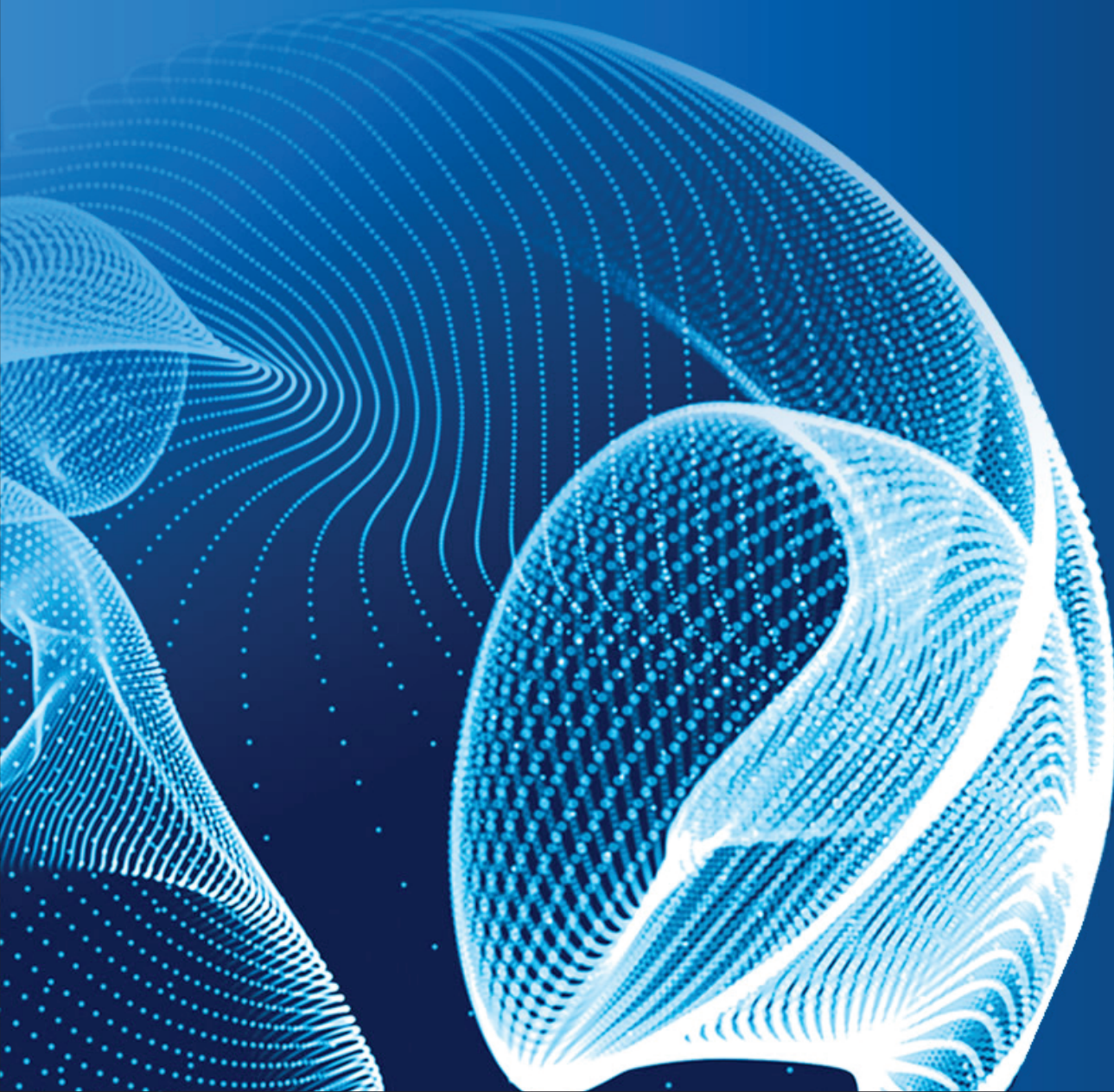


ENGINEERING JOURNAL of Satbayev University

Volume 144 (Issue 1)
February 2022



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



ENGINEERING JOURNAL OF SATBAYEV UNIVERSITY

144 (1)

