

INVESTIGATION OF POSSIBILITY OF MANGANESE ORE CONCENTRATION WASTES INVOLVEMENT IN INORGANIC MATERIALS PRODUCTION

Sh. N.Kubekova, V.I.Kapralova, A.S.Raimbekova*, I.U.Motovilov,
G.T.Ibraimova, N.A. Ihsan, V.E.Kuznetsov

Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: ainura_748@mail.ru

Abstract: *Introduction.* The problem of processing waste from the mining and metallurgical complex of the Republic of Kazakhstan, including manganese ore processing waste, is relevant both from a technological (expanding the raw material base and assortment of marketable products) and from a geo-ecological (minimizing waste, preserving resources and the environment) point of view. *The purpose of this work* is to study the possibility of processing manganese ore processing waste from some deposits in Kazakhstan into phosphating solutions. *Results and discussion.* Using electron-probe, energy-dispersive X-ray fluorescence, X-ray phase analysis, the material and mineral composition of manganese ore concentration wastes from the Borly, Zhayrem and Altyn-Shoko deposits was studied. It was found that the total content of soluble compounds in the productive solution of phosphate leaching of waste from Borly is 3.0-3.1 g/l with a ratio of total acidity to free acidity of 1.6-1.9, which excludes the possibility of using this solution to create anti-corrosion coatings. Productive solutions of phosphate leaching of manganese ore concentration wastes of Zhayrem and Altyn-Shoko deposits have total content of soluble dihydrogen phosphates of 26.0-29.3 g/l (Zhayrem) and 30.2-34.5 g/l (Altyn-Shoko) with total acidity to free acidity ratio of 1.8-2.7. *Conclusion.* The possibility of obtaining anticorrosive phosphating solutions based on manganese ore concentration wastes from the Zhaipem and Altyn-Shoko deposits is shown.

Keywords: manganese ores, concentration wastes, phosphating solutions, phosphoric acid leaching, productive solution

| | |
|--|--|
| <i>Sholpan Nakishbekovna Kubekova</i> | <i>Candidate of Technical Sciences; E-mail: s.kubekova@satbayev.university</i> |
| <i>Victoria Igorevna Kapralova</i> | <i>Doctor of Engineering; E-mail: v.kapralova@satbayev.university</i> |
| <i>Ainura Saginzhankyzy Raimbekova</i> | <i>Master of engineering; E-mail: a.raimbekova@satbayev.university</i> |
| <i>Igor Yurievich Motovilov</i> | <i>PhD; E-mail: i.motovilov@satbayev.university</i> |
| <i>Gulnur Talipbaevna Ibraimova</i> | <i>Master of engineering; E-mail: g.ibraimova@satbayev.university</i> |
| <i>Ikhsan Nuray Armankyzy</i> | <i>Student 4 years of study, EP 6B07116; E-mail: ikhsanuray@mail.ru</i> |
| <i>Kuznetsov Valeriy Evgenievich</i> | <i>Student 2 years of study, EP 6B07116; E-mail: balepa2311@gmail.com</i> |

Citation: Kubekova Sh.N., Kapralova V.I., Raimbekova A.S., Motovilov I.U., Ibraimova G.T., Ihsan N.A., Kuznetsov V.E. Investigation of possibility of manganese ore concentration wastes involvement in inorganic materials production. *Chem. J. Kaz.*, 2024, 4(88), 46-56. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2024-4.2710-1185.47>

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ВОВЛЕЧЕНИЯ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ МАРГАНЦЕВЫХ РУД В ПРОИЗВОДСТВО НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Ш.Н. Кубекова, В.И. Капралова, А.С. Раимбекова, И.Ю. Мотовилов,
Г.Т. Ибраимова, Н.А. Ихсан, В.Е. Кузнецов*

*Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева,
Алматы, Казахстан*

**E-mail: aimura_748@mail.ru*

Резюме. *Введение.* Проблема переработки отходов ГМК РК, в том числе отходов обогащения марганцевых руд, является актуальной как с технологической (расширение сырьевой базы и ассортимента товарной продукции), так и с геоэкологической (минимизация отходов, сохранение ресурсов и окружающей среды) точек зрения. *Целью данной работы* является исследование возможности переработки отходов обогащения марганцевых руд некоторых месторождений Казахстана на растворы фосфатирования. *Результаты и обсуждение.* С использованием электронно-зондового, энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового анализов изучен вещественный и минеральный состав отходов обогащения марганцевых руд месторождений Борлы, Жайрем и Алтын-Шоко. Установлено, что суммарное содержание растворимых соединений в продуктивном растворе фосфорнокислотного выщелачивания отходов м.Борлы составляет 3.0-3.1 г/л при отношении общей кислотности к свободной 1.6-1.9, что исключает возможность использования данного раствора для создания антикоррозионных покрытий. Продуктивные растворы фосфорнокислотного выщелачивания отходов обогащения руд месторождений Жайрем и Алтын-Шоко имеют суммарное содержание растворимых дигидрофосфатов 26.0-29.3 г/л (м.Жайрем) и 30.2-34.5 г/л (м.Алтын-Шоко) при отношении общей кислотности к свободной в пределах 1.8-2.7. *Заключение.* Показана возможность получения антикоррозионных фосфатирующих растворов на основе отходов обогащения марганцевых руд месторождений Жайрем и Алтын-Шоко.

