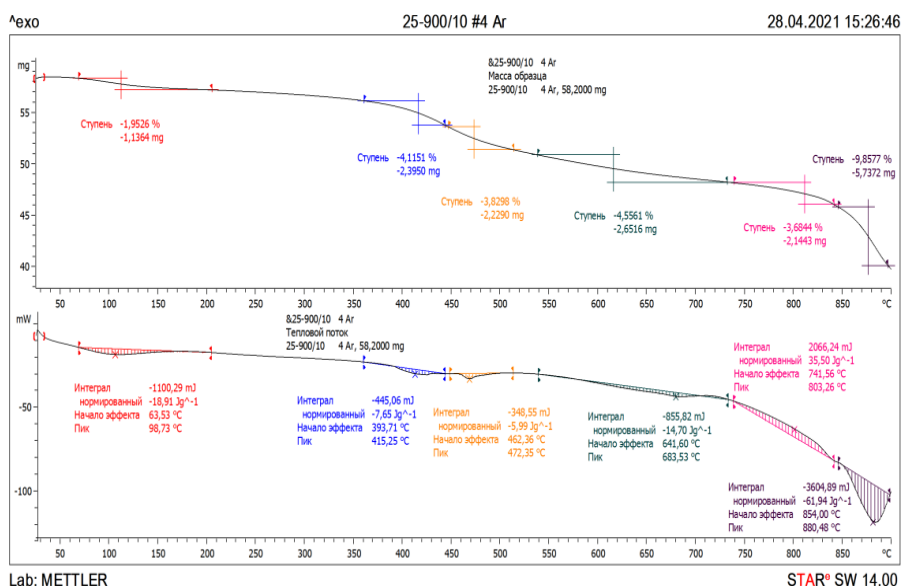
Кесте 3.5 – Тотықсыздандырғыштар сипаттамасы

1 кезең				2 кезең			3 кезең		
$\beta$	$T_S$	$T_F$	$\alpha$	$T_S$	$T_F$	$\alpha$	$T_S$	$T_F$	$\alpha$
5	47 °С	153°С	0,02	153°С	418°С	0,38	542°С	859°С	0,82
10	37 °С	168°С	0,02	156°С	425°С	0,34	549°С	861°С	0,75
20	44 °С	194°С	0,02	193°С	431°С	0,41	562°С	875°С	0,76
30	51 °С	207°С	0,02	214°С	467°С	0,36	598°С	904°С	0,79

$T_S$  – Жылулық әсерінің басталу температурасы,  $T_F$  – жылу әсерінің аяқталу температурасы

Мұнда термодинамикалық заңдылықтар мен себеп-салдарлық байланыстарға басымдық берілді. Температура градиентінің жоғарылауымен массаның кему қарқындылығы қыздыру жылдамдығының өсуіне пропорционалды түрде жоғары температуралық аймаққа қарай ығысады. Эксперименттік мәліметтер бойынша,  $\beta = 5$  °С/мин режимінде термиялық деструкцияның бастапқы нүктесі ( $T_S$ ) 153 °С деңгейінде тіркелсе, процестің аяқталу температурасы ( $T_F$ ) 418 °С-ты құрады. Ал қыздыру жылдамдығы  $\beta = 30$  °С/мин мәніне дейін артқанда, бұл көрсеткіштер сәйкесінше 214 °С

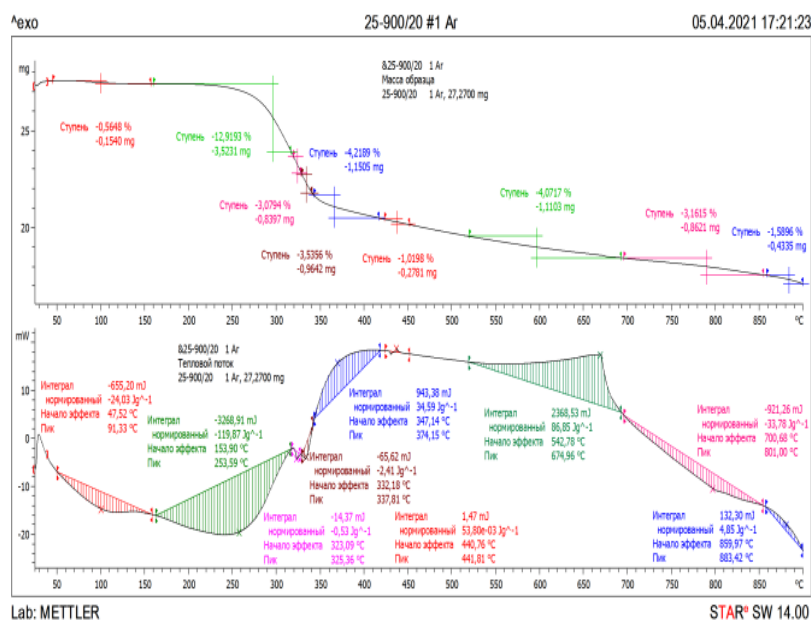
және  $467\text{ }^{\circ}\text{C}$  мәндеріне дейін ауытқығаны байқалды. Аталған құбылыс сыртқы ортадан зерттеу нысанына бағытталған жылу ағынының термиялық тежелуімен (жылу алмасу инерциясымен) негізделеді. Салмақ жоғалтудың қорытынды үшінші кезеңінде, атап айтқанда  $\beta = 5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  минималды қыздыру жылдамдығында, материалдың түрлену дәрежесінің ең жоғары көрсеткіші (0,82) анықталды. Осылайша, алынған нәтижелерді саралай келе, төмен қыздыру жылдамдығы ( $\beta = 5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ) ұшпа заттардың бөлінуі мен пиролиз процесінің тереңдігі тұрғысынан ең қолайлы режим болып табылатынын тұжырымдауға болады. Бұл параметр қалайы оксидін тотықсыздандыру реакцияларының тиімділігін арттыруда маңызды рөл атқарады. Келесі кезеңде біз  $\text{SnO}_2$  қалайы оксидін тотықсыздандырудың жылулық әсерін  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}^{-1}$  қыздыру жылдамдығымен зерттелді. Шындардың табиғатын зерттеу үшін қосымша эксперименттер жүргізілді; әр шыңнан кейін эксперимент тоқтатылып, реакция өнімдері рентгендік фазалық талдау жасалды, осылайша реакция өнімдерінің сапалық құрамы анықталды (3.6-кесте). Қалайы оксидінің бейтарап атмосферада тотықсыздандырудың жылулық әсерлері зерттелді. Қалайы оксидінің тотықсыздану реакцияларының шындарына сәйкес өнімдерінің фазалық құрамы 3.6 кестеде келтірілген. 3.11-суретте аргон атмосферасында Шұбаркөл кен орнының көмірін пайдалана отырып, қалайы оксидінің тотықсыздандыру кезінде жүргізілген DSC және TGA талдауларының, графикалық бейнелері көрсетілген.



Сурет 3.11 – Аргон атмосферасында Шұбаркөл кен орнының көмірін пайдалана отырып, қалайы оксидінің тотықсыздандыру

кезінде жүргізілген DSC және TGA талдауларының, графикалық бейнелері

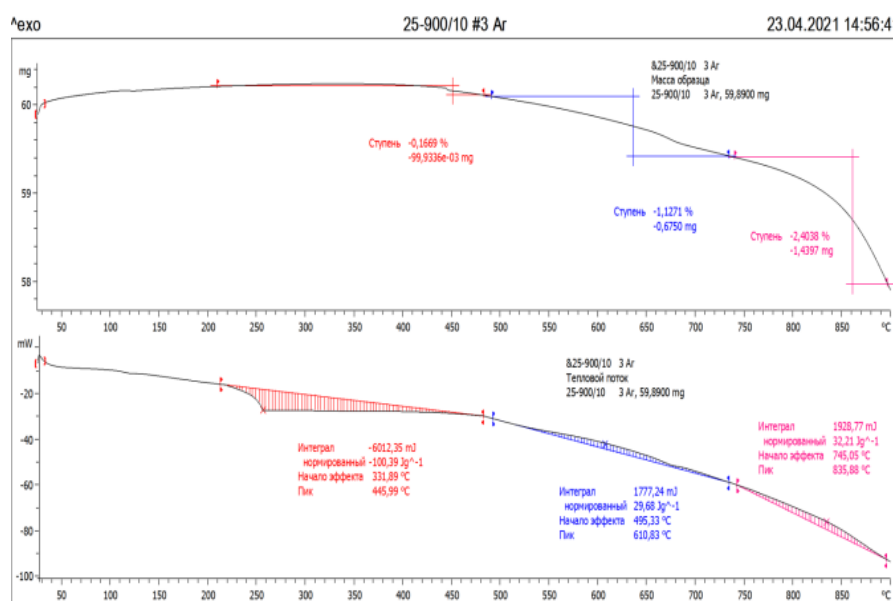
Графиктерден көмір мен қалайы оксидінің қоспасы сынамасының массасының жоғалуы 63,63-тен 98,73-ке дейінгі температурада байқалатыны көрінеді (бірінші кезең, массаның жоғалуы  $\approx 1,95\%$ ). Бұл температурада көмірдегі гигроскопиялық ылғал буланып, жылу сіңіріледі. Бұл кезеңде Қалайы оксидінің тотықсыздануы жүрмейді. Эндотермиялық реакция 393-тен 740-қа дейінгі температура аралығында жүреді. Бұл кезеңде ұшпа заттардың бөлінуі орын алады. Үлгінің массалық жоғалуы шамамен  $\approx 13\%$  құрайды. Қалайы оксидінің тотықсыздануы байқалмайды, содан кейін экзотермиялық реакция 741 °C -ден 900 °C -ге дейін болады. Осы аралықта қалайы оксиді SnO<sub>2</sub> металдық қалайыға Sn - ге дейін тотықсызданады (3.6-кесте). Үлгінің (өлшенген үлгі) салмағының жоғалуы шамамен  $\approx 14\%$  құрайды. аргон атмосферасында жүргізілген металлургиялық коксты қолдана отырып қалайы оксидін тотықсыздандыру кезінде жасалған DSC және TGA талдауларының, графигі 3.12-суретте көрсетілген.



Сурет 3.12 – Металлургиялық коксты пайдалана отырып аргон атмосферасында қалайы оксидін тотықсыздандыру кезінде жүргізілген DSC және TGA талдаулары

Кокс құрамындағы ылғал мен ұшпа заттар іс жүзінде болмайды. Бірінші кезеңдегі массаның жоғалуы 0,16% құрайды, 331-ден 495° C - қа дейінгі температура аралығында, бұл температурада

эндотермиялық реакция жүретіні байқалады. Графиктерден үлгі массасының айтарлықтай жоғалуы тек  $\approx 495$  °C температурадан бастау алатынын көруге болады. Бұл кезеңде экзотермиялық реакция жүреді. Үшінші кезең 745-тен 900 °C -ге дейінгі температура аралығында өтеді, мұнда экзотермиялық реакция жүреді. Өлшенген сынама үлгісінің массасының жоғалуы  $\approx 2,4\%$ -ды құрайды. Барлық қарастырылған температуралық аралықтарында қалайы оксидінің тотықсыздануы жүрмейді. Болжам бойынша, CO жеткілікті мөлшерде түзілуі үшін қажетті жағдайлар қалыптаспаған. 3.13-суретте аргон атмосферасында күріш қауызын пайдаланып қалайы оксидінің тотықсыздандыру жүргізілген DSK және TGA талдауларының, графикалық бейнелері көрсетілген.



Сурет 3.13 – Аргон атмосферасында күріш қауызын пайдаланып қалайы оксидін тотықсыздандыру кезінде жүргізілген DSK және TGA талдаулары

Графиктерден үлгінің алғашқы массалық жоғалуы 50 °C -ден 153-°C ге дейінгі температура аралығында болғанын көруге болады (Бірінші кезең, массаның жоғалуы  $\approx 0,56\%$ ). Бұл температурада күріш қауызы мен жеңіл ұшпа заттардың құрамындағы гигроскопиялық ылғалдың булануы жүреді. Үлгінің екінші салмағының жоғалуы 153 °C -ден 347 °C -ге дейінгі температурада байқалады ( $\approx 20\%$ ). Эндотермиялық реакциялар 50 °C -тан 347 °C-қа дейінгі температурада жүреді. Бұл кезде үлгі материалының энергиясы артып, оның ыдырау үдерісі басталады. Үлгінің үшінші кезеңде массасының

жоғалуы 347 С-тан 420 °С -қа дейінгі температурада жүреді ( $\approx 4,2\%$ ). Үлгінің төртінші кезеңде массасының жоғалуы 542 °С -ден 700 °С -ге дейінгі температураны қамтиды. Экзотермиялық реакциялар 347 С-тан 700 °С -қа дейін жүреді. Үлгінің салмағының бесінші кезеңінде жоғалуы 700 °С -тан 859 °С -қа дейінгі температурада байқалады. ( $\approx 3,1\%$ ). Осы аралықта қалайы оксидінің тотықсыздануы жүреді. Реакция эндотермиялық сипатқа ие. Үлгінің алтыншы кезеңінде массасының жоғалуы 859 °С -ден 900 °С -қа дейінгі температурада байқалады. ( $\approx 1,6\%$ ).

Кесте 3.6 – Реакция өнімдерінің сапалық құрамы

Тотықсыздандырғыш	Температуралық пиктар, t °С	Масса жоғалуы, %	Реакция өнімдері
Көмір	98	1,95	SnO <sub>2</sub>
	415	4,1	SnO <sub>2</sub>
	472	2,8	SnO <sub>2</sub>
	683	4,3	SnO <sub>2</sub>
	803	3,7	SnO <sub>2</sub> , Sn
	880	10	Sn
Кокс	445	0,16	SnO <sub>2</sub>
	610	1,2	SnO <sub>2</sub>
	835	2,4	SnO <sub>2</sub>
Күріш қауызы	91	0,56	SnO <sub>2</sub>
	253	20	SnO <sub>2</sub>
	374	4,2	SnO <sub>2</sub>
	674	4	SnO <sub>2</sub>
	801	3,1	Sn, SnO <sub>2</sub>
	883	1,6	Sn

### 3 тарау бойынша қысқаша тұжырымдар

Бұл тарауда: көмірлерді (Қаражыр және Шұбаркөл көмір кен орындары), кокс пен сабан және күріш қауызы сияқты жаңартылатын энергия көздердін қолдана отырып, қалайыны оның оксидінен әртүрлі тотықсыздандырғыштарды қолдану арқылы алу мүмкіндігі зерттелді. Бірінші кезеңде HSC 9 бағдарламасы арқылы негізгі тотығу-тотықсыздану реакцияларын модельдеу жүргізілді. Модельдеу нәтижелері қалайы оксидінің көміртегі тотығымен тотықсыздануы теориялық тұрғыдан 100 °С температурада, ал сутегі одан да төмен температурада мүмкін екенін көрсетті. Екінші кезеңде күріш қауызын әртүрлі жылдамдықпен пиролиздеу процесі зерттелді. Ең толық ыдырау қыздыру жылдамдығы 5 °С/мин болғанда байқалды. Үшінші кезеңде әртүрлі тотықсыздандырғыштарды салыстыру мақсатында олардың қалайы оксидімен қоспасы аргон атмосферасында

қызыдырылды. Көмір мен күріш қауызы пайдаланылған жағдайда қалайы оксидінің тотықсыздануы 800 °С-тан жоғары температураларда басталды. Ал кокспен тотықсыздану 900 °С дейінгі температураға қыздырғанда байқалмады. Бұл кокс арқылы тотықсыздандыру үшін жоғары температура мен СО түзілуін қамтамасыз ететін ауа беруді қажет ететінін көрсетеді. Әр түрлі тотықсыздандырғыштар мен қалайы оксидінің қоспасын қыздыру барысында масса жоғалту күріш қауызы үшін 31%, көмір үшін 26% және Кокс үшін 3,5% көрсетті. Бұл күріш қауызындағы ұшпа заттардың (Белсенді тотықсыздандырғыш) шығымы жоғары екенін көрсетеді [127]. Осыған байланысты күріш қауызы қалайы оксидін тотықсыздандырғыш ретінде пайдалану тұрғысынан перспективалы материал болып көрінеді.

## 4 Электрондық қалдықтарды қайта өңдеу

Қазіргі таңда өндірілген барлық қалайының жартысынан астамы электрондық өнеркәсіпке арналған дәнекер өндірісіне жұмсалатыны белгілі. Бұл орташа есеппен алғанда шамамен жылына 165000 тоннаны құрайды. Әлемдік минералдық қалайы қорының 40-50 жылға ғана жететінін ескерсек, электрондық қалдықтардан қалайыны бөліп алу бұл саланың тәуекелдерін азайтудың басты басымдығы болып табылады. Электрондық қалдықтарды қайта өңдеудегі қазіргі жағдай қолданыстағы әдістердің экономикалық тиімділігінің төмендігін көрсетеді. Басымдық асыл металдар мен мысты алуға берілетіні сөзсіз. Дегенмен, минералды базаның қысқаруы, тұтынудың артуы және соның салдарынан қалайы бағасының өсуі электрондық қалдықтардың дәнекерлерінен қалайыны бөліп алу мәселесінің өзектілігін барған сайын арттыруда. Қайта өңдеудің екі негізгі тәсілі бар – пирометаллургиялық және гидрометаллургиялық. Әр әдістің өзінің артықшылықтары мен кемшіліктері бар.

### 4.1 Қалайыны бөліп алу мақсатында электрондық қалдықтарды қайта өңдеудің пирометаллургиялық әдістерін талдау

Электрондық қалдықтардан қалайы алу мақсатында пирометаллургиялық өңдеу әдістерін талдау қалайылы дәнекердің температура жоғарылаған кезде сұйық күйге өту қабілетіне негізделген. Пирометаллургия бұл электрлік және электрондық жабдықтардың үлкен көлемдегі қалдықтарын өңдеуге арнаған экстракциялық металлургияның ең тиімді әдістерінің бірі болып табылады.