EDITORIAL TEAM

Ata Utku AKÇİL, PhD, professor, Suleyman Demirel University, Turkey

Alma A. Bekbotaeva, Ph.D., associate professor, Geology and Oil-gas Business Institute, KazNRTU, Kazakhstan

Adilkhan B. Baibatsha, doctor of geological and mineralogical sciences, professor, Geology and Oil-gas Business Institute, KazNRTU, Kazakhstan

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

Madina B. Barmenshinova, candidate of technical sciences, Mining and Metallurgical Institute, KazNRTU, Kazakhstan

Omirsirik S. Baigenzhanov PhD, associate professor, Mining and Metallurgical Institut, KazNRTU, Kazakhstan

Tatiana A. Chepushtanova PhD, candidate of technical sciences, Mining and Metallurgical Institute, KazNRTU, Kazakhstan

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

Vasily G. Lozinsky, National TU Dnipro Polytechnic, Ukraine

Serik K. Moldabaev, doctor of technical sciences, professor, Mining and Metallurgical Institute, KazNRTU, Kazakhstan

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

Kanai B. Rysbekov, candidate of technical sciences, associate professor, Mining and Metallurgical Institute, KazNRTU, Kazakhstan

Seltmann Reimar, PhD, professor, Director of the Earth Sciences Department, Center for Russian and Central Asian Mineral Research (CERCAMS), Great Britain

Atsushi Shibayama, Ph.D., professor, Akita University, Japan

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

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

Khalidilla A. Yusupov, doctor of technical sciences, professor, Mining and Metallurgical Institute, KazNRTU, Kazakhstan

Executive secretary

Gulziya Burshukova, PhD, associate professor, KazNRTU, Kazakhstan

РЕДАКЦИЯ АЛҚАСЫ

Ата Утку (Ata Utku AKÇIL), Ph.D., профессор, Сүлейман Демирел Университеті, Түркия

Бекботаева Алма Анарбекқызы, Ph.D., қауымдастырылған профессор, Геология және мұнай-газ ісі институты, ҚазҰЗТУ, Қазақстан

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

Атак Баскетин (Atac Bascetin), Ph.D., профессор, Ыстамбұл техникалық университеті, Түркия

Барменшинова Мадина Богембаевна, т.ғ.к., Тау-кен-металлургия институты, ҚазҰЗТУ, Қазақстан

Байгенженов Өмірсерік Сабыржанұлы, Ph.D., қауымдастырылған профессор, Тау-кен-металлургия институты, ҚазҰЗТУ, Қазақстан

Чепуштанова Татьяна Александровна, Ph.D., т.ғ.к., Тау-кен-металлургия институты, ҚазҰЗТУ, Қазақстан

Агата Дучмаль-Черникевич (Agata Duczmal-Czernikiewicz), Ph.D., хабилит.доктор, профессор, Адам Мицкевич Университеті, Польша

Лозинский Василий Григорьевич, "Днепр политехникасы" Ұлттық техникалық университеті, Украина

Молдабаев Серік Құрашұлы, т.ғ.д., профессор, Тау-кен-металлургия институты, ҚазҰЗТУ, Қазақстан

Бражендра Мишра (Brajendra Mishra), Ph.D., профессор, Вустер политехникалық институты, АҚШ

Рысбеков Қанай Бахытұлы, т.ғ.к., қауымдастырылған профессор, Тау-кен-металлургия институты, ҚазҰЗТУ, Қазақстан

Зельтман Реймар (Seltmann Reimar), Ph.D., профессор, Жер туралы ғылымдар бөлімінің директоры, Ресей және Орта Азия минералды зерттеулер орталығы (CERCAMS), Ұлыбритания

Атсуши Шибаяма (Atsushi Shibayama), Ph.D., профессор, Акита Университеті, Жапония