Ключевые слова: марганцевые руды, отходы обогащения, растворы фосфатирования, фосфорнокислотное выщелачивание, продуктивный раствор

| | |
|--------------------------------------|---|
| <i>Кубекова Шолпан Накишбековна</i> | <i>Кандидат технических наук</i> |
| <i>Капралова Виктория Игоревна</i> | <i>Доктор технических наук</i> |
| <i>Раимбекова Айнур Сагинжанкызы</i> | <i>Магистр технических наук</i> |
| <i>Мотовилов Игорь Юрьевич</i> | <i>Доктор философии (PhD)</i> |
| <i>Ибраимова Гульнур Талипбаевна</i> | <i>Магистр технических наук</i> |
| <i>Ихсан Нурай Арманкызы</i> | <i>Студент 4 года обучения, ОП 6В07116 - ТОПуНМ</i> |
| <i>Кузнецов Валерий Евгеньевич</i> | <i>Студент 2 года обучения, ОП 6В07116 - ТОПуНМ</i> |

1. Введение

В настоящее время одной из острых мировых проблем, требующих внимания, является проблема накопления больших количеств не утилизируемых промышленных отходов, основными продуцентами которых являются горно-добывающие и обогатительные предприятия [1-4]. По сведениям авторов [5-6], в результате многолетней деятельности предприятий ГМК РК в хвостохранилищах и отвалах в настоящее время накоплено более 50 млрд. тонн промышленных отходов, занимающих огромные территории. Ежегодно это количество увеличивается (таблица 1).

Таблица 1 - Отходы обогатительных предприятий по областям РК [5]

| Наименование областей | Количество | Запасы, тыс.тонн | Площадь, км ² |
|------------------------|------------|------------------|--------------------------|
| Акмолинская | 11 | 76834.50 | 12.30 |
| Актюбинская | 8 | 30675.30 | 6.30 |
| Алматинская | 5 | 47914.90 | 2.99 |
| Восточно-Казахстанская | 39 | 887914.57 | 19.57 |
| Жамбулская | 6 | 44188.93 | 1.58 |
| Карагандинская | 37 | 2809342.13 | 89.20 |
| Костанайская | 4 | 611101.70 | 27.45 |
| Павлодарская | 2 | 8770.86 | 1.23 |
| Южно-Казахстанская | 5 | 142355.30 | 3.52 |

В то же время отвалы процессов обогащения руд содержат такие ценные компоненты, как соединения цветных металлов, которые могут быть применены для производства композитных вяжущих, огнеупоров, футеровочных материалов, минерального волокна и других видов продукции [7-9].

Переработка таких отходов особенно актуальна как с технологической (расширение сырьевых источников и ассортимента товарной продукции), так и с экологической точек зрения, поскольку позволяет решать вопросы геоэкологической безопасности в части минимизации образования отходов, сохранения минеральных ресурсов, энергосбережения, восстановления и сохранения окружающей среды. Однако до сих пор переработка отходов горнодобывающей промышленности не стала распространенной практикой для Казахстана и уровень их использования в настоящее время остается достаточно низким [5; 9].

Особый научный и практический интерес представляет вопрос утилизации отходов горнодобывающих и металлургических предприятий Республики Казахстан, осуществляющих добычу и обогащение марганцевых руд. Марганцевые минералы имеют схожие характеристики с нерудными минералами, что делает флотационное обогащение марганцевых руд на производстве менее эффективным и выводит на первый план применение в основном гравитационного обогащения. Это, в свою очередь, приводит к значительным потерям марганца с мелкими классами, остающимися в хвостах, которые в настоящее время не утилизируются [10]. В связи с этим актуальной становится задача поиска технических решений по вовлечению этих отходов в производство новых материалов.

Одним из возможных путей решения проблемы переработки вторичного марганецсодержащего сырья является создание на их основе таких перспективных антикоррозионных материалов как фосфатирующие растворы [11-12]. Однако известные фосфатирующие растворы, получаемые на основе индивидуальных солей марганца, в основном импортируются из

стран ближнего и дальнего зарубежья, поскольку собственное их производство в РК отсутствует, несмотря на наличие сырьевых ресурсов.

Целью данной работы является исследование возможности переработки отходов обогащения марганцевых руд некоторых месторождений Казахстана на растворы фосфатирования.

2. Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись отходы гравитационного обогащения первичных, а также окисленных марганцевых руд следующих месторождений Казахстана:

I – Борлы; II – Жайрем; III – Алтын-Шоко, первичная руда;

IV – Алтын-Шоко, окисленная руда.