Пирометаллургиялық процестер қож, штейн, металл балқымасы және балқытылған тұз сияқты бірнеше сұйық ерітінділердің бір мезгілде болуын қамтиды, бұл фазаларда бағалы металдар мен қоспалар бір-бірінен бөлініп, ал кейіннен (қоспалар жағдайында) қалдық түрінде ақырында пайдалынмай лақтырылады. Пирометаллургия - балқыту (Жоғары температуралы пештерде орындалады) және тазарту (химиялық және электрохимиялық процестерді қамтитын тазалау) сияқты көптеген экстрактивті металлургиялық операцияларды қамтиды [128].

Бұл жұмыста көміртегі/натрий сульфиті ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) жүйесіндегі қалайы диоксидін ( $\text{SnO}_2$ ) термиялық тотықсыздандырудың жаңа тәсілі көрсетілді. Авторлар сұйылтылған азот (V) қышқылымен шаймалау

процесін қолдану арқылы электрондық қалдықтардың материалдарынан қалайыны селективті алу әдісін алдын ала әзірлеп, енгізген. Аталған жағдайларда электрондық сынықтардағы металдардың басым бөлігі сулы ерітіндіге катиондар түрінде ауысады. Қалайы, өз кезегінде, белгілі бір дәрежеде қорғасын оксидтерімен ластанған қатты оксид фазасына айналады. Сондықтан авторлар қалайыны тотықсыздандыру процесінің соңғы кезеңіне арналған жаңа тәсілді ұсынады. Бұл тәсіл натрий сульфиті ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) қоса отырып, қалайы диоксидін карботермиялық тотықсыздандыру әдісін қолданады. Балқыту процесінің тиімділігі балқыту қоспасының температурасы мен құрамының функциясы ретінде зерттелді. Қалайы диоксиді толықтай металдық қалайыға дейін тотықсызданатын температурадан жүйеге қосылатын сульфиттер мөлшерінің тәуелділігі ерекше қызығушылық тудырады. Қалайы балқыту процесі  $\text{SnO}_2$  тотықсыздандыру үшін қолданылатын химиялық компоненттердің мөлшерін және балқыту температурасын реттеу арқылы эксперименталды түрде оңтайландырылды. Алынған нәтижелер жүйенің термодинамикалық сипаттамаларына және  $\text{SnO}_2$  термиялық тотықсыздану механизмінен алынған реагенттердің молярлық фракцияларына сәйкес келеді.

Олар көрсеткендей егер C,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  және  $\text{SnO}_2$  массалары шамамен 1:2:3 қатынасында болса және температура  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  деңгейінде орнатылса, қалайының максималды шығымы алынатынын көрсетеді.

Ұсынылған механизмнің негізгі рөлді -  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  термиялық ыдырау атқарады. Қолда бар эксперимент деректеріне сүйенсек түзілген күкірт диоксиді карботермиялық сульфидтің карбонилсульфидіне дейін тотықсызданады. Ал бұл аралық өнім  $\text{SnO}_2$  жаппай тотықсыздануына қатысады. Натрий сульфитін натрий сульфатымен, натрий сульфидімен және тіпті таза күкіртпен алмастыру металдық қалайының түзілуін іс жүзінде тоқтатты. Кинетикалық талдау, балқыту процесіне қатысатын екі маңызды реагенттің реакция ретін анықтауға бағытталған [129].

Электрондық қалдықтардан (әсіресе баспа платаларынан) қалайыны пирометаллургиялық әдістермен алу тиімді, бірақ энергияны көп қажет ететін процесс болып табылады. Жоғары температуралық әдістер ішінде сульфидті сублимация және вакуумдық дистилляция ең перспективалы болып саналады, өйткені олар қалайы мен басқа металдарды ұшпа қосылыстар түрінде бөлуге мүмкіндік береді. Төменде осындай процестер қолданылатын әдістер келтірілген. Бұл зерттеуде қалайымен қапталған мыс сым қалдықтарын өңдеуге арналған бақыланатын сульфидті вакуумды

дистилляция процесі ұсынылған. Теориялық тұрғыдан қалайы-мыс-күкірт жүйесінің сульфидтену мен булану қасиеттеріндегі айырмашылықтар термодинамикалық талдау арқылы алынаған. Әдіс тұрғысынан ол қалайы мен мыстың толық бөлінуін екі кезеңде ғана жүзеге асырады және бүкіл процесіте ешқандай қалдық (үш қалдық: қатты, сұйық, газ тәрізді) түзілмейді. Термодинамикалық талдау көрсеткендей, 10 Па қысымында қалайы сульфиді 941 К-нен жоғары температурада булана бастайды, ал мыстың булану температурасы қалайы сульфидіне қарағанда едәуір жоғары болады. Бақыланатын қысым жағдайындағы онтайлы параметрлерде: күкірт процесіндегі қысымы 90 кПа, күкірттің қалайыға қатысты молярлық қатынасы 7, температура 823 К, ұстау уақыты 2 сағат, вакуумдық дистилляция қысымы 10 Па, температура 1623 К және ұстау уақыты 3 сағат болған кезде, қалайыны алу көрсеткіші 97,50 %, ал мыс алу көсеткіші 99,70 % құрайды [130]. Келесі зерттеуде баспа платаларының (WPCB) қалдықтарын өңдеуге арналған вакуумдық пиролизді және вакуумдық центрифугалық бөлуді қамтитын екі сатылы процесс қолданылған. Біріншіден, баспа платалары (WPCB) зертханалық реакторда 30 минут бойы 600 °С температурада вакуумдық жағдайда пиролизденген. Содан кейін алынған пиролиз қалдығы дәнекер балқығанша вакуумда қыздырылып, балқыған дәнекер пиролиз қалдығынан центрифугалық күштің көмегімен бөлінеді. Вакуумдық пиролиз нәтижелері келесідей болды: А типіндегі платалар WPCB (негізі целлюлозалық қағазбен күшейтілген фенолды шайырдан жасалған) орташа есеппен 67,97 % қатты қалдық, 27,73% май және 4,30% газ қалдықтарының түзілетінін көрсетті; В типті платалар (оның негізі шыны талшықты күшейтілген эпоксидті шайырдан жасалған) орташа есеппен 72,20% қатты қалдық, 21,45% май және 6,35% газ түзілді. Вакуумдық орталықтан тепкіш күшпен бөлу нәтижелері көрсеткендей пиролиз қалдығын 400 °С-қа дейін қыздырып, барабанды 10 минут бойы 1200 айн/мин жылдамдықпен айналдырғанда дәнекер толықтай бөлінді. Пиролизден алынған мұнай мен газды өңдеуден кейін отын немесе химиялық шикізат ретінде пайдалануға болады. Дәнекерден бөлінген қалдықтардың құрамында әртүрлі металдар, шыны талшықтар және басқа бейорганикалық материалдар болды, оларды әрі қарай өңдеу үшін қайта өңдеуге болады. Алынған дәнекерді тікелей дәнекерлеуге қолдануға немесе сонымен қатар оны қорғасын мен қалайы алу үшін шикізат ретінде пайдалануға болады [131].

Келесі жұмыста қыздыру ортасы ретінде 1-этил-3-метилимидазолия тетрафтороборат иондық сұйықтығын қолдана отырып, баспа платаларынан WPCB дәнекерді бөліп алудың жаңа

технологиясы зерттелген. Эксперименттік нәтижелері көрсеткендей баспа платаны WPCB 240 °C температурада аталған иондық сұйықтықпен 10 минут бойы 150 айн/мин араластырып қыздырған кезде дәнекер WPCB-ден толығымен ажырайтыны көрсетілген. WPCB платалардың иондық сұйықтықпен өңдеуге дейін және одан кейінгі көлденең қималарын бақылау арқылы қорғаныш қабаттарының сылыну құбылысы байқалды. Бұл 1-этил-3-метилимизадолий тетрафтороборат баспа плата WPCB құрамындағы бром эпоксидтерін белгілі бір дәрежеде еріте алындығы мүмкін екендігін білдіреді. Бұл таза және әрі зиянсыз технология WPCB қалықтарынан туындайтын қоршаған ортана ластануын тиімді түрде алдын ала отырып, WPCB-ден құнды материалдарды қайта өңдеудің жаңа әдісін ұсынады [132]. Электрондық және электртехникалық өнеркәсіп қалдықтарынан қалайы алудың әдісі белгілі, мұнда 70-90°C температурада тотықтырғыш қоспасы бар метансульфон қышқылының ерітіндісімен баспа платаларынан қалайы дәнекерін еріту, одан кейін алынған суспензиядан коагулянт қосып, тұрақты араластыру арқылы метақалайы қышқылын тұндыру және құрамында қалайы бар тұнбаны бөліп алу жүзеге асырылады. Бұл әдістің ерекшелігі коагулянт ретінде C10-C22 фракциясының синтетикалық майлы қышқылдарын оксиэтилдеудің кубтық қалдықтары қолданылады. Еріту процесіне дейін баспа платалары құрамында қалайы бар дәнекердің балқу температурасында алдын ала термиялық өңделеді [133]. Электрондық қалдықтарды қайта өңдеудегі өзекті зерттеу жұмыстарын талдау нәтижесі көрсеткендей, қалайыны бөліп алу технологиясын таңдау оның шикізат құрамындағы түріне және алынған өнімнің тазалығына қойылатын талаптарға байланысты болады. Қазіргі заманғы тәсілдер классикалық карботермиялық тотықсыздандырудан бастап вакуумды дистилляция мен иондық сұйықтарды қолдану сияқты инновациялық әдістерін қамтиды. Пирометаллургиялық процестердің басты ерекшелігі-қалайы мен мыс негізін және қорғасын қоспаларынан тиімді түрде бөлу қажеттілігі. Зерттеу деректері [128-132] көрсеткендей, арнайы сульфидтеуіштерді пайдалана отырып, өте жоғары температурада (1050 °C дейін) және қалыпты қыздыру жағдайында (400-600 °C) вакуумдық пиролиз жағдайында жоғары бөліп алудың көрсеткіштеріне (90% - дан жоғары) қол жеткізуге болады. Зерттеушілер экологиялық құрамдас бөлікке ерекше назар аударады: газ тәрізді шығарындыларды азайту және пиролиз майы мен газ түріндегі платалардың органикалық компоненттерін регенерациялау мүмкіндігі. Негізгі технологиялық параметрлер,

температуралық режимдер және қарастырылған әдістердің қол жеткізілген нәтижелері төмендегі кестеде жүйеленген.

Кесте 4.1 – Негізгі технологиялық параметрлер, температуралық режимдер және пирометаллургиялық әдістердің қол жеткізілген нәтижелері

Әдіс / Технология	Қайта өңдеу объектісі	Негізгі реагенттер / шарттары	Температу- расы	Тиімділіг және нәтижесі	Дереккөзі
Карботермиялық тотықсыздану	Қалайы диоксиді (SnO <sub>2</sub> ) азот қышқылымен шаймаланғаннан кейін	Көміртек, натрий сульфиті (Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )	1050 °C	Компоненттердің оңтайлы қатынасы 1:2:3 (C: Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> : SnO <sub>2</sub> ). Металлдың максималды шығымы	[128]
Бақыланып сульфидті вакуумды дистилляция	Қалайымен қапталған мыс сым	Күкірт (S), Вакуум (10 Па)	823 К (сульфидизация), 1623 К (дистилляция)	Sn — 97,50%, Cu-99,70% дәрежеде бөліп алу. Қалдықсыз толық бөліну.	[129]
Вакуумды пиролиз + центрден тепкіш күш әсерімен бөлу	A және B типті баспа платалары (WPCB)	Вакуум, центрден тепкіш күшпен (1200 айн / мин)	600 °C (пиролиз), 400 °C (сепарация)	Дәнекерді сұйық күйінде алу. Май, газ және металл қалдықтарына бөлу.	[130]
Иондық сұйықтықта (ИС) қыздыру	Баспа платалары (WPCB)	Иондық сұйықтық [EMIM] [BF <sub>4</sub> ], араластыру 150 айн / мин	240 °C (қыздыру), 10 мин	Дәнекердің толық бөлінуі. Эпоксидті шайырларды жекелей еріту. Экологиялық таза технология.	[131]
Термиялық өңдеумен химиялық еріту	Баспа платалары	Метансульфоновая к-та, окислитель, кубовые остатки (коагулянт)	70–90 °C (еруі), T <sub>д.балк.</sub> (дәнекерді балқыту температура-сы) алдын ала қыздыру	Коагуляция арқылы құрамында қалайы бар тұнбаны (Метақалайы-тұзқышқылы) алу.	[132]

Пирометаллургиялық әдістер электрондық қалдықтардан металдарды алудың тиімді әдісі болғанымен, әр түрлі металл бөлшектерінің металл емес бөлшектерімен тығыз бірігуіне байланысты, термиялық әсерден пластмассаның ыдырауынан көптеген зиянды заттар түзіледі. Бұл сонымен қатар, металдар бір-бірімен өзара балқып, қорытпаға айналатындықтан, оларды селективті бөліп алу қиындай түседі. Бұған қоса атмосфераға көмірқышқыл газының көп мөлшері бөлінеді. Сондықтан электрондық қалдықтарды қайта өңдеудің негізгі тәсілдері гидрометаллургиялық әдістермен байланысты болып отыр.

#### **4.2 Электрондық қалдықтарды өңдеудің гидрометаллургиялық әдістерін талдау**

Гидрометаллургиялық әдістер электрондық қалдықтарды қайта өңдеудің заманауи индустриясында басты орынға ие болып, дәстүрлі балқыту әдістеріне қарағанда икемді әрі басқарылатын балама ұсынып отыр. Энергияны көп қажет ететін пирометаллургиялық процестерден айырмашылығы, гидрометаллургия сұйық ортада құнды компоненттерді селективті ерітуге, содан кейін оларды концентрациялауға және бөліп алуға негізделген.

Бұл әдістердің басты артықшылығы-қазіргі заманғы баспа платаларына тән күрделі көп компонентті жүйелерді жоғары дәлдікпен бөлу мүмкіндігінде. Классикалық минералды қышқылдардан бастап экологиялық таза органикалық еріткіштер мен иондық сұйықтықтарға дейін әртүрлі шаймалау реагенттерін қолдану негізгі металдарды (мыс, қалайы) ғана емес, сонымен қатар асыл металдарды (алтын, күміс, палладий) тиімді алуға мүмкіндік береді, сонымен бірге улы газдар шығарындылары мен қождардың пайда болуын азаяды.

Гидрометаллургиялық процестерде әдетте 100 °С-тан төмен қалыпты жұмыс температурасында сұйық еріткіштерді қолдана отырып, металдарды бөліп алуды қамтиды.

Гидрометаллургия алынатын металдың үлесі құрамында кейде 1% төмен әр түрлі шикізаттан, соның ішінде кендерден, концентраттардан, көп компонентті қалдықтардан немесе тау-кен қалдықтарынан металдарды селективті шаймалап бөліп алу үшін қышқылдардың ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$  және т. б.),  $NaOH$  сияқты сілтілердің,  $NaCN$  сияқты тұздардың немесе лимон қышқылы сияқты хелаттаушы агенттердің сулы ерітінділерін тиімді пайдаланылады.

Балама ретінде минералды көздерден, қайта өңделетін материалдардан немесе қалдықтардан металдарды бөліп алу үшін микробиологиялық тұрғыдан (бактериялар, саңырауқұлақтар көмегімен) ынталандыратын сулы -экстракциялық металлургияны қолданатын биогидрометаллургиялық тәсілдер әзірленген. Бұл әдістер тиімсіз (рентабельсіз) ресустарды бағалы қорларға айналдыруға мүмкіндік береді.

Бұған сондай-ақ еріткішпен экстракциялау, ион алмасу немесе мембраналық процестер сияқты сұйылтылған ерітінділерден металл иондарын концентрациялау әдістерін қолдану арқылы қол жеткізіледі.

Бұл әдістер реагенттерді қайта қалпына келтіретін, химиялық тұтынуды азайтатын, қалдықтардың түзілуін барынша шектейтін және су циклдерін айналымдарын тұйықтайтын технологиялық схемалары бар циркулярлық экономика принциптеріне сәйкес процестерді әзірлеуді қолдайды. Осылайша ресурстарды пайдалану тиімділігі мен тұрақтылығы барынша артады.

Қалайы- амфотерлі қасиеті анық көрінетін ерекше металл. Бұл оның күшті қышқылдармен де, күшті негіздермен де химиялық реакцияларға түсуге қабілетті екенін білдіреді.

Қалайының химиялық әрекеті реагенттердің концентрациясына және тотықтырғыштың табиғатына тәуелді болып келеді.

Реакцияларда ол +2 (тотықсыздандырғыш ортада немесе сұйылтылған қышқылдармен) және +4 (күшті тотықтырғыштармен немесе концентрацияланған ерітінділермен) тотығу дәрежелерін көрсете алады.