Сдвижкова Олена Олександровна, т.ғ.д., профессор, "Днепр политехникасы" Ұлттық техникалық университеті, Украина

Пенг Супинг (Peng Suping), профессор, академик, Қытай тау-кен университеті, ҚХР

Юсупов Халидилла Абенович, т.ғ.д., профессор, Тау-кен-металлургия институты, ҚазҰЗТУ, Қазақстан

Жауапты хатшы

Буршукова Гулзия Адилбековна, Ph.D., қауымдастырылған профессор, ҚазҰЗТУ, Қазақстан

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Ата Утку (Ata Utku AKÇIL), доктор философии, профессор Университета Сулеймана Демиреля, Турция

Бекботаева Алма Анарбековна, Ph.D., ассоциированный профессор, Институт геологии и нефтегазового дела КазННТУ, Казахстан

Байбатша Әділхан Бекділдаұлы, доктор геолого-минералогических наук, профессор, Институт геологии и нефтегазового дела КазННТУ, Казахстан

Атак Баскетин (Atac Bascetin), Ph.D., профессор, Стамбульский технический университет, Турция

Барменшинова Мадина Богембаевна, кандидат технических наук, Горно-металлургический институт КазННТУ, Казахстан

Байгенженов Омирсерик Сабыржанович, к.т.н., ассоциированный профессор, Горно-металлургический институт КазННТУ, Казахстан

Чепуштанова Татьяна Александровна, Ph.D., к.т.н., Горно-металлургический институт КазННТУ, Казахстан

Агата Дучмаль-Черникевич (Agata Duczmal-Czernikiewicz), Ph.D., хабилит.доктор, профессор Университета Адама Мицкевича, Польша

Лозинский Василий Григорьевич, Национальный технический университет «Днепровская политехника», Украина

Молдабаев Серик Курашович, доктор технических наук, профессор, Горно-металлургический институт КазННТУ, Казахстан

Бражендра Мишра (Brajendra Mishra), Ph.D., профессор, Вустерский политехнический институт, USA

Рысбеков Канай Бахытович, кандидат технических наук, ассоциированный профессор, Горно-металлургический институт КазННТУ, Казахстан

Зельтманн Реймар (Selmann Reimar), Ph.D., профессор, директор отдела наук о Земле Центра изучения полезных ископаемых России и Центральной Азии (CERCAMS), Великобритания

Атсуши Шибаяма (Atsushi Shibayama), Ph.D., профессор, Университет Акита, Жапония

Сдвижкова Олена Александровна, доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Днепровская политехника», Украина

Пенг Супинг (Peng Suping), профессор, академик, Китайский горный университет, Китай

Юсупов Халидилла Абенович, доктор технических наук, профессор, Горно-металлургический институт КазННТУ, Казахстан

Ответственный секретарь

Буршукова Гулзия Адилбековна, Ph.D., ассоциированный профессор, КазННТУ, Казахстан

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2022.i1.01>

Synthesis of sodium ferrite and differential thermal analysis of charge for its production

Ye.I. Kuldeyev¹, S.S. Temirova^{1*}, M.N. Kvyatkovskaya¹, I.G. Busygin²

¹Institute of Metallurgy and Beneficiation, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

²Gubkinsky Engineering and Technology Center, Orenburg, Russia

*Corresponding author: stemirova@mail.ru

Abstract. The article presents a review of scientific works related to the research of methods intended to obtain iron-containing reagents, and their properties for the dissolved hydrogen sulfide neutralization in wastewater. It is summarized that sodium ferrite can be one of the perspective reagents for hydrogen sulfide removal. The desulfurization process efficiency depends on the $\text{Fe}(\text{OH})_3$ activity formed during sodium ferrite hydrolysis. The sodium ferrite synthesis with the help of thermal interaction of iron oxide with soda as well as sintering of iron sands (alumina production waste) with soda is described herein. The X-ray diffraction analysis results for the products obtained showed that sodium ferrite monophase was formed at 900°C and exposure time of 1 h, whereas the compound $\text{Na}(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})\text{O}_2$ that is an isomorphous mixture of ferrite and sodium aluminate was formed under optimal process parameters - 1000°C and exposure time of 1 h, when the reactive iron oxide was replaced with ferrous sands. The phase transformation of the furnace charge consisting of iron sands and soda was studied with the use of differential thermal analysis, and the formation of the $\text{Na}(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})\text{O}_2$ compound was established. A complex iron-containing coagulant for tests intended to treat wastewater from hydrogen sulfide was obtained with the use of sodium ferrite.