Качественное и количественное определение основных и примесных элементов в объектах исследований проводился методом электронно-зондового анализа с помощью электронного микроскопа фирмы JEOL-733 с рентгеновским анализатором, а также рентгенофлуоресцентным анализом с использованием высокопроизводительного энергодисперсионного рентгеновского флуоресцентного спектрометра NEX CG компании Rigaku.

Фазовый состав отходов обогащения марганцевых руд были изучены методом рентгеновского дифрактометрического анализа, который проводился на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с $Cu_{K\alpha}$ – излучением, β -фильтр. Условия съемки дифрактограмм: $U=35$ кВ; $I=20$ мА; шкала: 2000 имп.; постоянная времени 2 с; съемка θ - 2θ ; детектор 2 град/мин. Расшифровка дифрактограмм проводилась по данным картотеки ICDD: База данных порошковых дифрактометров PDF2 (Powder Diffraction File) и дифрактограмм чистых от примесей минералов.

Содержание соединений марганца и железа в продуктивных растворах выщелачивания определяли фотоколориметрическим методом по известным методикам [13]. Содержание в растворах соединений кальция и магния определяли методом комплексонометрического титрования [13], а растворимых соединений кремния весовым методом [13].

3. Результаты и обсуждение

Вещественный состав исходных проб объектов исследований по данным электронно-зондового и рентгенофлуоресцентного анализом представлен в таблице 1, а минеральный состав по результатам РФА – в таблице 2.

Таблица 2 - Вещественный состав отвальных хвостов обогащения марганцевых руд некоторых месторождений Казахстана по данным электронно-зондового и рентгенофлуоресцентного анализов.

| Объект | Метод | Среднее содержание составляющих компонентов, масс.% (кислород по стехиометрии, нормализован) | | | | | | | | | | |
|--------|--------|--|------|--------------------------------|------------------|-----------------|------------------|-------|------------------|-------|------|------|
| | | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | SO ₃ | K ₂ O | CaO | TiO ₂ | MnO | FeO | BaO |
| I | Э/зонд | 0.00 | 0.00 | 4.86 | 79.04 | 0.00 | 0.36 | 0.00 | 0.00 | 10.51 | 5.23 | 0.00 |
| | ЭДРФ | 0.00 | 0.00 | 5.10 | 81.20 | 0.06 | 0.22 | 0.10 | 0.14 | 8.41 | 4.32 | 0.00 |
| II | Э/зонд | 0.96 | 1.56 | 3.50 | 24.34 | 1.09 | 0.77 | 54.42 | 0.56 | 10.12 | 2.67 | 0.00 |
| | ЭДРФ | 0.00 | 0.00 | 3.88 | 23.00 | 0.49 | 0.51 | 55.30 | 0.19 | 11.8 | 2.99 | 0.00 |
| III | Э/зонд | 1.06 | 1.35 | 3.08 | 19.60 | 0.27 | 0.48 | 61.15 | 0.39 | 7.46 | 5.16 | 0.00 |
| | ЭДРФ | 0.00 | 0.00 | 4.52 | 24.00 | 0.13 | 0.52 | 56.90 | 0.13 | 7.56 | 5.40 | 0.00 |
| IV | Э/зонд | 0.72 | 0.85 | 5.04 | 27.76 | 0.00 | 1.42 | 35.38 | 0.23 | 26.17 | 1.93 | 0.49 |
| | ЭДРФ | 0.00 | 0.00 | 5.57 | 32.20 | 0.00 | 1.01 | 34.60 | 0.16 | 23.20 | 2.02 | 0.17 |

Таблица 3 - Результаты РФА кристаллических фаз исходных проб отходов обогащения марганцевых руд некоторых месторождений Казахстана.

| Минерал | Химическая формула | Объекты исследований | | | |
|--------------------|---|----------------------|------|------|--------------|
| | | I | II | III | IV |
| | | Содержание, масс. % | | | |
| Кальцит | CaCO ₃ | 0.0 | 76.4 | 75.0 | 58.0 |
| Кварц | SiO ₂ | 76.7 | 16.4 | 15.0 | 38.0 |
| Каолинит | Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄ | 11.8 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| Браунит | (Mn ₂ O ₃) ₃ MnSiO ₃ | 0.0 | 2.4 | 0.0 | При- месь |
| Мангано-лангбейнит | K ₂ Mn ₂ ⁺² (SO ₄) ₃ | 0.0 | 0.0 | 5.0 | 0.0 |
| Пирролюзит | MnO ₂ | 6.8 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| Гематит | Fe ₂ O ₃ | 4.7 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| Альбит (ПШ) | Na(AlSi ₃ O ₈) | 0.0 | 4.9 | 5.0 | 2.0 |
| Хлорит | (Mg,Fe) ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·(Mg,Fe) ₃ (OH) ₆ | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2.0 |

Из результатов следует (таблицы 2-3), что основным компонентом хвостов обогащения первичных марганцевых руд является кальцит CaCO₃ (75.0÷76.4 масс.%) при содержании кальция 54.42÷61.15 масс.% CaO. Данные отходы также содержат кварц SiO₂ (15.0÷16.4 масс.%) и альбит Na(AlSi₃O₈) – 4.9÷5.0 масс.%. Марганец в хвостах обогащения руды месторождения Жайрем (проба II) присутствует в виде минерала браунита (Mn₂O₃)₃MnSiO₃ – 2.4 масс.% (таблица 3) с содержанием марганца 10.12 масс.%MnO (таблица 2).