Қалайы (II) қосылыстарының маңызды ерекшелігі-олардың гидролизге бейімділігі және ауадағы оттегімен біртіндеп тотығуы, неғұрлым тұрақты қалайы (IV) күйіне дейін тотығуы болып табылады. Төменде металдық қалайы мен оның тұздарының негізгі химиялық түрленулері қатысты жүйеленген мәліметтер келтірілген (4.2-кесте). Баспа платалары қалдықтарын қайта өңдеудің кең таралған тәсілдерінің бірі-дәнекерді әртүрлі реагенттермен еріту, содан кейін тұндыру. Зерттеу аясында Рио-Гранде-Ду-Норте федералды университетінің техникалық паркінен алынған, ескірген есептеуіш техникалардың баспа платаларын (PCB) кәдеге жарату мен қайта өңдеудің инновациялық тәсілдері негізделген. Жұмыстың басты мақсаты — кешенді гидрометаллургиялық технологияны қолдана отырып, электрондық қалдықтардан қалайы мен мыс компоненттерін селективті бөліп алу және мыс электродтарын пайдалану арқылы электро тұндыру процестерінің кинетикасын зерделеу. Технологиялық цикл баспа платаларының дисперсті ұнтағын 1N HNO<sub>3</sub> және 3N HCl

негізіндегі сулы ерітінділерде шаймалаудан басталды. Тәжірибе нәтижелері бұл реагенттер жүйесінің баспа платаларындағы қалайыны толық экстракциялауға (бөліп алуға) мүмкіндік беретін жоғары еріткіштік қабілетін айқындады. Электрлік тұндыру сатысы келесідей параметрлік ауқымда жүзеге асырылды: Ток күші: 0,5 А-дан 1,5 А-ға дейінгі диапазон; Уақыт экспозициясы: 60 минуттық тұрақты мерзім; Гидродинамикалық жағдай: Механикалық араластыру режимінде және статикалық күйдегі салыстырмалы талдау.

Кесте 4.2 – Негізгі технологиялық параметрлер, температуралық режимдер және пирометаллургиялық әдістердің қол жеткізілген нәтижелері

Реагенттер / Процесстер	Реакция теңдеуі	Өнімдер мен ескертулер
Тұз қышқылы (конц.)	$\text{Sn} + 2\text{HCl} = \text{SnCl}_2 + \text{H}_2$	Қалайы (II) хлоридінің түзілуі
Күкірт қышқылы (конц.)	$\text{Sn} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{SnSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Қалайы (II)сульфатының түзілуі
Натрий гидроксиді (еріт)	$\text{Sn} + 2\text{NaOH} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + 2\text{H}_2$	Гексагидроксостаннаттың түзілуі (IV)
Азот қышқылы (сұйытылған)	$4\text{Sn} + 10\text{HNO}_3 = 4\text{Sn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	Қалайы (II)нитраты түзіледі
Азот қышқылы (конц.)	$\text{Sn} + 4\text{HNO}_3 = \text{SnO}_2 + 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Қалайы қышқылының тұнбасы ( $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )
Sn (II) хлоридінің гидролизі	$\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Sn}(\text{OH})\text{Cl} + \text{HCl}$	Негізгі тұздың тұнбаға түсуі
Sn (II) сульфатының гидролизі	$\text{SnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{SnO} + \text{H}_2\text{SO}_4$	Гидратталған оксидтің (II)түзілуі
Оттегінің тотығуы	$\text{SnCl}_2 + 0,5\text{O}_2 + 2\text{HCl} = \text{SnCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Переход Sn (2) в Sn (4)
Комплекстік қосылыстардың түзілуі	$\text{SnCl}_4 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{SnCl}_6$	Гексахлорлықалайы қышқылының түзілуі

Шаймалау ерітінділерінің әртүрлі концентрациялық градиенттерінде жүргізілген бұл сынақтар электрондық қалдықтардан бағалы металдарды регенерациялаудың тиімді режимін анықтауға жол ашты. Нәтижелері көрсеткендей шаймалау ерітіндісін сұйылту қалайының ерітіндіден бөлініп шығуына оң әсер етеді. Белгілі бір жағдайларда фильтрат құрамындағы қалайыны, мыс және қорғасынды шамамен 100% -ға жуық мөлшерде бөліп алған [134].

Келесі жұмыс дәнекердің әртүрлі концентрациядағы тұз және азот қышқылдарымен еріту жылдамдығын зерттеген. Азот қышқылы

қолайлы деп танылған және бөлме температурасында мыс пен қалайы алу үшін пайдаланылған.

Шаймаланған ерітіндіде қалайы мен мыс нитраттарының жүзіндісі алынған. Алынған тұнбаны сипаттау үшін рентгендік дифракция (XRD) және энергия дисперсиялық рентгендік талдау (EDAX) жүргізілген. Шаймаланған ерітіндідегі мыс цементация арқылы бөліп алынған. Азот қышқылының концентрациясы төмендеген кезде шаймалау уақыты айтарлықтай артады. Қышқыл концентрациясы 50% - дан жоғары болған кезде реакция лезде жүріп, 15 минут ішінде аяқталды. Қышқыл концентрациясы 20% - дан аз болса, реакция шамамен екі сағаттан кейін аяқталған.

Дәнекердің 50% - дан астамын құрайтын қалайы тек гидрометаллургиялық әдіспен қалайы оксиді ретінде оңай алынады. 100 грамм баспа платалары пластиналарында негізінен мыс пен қалайы оксидті 6,92 грамм тұнба алынды. Мыс 73,5% тиімділікпен мыс сульфатының ерітіндісінен цементация арқылы алынды. 500 грамм баспа платалары пластиналарынан алынған шаймалау ерітіндісінен 1,14 грамм мыс алынды. Баспа платалары компоненттері қышқылдардың төмен концентрациясында зақымдалған жоқ және мультиметрмен тексергенде олардың жұмыс істейтіні анықталды [135].

Бұл зерттеуде баспа платалары қалдықтарынан қалайыны шаймалау және тотықсыздандыруға арналған гидрометаллургиялық процес ұсынылған. Процесс қайта өңдеу қондырғысында РСВ ұсақтау кезінде пайда болатын сүзгі шаңынан қалайыны бөлуге және тотықсыздандыруға бағытталған. Металл және металл емес фракцияларды бөлу гравиметриялық бөлу арқылы жүзеге асырылады. Металл фракциясы негізінен Cu (23,8%), Fe (17,8%), Sn (12,7%), Pb (6,3%) және Zn (3,4%) элементтерінен тұрады. Шаймалау сынақтары барысында келесі факторлардың әсері зерттелді (а) HCl концентрациясының (2,4,6 М), б) пульпа тығыздығы (0, 2,0, 0,3 г/мл) және с) NaCl қосумен (1М, 3М қоспай) әсерін зерттеу.

Барлық сынақтар қоршаған орта температурасында араластырусыз жүргізілді. 6 М HCl және 0,3 г/мл пульпа тығыздығында шаймалау тиімділігі 78,2% құрады, ал дәл бірдей жағдайларда 3 М NaCl қосылған қалайының 94,8% шаймаланды.

Өнімдік ерітіндіден 2М NaOH қосып, pH = 3,0 жеткізу арқылы 97,4% тиімділікпен қалайы бөліп алынды.

Тұнба аморфты болса да, оңай сүзіледі және оның құрамы 64,7% Sn және 2% - дан аз қоспалардан тұрады. Ұсынылған процесс 6 МН HCl, 3М NaCl, 0,3 г/мл пульпа тығыздығы және жанасу уақыты 24 сағ

болатын шаймалау және  $pH = 3,0$  химиялық тұнба арқылы тотықсыздандыру кезеңінен тұрады. Ұсынылған процесте қалайының жалпы тотықсыздандыру  $92,3\%$  құрады [136]. Келесі жұмыста дәстүрлі және уақытты үнемдеу әдістерінің комбинациясын қолдана отырып, істен шыққан баспа платаларынан (WPCB) металдарды селективті алуға арналған эксперименталды түрде дәлелденген гидрометаллургиялық процесі ұсынылған: шаймалау, цементация, тұндыру, тотықсыздандыру және электртұндыру. Зертханалық зерттеулерде алынған нәтижелерге сәйкес, минералды қышқылдарды күкірт, азот және патша арағын қолдана отырып  $92,4\%$  Cu,  $98,5\%$  Pb,  $96,8\%$  Ag және  $99\%$  астам Au, селективті түрде шаймалап бөліп алынды. Қалайыны алуға қиындықтар кешенді теориялық және эксперименттік жұмыстар арқылы қарастырылып, осыдан екі сатылы фазалық бөлінуден тұратын жаңа физикалық әдіспен Sn  $55,4\%$  тотықсыздандыру мүмкін болды.

Алынған нәтижелерге сүйене отырып негіздік және асыл металдарды селективті түрде бөліп алу үшін сатылы кезеңдерден тұратын кешенді гидрометаллургиялық әдіс жүзеге асырылған. Ұсынылған технологиялық цикл шеңберінде Cu, Sn, Pb, Ag және Au сияқты бағалы металдарды кезең-кезеңімен селективті экстракциялау жүзеге асырылады. Зерттеу бағыты бойынша жүргізілген кеңейтілген зертханалық сынақтар аталған әдістеменің практикалық іске асырылу мүмкіндігін дәлелдеп, компоненттерді бөліп алудың жоғары тиімділігін нақтылады. Алынған эксперименттік мәліметтерді саралай келе, бұл гидрометаллургиялық маршруттың баспа платаларындағы металл фракцияларын іріктеп бөлудегі инновациялық әлеуеті мен перспективасын атап өткен жөн. Атап айтқанда, бұл технологиялық шешім орташа және жоғары құрамды электрондық қалдықтарды қайта өңдеуге бағытталған шағын масштабты гидрометаллургиялық кәсіпорындар мен өндірістік учаскелерде қолдану үшін оңтайлы болып табылады. Тәжірибелік сынақтардың оң нәтижелері аталған схеманы металлургиялық сектордың төмен тоннажды өндіріс салаларына енгізудің техникалық-экономикалық негіздемесін құрайды. Бірінші кезеңде мыс  $2 \text{ моль/дм}^3$  концентрациялы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ерітіндісінде  $\text{H}_2\text{O}_2$  қосылған шайылау арқылы ерітінділенді және тотықсыздандырудан кейін процестің жалпы тиімділігі  $92,4\%$  құрады. Сонымен қатар, осы кезеңде шаймаланған жалпы Ag мөлшерінің шамамен  $3,10\%$  - ы цементация арқылы  $95\%$  - дан жоғары деңгейде тотықсыздандырылды. Екінші кезеңде, 2 сағаттан бойы  $80^\circ\text{C}$  температурада  $8 \text{ моль/дм}$  азот қышқылы ерітіндісін пайдаланып қорғасынның  $98,5\%$  Pb және ал күмістің  $96,8\%$  Ag өнімдік ерітіндіге

алынып, кейін олар NaCl көмегімен тотықсыздандыру және тұнба арқылы бөлініп алынды, тиімділігі 99% - дан асады.

Үшінші кезеңде алтынның 99% - дан астамы патша арағы AR ерітіндісінде ерітіліп, кейінен FeSO<sub>4</sub> көмегімен химиялық тотықсыздандырылу арқылы өнімдік ерітіндіден толығымен бөлініп алынған. Сонымен қатар, Cu бөліп алынғаннан кейін суспензияның екі сатылы фазалық бөлінуінен тұратын инновациялық әдісті енгізу арқылы Sn 55,4% жоғары тұрақты гидролизденген қалайы (IV) оксиді түрінде бөліп алынған. Кеңейтілген зертханалық сынақ нәтижелеріне сәйкес, Cu үшін 92%-дан асатын, ал Pb-Ag және Au 95% - дан жоғары тиімділікті көрсеткен әрбір сатылы кезеңнің жоғары тиімділігімен қатар қалайыны ішінара тотықсыздандыруға негізделген жаңа әдісте сыналды. Бастапқы кезеңде процестің тиімділігі 55% - мен шектеледі. Алайда, ұсынылған Әдістеменің технологиялық қарапайымдылығы оны одан әрі оңтайландыруға және концентраттағы қалайы мөлшерін едәуір арттыруға мүмкіндік береді. Cu, Sn, Pb, Ag және Au сияқты құнды компоненттерді тиімді алу мүмкіндігі қалдықтары шектеулі және мұндай технологияның қуаты аз кәсіпорындар үшін бәсекелестік артықшылық болып табылады [137]. Келесі зерттеу жұмысы NaOH, HCl және HNO<sub>3</sub> ерітінділерін қолдана отырып, Pb және Sn концентрациясы төмен БТ-дан металдарды селективті оқшаулау мәселелерін қарастырады. Эксперименттік дәлелдер 2M азот қышқылын 98% - ға дейін пайдалана отырып, 80 °C температуралық режимде қорғасын (Pb) алу мүмкіндігін көрсетеді, ал тұз қышқылын (HCl, 2M) пайдаланған кезде қалайы (Sn) ерітіндісінің 90% - дан астамы ерітіндіге ауыстырылады. Алынған нәтижелерді тереңірек талдау шаймалау агенттері арасында кері өзара әрекеттесулер бар екенін көрсетті. Бұл фактор БТ күрделі полиметалл құрамынан негізгі және асыл металдарды іріктеп оқшаулауға бағытталған күрделі гидрометаллургиялық циклдерде осы шаймалау кезеңдерін қолданудың орындылығы мен технологиялық тиімділігіне күмән келтіреді. Сыналған әдістердің барлығы жеткілікті деңгейде тиімді болғанымен, олардың ешқайсысы қанағаттанарлық селективтілікті көрсетпеді, бұл кезеңді жарамсыз баспа платаларынан металдарды гидрометаллургиялық жолмен бөліп алу процесінің шектеуші кезеңі ретінде қарастыруға болады. NaOH қолданудың басты кемшілігі металл гидроксидтерінің бір уақытта еріп және қайта тұнбаға түсуі, бұл NaOH пайдалануды Pb мен Sn алу процесін тұрақсыз әрі сенімсіз әдіске айналдырады.

Азот қышқылын HNO<sub>3</sub> қолдану Pb шаймалау бойынша өте жоғары нәтижелер яғни 98% - дан астам көрсеткішті көрсетті, сондай-

ақ шаймалау уақыты мен қышқыл концентрациясы жоғарылаған кезде Pb және Ag бір уақытта ерітіндіге өткізу мүмкін болды. Алайда, шаймалау кезінде пайда болатын Sn-дің аз ерітін SnO<sub>2</sub>×H<sub>2</sub>O-ға дейін қарқынды тотығуы Sn-ді одан әрі гидрометаллургиялық сатыларда оңай шаймалау және бөліп алу мүмкіндігін қиындатты. Тұз қышқылы HCl шаймалаушы реагент ретінде пайдаланылған кезде Sn 90%– дан астамы ерітінділенді, бірақ жоғары температура мен Cl<sup>-</sup> иондарының жоғары концентрациясы нәтижесінде өте нашар ерітін AgCl тұнбасы түзілді және Ag бөлшектерінің сыртқы қабаттарының пассивация құбылысын тудырды, бұл Ag шаймалаушы реагенттермен одан әрі әрекеттесуін тежейді. Нәтижесінде бұл Ag-дің орынсыз шығындарына және процестің жалпы экономикалық тиімділігінің төмендеуіне алып келуі мүмкін. Сондықтан материалдың химиялық құрамы дәнекер құрамындағы металдарды шаймалау кезеңін кешенді гидрометаллургиялық процеске қосу қажеттілігін анықтайтын маңызды фактор болып табылады.

Ұсынылған зерттеуде пайдаланылған, Sn мөлшері материалдар үшін Sn бөліп алу кезеңін қолданудан бас тартқан дұрыс, өйткені ол қымбат фторбор процесін қолдану арқылы немесе HCl қолдану және Ag шығынын қалыптастыру арқылы процестің жалпы экономикалық тиімділігіне әсер етеді. Сондықтан процестерді бағалау міндетті түрде процесс шығындары, пайда және ықтималды шығындарды ескеретін техникалық-экономикалық талдауға негізделуі керек [138].

Келесі жұмыс Үнді-корея қайта өңдеу технологиясын әзірлеудің бір бөлігі болып табылады. Бұл технология органикалық ісінуі арқылы алдын ала өңдеуді қамтиды. Зерттеулердің негізгі бағыты қышқылдармен өңдеу және эпоксидті еріту арқылы металл фольганың жұқа қабаттарын кетіру және дәнекерлеу компоненттерін бұзу болып табылады. Қалайы мен БТ қалдықтарын бөлудің оңтайлы параметрлерін анықтау мақсатында бірінші кезеңде 52,6% Sn және 47,3% Pb бар жаңа қорытпаны қолдана отырып зертханалық зерттеулер жүргізілді. Эксперимент барысында процестің тиімділігіне әсер ететін келесі факторлар өзгерді: қолданылатын қышқылдардың концентрациясы, механикалық араластырудың температурасы мен ұзақтығы, ерітіндінің қатты және сұйық фазаларының қатынасы (Қ: С). Көрсетілген параметрлердің өзгеруі БТ күрделі дизайнынан металл компоненттерін таңдау заңдылықтарын негіздеуге мүмкіндік берді. Эксперимент нәтижелері целлюлозаның тұрақты тығыздығы 50 г/л және 90 °С температурада 165 минут ішінде 5,5 м тұз қышқылының HCl ерітіндісін қолданғанда 95,79% қалайы жуылатынын көрсетті. Кинетикалық зерттеулер нәтижесінде

химиялық реакция барысында тұрақты өлшемдегі тығыз цилиндр тәрізді бөлектер түзілетіні және процестің активтендіру энергиясы 117,68 кДж/моль болатыны анықталды. Соынмен қатар эпоксидті шайырдан бөлінген дәнекерді қолданғанда 4,5 М HCl тұз қышқылы ерітіндісінде 90°C температурада 60 мин араластыру пульпаның тығыздығы 50 г/л жағдайында қалайының 97,79% шаймаланатыны анықталды. Эпоксидті шайырдан алынған шаймалау ерітіндісінен рН 1,9 кезінде құнды өнім ретінде натрий станнатының тұнбасы алынды.

Шаймалау қалдықтарынан қорғасын 90 °С температурада 0,1 М азот қышқылымен, араластыру уақыты 45 мин және пульпаның тығыздығы 10 г/л жағдайында бөлініп алынды. Құрамында металл жоқ эпоксидті шайыр қоршаған ортаға зиян келтірмей қауіпсіз түрде жойылуы немесе толтырғыш ретінде пайдаланылуы мүмкін [139].