Keywords: wastewater, hydrogen sulfide removal, iron sands, sodium ferrite, X-ray phase analysis, differential thermal analysis.

1. Введение

В настоящее время отмечается устойчивая тенденция к повышению сульфатов в природных источниках воды, что приводит к соответствующему росту концентрации сульфатов и сульфидов в сточных водах.

Существуют различные методы и технологии нейтрализации растворенного сероводорода: физико-химические, химические и биологические.

Автором [1] предлагается следующая классификация методов удаления из воды сероводорода (сульфидов) (рисунок 1). Согласно этой классификации, физико-химические методы удаления сероводорода из воды основаны на выделении из воды молекулярного сероводорода физическими воздействиями без каких-либо химических реагентов. Воздействие заключается в переводе сероводорода из водной системы в газовую фазу при соответствующих условиях, в числе которых: создание большой поверхности раздела фаз (вариант пленочной дегазации), повышение температуры воды (термическая деаэрация), либо понижение давления до уровня, при котором вода закипает без дополнительного подогрева (вакуумная дегазация).

В водах с $\text{pH} > 8.5$ сероводород преимущественно находится в виде сульфида и гидросульфида и для перевода его в молекулярную форму H_2S для последующей дегазации необходимо подкисление воды до $\text{pH} 5$ и ниже. Негативный фактор физических методов - выбросы сероводорода в атмосферу, предельно допустимая концентра-

ция которого в воздухе населенных мест составляет 0.008 мг/м^3 .

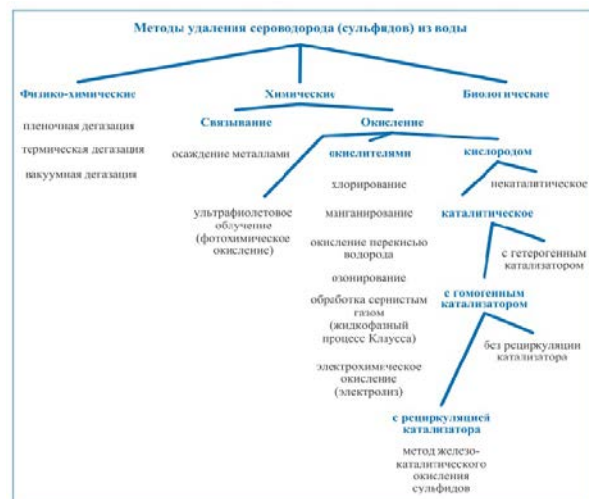


Рисунок 1. Классификация методов удаления сероводорода из воды

Химические (реагентные) методы выделения сероводорода и его последующей утилизации в виде серосодержащих осадков основаны на окислении сульфидов до элементарной серы реагентами-окислителями (кислород, озон, перекись водорода, хлор, диоксид хлора, гипохлорит натрия, хлорная известь, йод, диоксид марганца, перман-

ганат калия) с последующим извлечением ее из воды отстаиванием, фильтрованием, флотацией или другими методами). Все представленные реагенты требуют большого удельного расхода, многие из них – особых мер безопасности при их хранении и использовании. Способы химического осаждения сероводорода основаны на его свойстве образовывать с большинством металлов нерастворимые в воде сульфиды. Образующиеся осадки подлежат либо захоронению, либо переработке. В промышленных масштабах данный метод реализуется путем обработки воды железосодержащими коагулянтами, в результате чего образуется нерастворимый в воде сульфид железа, осаждаемый в специальных отстойниках.