В отходах обогащения первичной руды м.Алтын-Шоко (проба III) по данным РФА обнаружен минерал манганолангбейнит K₂Mn₂⁺²(SO₄)₃ в количестве 5.0 масс.% (таблица 3) с содержанием марганца – 7.46 масс.% MnO (таблица 2).

Основными кристаллическими фазами отходов обогащения окисленной руды м.Алтын-Шоко (проба IV) также являются кальцит – 58.0 масс.% (таблица 3) при содержании кальция 35.38 масс.%CaO (таблица 2) и кварц SiO_2 – 38.0 масс.% (таблица 2). Отмечено наличие полевого шпата (2 масс.%) и хлорита (2 масс.%) (таблица 3). Окристаллизованные минералы марганца в отходах обогащения данной руды по результатам РФА присутствуют в виде примеси браунита (таблица 3). Хотя по результатам электронно-зондового и рентгенофлуоресцентного анализов содержание соединений марганца в отходах обогащения окисленной руды м.Алтын-Шоко довольно значительное и составляет 23.20-26.17 масс.% MnO (таблица 2).

Основными кристаллическими фазами отходов обогащения руды м.Борлы являются кварц SiO_2 – 76.7 масс.% и глинистый минерал каолинит $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ – 11.8 масс.% при отсутствии кальцита (таблица 3). Марганец присутствует в виде минерала пиролюзита MnO_2 – 6.8 масс.% с содержанием марганца 10.51 масс.% MnO (таблица 2). В отходах также содержится гематит Fe_2O_3 – 4.7 масс.% (таблица 3).

Для выявления возможности переработки отходов обогащения марганцевых руд на антикоррозионные растворы фосфатирования был изучен процесс фосфорнокислотного выщелачивания основных компонентов вышерассмотренных отходов обогащения марганцевых руд. В качестве выщелачивающего реагента был использован 40 %-ный раствор ортофосфорной кислоты. Выщелачивание проводили при соотношении Т:Ж = 1:25, температурах 25°C и 50°C при постоянном перемешивании пульпы и времени выщелачивания 30 мин. После окончания процесса выщелачивания пульпу фильтровали через плотный фильтр. Остаток твердого высушивали при 105°C в течение часа и рассчитывали общую растворимость отходов обогащения в растворе фосфорной кислоты по потере массы твердого (отн.%). Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Общая растворимость отходов обогащения марганцевых руд некоторых месторождений Казахстана в 40%-ной фосфорной кислоте в зависимости от температуры и общая и свободная кислотность продуктивных растворов.

| Объект исследований | Температура, °C | Растворимость, отн.% | Концентрация солей в растворе, г/л | Общая кислотность $K_{\text{общ}}$, точек | Свободная кислотность, $K_{\text{своб}}$, точек | $K_{\text{общ}}/K_{\text{своб}}$ |
|---------------------|-----------------|----------------------|------------------------------------|--|--|----------------------------------|
| I | 25 | 7.2 | 3.0 | 21.2 | 13.2 | 1.6 |
| | 50 | 7.6 | 3.1 | 21.4 | 11.2 | 1.9 |
| II | 25 | 60.1 | 26.0 | 21.6 | 10.6 | 2.1 |
| | 50 | 69.2 | 29.3 | 20.8 | 9.6 | 2.2 |
| III | 25 | 73.4 | 34.5 | 21.5 | 11.8 | 1.8 |
| | 50 | 69.3 | 30.2 | 20.3 | 10.2 | 2.0 |
| IV | 25 | 55.0 | 25.8 | 21.4 | 8.9 | 2.4 |
| | 50 | 56.8 | 26.6 | 20.5 | 7.6 | 2.7 |

Фильтрат после выщелачивания отходов обогащения был проанализирован на условно-общую $K_{\text{общ}}$ и свободную $K_{\text{своб}}$ кислотность, поскольку эти показатели в промышленности определяют качество растворов фосфатирования [12]. Условно-общую кислотность (суммарное содержание свободной фосфорной кислоты и фосфат-ионов) определяли титрованием пробы с индикатором фенолфталеином 1 М раствором NaOH. Свободную кислотность (содержание только свободной фосфорной кислоты) определяли титрованием 1 М раствором NaOH в присутствии индикатора метилоранжа. При этом в практике фосфатирования принято количество миллилитров щелочи, пошедшей на титрование условно выражать в точках, то есть 1 мл – 1 точка. Полученные результаты также представлены в таблице 4.