Жүргізілген талдау негізінде қалайыны алуға байланысты келесі негізгі мәселелерді бөліп көрсетуге болады:

- азот қышқылын (HNO<sub>3</sub>) пайдаланған кезде селективтілігі мәселесі туындайды, өйткені қалайы жылдам аз еритін метақалайы қышқылының (SnO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O) ерімейтін тұнбасына айналады, бұл оның мыс пен асыл металдардан бөлінуін қиындатады;

- реагенттер арасындағы үйлесімсіздік: тұз қышқылы негізіндегі жүйелері (HCl) қалайыны шаймалауда жоғары тиімділікті көрсетеді (90% - дан астам), алайда хлорид иондарының болуы күмістің пассивациясын және ерімейтін AgCl тұнбасының түзілуі, бұл процестің жалпы экономикалық тиімділігін төмендетеді;

- тұндыру процесінің күрделілігі: натрий гидроксиді (NaOH) сілтілі ерітінділерді қолдану бір мезгілде әртүрлі металдардың гидроксидтерін тұндыруға әкеледі, бұл тазартудың қосымша кезеңдерінсіз таза қалайы концентратын алуды қиындатады.

Жекелеген зертханалық схемалардың жоғары тиімділігіне қарамастан (оңтайландырылған жағдайларда 97-100% дейін тотықсыздандыру), қазіргі уақытта ілеспе металдардың шығынын болдырмайтын әмбебап әрі экономикалық тұрғыдан тиімді әдіс қазіргі таңда жоқ. Бұл ерітіндідегі қалайыны тұрақтандыруға және оның металл негізінен барынша толық бөлінуін қамтамасыз ететін оңтайлы шаймалау параметрлерін (қышқылдардың концентрациясы, температура режимі, NaCl типті қоспаларды пайдалану) іздеуді қажет етеді. Дәстүрлі технологиялық схемалардың анықталған кемшіліктерін және қалайының амфотерлі элемент ретіндегі ерекшелігін ескере отырып, біздің эксперименттік зерттеуіміздің мақсаты басқа құнды компоненттерге минималды әсер ете отырып, қалайының максималды алынуына қол жеткізілетін шекті

жағдайларды анықтау болды. Бұдан әрі техногендік шикізаттың нақты үлгілерінен қалайы еріту және кейіннен селективті тұндыру процестерін оңтайландыру бойынша сынақтарымыздың нәтижелері келтірілген. реагент ретінде тұз қышқылын және Процестерді интенсификациялау үшін ультрадыбыс әсері қолданылды, оның жоғары тиімділігі дәлелденген [141]

### **4.3 Электрондық қалдықтардан қалайы алу процестерін зерттеу**

Бұл жұмыстың мақсаты құрамында қалайы мен қорғасын бар электрондық сынықтарды гидрометаллургиялық әдіспен өңдеу процестерін зерттеу болып табылады. Бастапқы шикізат ретінде дербес компьютерлердің аналық платалары кезең -кезеңімен 0,5 мм-ге дейін ұнтақталды. Алынған материал тұз қышқылының сулы ерітіндісінде шаймаланады (ерітінділенді). Эксперименттің құрылымы мен барлық операциялардың реттілігі 4.1-суретте көрсетілген.

Тұз қышқылы HCl концентрациясы 2 моль/л деп қабылданып, әдебиеттерді шолу нәтижелері бойынша ең оңтайлы мән ретінде таңдалды. Магнитті араластырғышпен шаймалау уақыты 300 минутты құрады. Шаймалау температурасы бөлме температурасынан 25 °C-тан 50, 75 және 85 °C-қа дейін аралықта өзгертіліп отырды. Шаймалау процесінде ерітіндідегі металл концентрациясының өзгеруін бақылау бірінші сағатта 15 минут аралықпен және одан кейін әр сағат сайын бір рет сынама алу арқылы жүзеге асырылды.

Зерттеудің келесі кезеңінде ультрадыбыстық өрістің (акустикалық кавитацияның) электрондық қалдықтардан қалайы мен қорғасынды гидрометаллургиялық шаймалау тиімділігіне тигізетін әсері сараланды. Тәжірибенің негізгі процедуралық алгоритмі жоғарыда баяндалған әдістемеге сәйкес сақталды. Алайда, технологиялық циклге келесідей маңызды эксперименттік түзетулер енгізілді. Ультрадыбыстық активация. Шаймалау процесі басталғаннан кейін 10 минут өткен соң, реакциялық қоспасы бар ыдыс 5 минуттық мерзімге ультрадыбыстық ваннаға орналастырылды. Гидродинамикалық режим. Акустикалық өңдеу аяқталғаннан кейін үлгі бастапқы магниттік араластырғышқа қайта орнатылып, белсенді араластыру режимі жалғастырылды. Циклдік қайталану. Процестің бірінші сағаты аяқталған сәттен бастап, әрбір келесі сағаттық интервал сайын жоғарыда сипатталған ультрадыбыстық активация мен механикалық араластырудың кезектесуі тұрақты түрде

қайталанып отырды. Мұндай импульстік-периодтық ультрадыбыстық әсер ету әдісі қатты және сұйық фазалардың түйісу шекарасындағы масса алмасу процестерін қарқындалуға және пассивті қабаттарды бұзу арқылы металдардың ерітіндіге өту дәрежесін арттыруға бағытталған. Шаймалау процесі аяқталғаннан кейін өнімдік ерітіндіден металды электртұндыру немесе цементациялау әдісімен бөліп алу процесі жүргізілді. Қалайы мен қорғасынды электрохимиялық тұндыруы алюминий пластинасының көмегімен жүзеге асырылды.

Барлық эксперименттер Д. Серікбаева атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университетінің (Өскемен, Қазақстан) базасында жасалды. Процестерді термодинамикалық модельдеу үшін HSC9 бағдарламалық жасақтамасы қолданылды. Қалайы мен басқа да құнды компоненттердің құрамын анықтау үшін спектрлік әдісі негізіндегі ICP-MS 7500cx (Agilent Technologies, АҚШ) индуктивті байланысқан плазмалы масс-спектрометрі пайдаланылды. Фазалық құрамды зерттеу үшін PANalitical компаниясы шығарған X ' Pert Pro рентгендік дифрактометрі қолданылды. Материалдар бетінің морфологиясын зерттеу үшін BX-51 микроскопы (Olympus, Жапония) қолданылды. Эксперимент кезінде Зерттеу объектілерін фотосуретке түсіру үшін CANON EOS 80D камерасы пайдаланылды.

Эксперименттік әдістеменің негізгі кезеңдері мен зерттеу объектілерінің әрбір кезеңдегі сыртқы көрінісі фотосуреттер арқылы көрсетілген. Материалдарды дайындау. Зерттеу үшін пайдаланылған дербес компьютерлердің (ДК) істен шыққан аналық платалары (4.1 а-сурет) іріктеп алынды. Алюминий радиаторы (4.1 б-сурет), сондай-ақ барлық электрондық компоненттер аналық платадан қолмен бөліп алынды (4.1 б-сурет). Алынған материал QL-300 ұсақшының көмегімен 8 мм өлшеміне дейін ұсақталды (4.2 а-сурет). Магниттің көмегімен қара металдарды бөлу жүргізілді (4.2 б сурет). Содан кейін материал диірмен арқылы 0,5 мм-ден кіші бөлшектердің өлшеміне дейін ұсақталды (4.2 б-сурет).



Сурет 4.1 – Электрондық қалдықтар: (а) аналық плата; (б) бөлшектелген элементтер; (с) процессордың салқындатқыш радиаторы.



Сурет 4.2 –Материал ұсақтаудан кейінгі күйі: (а) QL-300 барабанды ұсатқыштан кейін; (б) диірменнен кейін; (в) магниттік сепарациядан кейін

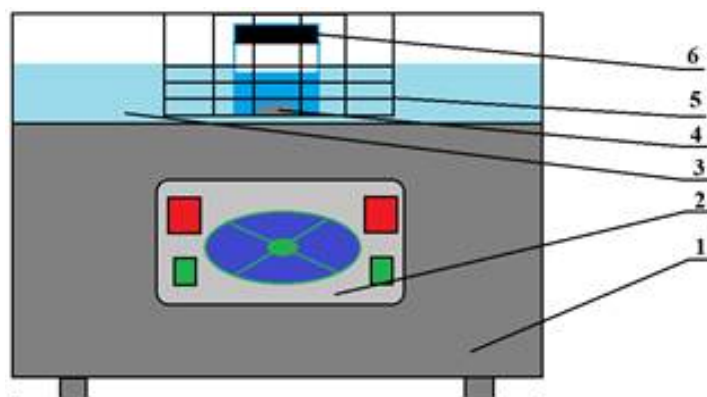
Шаймалау. Баспа платаларының ұсақталған материалы алдын-ала өңдеусіз шаймаланды. Шаймалаушы реагент ретінде тұз қышқылы (HCl) қолданылды. Шаймалау ыстыққа төзімді термотұрақты химиялық ыдыста жүргізілді. Температураның шаймалау процесіне әсері бағаланды. HCl концентрациясын, шаймалау уақытын және ультрадыбыстың әсерін зерттеу келесі параметрлерді қолдана отырып жүргізілді:

1) магниттік араластырғышта араластыра отырып, қалыпты жағдайда шаймалау: концентрациясы HCl = 2 м/л t = 25 °С, 50 °С, 70 °С, 85 °С температурада. Шаймалау уақыты 300 минутты құрады.

2) магниттік араластырғышпен және ультрадыбыстық әсермен шаймалау:  $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  температурада HCl концентрациясы = 2 моль/л. процесс басталғаннан кейін 10 материалы минуттан кейін материал салынған ыдыс 5 минутқа ультрадыбыстық ваннаға орналастырылды, содан кейін әр 60 минут сайын қайталанып отырды. Жалпы шаймалау уақыты 300 минут болды.

Барлық эксперименттерде 500 мл сұйықтық пен 50 г Қатты зат қолданылды (L/S қатынасы = 10/1). Шаймалаудың бірінші сағатында әр 15 минут сайын сынамалар алынды, өнімдік ерітіндінің PLS құрамын анықталды. Бұл электрондық қалдықтардан Sn және Pb шаймалау кинетикасын зерттеу мақсатында жасалды. Әрі қарай, сынамалар әр 1 сағат сайын алынды. Sn және Pb концентрациясын талдау үшін PLS үлгісі 100 см<sup>3</sup> өлшемді колбаға құйылып, араластырылған кезде азот қышқылының 5% ерітіндісімен ыдыстағы белгіге жеткізіліп отырды. Барлық тәжірибелер екі рет қайталанды. Егер нәтижелер арасындағы айырмашылық 5% - дан асса, тәжірибе үшінші рет қайталанып, нәтижелердің орташа мәні есептелді. Цементация. Цементация өнімдік ерітіндіден Sn және Pb алу үшін жүргізілді. Ығыстырғыш металл ретінде дербес компьютерден алюминий радиаторынан алынған екі алюминий пластина (20x4x4 мм) пайдаланылды (4.1 с-сурет). Пластиналар бөлме температурасында және атмосфералық қысымда 50 мл өнімдік ерітіндіге салынды. Эксперименттік зерттеулер аясында өнімдік ерітіндінің екі бақылау үлгісі сараланды: біріншісі — ультрадыбыстық өріс активациясымен (акустикалық кавитация жағдайында) цементацияланған үлгі, екіншісі — салыстырмалы талдау үшін қалыпты жағдайдағы үлгі. Ультрадыбыстық активацияланған цементация процесі мамандандырылған УЗВ 4035-05 ваннасында (жұмыс жиілігі — 35 кГц, генератор қуаты — 150 Вт) жүзеге асырылды. Тәжірибелік қондырғының жалпы сұлбасы мен құрылымдық ерекшеліктері 4.3-суретте келтірілген. Процестің кинетикалық заңдылықтарын айқындау мақсатында әрбір 30 минут сайын 5 мл көлемінде нүктелі сынамалар іріктеліп отырды. Бұл сынамалар арқылы өнімдік ерітіндідегі Sn және Pb иондарының концентрациялық өзгерістері мен металдардың бөліну кинетикасы жан-жақты зерделенді. Процестің физика-химиялық сипатын визуализациялау мақсатында үздіксіз фототіркеу (фотобақылау) жүргізіліп, ерітіндіден ығыстырылып шығарылған металдық фракциялардың химиялық құрамы нақтыланды. Бұл бөлімде ұсынылған технологиялық процестерді басқаратын негізгі термодинамикалық қатынастар мен электродтық потенциалдарды кешенді бағалау нәтижелері ұсынылған.

Эксперименттік деректерді сипаттаумен қатар, процесті оңтайландыру жолдары — атап айтқанда, өндірістік шығындарды азайту, энергия тұтыну тиімділігін арттыру және экологиялық аспект ретінде парниктік газдар шығарындыларын бағалауға талдау жасалды.



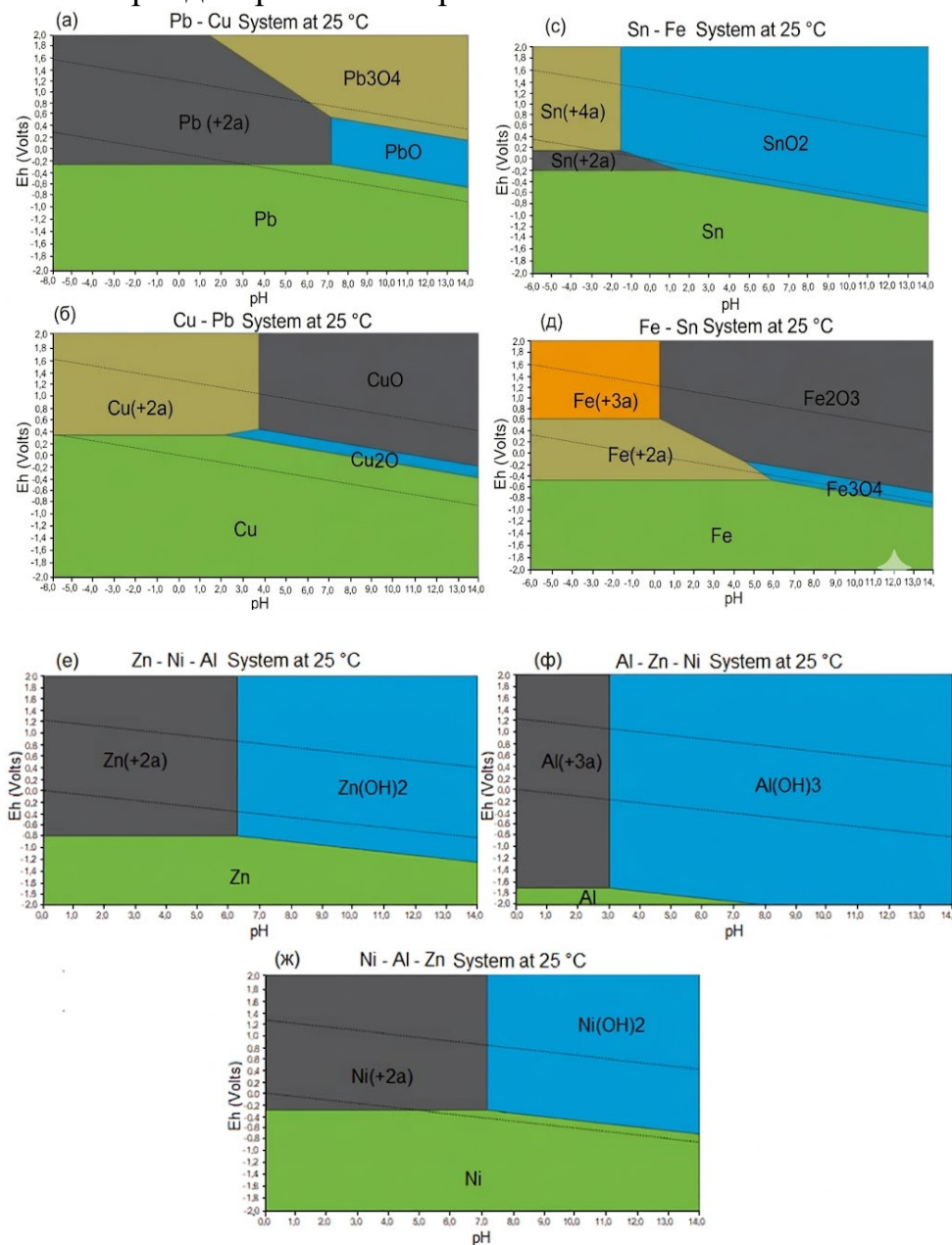
Сурет 4.3 – Ультрадыбыстық ванна УЗВ 4035-05-1; басқару панелі -2; су-3; алюминий пластина -4; колба-5; резеңке тығын-5

Тұз қышқылының сулы ерітінділерінде қалайы мен ілеспе металдарды селективті экстракциялау мүмкіндігін саралау мақсатында жүйе компоненттерінің өзара әрекеттесуіне кешенді термодинамикалық талдау жүргізілді. Шаймалау процесін алдын ала модельдеу кезеңінде жекелеген реакциялардың активтену энергиясын айқындау, сондай-ақ Eh-pH параметрлерінің өнімдік ерітіндіден  $\text{Sn}$  және Pb компоненттерін бөліп алу тиімділігіне тигізетін әсері ғылыми тұрғыдан ерекше қызығушылық тудырды. Зерттеудің алғашқы сатысында металл иондарының тотығу-тотықсыздану потенциалдары (Eh) бағаланды, бұл олардың шаймалау ортасындағы термодинамикалық тұрақтылығы мен химиялық мінез-құлқын болжауға мүмкіндік берді. 4.4-суретте баспа платаларының құрамында кездесетін металдардың сулы жүйелердегі әртүрлі формаларының (иондық, оксидтік, металдық) тұрақтылық аймақтарын айқындайтын Eh-pH (Пурбе) диаграммалары берілген. Модельдік ерітінділерді дайындау барысында металдардың молярлық концентрациясы нақты технологиялық ерітінділердегі ықтимал мәндерге барынша жақындатылып, 4.3-кестеде көрсетілген диапазон аралығында вариацияланды. Мұндай тәсіл теориялық есептеулердің дәлдігін арттырып, эксперименттік нәтижелерді термодинамикалық тұрғыдан нақты негіздеуге жол ашты.