Основные недостатки при использовании реагентов-окислителей связаны со вторичным загрязнением водных растворов соединениями марганца, хлоридами и пероксидами, которые оказывают отрицательное воздействие на окружающую среду.

Более перспективными решениями по очистке высококонцентрированных сульфидсодержащих вод представляются методы, основанные на связывании сероводорода в нерастворимый сульфид металла. Образующийся сульфид железа отделяют от воды отстаиванием и регенерируют продувкой воздухом.

В исследовании [2] предлагается новый аэрируемый биофильтр на основе шлама квасцов для удаления H_2S в сточных водах. Был разработан новый аэрируемый биофильтр с вертикальным потоком (Al-OAF) на основе шлама квасцов, предназначенный для удаления загрязняющих веществ из сточных вод и одновременного удаления H_2S , образующегося на очистных сооружениях. Результаты показали, что три колонки показали высокую эффективность удаления ($> 98\%$) общего фосфора и полное удаление H_2S (100%) в Al-OAF. Механизм удаления H_2S заключается в способности квасцового шлама адсорбировать H_2S и реакции биопленки в биофильтре.

Исследовано удаление сульфидов химическим осаждением из сточных вод нефтеперерабатывающих заводов [3]. Пробы сточных вод были взяты из притока пруда флокуляции на очистных сооружениях нефтеперерабатывающего завода в Турции (TÜPRAŞ Kırıkkale). Проведена физико-химическая обработка промышленных стоков с использованием обычных коагулянтов $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и щелочных реагентов $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$, которые применялись как к неочищенным сточным водам, так и к модельным сточным водам, с добавлением сульфидов. Эффективность удаления сульфидов и химического потребления кислорода (ХПК) Fe^{3+} ионов для сточных вод с добавлением сульфидов, имеющих различные значения pH, варьировалось от 62-95 до 45-75%, соответственно. Кроме того, эффективность удаления сульфида ($96-99\%$) и ХПК ($50-80\%$) была достигнута при использовании ионов Fe^{2+} вместе с $Ca(OH)_2$ в качестве щелочного реагента (вспомогательного осадителя) в тех же условиях.

Проведены исследования по удалению иона S^{2-} из растворов алюмината натрия ферритом натрия [4]. Исследованы синтез феррита натрия и его поведение в растворах алюмината натрия, содержащих S^{2-} . Термодинамический анализ показал, что самая низкая температура для синтеза феррита натрия обжигом смеси оксида железа и карбоната натрия составляет около 810 К, процесс образования феррита натрия может быть завершен при 1173 К в течение

60 минут, при этом размер частиц Na_2CO_3 влияет на скорость образования феррита натрия. Феррит натрия является эффективным десульфуратором для удаления ионов S^{2-} в растворе алюмината, скорость обессеривания может достигать примерно 70% в течение 60 минут при мольном соотношении железа к сере 1:1-1.5:1. Кроме того, обессеривание достигается за счет $NaFeS_2 \cdot 2H_2O$, осаждение которого происходит в результате реакции $Fe(OH)_3$ и S^{2-} в растворе алюмината. Эффективность обессеривания зависит от активности $Fe(OH)_3$, образующегося при гидролизе феррита натрия.

Авторами работ [5,6] синтезирован реагент «Фернел», содержащий ферраты щелочных металлов и щелочь. Основными компонентами реагента являются феррат калия K_2FeO_4 (25.2-40.3 масс. %) и щелочь КОН (47.2-68.1 масс. %). Установлено, что высокая окислительная способность реагента связана с наличием феррата, а высокая адсорбирующая способность – образованием высокодисперсного осадка гидроксида железа (III).

Таким образом, анализ научно-технической литературы позволяет сделать следующие выводы. Соединения железа оцениваются как одни из наиболее эффективных в нейтрализации сероводорода. Скорость и полнота процесса адсорбции растворенного сероводорода соединениями железа в значительной степени определяется формой нахождения гидроксидов железа в водных растворах. Наибольшей реакционной способностью обладают коллоидные соединения, которые могут быть получены гидролизом из различных кислотных соединений железа. В то же время актуальным остается поиск более экономичных способов получения активных форм гидроксидов железа.