Из результатов следует, что минимальной растворимостью в 40 %-ном растворе H_3PO_4 – 7.2-7.6 отн.% обладают отходы обогащения руды м.Борлы при суммарном содержании растворимых соединений в фильтрате 3.0-3.1 г/л (таблица 4, проба I). Тогда как концентрация солей в известном растворе фосфатирования должна составлять 30-35 г/л [12]. Соотношение $K_{\text{общ}}/K_{\text{своб}}$ составляет 1.6-1.9. Низкое солесодержание и высокая свободная кислотность исключает возможность формирования качественных фосфатных покрытий на стали, что не позволяет рекомендовать отходы обогащения руды м.Борлы как сырье для получения фосфатирующих концентратов.

Наибольшей растворимостью в H_3PO_4 обладают хвосты обогащения руд месторождений Жайрем (60.1-69.2 отн.%) и Алтын-Шоко (73.4-69.3 отн.%). Снижение концентрации H_3PO_4 , как и повышение температуры выщелачивания ускоряет процесс гидролитической деструкции первичных фосфатов железа и марганца с образованием нерастворимых гидро- и ортофосфатов, остающихся в твердой фазе, что и подтверждают результаты РФА (таблица 5) и электронно-зондового анализа (таблица 6).

Таблица 5 - Результаты РФА кристаллических фаз твердых остатков после выщелачивания фосфорной кислотой отходов обогащения марганцевых руд.

| Минерал, химическая формула | Объекты исследований | | | | | | | |
|---------------------------------------|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| | I | | II | | III | | IV | |
| | Температура выщелачивания, °C | | | | | | | |
| | 25 | 50 | 25 | 50 | 25 | 50 | 25 | 50 |
| Содержание, % | | | | | | | | |
| Кальцит, $CaCO_3$ | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| Кварц, SiO_2 | 91.0 | 95.0 | 77.0 | 80.0 | 67.0 | 68.0 | 86.0 | 84.0 |
| Каолинит, $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ | 7.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| Браунит, $(Mn_2O_3)_3MnSiO_3$ | 1.0 | 1.0 | 10.0 | 8.0 | 4.0 | 3.0 | 4.0 | 3.0 |
| Пирролюзит, MnO_2 | 2.0 | 4.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 5.0 | 6.0 |
| Липскомбит, $Fe_{1.375}(PO_4)(OH)$ | 0.0 | 0.0 | 3.0 | 4.0 | 0.0 | 1.0 | 0.0 | 0.0 |
| Серрабранканит, $MnPO_4 \cdot H_2O$ | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 8.0 | 8.0 | 0.0 | 0.0 |
| Альбит, $Na(AlSi_3O_8)$ | 0.0 | 0.0 | 10.0 | 8.0 | 21.0 | 20.0 | 2.0 | 4.0 |

Таблица 6 - Вещественный состав твердых остатков после фосфорнокислотного выщелачивания отходов обогащения марганцевых руд некоторых месторождений РК в зависимости от температуры.

| Об-ект | Тем-пе-ра-тура, °С | Содержание компонентов, масс.% (кислород по стехиометрии, нормализован) | | | | | | | | | | |
|--------|--------------------|---|------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|------|------------------|-------|-------|
| | | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | SO ₃ | K ₂ O | CaO | TiO ₂ | MnO | FeO |
| I | 25 | 0.00 | 0.00 | 5.11 | 80.25 | 0.00 | 0.00 | 0.55 | 0.00 | 0.00 | 8.77 | 5.32 |
| | 50 | 0.00 | 0.00 | 5.03 | 82.03 | 0.00 | 0.00 | 0.51 | 0.00 | 0.00 | 8.25 | 4.18 |
| II | 25 | 2.43 | 2.68 | 8.49 | 64.24 | 0.66 | 0.74 | 1.93 | 0.49 | 1.28 | 11.45 | 5.61 |
| | 50 | 2.65 | 1.87 | 6.55 | 61.96 | 2.58 | 0.97 | 1.54 | 0.59 | 1.47 | 13.79 | 6.03 |
| III | 25 | 2.69 | 1.46 | 8.80 | 59.35 | 7.38 | 0.00 | 2.30 | 0.46 | 0.49 | 8.59 | 8.48 |
| | 50 | 2.71 | 1.52 | 7.17 | 58.85 | 7.24 | 0.00 | 1.17 | 0.25 | 0.45 | 10.16 | 10.48 |
| IV | 25 | 0.81 | 1.07 | 7.23 | 48.31 | 0.93 | 0.00 | 3.93 | 0.23 | 0.13 | 34.40 | 2.96 |
| | 50 | 0.72 | 0.82 | 6.18 | 51.00 | 1.63 | 0.00 | 1.58 | 0.25 | 0.30 | 34.70 | 2.82 |

Солесодержание в продуктивных растворах выщелачивания отходов обогащения первичных руд составляет (26.0-29.3) г/л (м.Жайрем) и (34.5-30.2) г/л (м.Алтын-Шоко). Соотношение $K_{\text{общ}}/K_{\text{своб}}$ находится в пределах 1.8-2.2 (таблица 4).