Кесте 4.3 – Баспа платасындағы металдардың концентрациясы (масса. %)

Cu	Al	Zn	Fe	Sn	Pb	Ni	Ag	Басқа.
31,13	4,12	2,3	2,4	2,1	0,73	0,2	0,01	57,21

4.4 (а-д) суретте сәйкесінше Pb-Cu және Sn-Fe жүйелеріне арналған Eh-pH диаграммасы көрсетілген.



Сурет 4.4 – Pb-Cu (а, б); Sn-Fe (с, д); Ni-Al-Zn (е, ф, ж) жүйелеріндегі металдардың сулы ерітіндісіндегі әртүрлі формаларының тұрақтылық аймақтарын көрсететін Eh-pH диаграммалары.

Эксперименттік деректерді саралау барысында сулы ортада мыстың (Cu) ерімейтіндігі анықталды. Бұл құбылыс  $\text{Cu}^{2+}$  иондарының термодинамикалық тұрақтылық аймағының сутегі сызығынан жоғары орналасуымен негізделеді (4.4 б-сурет). Керісінше, Al, Zn және Ni иондарының сәйкесінше  $\text{pH} = 3$ ; 6,2 және 5 мәндеріндегі активті күйі олардың тұрақтылық аймақтарының сутегі потенциалы сызығымен қиылысуымен түсіндіріледі (4.4 е, ф, ж - суреттер). Бұл аталған металдардың қышқылды ортадағы жоғары ерігіштік қабілетін айғақтайды. Зерттеу нысаны ретінде алынған металдардың өздігінен еруінің термодинамикалық ықтималдығы Гиббс бос энергиясының ( $\Delta G$ ) өзгеру көрсеткіштері негізінде бағаланды. Тұз қышқылы (HCl) мен мыс (Cu) арасындағы өзара әрекеттесу реакциясы үшін Гиббс энергиясының мәндері 10 °C-тан 90 °C-қа дейінгі температуралық интервалда тұрақты түрде оң мәндерді көрсетті (4.4-кесте). Термодинамикалық есептеулердің нәтижелері мыстың берілген жағдайларда өнімдік ерітіндіге өтпейтіндігін (ерімейтіндігін) ғылыми тұрғыдан дәлелдейді. Бұл фактор баспа платаларынан металдарды селективті (іріктеп) бөліп алудың технологиялық схемасын негіздеуде шешуші рөл атқарады.

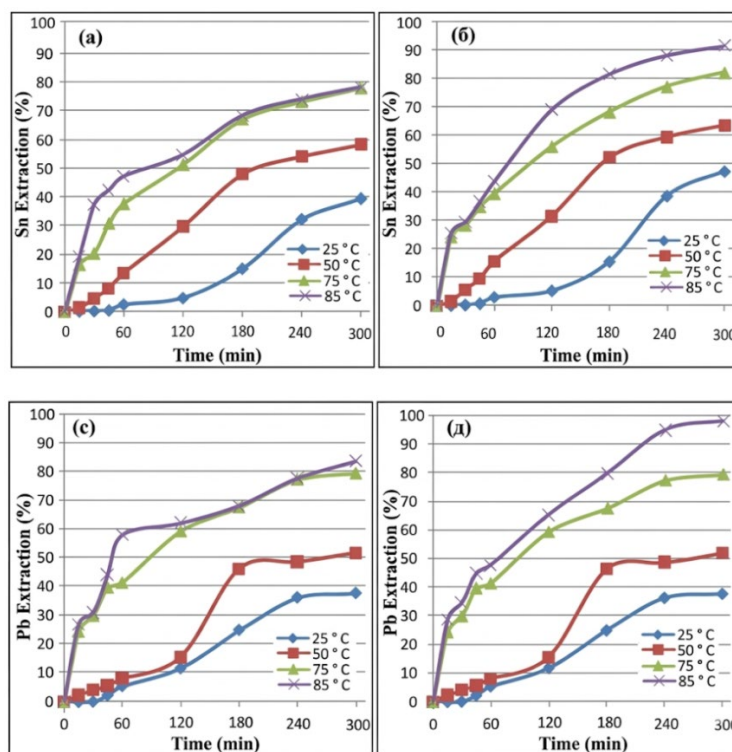
Кесте 4.4 – Cu және HCl реакциясы үшін Гиббс энергиясының мәндері ( $\Delta G$ )

T (°C)	$\Delta H$ (kJ)	$\Delta S$ (J/K)	$\Delta G$ (kJ)
0	137,6	195,8	84,1
10	135,4	188	82,2
20	133,6	181,6	80,39
30	131,9	176,1	78,6
40	130,42	171	76,86
50	128,9	166	75,18
60	127,39	161,6	73,54
70	125,8	157,2	71,9
80	124,3	152,8	70,3
90	122,8	148,5	68,8

Сонымен қатар, мыстың тұз қышқылы ерітінділеріндегі ерігіштік қабілетін жүйені оттегімен инициирлеу арқылы арттыруға болады. Бұл заңдылық  $\text{pH}$  көрсеткіштерінің барлық диапазонында оттегінің тотықсыздану потенциалдары мәнінің мыстың тотығуына қажетті потенциалдан едәуір төмен болуымен негізделеді. Жаңа технологиялық шешімдерді кешенді саралау барысында келесідей маңызды критерийлер ескерілді. Экономикалық тиімділік.

Технологияның рентабельділігі мен ресурстарды үнемдеу деңгейі; Әдістемелік негізділік. Таңдалған технологиялық схеманың ғылыми дәлелділігі. Практикалық іске асырылуы. Әдістің өндірістік жағдайларда қолданылу мүмкіндігі. Жарамсыз баспа платаларының құрамында қалайы, қорғасын және мыстан өзге де бағалы компоненттердің шоғырлануы оларды кезең-кезеңімен селективті (іріктеп) экстракциялауға бағытталған мамандандырылған технологияларды әзірлеудің өзектілігін айқындайды. Бұл орайда негізгі мақсат — мақсатты металдардың шығынын барынша азайта отырып, энергия тұтыну көрсеткіштерін төмендету және қоршаған ортаға келетін антропогендік жүктемені минимизациялау болып табылады. Зерттелген электрондық қалдықтардың элементтік құрамында бағалы металдардың айтарлықтай үлесі (Cu – 31%, Sn – 1,9%, Pb – 0,73%, Ag – 0,01%) бар екені анықталды. Осыған байланысты, зерттелетін электрондық сынық үлгілерінен барлық құнды компоненттерді кешенді түрде бөліп алудың оңтайлы гидрометаллургиялық әдісін таңдау бойынша жүйелі эксперименттік сынақтар жүргізілді. Алынған металдардың реттілігі олардың санына және физика-химиялық қасиеттеріне байланысты. Бірінші кезеңде қалайы Sn 2 моль/л HCl ерітіндісін қолданып магниттік араластырғышта қалыпты жағдайда (ультрадыбыссыз) шаймалау арқылы бөлініп алынды. Бұл кезде ерітіндінің температурасын  $t = 25$  °C-тан 50 °C, 75 °C және 85 °C-қа дейін аралықтарда өзгертіліп отырды. Қоршаған орта температурасының әсерімен қатар ультрадыбыстық өрістің сол температура диапазонындағы шаймалау процесіне әсері зерттелді. Алынған мәліметтер 4.5-суретте көрсетілген. Қалыпты жағдайда және бөлме температурасында электрондық қалдықтардан Sn шаймалау дәрежесі 40% құрайтынын анықталды (4.5 а-сурет) және 50 °C температурада 60% - ға дейін көтеріліп, 75 °C температурада 78% - ға дейін жетеді. Ультрадыбыстық әсер барлық температура диапазонында қалайының шаймалану дәрежесін шамамен 10 % артыратыны көрсетілген (4.5 б-сурет). Ұқсас нәтижелер қорғасынның еру процесі үшін де алынған, тек айырмашылығы ультрадыбыстық әсерінен қорғасынның 100% дерлік еруіне қол жеткізуге болады (4.4 в және г-суреті). Осылайша, бөлме температурасында Sn және Pb шаймалау тиімділігі қалыпты жағдайда сәйкесінше 39,4 және 37,7% құрап, ультрадыбыспен 47,2 және 39,1% дейін өсті. Температураның 85 °C-қа дейін көтерілуі Sn және Pb сәйкесінше 78,4 және 83,7% деңгейіне бөлінуін қамтамасыз етті, ал ультрадыбыспен 91,6 және 98% ға дейін жетті. Келесі кезеңде ультрадыбыстың активтендіру энергиясының мәніне әсері зерттелді.

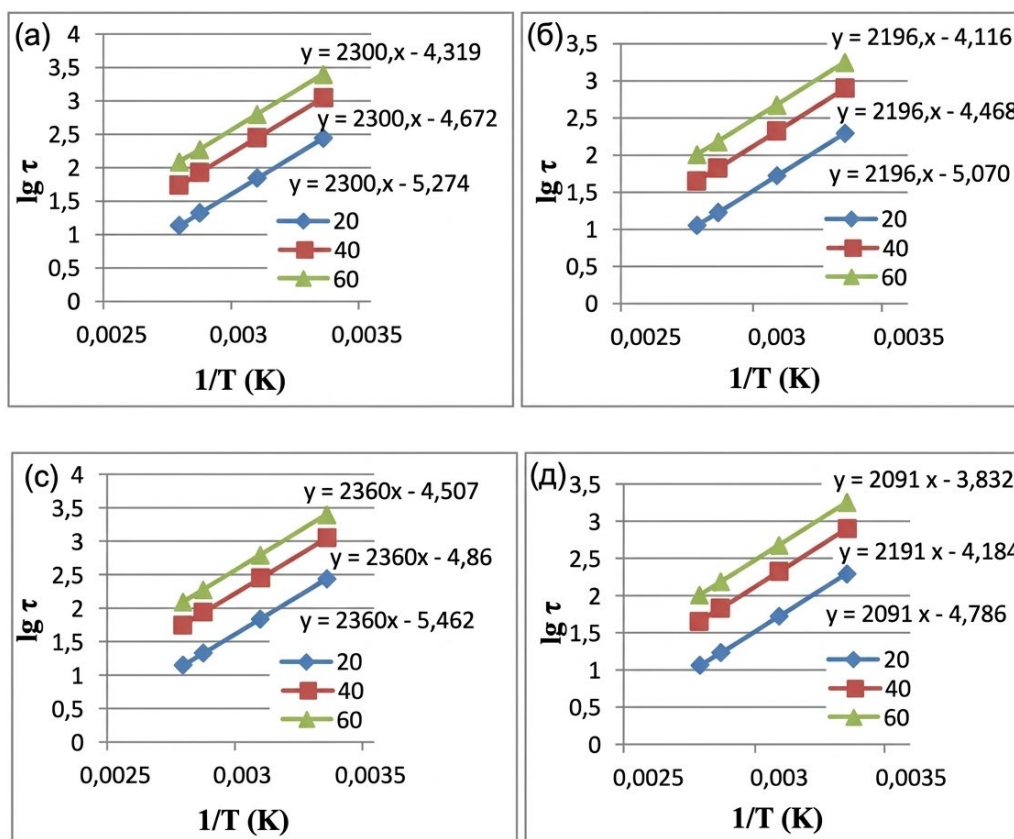
Процестің есептеулері Аррениус теңдеуі бойынша жүргізілді. Ол үшін алынған эмпирикалық графиктер ең кіші квадраттар әдісімен оңтайландырылды. Содан кейін регрессия әдісімен 20%, 40% және 60% деңгейінде металл алу пайызы  $\log t - 1/T$  графиктері (4.5-сурет) салынды.



Сурет 4.5 – Электрондық қалдықтардан Sn шаймалау кинетикасы (қалыпты жағдайда – 4.4 а және ультрадыбыстық өрісте әр сағат сайын өңдеумен – 4.4 б) және Pb шаймалау (қалыпты жағдайда – 4.4в және ультрадыбыстық өрісте әр сағат сайын өңдеумен-4.4 г)

Нәтижелері көрсеткендей қалыпты жағдайда қалайының шаймалау активендіру энергиясы 43,96 кДж / моль болды, ал ультрадыбыстық әсермен қалайыны шаймалауды активендіру энергиясы 41,98 кДж / мольге дейін төмендеді. Қорғасын үшін қалыпты жағдайда шаймалаудың активендіру энергиясының мәні 45,1 кДж/моль болды, ол ультрадыбыспен 39,38 кДж/моль дейін төмендеді. Демек, қалыпты жағдайда қалайы мен қорғасынды шаймалау кезінде процестің шектеу кезеңі химиялық реакция аймағында екендігін болжауға болады, өйткені активендіру энергиясы 40 кДж/мольден жоғары болды. Ал ультрадыбыстық әсерінен активтендіру энергиясының төмендеуі реакция тепе-теңдігінің ығысуымен және шектеу кезеңінің аралық аймаққа

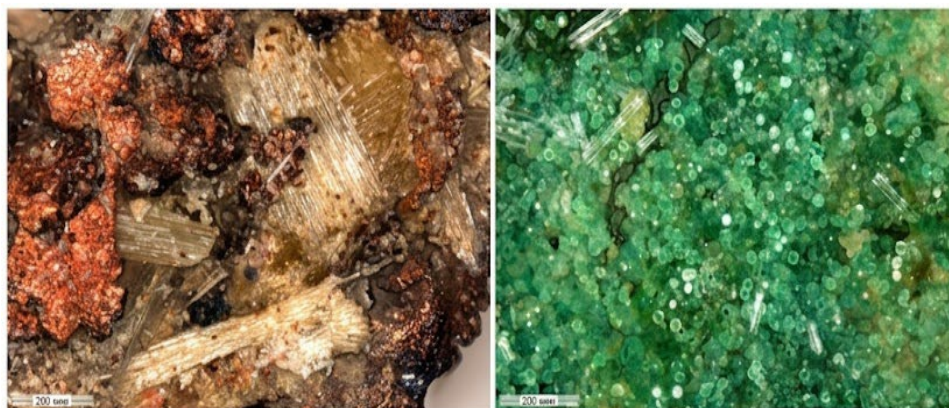
өзгеруімен түсіндірілуі мүмкін.  $\lg \tau = f(1/T)$  тәуелділігі бойынша түзу сызықтардың көлбеулік коэффициенттері активтендірудің жорамал энергиясының мәнімен келесі қатынас арқылы  $d(\lg \tau) / d(1/T) = E / (2,3R)$  байланысты. Ультрадыбыстың тұз қышқылының сулы ерітіндісінен түсті металдарды бөліп алу және тұндыру қабілетіне әсер ету процесі бейнеленген. Алынған ерітінділерді сүзгеннен кейін қатты тұнбалар оптикалық микроскопия әдісімен зерттелді. 4.6-суретте ультрадыбыстың өңдеуімен/өңдеусіз әртүрлі еріту температураларында (50-85 °С диапазонында) үлгілер бетінің морфологиясы көрсетілген (4.6-сурет а, а, б, с, д, е, ф).



Сурет 4.5 – Электрондық қалдықтардан Sn шаймалау кинетикасы (қалыпты жағдайда – 4.5 а, және ультрадыбыстық өрісте әр сағат сайын өңдеумен – 4.5 б) және Pb (қалыпты жағдайда – 4.5 с және ультрадыбыстық өрісте әр сағат сайын өңдеумен-4.5 д)

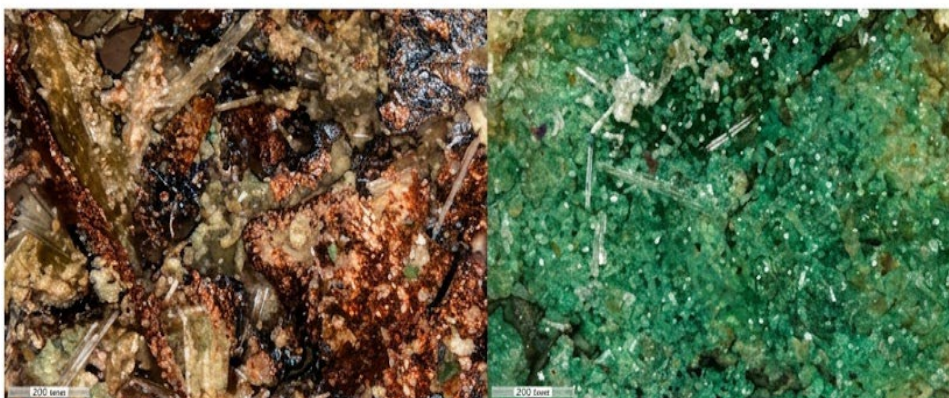
Қалыпты жағдайда (4.6 а, 4.6 с және 4.6 е суреттері) шаймалау процесі айқын, негізінен қоңыр түсті, күрделі рельефті бетпен және айқын пластиналы кристалдардың түзілуімен сипаталады. Түзілген кристалдар созылықы ине тәрізді құрылымға ие және көбінесе

шоғырланып, шоғыр түрінде жиналады. Ультрадыбыстың әсерінен бұл көріністер күрт өзгереді(сурет 4.6б, 4.6д және 4.6ф).