2. Материалы и методы

Для получения опытного феррита натрия готовили шихту из смеси оксида железа и карбоната натрия в стехиометрических соотношениях. Шихту тщательно смешивали и перетирали в фарфоровой ступке, затем прессовали на прессе Metallkraft WWP 50 М при удельном давлении 30 мПа (300 кгс/см²). Полученные таблетки помещали в алундовый тигель и нагревали в муфельной печи при 800 и 900°C в течение 60 минут.

Смесь железистых песков с содой, взятых в эквивалентных количествах с учетом содержания оксида железа в техногенном сырье, подвергали совместному измельчению, затем исходную шихту смачивали водой и прессовали на прессе прессе Metallkraft WWP. Процесс спекания проводили в муфельной печи при 900 и 1000°C и длительности процесса 1 и 2 ч.

Рентгенофазовый анализ полученного продукта проведен на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с CuK_{α} - излучением, β -фильтр. Условия съемки дифрактограмм: ускоряющее напряжение U - 35 кВ; ток анода I - 20 мА; съемка θ -2 θ ; детектор 2 град/мин.

Рентгенофазовый анализ на полуколичественной основе выполнен по дифрактограммам порошковых проб с применением метода равных навесок и искусственных смесей. Определялись количественные соотношения кристаллических фаз.

Термический анализ пробы - шихты, состоящей из железистых песков и соды (величина навески 200 мг) - был осуществлен с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter. Перед нагревом

печное пространство откачивалось (уровень достигаемого вакуума ~ 92%) и затем продувалось инертным газом в течение 5 мин. Нагрев осуществлялся со скоростью 15°C/мин. В атмосфере высокоочищенного аргона. Охлаждение велось со скоростью 20°C/мин. Общий объем поступающего газа выдерживался в пределах 80-100 мл/мин. Обработка результатов, полученных с помощью STA 449 F3 Jupiter, производилась посредством программного обеспечения NETZSCH Proteus.

3. Результаты и обсуждение

Интерпретация дифрактограмм полученного образца – продукта спекания смеси Fe_2O_3 и Na_2CO_3 при 900°C проводилась с использованием данных картотеки ICDD: база порошковых дифрактометрических данных PDF2 (Powder Diffraction File) и дифрактограмм чистых от примесей минералов (таблицы 1 и 2). Идентификация возможных примесей не может быть однозначной из-за малых содержаний, отсутствия данных химического состава или плохой окристаллизованности.

Таблица 1. Межплоскостные расстояния и фазовый состав образца

d, Å	I %	фаза
4.41203	67.7	NaFeO_2
4.27534	73.6	NaFeO_2
3.00832	75.3	NaFeO_2
2.81889	67.5	NaFeO_2
2.68027	85.7	NaFeO_2
2.62475	100.0	NaFeO_2
2.49550	54.1	NaFeO_2
2.00266	53.8	NaFeO_2
1.66518	50.4	NaFeO_2

Все приведенные дифракционные пики принадлежат соединению NaFeO_2 . Отмечены характерные дифракционные рефлексы, позволяющие провести идентификацию присутствующих фаз (таблица 2, рисунок 2).

Таблица 2. Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа продукта взаимодействия оксида железа с содой

Минерал	Формула	Концентрация, %
Феррит натрия	NaFeO_2	100

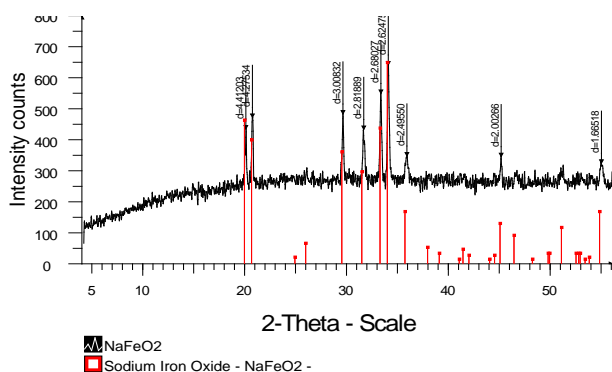


Рисунок 2. Дифрактограмма продукта спекания шихты $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ при 900°C

Таким образом, рентгенофазовый анализ образца синтезированного продукта выявил присутствие одной фазы - NaFeO_2 .