Концентрационный состав растворов выщелачивания отходов обогащения марганцевых руд месторождений Жайрем и Алтын-Шоко по основным компонентам, определенный по результатам химического анализа представлен в таблице 7.

Таблица 7 - Концентрация компонентов в продуктивных растворах выщелачивания в зависимости от температуры.

| Объект исследов-аний | Темпе-ра-тура °С | Концентрация компонентов в пересчете на оксиды, г/л | | | | | |
|----------------------|------------------|---|--------------------------------|------------------|-------|------|------|
| | | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | MnO | FeO |
| II | 20 | 0.21 | 0.05 | 0.00 | 22.88 | 2.56 | 0.20 |
| | 50 | 0.43 | 0.66 | 2.70 | 23.49 | 2.85 | 0.37 |
| III | 20 | 0.00 | 1.00 | 3.86 | 26.72 | 2.48 | 1.48 |
| | 50 | 0.00 | 1.16 | 3.40 | 26.74 | 2.20 | 1.13 |
| IV | 20 | 0.00 | 0.50 | 4.30 | 16.36 | 0.37 | 0.06 |
| | 50 | 0.00 | 1.40 | 4.00 | 16.37 | 4.02 | 0.40 |

Из результатов следует, что основными компонентами растворов выщелачивания отходов обогащения марганцевых руд месторождений Жайрем и Алтын-Шоко являются дигидрофосфаты кальция, марганца, железа и алюминия, что позволяет рекомендовать их в качестве растворов фосфатирования для формирования на стальных конструкциях конверсионных защитных покрытий.

4. Заключение

Проведено комплексное исследование вещественного и минерального состава отходов обогащения марганцевых руд месторождений Борлы, Жайрем и Алтын-Шоко. Выявлено, что основными фазами отходов

обогащения руды м.Борлы являются кварц (76.7%) и каолинит (11.8%). Марганец присутствует в виде пиролюзита с содержанием 8.41-10.51 масс.% MnO. Основной фазой отходов обогащения первичных руд месторождений Жайрем и Алтын-Шоко является кальцит – 75-76 масс.%. Марганец представлен в виде минерала браунита $(Mn_2O_3)_3MnSiO_3$ с содержанием 10-11 масс.% MnO (м.Жайрем) или манганолангбейнита $K_2Mn^{2+}(SO_4)_3$ с содержанием марганца 7.5 масс.% MnO (м.Алтын-Шоко). Отходы обогащения окисленных руд м.Алтын-Шоко содержат кальцит (58 %) и кварц (38%). Окристаллизованные соединения марганца в этих отходах по результатам РФА отсутствуют, хотя по данным электронно-зондового и энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализов содержание марганца здесь наиболее высокое - 23-26 масс.% MnO. Установлено, что суммарное содержание растворимых соединений в продуктивном растворе фосфорнокислотного выщелачивания отходов м.Борлы составляет 3.0-3.1 г/л при отношении общей кислотности к свободной 1.6-1.9, что исключает возможность использования данного раствора для создания антикоррозионных покрытий. Продуктивные растворы фосфорнокислотного выщелачивания отходов обогащения марганцевых руд месторождений Жайрем и Алтын-Шоко имеют суммарное содержание растворимых дигидрофосфатов 26.0-29.3 г/л (м.Жайрем) и 30.2-34.5 г/л (м.Алтын-Шоко) при отношении общей кислотности к свободной в пределах 1.8-2.7, что позволяет рекомендовать их в качестве растворов фосфатирования для защиты стальных конструкций от коррозии.

Финансирование. Данная работа выполнена по НИП АР23489432 по теме: «Новые конверсионные антикоррозионные покрытия на основе отходов обогащения марганцевых руд Казахстана» на 2024-2026 годы, финансируемым Комитетом науки Министерства науки и высшего образования РК.

Конфликт интересов: конфликт интересов между авторами отсутствует.

БЕОРГАНИКАЛЫҚ МАТЕРИАЛДАРДЫ ӨНДІРУГЕ МАРГАНТІ РУДАЛАРЫНЫҢ ҚАЛДЫҚТАРЫН БАЙЫТУ МҮМКІНДІГІН ЗЕРТТЕУ

*Ш.Н. Кубекова, В.И. Капралова., А.С. Райымбекова *, И.Ю. Мотовилов, Г.Т. Ибраимова, Н.А. Ихсан, В.Е. Кузнецов*

Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық зерттеу техникалық университеті, Алматы, Қазақстан
*E-mail: ainura_748@mail.ru