(a)  $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$

(б)  $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  (У)



(c)  $t = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$

(д)  $t = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$  (У)

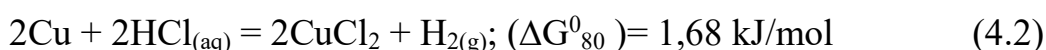


(e)  $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$

(ф)  $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$  (У)

Сурет 4.6 – әр түрлі шаймалау жағдайында материал бетінің топографиясы:  $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ : (а) қалыпты жағдайда, (б) ультрадыбыспен;  $t = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ : (с) қалыпты жағдайда, (д) ультрадыбыспен;  $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ : (е) қалыпты жағдайда (ф) ультрадыбыспен

Бетінің морфологиясы біртіндеп тегістеліп, құрылымы біркелкі сипатқа ие болатыны және қатты фазадағы металл компонентінің дисперсияланатыны сипатталады. Инетәрізді болған құрылым 50 және 75 °С температурада қоңыр-қара-сұр қоспасынан ашық көгілдір түске дейін үлгілердің түсін бір уақытта өзгерте отырып, түтікшелі (сабан тәрізді) пішіндерге айналды. Металдарды өнімдік ерітіндіден кейінгі электрохимиялық ығыстыру үшін алюминий пластиналары қолданылды. Тәжірибе нәтижесінде қалайы мен қорғасын қалыпты жағдайда да, ультрадыбыстық өрісте де тотықсыздандырылды. Шаймалау процесінде Sn және Pb бөліп алу дәрежесі жоғары болды, тиісінше мөлшері 87,6% және 98% құрады. Ал, Cu элементінің өнімдік ерітіндіге ерітінділенуі PLS-де үрдісі жүрмеді (байқалмады). Бұл құбылыс электрохимиялық потенциалдың шамасына байланысты болуы мүмкін, өйткені металдардың кернеулерінің электрохимиялық қатарында Cu сутектен кейін орналасқан. 4.1 және 4.2 реакцияларының Гиббстің еркін энергиясы:

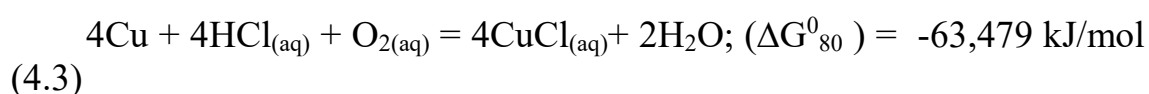


Осыдан HCl ерітіндісінде Cu экстракциясы жүрмейді. Дәл осы себеппен де Ag шаймаланбайды. Эксперименттік деректерден негізінде алынған баспа платаларынан әртүрлі өнімдік ерітіндідегі металдардың концентрациясы (HCl = 2 моль/л (t = 75 °С) мен экстракция дәрежесі қалыпты жағдайларда 4.5-кестеде көрсетілген.

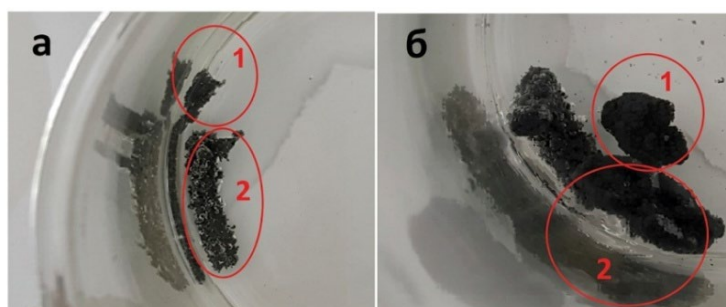
Кесте 4.5 – Қалыпты жағдайда HCl = 2 моль/л (t = 75 °С) кезінде алынған металдарды өнімдік ерітіндіге элементтік талдау

Металл	Al	Zn	Fe	Sn	Pb	Ni
Концентрациясы (мг/л)	1,800	427,8	472,8	832,2	361,35	5,4
Бөліп алу дәрежесі (%)	87,4	37,2	39,4	78	79,4	5,4

Жоғарыда негізделгендей, ерітіндіде атмосфералық оттегі болған кезде Cu-ны өнімдік ерітіндіде ішінара тотықсыздануы мүмкін. Бұл жағдайда мыстың шаймалануы 4.3 реакциясына сәйкес болуы мүмкін және Гиббстің еркін энергиясы келесідей сипатталады:



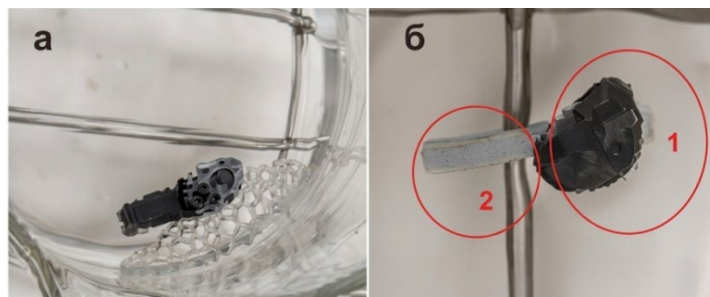
Осыдан, шаймалау кезеңінен кейін мыс қайта өңделген материалда қалады және Al, Zn, Fe, Sn, Pb элементтерінің мөлшері сәйкесінше 87,4 %, 37,2 %, 39,4 %, 78 % және 79,4 % төмендейді. Осыған байланысты, қарастырылып отырған кезеңді мысты айырып алудың алдындағы дайындық немесе алдын ала байыту сатысы ретінде сипаттауға болады. Эксперименттік зерттеулер нәтижесінде шаймалау процесіне ультрадыбыстық өріспен әсер ету реакциялардың активтену энергиясын айтарлықтай төмендететіні анықталды. Мәселен, стандартты жағдайда қалайыны (Sn) шаймалау үшін қажетті активтену энергиясы 43,96 кДж/моль болса, ультрадыбысты қолдану арқылы бұл көрсеткіш 1,98 кДж/моль деңгейіне дейін азайды. Осыған ұқсас динамика қорғасын үшін де байқалды: қалыпты жағдайдағы 45,1 кДж/моль көрсеткіші ультрадыбыстық өңдеуден кейін 9,38 кДж/моль-ге дейін төмендеді. Технологиялық процестің барысын қадағалау және алынған нәтижелерді көрнекі түрде сараптау мақсатында жүйелі фотографиялық мониторинг жүргізілді. Цементация процесінде өнімдік ерітіндіден электрохимиялық тұрғыдан белсендірек металдардың белсенділігі төмендеу металдармен ығыстырылуы қарастырылады. Қалыпты жағдайда цементация процесі цементациялаушы металдың бетінде тұнба (шлам) түзілуі мүмкін 4.7а- суреттен көруге болады. Бұл кезде қалайы және қорғасын металдарының тұнба қабаты түзіледі. Эксперимент басынан шамамен 40 минут өткеннен кейін цементациялаушы металдың бетінде өскен металл құрылымдарының ішінара пайда болған қабаты байқалады.



Сурет 4.7 – Қалыпты жағдайда цементация процесі: 40 минуттан кейін (а) және цементация басталғаннан кейін 213 минуттан кейінгі көрініс (б), мұнда 1 — бөлінген тұнба, ал 2 — тұнбамен қапталған алюминий пластинасы.

300 минутқа созылған процесте цементацияланатын металдың беті тұнба қабатымен жабылды, бұл қабат қалайы және қорғасынның

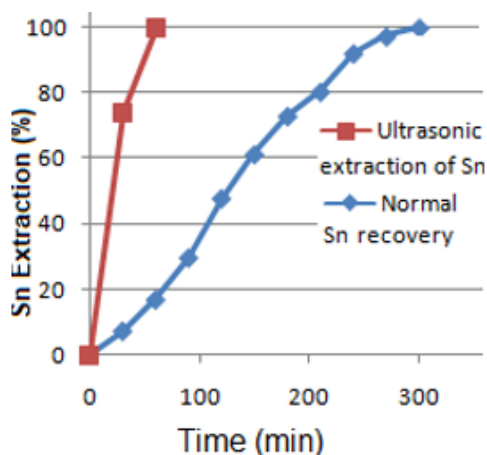
өнімдік ерітіндіден электрохимиялық ығыстырылуына кедергі келтіруі мүмкін. Өскен металдың бір бөлігі кристалданатын материалдың жаңадан пайда болған қабаттары мен ығыстырылу кезінде негізгі массадан бөлінді (4.7 б-сурет). Алдыңғы тәжірибелердің көрсеткіштеріндей, ультрадыбыстық өріс цементация процесіне айтарлықтай әсер етті (4.8-сурет).



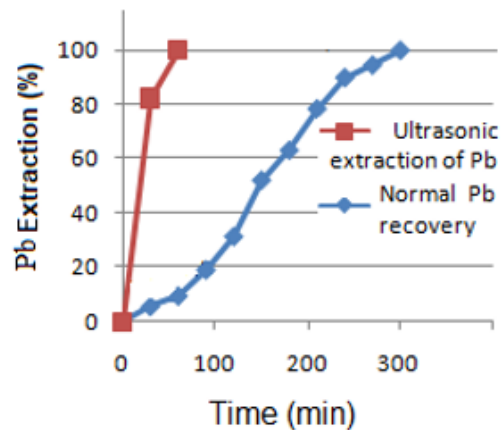
Сурет 4.8 – Ультрадыбыстық өрістегі цементация процесі: 5 минуттан кейін (а) және цементация басталғаннан 15 минуттан кейінгі көрініс (б), мұнда 1 тотықсызданыдырылған металл элементтері, ал 2 — алюминий пластинасы

Жиілігі 35 кГц (аппараттың қуаты 150 Вт) ультрадыбыстық өрісте цементациялауда алюминий пластинасының бетінде 5 минут ішінде қалайы және қорғасынның тығыз қабаты түзілді (4.8 а-сурет). 10 минуттан кейін тұндырылған материал пластинаның бетінен бөлінді (4.8 б-сурет) және өнімдік ерітіндінің бетіне қалқып шықты. Цементация ұзақтығы 300 минуттан 60 минутқа дейін қысқарды, бұл уақыт аралығында болжам бойынша, ультрадыбыстың әсерінен пайда болатын ағын мен кавитация құбылысы әсеріне байланысты алюминий пластинасының беті таза күйін сақтап қалды. Келесі кезеңде бөлме температурасында және атмосфералық қысым әсерінде өнімдік ерітіндіден қалайы алу процесінің кинетикасы зерттелді. 4.9 «а»-суретіндегі мәліметтерге сәйкес, стандартты жағдайда цементация үрдісінің ұзақтығы 5 сағатты құрайды. Алайда, технологиялық цикл ультрадыбыстық өрісте жүзеге асырылғанда, процестің кинетикасы айтарлықтай жеделдейді: небәрі 30 минут ішінде қалайыны бөліп алу дәрежесі 74,3%-ға жетсе, толық экстракциялану көрсеткіші 1 сағаттың ішінде жүзеге асады. Бұл кинетикалық ерекшеліктердің арасындағы елеулі айырмашылық келесі фактормен түсіндіріледі: қалыпты жағдайда алюминий пластинасының беті тұндырылған қалайы мен қорғасын қабаттарымен экрандалып (жабылып), реагенттердің диффузиясын тежейді, соның салдарынан реакция жылдамдығы

төмендейді. Ал ультрадыбыстық өрісті қолдану барысында кавитациялық әсерлердің нәтижесінде металл беті үздіксіз пассивті қабаттардан тазарып отырады. Бұл реакциялық аймақтың белсенділігін жоғары деңгейде сақтап, процестің қарқынды жүруіне қолайлы жағдай жасайды. Барлық анықталған заңдылықтар қорғасын металлы үшін де ұқсас процесте дәл сондай сипата жүреді (4.9 б-сурет).



(a)



(б)

Сурет 4.9 – Өнімдік ерітіндіден Sn (a) және Pb (b) тұндыру кинетикасының мәндері

Өнімдік ерітіндіден қалайыны және қорғасынды тұндыру жылдамдықтарының ұқсастығы олардың электрохимиялық потенциалдар мәндерінің жақындығымен түсіндіріледі. Жүргізілген эксперименттер нәтижесінде алынған қатты тұнбалар мен пайдаланылған өнімдік ерітінді химиялық құрамы бойынша зерттелді. Зерттеу нәтижелері көрсеткендей тұнба құрамындағы қалайы және қорғасын мөлшері өте жоғары көрсеткішті көрсетті 98% - дан асады, бұл көрсеткіш қалыпты жағдайда да және ультрадыбыстық өрістің әсерінде алынған үлгілер үшін де сақталды. Қолданылып болған өнімдік ерітіндіде темір, мырыш және алюминий элементтерінің мөлшері өзгерген жоқ. Осыған байланысты, аталған элементтер электродтық потенциалдарының мәндеріне байланысты өнімдік ерітіндіде қалуы мүмкін деген қорытынды жасауға болады.

## Қорытынды

Қазақстан Республикасында қалайы құрамды шикізатты өндеудің тиімді жолдарын анықтауға бағытталған кешенді зерттеулер нәтижесінде қалайы металлургия саласын дамыту үшін маңызды негізгі теориялық және практикалық қорытындылар жасалды. Мәселенің өзектілігі мен қазіргі жағдайына жүргізілген талдау көрсеткендей, бұл үрдіс электроника мен жаңа энергетикалық технологиялардың қарқынды дамуына байланысты әлемдік қалайы нарығында сұраныс тұрақты өсіп келеді. Минералдық-шикізат базасының шектелуі және бағаның айтарлықтай өсуі (2026 жылдың басында 45 000 АҚШ доллар/т дейгейінен асуы) қиын байытылатын кендер мен техногендік қалдықтарды қайта өндеуге тарту мәселесін Қазақстан үшін де стратегиялық тұрғыдан басым бағытқа айналдырады. Құрамында қалайы бар техногендік және минералды шикізатты өндеудің дәстүрлі технологияларын түбегейлі қайта қарауды және интенсификациялауды қажет екені анықталды. Белогор тау-кен байыту комбинатының техногендік шикізатын кәдеге жарату. Ұзақ уақыт бойы сақталған қалдықтарды қайта өндеуде гравитациялық-флотациялық біріктірілген технологиялық схеманың жоғары тиімділігі эксперименталды түрде негізделді. Технологиялық циклдің бастапқы сатысында орталылықтепкіш сепарацияны қолдану касситериттің еркін (ашылған) түйіршіктерін іріктеп алуға мүмкіндік береді, бұл өз кезегінде кейінгі байыту операцияларына түсетін жүктемені айтарлықтай төмендетеді. Флотациялық цикл технологиялық схеманың негізгі буыны болып табылады және жалпы металл алынымының 52,0%-ын қамтамасыз етеді. Бұл көрсеткіш касситериттің басым бөлігі (86,5%) ұсақ фракциялы (-0,074 мм) кластарда шоғырланғанын айғақтайды. Бастапқы шикізаттағы қалайы мөлшерінің төмендігіне (0,10% Sn) қарамастан, жиынтық алыну дәрежесі 59,0% деңгейінде тіркелді. Бұл нәтиже шламды қалдықтарды өндеу үшін жоғары көрсеткіш болып табылады; процесс нәтижесінде құрамында 9,83% Sn бар, ары қарай пирометаллургиялық қайта өндеуге жарамды біріктірілген концентрат алынды. Сырымбет кен орнының кендерін байыту технологиясы. Осы кен орнының заттық құрамы мен қасиеттерін зерттеу терең сатылы шламсыздандыру қағидатын енгізу қажеттілігін көрсетті. Бастапқы байыту циклі үшін концентрациялық үстелдер мен центрифугалық сепараторларды қолдануға негізделген гравитациялық схема ұсынылады; бұл ретте материалды сазды құрамдас бөліктерден міндетті түрде алдын ала шаю көзделеді. Алайда, кен құрылымының күрделі кірікпе сипатына

байланысты, гравитация қалдықтарынан металды толық бөліп алу үшін флотациялау және сульфидтеуші сублимациялау әдістерін кешенді қолдану орынды деп танылды. Мұндай аралас тәсіл жалпы алыну көрсеткішін арттыруға және келесі пирометаллургиялық қайта бөлуге арналған кондициялық өнім алуға мүмкіндік береді. Пирометаллургиялық процестердің термодинамикасы мен интенсификациясы. Зерттеу жұмысы аясында оксидті аралық өнімдерден қалайыны экстракциялау мақсатында әртүрлі реагент-тотықсыздандырғыштардың тиімділігіне салыстырмалы талдау жүргізілді. HSC Chemistry 9 бағдарламалық кешенінің көмегімен орындалған термодинамикалық модельдеу нәтижелері қалайы оксидінің көміртегі тотығымен (CO) 100 °C температурада, ал сутегімен (H<sub>2</sub>) одан да төмен температуралық режимдерде тотықсыздануының теориялық мүмкіндігін растады. Эксперименттік ізденістер барысында дәстүрлі коксқа балама ретінде жаңартылатын табиғи тотықсыздандырғыш көздерін (күріш қауызы, сабан) қолданудың жоғары технологиялық тиімділігі дәлелденді. Күріш қауызының құрамындағы ұшпа белсенді компоненттердің молдығы (қоспаның массалық шығыны 31%-ды құрады) реакциялық ортаның белсенділігін арттырады, соның нәтижесінде тотықсыздану үрдісі 800 °C-тан жоғары температуралық диапазонды қамти отырып, қарқынды фазаға ауысады. Ал кокс жоғарыда көрсетілген ұқсас жағдайларында (900 °C дейін) төмен белсенділікті көрсетті, бұл нәтиже процестің энергия шығындарын азайтуға мақсатында баламалы тотықсыздандырғыштарды қолдану қажеттілігін айқындайды. Зерттеулердің перспективалары. Монографияда ұсынылған технологиялық тізбек шикізатты өңдеудің барлық кезеңдерін қамтитын жалпы алыну қағидаттарын жүзеге асырады. Бұл тізбек дайындықтың механикалық әдістерін жоғары тиімді химиялық-металлургиялық процестермен үйлесе отырып, «толық алу» принципін кешенді жүзеге асырады. Жұмыстың келесі кезеңдері үшін ғылыми және практикалық тұрғыдан қызығушылық туыдарытн бағыттар: Сырымбет кендерінен алынған кедей концентраттарға қатысты сублимация (сульфидті сублимация және т.б.) әдістерін терең зерттеу, бұл қиын балқитын қождармен бірге қалайы шығынын азайтуға мүмкіндік береді. Электрондық қалдықтарды қайта өңдеу технологияларын әзірлеу. Дәнекер өндірісіне әлемдік қалайының 50% - на дейін жұмсалатынын және оны қайта өңдеу деңгейі 10% - дан аспайтынын ескере отырып, баспа платаларынан Sn бөліп алудың гидрометаллургиялық схемаларын құру келесі маңызды кезең болып табылады. Ультрадыбыс, дірілді және балама