Проведен также синтез феррита натрия на основе железистых песков и соды. Железистые пески представляют собой отход глиноземного производства с высоким содержанием оксида железа - 50.12%. В связи с этим была исследована возможность замены реактивного оксида железа на доступный сырьевой источник - железистые пески.

Рентгенофазовый анализ пробы железистых песков показал присутствие соединений железа в форме гематита - оксида трехвалентного железа, магнетита – оксидов двух- и трехвалентного железа, сребродольскита, содержание которых в пробе суммарно составляет 55.62%. В пробе также обнаружены следующие фазы: силикат натрия-алюминия, оксиды кальция, кремния, алюминия, перовскит, кристобалит.

Рентгенофазовым анализом продукта спекания железистых песков с содой при температурах 900 и 1000°C установлено образование соединения $\text{Na}(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})\text{O}_2$, представляющего собой изоморфную смесь феррита и алюмината натрия. Содержание $\text{Na}(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})\text{O}_2$ в полученном продукте составляет около 40% (таблицы 3 и 4).

Из анализа рентгенограмм следует, что при обеих температурах фаза $\text{Na}(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})\text{O}_2$ является доминирующей: в продукте, полученном при 900°C, ее содержание составляет 34.4%, при 1000°C - 37.8%. Фазовый состав полученных продуктов близок. Отличие состоит в присутствии силицида железа в первом случае и наличии фазы $\text{Fe}((\text{Fe}_{1.904}\text{Ti}_{0.096})\text{O}_4)$, представляющей собой твердый раствор титана в гематите, во втором.

Таблица 3. Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа продукта взаимодействия железистых песков с содой при 900°C

№	Наименование соединения	Формула	Содержание, %
1	Феррит-алюминат натрия	$\text{Na}(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})\text{O}_2$	34.4
2	Силикат натрия-кальция	$\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$	31.6
3	Ферросиликат натрия	$\text{Na}_{0.925}(\text{Fe}_{0.925}\text{Si}_{0.075})\text{O}_2$	22.0
4	Силикат кальция	Ca_2SiO_4	7.2
5	Силицид железа	$(\text{Fe}_{2.603}\text{Si})_{1.11}$	4.8

Таблица 4. Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа продукта взаимодействия железистых песков с содой при 1000°C

№	Наименование соединения	Формула	Содержание, %
1	Феррит-алюминат натрия	$\text{Na}(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})\text{O}_2$	37.8
2	Силикальцит натрия	$\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$	36.3
3	Ферросиликат натрия	$\text{Na}_{0.925}(\text{Fe}_{0.925}\text{Si}_{0.075})\text{O}_2$	17.8
4	Силикат кальция	Ca_2SiO_4	5.9
5	Титановый магнетит	$\text{Fe}((\text{Fe}_{1.904}\text{Ti}_{0.096})\text{O}_4)$	2.2

Дифференциально-термический анализ шихты, состоящей из железистых песков и соды. С применением дифференциально-термического анализа (ДТА) исследованы фазовые превращения шихты, состоящей из железистых песков и соды (рисунок 3).