Түйіндемe. *Kіpіcне.* ҚР Тау-кен металлургия комбинатының қалдықтарын, оның ішінде марганец кендерін байыту қалдықтарын қайта өңдеу проблемасы технологиялық (шикізат базасын және тауар өнімінің ассортиментін кеңейту), сондай-ақ геоэкологиялық (қалдықтарды азайту, минералдық ресурстар мен қоршаған ортаны сақтау) көзқарастарымен өзекті болып табылады. *Бұл жұмыстың мақсаты* қалдықтарды қайта өңдеу Қазақстанның кейбір кен орындарының марганец кендерін фосфаттау ерітінділеріне байыту мүмкіндігін зерттеу болып табылады. *Нәтижелер және талқылау.* Электрондық-зондты, энергодисперсиялық рентген-флуоресцентті, рентген-фазалық талдауларды пайдалана отырып, Борлы, Жайрем және Алтын-Шоко Марганец кенінің байыту қалдықтарының минералдық құрамы зерттелді. Борлы кен орнының қалдықтарын фосфорқышқылды шаймалаудың өнімді ерітіндісіндегі еритін қосылыстардың жиынтық құрамы

3.0-3.1 г / л, ал жалпы кышкылдықтың бос кышкылдыққа қатынасы 1.6-1.9 құрайтыны анықталды, бұл ерітіндіні коррозияға қарсы жабындарды жасау үшін пайдалану мүмкіндігін жоққа шығарады. Жәйрем және Алтын-Шоко кен орындарының марганец кендерін байыту қалдықтарын фосфор қышқылымен шаймалаудың өнімді ерітінділерінде жалпы кышкылдығы бос кышкылдыққа қатынасы 1.8-2.7 шегінде, ал еритін дигидрофосфаттардың жиынтық құрамы 26.0-29.3 г/л (Жәйрем кен орны) және 30.2-34.5 г/л (Алтын-Шоко кен орны) болады. *Қорытынды.* Жәйрем және Алтын-Шоко кен орындарының марганец кендерін байыту қалдықтары негізінде коррозияға қарсы фосфаттаушы ерітінділер алу мүмкіндігі көрсетілген.

Түйінді сөздер: марганец кендері, байыту қалдықтары, фосфаттау ерітінділері, фосфор қышқылы сілтілеу, өнімді ерітінді

| | |
|--------------------------------------|---|
| <i>Кубекова Шолпан Накишбековна</i> | <i>Техника ғылымдарының кандидаты</i> |
| <i>Капралова Виктория Игоревна</i> | <i>Техника ғылымдарының докторы</i> |
| <i>Раимбекова Айнур Сагинжанқызы</i> | <i>Техника ғылымдарының магистрі</i> |
| <i>Мотовилов Игорь Юрьевич</i> | <i>Философия докторы (PhD)</i> |
| <i>Ибраимова Гульнур Талипбаевна</i> | <i>Техника ғылымдарының магистрі</i> |
| <i>Ихсан Нурай Арманқызы</i> | <i>4-ші оқу жылының студенті, 6B07116 БББ</i> |
| <i>Кузнецов Валерий</i> | <i>2-ші оқу жылының студенті, 6B07116 БББ</i> |

Список литературы:

- Нурпеисова М.Б., Естемесов З.А., Бекбасаров Ш.С. Переработка отходов – одно из ключевых направлений развития бизнеса. *Сб. трудов МНК «Инновационные технологии в геoinформационной цифровой инженерии, Алматы, КазННТУ. 2022*, 191-198.
- Уженов Б.С., Мазуров А.К., Селифонов Е.М. и др. Состояние сырьевой базы железных, марганцевых и хромитовых руд Казахстана и перспективы развития черной металлургии на период до 2030 года. *Индустрия Казахстана, 2003*, №10(18), 23-24. DOI: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=vhsnhr>
- Балашов В.В. Ресурсы отвалов и отходов обогащения предприятий горной и металлургической промышленности. *Черн. мет-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». 1993*, №7, 20-27.
- Нефедова И.Н., Лотов В.А., Крашенинникова Н.С. Техногенные отходы как дополнительный источник сырья. *Успехи современного естествознания.*, **2004**, №4, 148-149. DOI: <https://natural-sciences.ru/article/view?id=12590>
- Нурпеисова М.Б., Темірханов К.К., Габбасов С.Г. Техногенные отходы – вторичное сырье. *Сб.материалов международной научно-практической конференции «Сейфуллинские чтения – 19», посвященной 110-летию М.А. Гендельмана». 2023*, Т. I, Ч. IV, 312-316. ISBN: 978-601-257-234-6. DOI: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=herhlp>
- Информационный обзор по результатам ведения Государственного кадастра отходов за 2021 год (*ecogofond.kz*). DOI: https://ecogofond.kz/wp-content/uploads/2022/12/Informacionnyj-obzor_2021.pdf
- Шаповалов В.В., Козырь Д.А. Ресурсосберегающая технология утилизации породных отвалов горнодобывающих производств. *Известия Томского политехнического университета, Инжиниринг георесурсов.*, **2023**, Т. 334, №4, 175-184. DOI:10.18799/24131830/2023/4/3965
- Salguero E, Grande J.A., Vabnte T, Garrido R., Мл. de К Топе., Fortes J.C., Sanchez A. Recycling of manganese gangue materials from waste-dumps in the Iberian Pyrite Belt - Application as filler for concrete production. *Construction and Building Materials.*, **2014**. vol. 54. 363-368. DOI:10.1016/J.CONBUILDMAT.2013.12.082
- Kubekova S.N., Kapralova V.I., Ibraimova G.T., Raimbekova A.S. Mechanically activated silicon-phosphorus fertilisers based on the natural and anthropogenic raw materials of Kazakhstan.