тотықсыздандырғыштарды (биомасса) пайдалану бойынша алынған нәтижелерді өнеркәсіптік деңгейге дейін масштабтау пештердің температуралық профилін оңтайландыруға мүмкіндік береді. Өзірленген ұсынымдарды енгізу Қазақстанның жер қойнауын кешенді пайдалану деңгейін едәуір арттыруға және құбылмалы әлемдік нарық жағдайында бастапқы минералдық шикізатты да, жинақталған техногендік кен орындарын да экономикалық тұрғыдан тиімді өңдеуді қамтамасыз етуге мүмкіндік береді. Электрондық қалдықтардан қалайыны гидрометаллургиялық әдістерімен бөліп алуға жүргізілген зерттеулер бұл тәсілдердің пайдалы компоненттерді кешенді алу тұрғысынан перспективалы болып табылатынын көрсетті. Электрондық қалдықтарды гидрометаллургиялық әдістермен өңдеуге әсер етуші негізгі факторлардың бірі оның экономикалық жағынан тиімділігі болып табылады. 50 тонна электрондық қалдықтарды өңдеу кезінде шамамен 1 тонна қалайы алынуы мүмкін. Қазіргі уақытта қалайының бағасы 45000 АҚШ доллар/т деңгейінде екенін ескерсек, онда ең қарапайым есептеулермен 1 тонна қалдықты өңдеуден кейін тек алынған қалайының өзінен шамамен 24 000 АҚШ доллары көлемінде табыс түседі. Энергия сыйымдылығы мен шығарындылардың қарқындылығына келетін болсақ, бағалаулар айтарлықтай өзгереді. Есептеулерге сәйкес 53,6 миллион тонна электрондық қалдықтарды қайта өңдеу 15 миллион тонна CO<sub>2</sub> бөлінуін алдын алуға мүмкіндік береді. Бұл 1 тонна бөлінетін CO<sub>2</sub> қысқарту үшін шамамен 3,57 тонна электрондық қалдықтарды өңдеу қажет екенін көрсетеді. Екінші жағынан, 50 тонна қалдықтардан 1 тонна Sn шығару 14 тонна CO<sub>2</sub> бөлінуіне жол бермейді. Бұл ағымдағы процестің энергия тұтынуы мен парниктік газдар бөлінуін салыстыру үшін негізгі таңдау ашық мәселе болып қалып отыр. Нәтижесінде парниктік газдар бөлінуін салыстыру үшін базалық көрсеткіш ретінде минералдық ресурстардан қалайы өндіру таңдалды [141] бұл мәліметтері бойынша көрсеткіш 15 650 т CO<sub>2</sub> / т Sn құрайды. Бұл процесс үшін энергия өндірісіндегі CO<sub>2</sub> бөлінуін бағалау 3900 кВт·сағ x 0,466 т/кВт·сағ = 1,817 т. деңгейінде бағаланды. Газдардың бөлінуінің коэффициенттері Ресей Федерациясының Сібір аймақтарында 1 кВт электр энергиясын өндіруде бөлінетін CO<sub>2</sub> мөлшеріне негізделген (Электр энергетикасы картасы, 2021). Алынған парниктік газдар бөлінуін бағалау CO<sub>2</sub> мөлшері әлеуетінің 88% төмендегенін көрсетеді. Бұл өмірлік циклді талдау негізінде және парниктік газдардың әсерінен басқа, ұсынылған технологияның қоршаған ортаға жалпы әсерін тереңірек бағалауға жақсы негіз береді.

## Әдебиеттер

- 1 Tin Statistics and Information / National Minerals Information Center. – 2021. – URL: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/tin-statistics-and> (дата обращения: 07.08.2021). – Текст: электронный.
- 2 Bernd Lehmann. Formation of tin ore deposits: A reassessment // Lithos. – 2020. – Vol. 402-403. – P. 105756.
- 3 E-waste tin recovery success for EnviroLeach / ИТА. – 2021. – URL: <https://www.internationaltin.org/e-waste-tin-recovery-success-for> (дата обращения: 07.08.2021).
- 4 Tin Outlook to 2031, 13th Edition. – 2021. – URL: <https://roskill.com/market-report/tin> (дата обращения: 04.10.2021).
- 5 Explainer: Possible impact of Myanmar coup on China's metal and rare earth supply. – 2021. – URL: <https://www.reuters.com/article/us-myanmar-politics> (дата обращения: 07.08.2021).
- 6 London Metal Exchange. – 2021. – URL: <https://www.lme.com/Metals> (дата обращения: 07.08.2021).
- 7 London Metal Exchange: LME Tin Summary. – 2021. – URL: <https://www.lme.com/metals/non-ferrous/lme-tin#Summary> (дата обращения: 21.02.2021).
- 8 Mineral Commodity Summaries, January 2020. – 2020. – URL: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020-tin.pdf> (дата обращения: 12.01.2021).
- 9 Mineral Commodity Summaries. – 2025. – URL: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2025/mcs2025-tin.pdf> (дата обращения: 22.02.2026).
- 10 Mineral commodity summaries 2019. – 2019. – URL: <https://pubs.er.usgs.gov/publication/70202434> (дата обращения: 07.08.2021).
- 11 Объем производства электронной промышленности РК за 3 года увеличат в 8,5 раз. – 2021. – URL: <https://primeminister.kz/ru/news/obem> (дата обращения: 11.08.2021).
- 12 Pat. 0192334 A1 EP. Extraction of tin from its ores / H. F. Stanley ; publ. 27.08.86, Bulletin 86/35. – 27 p.
- 13 Fern K. A. Extractive metallurgy of tin: by P. A. Wright. (2nd Edition) // International Journal of Mineral Processing. – 1985. – Vol. 14(3). – P. 239-240.
- 14 Lan Z. Y., Zhou Y. C., Tong X. Recovery of Fine Cassiterite from Tin Tailings Slime by Froth Flotation // AMR. – 2013. – Vol. 634-638(1). – P. 3478-3483.

15 Yang C., Tan Q., Liu L. et al. Recycling Tin from Electronic Waste: A Problem That Needs More Attention // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2017. – Vol. 5, Issue 11. – P. 9586-9598.

16 Ghimire H., Ariya P. A. E-Wastes: Bridging the Knowledge Gaps in Global Production Budgets, Composition, Recycling and Sustainability Implications // Sustain. Chem. – 2020. – Vol. 1. – P. 154-182.

17 Global Resources Reserves 2020 / ИТА. – 2021. – URL: <https://www.internationaltin.org/wp-content/uploads/2020/02/Global> (дата обращения: 07.08.2021).

18 Пономаренко Т. В., Ларичкин Ф. Д., Сидоров Д. В. Оценка перспектив создания оловянной отрасли в Республике Казахстан // Записки Горного института. – 2016. – Т. 221. – С. 742-748.

19 Tin One Mining. – 2021. – URL: <https://www.tinone.kz/ao-tin-one-mining-rady-soobshhit-o-polozhitelnyh-rezultatah-tehniko-ekonomicheskogo> (дата обращения: 07.08.2021).

20 Иванов Г. И., Каменева Е. В., Шевченко И. В. Перспективы использования отходов переработки руд Белогорского рудника // Шаги в будущее: новые исследования в области добычи и переработки цветных металлов и проектирования : сб. науч. тр. ВНИИцветмет. – Усть-Каменогорск, 2018. – С. 45-53.

21 The Global E-Waste Statistics Partnership: Country and Regional Sheets. – 2021. – URL: <https://globalewaste.org/statistics/country> (дата обращения: 07.08.2021).

22 Wang J., Xu Z. Disposing and Recycling Waste Printed Circuit Boards: Disconnecting, Resource Recovery, and Pollution Control // Environmental Science & Technology. – 2015. – Vol. 49, Issue 2. – P. 721-733.

23 Maykuth D. Tin metallurgy // Access Science: McGraw-Hill encyclopedia of science & technology. – Columbus, 2020. – P. 1036-1097.

24 Su Z., Zhang Y., Liu B. et al. Extraction and Separation of Tin from Tin-Bearing Secondary Resources: A Review // JOM. – 2017. – Vol. 69. – P. 2364-2372.

25 Zhang Y., Wang J., Cao C. et al. New understanding on the separation of tin from magnetite-type, tin-bearing tailings via mineral phase reconstruction processes // Journal of Materials Research and Technology. – 2019. – Vol. 8, Issue 6. – P. 5790-5801.

26 Tin recycling fact sheet / ИТА. – 2021. – URL: [https://www.internationaltin.org/wp-content/uploads/2021/06/ITA\\_Factsheet-TIN-RECYCLING](https://www.internationaltin.org/wp-content/uploads/2021/06/ITA_Factsheet-TIN-RECYCLING) (дата обращения: 07.08.2021).

27 Hossain R., Nekouei R. K. et al. Sustainable Recovery of Cu and Sn from Problematic Global Waste: Exploring Value from Waste Printed Circuit Boards // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2018. – Vol. 7. – P. 1006-1007.

28 Prasad M. N. V., Vithanage M., Borthakur A. Handbook of Electronic Waste Management. – Oxford : Butterworth-Heinemann, 2019. – 642 p.

29 Brožová S., Lisinska M., Saternus M. et al. Hydrometallurgical Recycling Process for Mobile Phone Printed Circuit Boards Using Ozone // Metals. – 2021. – Vol. 11. – P. 820-1-820-10.

30 Djokić J., Jovančičević B., Brčeski I. et al. Leaching of metastannic acid from e-waste by-products // J Mater Cycles Waste Manag. – 2020. – Vol. 22. – P. 1899-1912.

31 Moosakazemi F., Ghassa S., Soltani F. et al. Regeneration of Sn-Pb solder from waste printed circuit boards: A hydrometallurgical approach to treating waste with waste // Journal of Hazardous Materials. – 2020. – Vol. 385. – P. 121589.

32 Zhou Y., Tong X. et al. Beneficiation of Cassiterite and Iron Minerals From a Tin Tailing with Magnetizing Roasting-Magnetic Separation Process // Separation Science and Technology. – 2013. – Vol. 48, Issue 9. – P. 1426-1432.

33 Способ отделения и извлечения олова из оловосодержащих хвостов обогащения: пат. CN102965522В Китай. – 2021. – URL: <https://patents.google.com> (дата обращения: 12.09.2021).

34 Zhang L., Khoso S.A., Tian M. et al. Cassiterite recovery from a sulfide ore flotation tailing by combined gravity and flotation separations // Physicochem. Probl. Miner. Process. – 2021. – Vol. 57, Issue 1. – P. 206-215.

35 Pandemic not all bad news for tin / ITA. – 2021. – URL: <https://www.internationaltin.org/pandemic-not-all-bad-news-for-tin/> (дата обращения: 12.09.2021).

36 Мировой рынок олова: итоги и прогнозы 2024–2025 гг. / International Tin Association (ITA). – 2024. – URL: <https://www.internationaltin.org> (дата обращения: 24.05.2024). – Текст : электронный.

37 USGS, 2019, Mineral Commodity Summaries by US Geological Survey. – 2020. – URL: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020.pdf> (дата обращения: 12.09.2021).

38 USGS, 2021, Mineral Commodity Summaries by US Geological Survey. – 2021. – URL:

<https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021-tin.pdf> (дата обращения: 12.09.2021).

39 Roskill Tin Outlook to 2031. – 2021. – URL: <https://www.woodmac.com/reports/metals-roskill-tin-outlook-to-2031-528369> (дата обращения: 12.09.2021).

40 Metal Bulletin. – 2021. – URL: <https://www.metalbulletin.com> (дата обращения: 12.09.2021).

41 London Metal Exchange // LME. – URL: <http://metal4u.ru/lme> (дата обращения: 12.09.2021).

42 Лебедев И.С., Дьяков В.Е., Терехин А.Н. Комплексная металлургия олова. – Новосибирск : ИД «Новосибирский писатель», 2021. – 548 с.

43 Consumption of refined tin in the Asia Pacific region in 2020, by country or region. – 2021. – URL: <https://www.statista.com/statistics/1130039/apac> (дата обращения: 12.09.2021).

44 Production of cell phones in China from August 2020 to August 2021. – 2021. – URL: <https://www.statista.com/statistics/226434/production-of-cell> (дата обращения: 12.09.2021).

45 Tin for the Future / ИТА. – 2021. – URL: <https://www.internationaltin.org/wp-content/uploads/2018/08/Tin-for-the-Future-Introduction-to-the-tin> (дата обращения: 12.09.2021).

46 Roddy P. The International Tin Trade. – Cambridge : Woodhead Publishing, 1995. – 336 p.

47 Польшкин С. И., Лаптев С. Ф. Обогащение оловянных руд и россыпей. – М. : Недра, 1974. – 478 с.

48 Польшкин С. И., Адамов Э. В. Обогащение руд цветных металлов. – М. : Недра, 1983. – 400 с.

49 Лебедев И. С., Звонкова А. Г., Хоменко Л. Е. Техно-экономические показатели работы зарубежных заводов, производящих олово, сурьму и ртуть. – М. : ЦНИИЭЦветмет, 1988. – 37 с.

50 Вернер Б. Ф., Костелов В. В., Баймаков А. Ю. Применение фьюмингования для переработки материалов, содержащих олово, свинец и цинк. – Л. : [б. и.], 1957. – 102 с.

51 Amosah M. E., Yvon M., Zhou J., Galvin K.P. The role of enhanced desliming and gravity separation as a precursor to flotation in the upgrading of cassiterite from tailings // Miner. Eng. – 2024. – Vol. 208. – Art. 108581.

52 Fosu A.Y., Bartier D., Diot F., Kanari N. Insight into the extractive metallurgy of tin from cassiterite // *Materials*. – 2024. – Vol. 17. – Art. 3312.

53 Lehmann B., Zheng Y., Miller C. F. et al. Formation of tin ore deposits: A reassessment // *Lithos*. – 2021. – Vol. 402–403. – Art. 105756.

54 Amosah M.E., Yvon M., Zhou J., Galvin K.P. The role of enhanced desliming and gravity separation as a precursor to flotation // *Miner. Eng.* – 2024. – Vol. 208. – Art. 108581.

55 Bulatovic S. M. 21 - Flotation of Tin Minerals // *Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice*. – Elsevier, 2010. – P. 87-109. – DOI: 10.1016/B978-0-444-53082-0.00021-4.

56 Игнаткина В. А., Бочаров В. А. Основные принципы выбора селективных собирателей при флотации минералов с близкими флотационными свойствами // *Обогащение руд*. – 2011. – № 1. – С. 18–24.

57 Игнаткина В. А., Бочаров В. А. Основные принципы выбора селективных собирателей при флотации минералов с близкими флотационными свойствами // *ГИАБ*. – 2006. – № 12. – URL: <https://cyberleninka.ru> (дата обращения: 01.03.2026).

58 Wang X., Li H., Liu X. et al. Advances in Flotation Reagents for Cassiterite Separation // *Molecules*. – 2025. – Vol. 30. – Art. 2380.

59 Bulatovic S. M. New Collector Mixture for Tin Flotation – The Recovery of Tin from San Rafael Gravity Tailings // *Report of Investigation*. – 2005. – P. 262.

60 Xu L., Liu C., Deng J. et al. Flotation and adsorption of novel gemini decyl-bishydroxamic acid on bastnaesite // *Int. J. Min. Sci. Technol.* – 2023. – Vol. 33. – P. 1193–1202.

61 Rong K., Luo D., Deng J. et al. An environmentally friendly strategy for the preparation of high-purity quartz // *Miner. Eng.* – 2025. – Vol. 227. – Art. 109274.

62 Meng Q., Zhang Z. Synergistic adsorption mechanism of novel combined collector in flotation separation of fayalite from magnetite // *Appl. Surf. Sci.* – 2025. – Vol. 680. – Art. 161442.

63 Angadi S.I., Sreenivas T., Jeon H.-S. et al. A review of cassiterite beneficiation fundamentals and plant practices // *Minerals Engineering*. – 2015. – Vol. 70. – P. 178-200.

64 Арзамасцев Ю. С., Лебедев И. С., Некрасов В. И. Деарсенизирующий обжиг сульфидно-мышьяковистых продуктов // *Науч. тр. ЦНИИОлово*. – Новосибирск, 1982. – С. 64-69.

65 Терebin А. Н., Коган Б. И., Бунимович Г. А. Производство олова и методы обезвреживания газообразных, жидких и твердых отходов : анализ. обзор. – Новосибирск, 1990. – 108 с.

66 Мурач Н. Н., Севрюков Н. Н., Полькин С. И. и др. Металлургия олова. – М. : Metallurgizdat, 1964. – 252 с.

67 Сапинов Р. В., Куленова Н. А., Суюндиков М. М. и др. Современные способы электролитического рафинирования черного олова // Матер. междунар. науч.-практ. конф. «Недра Казахстана – основа стабильности и процветания страны». – Усть-Каменогорск, 2019. – С. 228-231.

68 Потылицын В.А., Тарасов А.В. Современные способы переработки оловосодержащего сырья // Цветная металлургия. – 2014. – № 3. – С. 31-37.