Journal of Physics and Chemistry of Solids., **2022**, Volume 162, 110518.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2021.110518>

10. Ужкенов Б.С., Мазуров А.К., Селифонов Е.М. и др. Состояние сырьевой базы железных, марганцевых и хромитовых руд Казахстана и перспективы развития черной металлургии на период до 2030 года. *Индустрия Казахстана*. **2003**, №10(18), 23-24.
DOI: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=vhsnrx>

11. Герасимов А.А. Фосфатирование и оксидирование сталей, цинковых покрытий и сплавов. *Коррозия: материалы, защита*. **2008**, №11, 42-44.
DOI: <https://library.bmstu.ru/Catalog/Details/198866>

12. Хаин И.И. Теория и практика фосфатирования металлов. *Л. Химия*. **1973**.
DOI: <https://i.twirpx.link/file/2447900/>

13. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. *Л. Химия*, **1973**. DOI: <https://urss.ru/cgi-bin/db.pl?lang=Ru&blang=ru&page=Book&id=276029>

References

1. Nurpeisova M.B., Estemesov Z.A, Bekbasarov Sh.S. Waste recycling is one of the key areas of business development. *Sat. proceedings of MNC "Innovative technologies in geoinformation digital engineering", Almaty: KazNITU*. **2022**, 191-198. (In Russian).

2. Uzhkenov B.S., Mazurov A.K., Selifonov E.M. et al. State of the raw material base of iron, manganese and chromite ores in Kazakhstan and prospects for the development of ferrous metallurgy for the period until 2030. *Industry of Kazakhstan*. **2003**, №10(18), 23-24. DOI: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=vhsnrx>

3. Balashov V.V. Resources of dumps and processing waste from mining and metallurgical industries. *Black met-giya. Bull. Institute "Chermetinformatsiya"*. **1993**, №7, 20-27. (In Russian).

4. Nefedova I.N., Lotov V.A., Krashennnikova N.S. Technogenic waste as an additional source of raw materials. *Advances of modern natural science*. **2004**, №4, 148-149. DOI: <https://natural-sciences.ru/ru/article/view?id=12590>

5. Nurpeisova M.B., Temirkhanov K.K., Gabbasov S.G. Technogenic waste – secondary raw materials. *Collection of materials from the international scientific and practical conference "Seifullin Readings – 19", dedicated to the 110th anniversary of M.A. Gendelman"*. **2023**, T. I, Part IV, 312-316. ISBN: 978-601-257-234-6. DOI: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=herhlp>

6. Information review on the results of maintaining the State Waste Cadastre for 2021 (*ecogofond.kz*). DOI: https://ecogofond.kz/wp-content/uploads/2022/12/Informacionnyj-obzor_2021.pdf

7. Shapovalov V.V., Kozyr D.A. Resource-saving technology for recycling rock dumps from mining industries. *News of Tomsk Polytechnic University, Engineering of Georesources*, **2023**, T. 334. №4, 175-184. DOI: [10.18799/24131830/2023/4/3965](https://doi.org/10.18799/24131830/2023/4/3965)

8. Salguero E, Grande J.A., Vabnte T, Garrido R., М.Л. de K Топе,., Fortes J.C., Sanchez A. Recycling of manganese gangue materials from waste-dumps in the Iberian Pyrite Bex - Application as filler for concrete production. *Construction and Building Materials*. **2014**. vol. 54. 363-368. DOI: [10.1016/J.CONBUILDMAT.2013.12.082](https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2013.12.082)

9. Kubekova S.N., Kapralova V.I., Ibraimova G.T., Raimbekova A.S. Mechanically activated silicon-phosphorus fertilisers based on the natural and anthropogenic raw materials of Kazakhstan. *Journal of Physics and Chemistry of Solids.*, **2022**, Volume 162, 110518.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2021.110518>

10. Uzhkenov B.S., Mazurov A.K., Selifonov E.M. et al. State of the raw material base of iron, manganese and chromite ores in Kazakhstan and prospects for the development of ferrous metallurgy for the period until 2030. *Industry of Kazakhstan*. **2003**, №10(18), 23-24. DOI: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=vhsnrx>

11. Gerasimov A.A. Phosphating and oxidation of steels, zinc coatings and alloys. *Corrosion: materials, protection* **2008**, №11, 42-44. DOI: <https://library.bmstu.ru/Catalog/Details/198866>

12. Khain I.I. Theory and practice of metal phosphating. *L. Chemistry*. **1973**. DOI: <https://i.twirpx.link/file/2447900/>

13. Lurie Y.Y. Unified methods of water analysis. Ed. Prof. *L. Chemistry*. **1973**. DOI: <https://urss.ru/cgi-bin/db.pl?lang=Ru&blang=ru&page=Book&id=276029>