69 Saba E.A., Afifi E.S. et al. Developments in Alkaline Tin Electrorefining // JOM. – 1988. – Vol. 40. – P. 40-43.

70 Piotr O. Electrodeposition of Sn-Ag and Sn-Ag-Cu alloys from thiourea aqueous solutions // Archives of Metallurgy and Materials. – 2019. – Vol. 51. – P. 413-421.

71 Li J.-Y., Jia P.-J., Liu Y. et al. Study on recovery of metallic Sn by electrolytic method // Journal of Functional Materials. – 2014. – Vol. 45. – P. 19138-19142.

72 Kekesi T. Electrorefining in aqueous chloride media for recovering tin from waste materials // Acta Metallurgica Slovaca. – 2013. – Vol. 19, Issue 3. – P. 196-205.

73 Henaо H. M., Masuda C., Nogita K. Metallic tin recovery from wave solder dross // International Journal of Mineral Processing. – 2015. – Vol. 137. – P. 98-105.

74 Уникальный проект оловодобычи реализуется в Еврейской автономной области. – 2019. – URL: <https://minvr.gov.ru/press-center/news> (дата обращения: 12.09.2021).

75 Gazaleeva G. I., Nazarenko L. N., Shigaeva V. N. et al. Features of Processing Tin-Bearing Tailings at the Solnechny Mining and Processing Plant // Journal of Mining Science. – 2018. – Vol. 54, Issue 3. – P. 491-496.

76 López F. A., García-Díaz I., Rodríguez L. O. et al. Recovery and Purification of Tin from Tailings from the Penouta Sn-Ta-Nb Deposit // Minerals. – 2018. – Vol. 8, Issue 1. – P. 20-1-20-13.

77 Su Z., Tu Y., Chen X. et al. A value-added multistage utilization process for the gradient-recovery tin, iron // Sci Rep. – 2020. – Vol. 9. – P. 14097.

78 Forti V., Baldé C.P., Kuehr R. et al. The Global E-waste Monitor 2020. – 2020. – URL: <https://www.researchgate.net/profile/Vanessa-Forti> (дата обращения: 12.09.2021).

79 Yang C., Li J., Tan Q. et al. Green Process of Metal Recycling // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2017. – Vol. 5. – P. 3524-3534.

80 Tran C.D., Salhofer S.P. Processes in informal end-processing of e-waste generated from personal computers in Vietnam // J Mater Cycles Waste Manag. – 2018. – Vol. 20. – P. 1154-1178.

81 Kaya M. Dismantling and Desoldering // Electronic Waste and Printed Circuit Board Recycling Technologies. – Cham: Springer, 2019. – P. 69-82.

82 Wang J., Xu Z. Disposing and Recycling Waste Printed Circuit Boards // Environmental Science & Technology. – 2015. – Vol. 49. – P. 721-733.

83 Suponik T., Franke D., Nuckowski P. Electrostatic and magnetic separations for the recovery of metals // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 2019. – Vol. 641, Issue 1. – Art. 012017.

84 Premur V., Vucinic A., Vujević D. et al. The Possibility for Environmental Friendly Recycling of Printed Circuit Boards // JSD EWES. – 2016. – № 4. – P. 14-22.

85 Shokri A., Pahlevani F., Levick K. et al. Synthesis of copper-tin nanoparticles from old computer printed circuit boards // Journal of Cleaner Production. – 2017. – Vol. 142. – P. 2586-2592.

86 Hossain R., Nekouei R. K. et al. Sustainable Recovery of Cu and Sn from Problematic Global Waste // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2017. – Vol. 7. – P. 1006-1007.

87 Sakusabe K., Kato T., Okawa H. et al. Recovery of Gold and Silver from an Incinerated Spent Printed Circuit Board Using Chlorination // Journal of Chemical Engineering of Japan. – 2018. – Vol. 51. – P. 704-710.

88 Yang C., Tan Q., Liu L. et al. Recycling Tin from Electronic Waste // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2017. – Vol. 5. – P. 9586-9598.

89 Moosakazemi F., Ghassa S., Mohammadi M. R. T. Environmentally friendly hydrometallurgical recovery of tin and lead // Journal of Cleaner Production. – 2019. – Vol. 228. – P. 185-196.

90 Silva M.S.B., Melo R.A.C. et al. Electrochemical extraction of tin and copper from acid leach ate // Journal of Environmental Management. – 2019. – Vol. 246. – P. 410-417.

91 Guo X., Qin H., Tian Q. et al. Recovery of metals from waste printed circuit boards // *Journal of Hazardous Materials*. – 2020. – Vol. 384. – Art. 121355.

92 Tatariants M., Yousef S., Skapas M. et al. Industrial technology for mass production of SnO<sub>2</sub> nanoparticles // *Journal of Cleaner Production*. – 2018. – Vol. 203. – P. 498-510.

93 Nekouei R. K., Pahlevani F., Golmohammadzadeh R. et al. Recovery of heavy metals from waste printed circuit boards // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2019. – Vol. 26. – P. 24417-24429.

94 Gartner Says Worldwide Smartphone Sales Grew 10.8% in Second Quarter of 2021. – 2021. – URL: <https://www.gartner.com/en/newsroom> (дата обращения: 12.09.2021).

95 Gu F., Summers P. A., Hall P. Recovering materials from waste mobile phones // *Journal of Cleaner Production*. – 2019. – Vol. 237. – Art. 117657.

96 Wansi E., D'Ans P., Gonda L. et al. Waste Management of Discarded Cell Phones // *Procedia CIRP*. – 2018. – Vol. 69. – P. 974-979.

97 Xiu F.-R., Qi Y., Zhang F.-S. et al. Leaching of Au, Ag, and Pd from waste printed circuit boards // *Waste Management*. – 2015. – Vol. 41. – P. 134-141.

98 China faces mobile phone recycling challenge. – 2017. – URL: <https://www.ecns.cn/2017/02-15/245496.shtml> (дата обращения: 12.09.2021).

99 A New Circular Vision for Electronics / WEF. – 2019. – URL: [https://news.solidwaste.ru/wpcontent/uploads/2019/01/WEF\\_A\\_New\\_](https://news.solidwaste.ru/wpcontent/uploads/2019/01/WEF_A_New_) (дата обращения: 12.09.2021).

100 Jeon S., Ito M., Tabelin C. B. et al. A physical separation scheme to improve ammonium thiosulfate leaching of gold // *Minerals Engineering*. – 2019. – Vol. 138. – P. 168-177.

101 Kasper A. C., Veit H. M. Gold recovery from printed circuit boards of mobile phones // *Braz. J. Chem. Eng.* – 2018. – Vol. 35, Issue 3. – P. 931-942.

102 Wang L., Li Q., Sun X. et al. Separation and recovery of copper from waste printed circuit boards // *Separation Science and Technology*. – 2018. – Vol. 54, Issue 8. – P. 1302-1311.

103 Vyas S., Ting Y.-P. A Review of the Application of Ultrasound in Bioleaching // *Resources*. – 2017. – Vol. 7, Issue 3. – P. 1-16.

104 John J. J., De Houwer V., Mechelen D.V. et al. Effect of ultrasound on leaching of lead // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2020. – Vol. 69. – P. 105-239.

105 Çetintaş S., Bingöl D. Performance evaluation of leaching processes with and without ultrasound effect // Minerals Engineering. – 2020. – Vol. 157. – Art. 106562.

106 Gui Q., Khan M. I., Wang S. et al. The ultrasound leaching kinetics of gold // Hydrometallurgy. – 2020. – Vol. 196. – Art. 105426.

107 Doche M. L., Mandroyan A., Mourad-Mahmoud M. et al. An ultrasonic-assisted process for copper recovery // Chemical Engineering and Processing. – 2017. – Vol. 12. – P. 90-96.

108 Xie H., Zhang L., Li H. et al. Ultrasonic enhanced replacement of lead in lead hydrometallurgy process // R. Soc. Open Sci. – 2019. – Vol. 6. Issue 7. – P. 1-10.

109 Ужкенова Б. С., Бекжанова Г. Р., Иванова Л. Б. Редкие металлы и редкие земли Казахстана. – Алматы : [б. и.], 2011. – 277 с.

110 Годовой отчет за 2013 год / АО «Сырымбет». – 2013. – URL: [https://kase.kz/files/emitters/SRBT/srbtp\\_2013\\_rus.pdf](https://kase.kz/files/emitters/SRBT/srbtp_2013_rus.pdf) (дата обращения: 12.09.2021).

111 Angadi S. I., Sreenivas T., Jeon H.-S. et al. A review of cassiterite beneficiation fundamentals and plant practices // Minerals Engineering. – 2015. – Vol. 70. – P. 178-200.

112 Sapinov R. V., Kulenova N. A., Sadenova M. A. et al. State and prospects of processing tin-containing raw materials in Kazakhstan // Комплексное использование минерального сырья. – 2021. – № 2. – С. 37–45.

113 Белогорское месторождение. – URL: <http://info.geology.gov.kz/ru> (дата обращения: 12.09.2021).

114 Сапинов Р. В., Куленова Н. А., Суюндиков М. М. и др. Перспективы получения олова из техногенного сырья в Казахстане // Вестник ВКГТУ. – 2019. – № 3. – С. 155-160.

115 Sapinov R. V., Sadenova M. A., Kulenova N. A. et al. Greening Tin Metallurgy with Renewable Biocarbon Reducing Agents // CET. – 2021. – Vol. 88. – P. 127-132.

116 Extended Producer Responsibility in Kazakhstan: Green Action Task Force Review. – URL: <https://www.oecd.org/environment> (дата обращения: 12.09.2021).

117 Пат. 6023 РК. Способ переработки электронных отходов / Сапинов Р. В., Саденова М. А., Куленова Н. А.; опубл. 30.04.21, Бюл. № 17. – 3 с.

118 Сапинов Р. В., Куленова Н. А., Саденова М. А. и др. Извлечение олова из электронных отходов с помощью гидрометаллургических методов // Вестник ВКТУ. – 2020. – № 4. – С. 169-173.

119 Sapinov R. V., Sadenova M. A., Kulenova N. A et al. Improving Hydrometallurgical Methods for Processing Tin containing Electronic Waste // Chemical engineering transactions. – 2020. – Vol. 81. – P. 1021-1026.

120 Sapinov R. Influence of ultrasound on the hydrometallurgical extraction of tin and lead // Proceed. 4th SPIL Scientific conf. – Brno, 2020. – P. 1-13.

121 DKnews.kz. Золотая шелуха. – 2019. – URL: <https://dknews.kz> (дата обращения: 12.03.2026).

122 Huang Y.-F., Lo S.-L. Utilization of rice hull and straw // Rice (Fourth Edition). – AACC International Press, 2019. – P. 627-661.

123 Gautam N., Chaurasia A. Study on kinetics and bio-oil production from rice husk // Energy. – 2019. – Art. 116434.

124 Ha H., Yoo M., An H. et al. Design of Reduction Process of SnO<sub>2</sub> by CH<sub>4</sub> for Efficient Sn Recovery // Scientific Reports. – 2017. – Vol. 7. – Art. 14427.

125 Mong G. R., Chong C. T., Ashokkumar V. et al. Determination of the Activation Energy and Kinetics Properties of Algae // Chemical Engineering Transactions. – 2020. – Vol. 78. – P. 133-138.

126 Hung N. V., Maguyon-Detras M. C. et al. Rice Straw Overview: Availability, Properties, and Management Practices // Sustainable Rice Straw Management. – Cham: Springer, 2020.

127 Sapinov R. V., Sadenova M. A., Kulenova N. A., Suyundikov M. M. Greening Tin Metallurgy with Renewable Biocarbon Reducing Agents // Chemical Engineering Transactions. – 2021. – Vol. 88. – P. 127-132. – URL: <https://doi.org/10.3303/CET2188021> (дата обращения: 21.03.2026).

128 Harvey J.-P., Khalil M., Chaouki J. Pyrometallurgical Processes for Recycling Waste Electrical and Electronic Equipment // Electronic Waste. – 2022.

129 Hyk W., Kitka K. Selective Recovery of Tin from Electronic Waste Materials // Recycling. – 2024. – Vol. 9. – Art. 54.

130 Luo Q., Ma J., Li Y. et al. A novel method for the efficient recovery of copper and tin // Vacuum. – 2024. – Vol. 233. – Art. 113979.

131 Zhou Y., Wu W., Qiu K. Recovery of materials from waste printed circuit boards // Waste Manag. – 2010. – Vol. 30(11). – P. 2299-2304.

132 Zhu P., Chen Y., Wang L. et al. A new technology for recycling solder from waste printed circuit boards // Waste Manag Res. – 2012. – Vol. 30(11). – P. 1222-1226.

133 Патент № 2625156 С1 РФ. Способ извлечения олова из отходов электронной и электротехнической промышленности: № 2016117622: заявл. 04.05.2016: опубл. 12.07.2017 / Терлоев Р. А. [и др.]; заявитель ФГБОУ ВО ГГНТУ. – 11 с.

134 He W., Li G., Ma X. et al. Recovery of Tin from Waste Printed Circuit Boards // *J. Environ. Manage.* – 2019. – Vol. 248. – Art. 109232.

135 Chaurasia A., Singh K. K., Mankhand T. R. Extraction of Tin and Copper by Acid Leaching of PCBs // *Int. J. Metall. Eng.* – 2013. – Vol. 2. – P. 243–248.

136 Vlasopoulos D., Oustadakis P. et al. Hydrometallurgical Recovery of Tin from Waste-Printed Circuit Boards // *Mater. Proc.* – 2023. – Vol. 15. – Art. 90.

137 Kamberović Ž., Ranitović M. et al. Hydrometallurgical Process for Selective Metals Recovery // *Metals.* – 2018. – Vol. 8. – Art. 441.

138 Ranitović M., Kamberović Ž. et al. Hydrometallurgical recovery of tin and lead from waste printed circuit boards // *Metalurgija.* – 2016. – Vol. 55(2). – P. 153-156.

139 Jha M. K., Choubey P. K. et al. Leaching studies for tin recovery from waste e-scrap // *Waste Manag.* – 2012. – Vol. 32. – P. 1919–1925.

140 Сапинов Р. В., Шошай Ж., Баева А. Б., Тулиндинов М. Т., Сапинова Д. Р. Изучение процесса гидрометаллургического извлечения олова из печатных плат смартфонов с ультразвуковой интенсификацией // *Вестник Торайгыров университета. Серия Металлургия.* – 2024. – № 1. – С. 217–227. – URL: <https://doi.org/10.48081/TPWJ8642> (дата обращения: 21.03.2026).

141 Bosch P., Kuenen J. Greenhouse gas efficiency of industrial activities in EU and Non-EU. – 2009. – URL: <https://ec.europa.eu/clima/sites/default/files/ets> (дата обращения: 12.09.2021).

142 Сапинов, Р. В. Исследование процессов извлечения олова из техногенного, минерального сырья и электронных отходов: дис. ... д-ра философии (PhD) : 8D07201 (6D070900) – *Металлургия* / Р. В. Сапинов ; НАО «Торайгыров университет». — Павлодар, 2024. — 134 с. — Режим доступа: <https://tou.edu.kz/ru/component/dissertations?view=dissertation&id=28> (дата обращения: 10.05.2026).

## Мазмұны

	Кіріспе	3
1	Қалайының қасиеттері, тұтынуы және қолдану саласы туралы жалпы мәліметтер	7
1.1	Қалайы өндірісі мен оны тұтынудың қазіргі жағдайы	13
1.2	Әлемдегі қалайы құрамды минералды шикізатты өңдеудің заманауи әдістерін талдау	18
1.2.1	Қалайы құрамды шикізатты өңдеу кезінде байытудың флотациялық және аралас әдістерін қолдану	22
1.2.2	Қалайы концентраттарын өңдеудің стандартты металлургиялық схемалары	44
1.2.3	Техногендік қалайы құрамды шикізатты қайта өңдеу	49
1.2.4	Гидрометаллургиялық процестерді интенсификациялау әдістері	56
1.3	Қазақстандағы қалайы металлургиясының қазіргі жағдайы 1 тарау бойынша қысқаша қорытынды	58 66
2	Техногендік және минералдық шикізатты қайта өңдеу мүмкіндігін зерттеу	66
2.1	Белогорск тау-кен байыту комбинатының қалдықтарынан қалайы алу процестерін зерттеу	66
2.2	Сырымбет кен орнының минералды шикізатынан қалайы алу процестерін зерттеу 2 тарау бойынша қысқаша қорытынды	82 87
3	Қалайы оксидтерінің тотықсыздануы кезіндегі жылулық құбылыстарды зерттеу	90
3.1	Тотықсыздандырғыштардың 4 түрін қолдана отырып 4 валентті оксидтен қалайыны тотықсыздандыру	94
3.2	Қазақстандық күріш қауызының көмегімен 4 валентті оксидтен қалайыны тотықсыздандыру 3 тарау бойынша қысқаша тұжырымдар	102 111
4	Электрондық қалдықтарды қайта өңдеу	113
4.1	Қалайыны бөліп алу мақсатында электрондық қалдықтарды қайта өңдеудің пирометаллургиялық әдістерін талдау	113
4.2	Электрондық қалдықтарды өңдеудің гидрометаллургиялық әдістерін талдау	118
4.3	Электрондық қалдықтардан қалайы алу процестерін зерттеу	126
	Қорытынды	141
	Әдебиеттер	144

Сапинов Р. В.

**ҚАЛАЙЫ ҚҰРАМДЫ ШИКІЗАТТЫ  
КЕШЕНДІ ҚАЙТА ӨНДЕУ**

Монография

Техникалық редактор З. С. Искакова  
Компьютерлік беттеу О. В. Саула

Басуға 10.06.2026 ж.

Әріп түрі Times.

Пішім 29,7 x 42 ¼. Офсеттік қағаз.

Шартты баспа табағы 9,0. Таралымы 500 дана

Тапсырыс № 4565

Toraighyrov University  
140008, Павлодар қ., Ломов к., 64