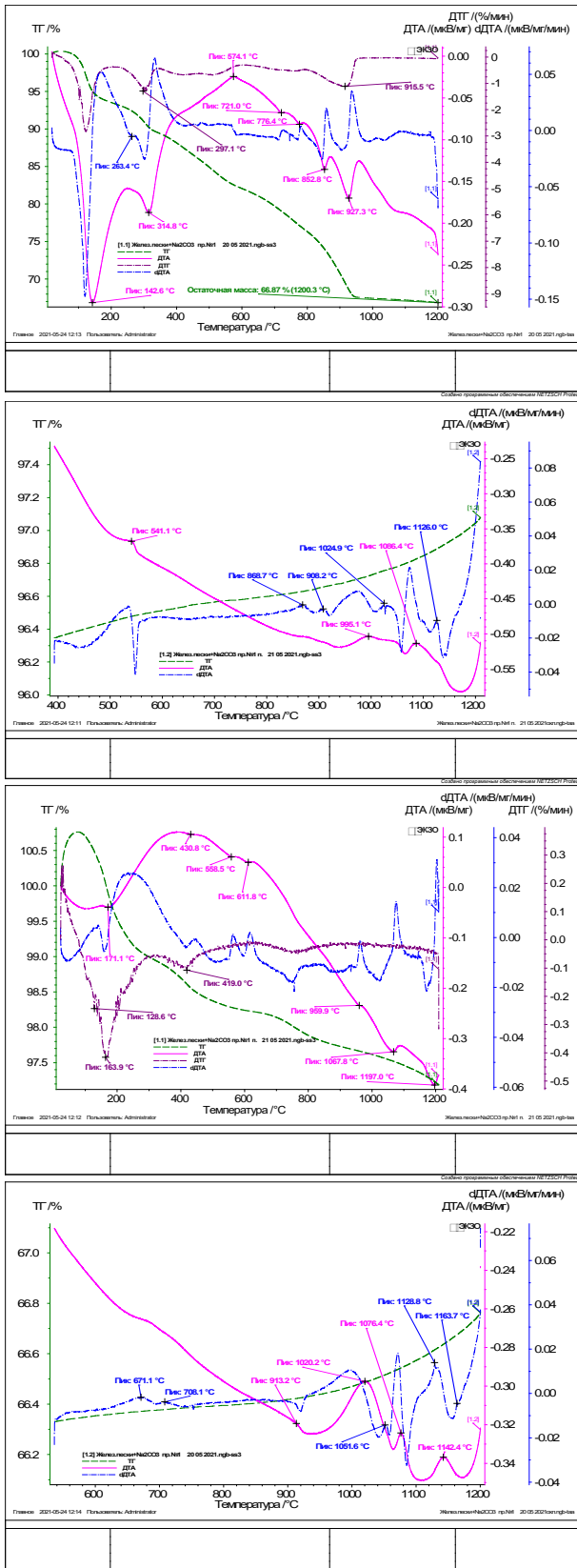


Рисунок 3. Результаты дифференциально-термического анализа шихты, состоящей из железистых песков и соды

На кривой ДТА проявились эндотермические эффекты различной интенсивности с максимальным развитием при 142.6°C, 314.8°C, 721°C, 776.4°C, 852.8°C, 927.3°C. Также следует отметить экзотермический эффект с пиком при 574.1°C. На кривой dDTA зафиксирован дополнительный эндотермический эффект с экстремумом при

263.4°C, что указывает на проявление полиморфного превращения кристобалита. На кривой ДТГ присутствуют минимумы при 297.1°C и 915.5°C.

Интенсивный эндотермический эффект с максимальным развитием при 314.8°C, сопровождающийся снижением массы навески, можно интерпретировать как проявление гидроксида железа. Этот же эффект, в наложение, может быть связан с дегидратацией натролита – $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]\text{H}_2\text{O}$. Экзотермический пик при 574.1°C, вероятно, является проявлением процесса окисления двухвалентного железа в магнетите остаточным кислородом.

Слабые эндотермические эффекты в области температур 700-800°C могут быть отнесены на счет примесей сульфатов. Эндотермический эффект с экстремумом при 852.8°C является проявлением процесса плавления соды. Согласно [7] в области развития этого эффекта возможно образование $\beta\text{-Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Последний эндотермический эффект (927.3°C) сопровождается снижением массы навески. Вероятно, в этой температурной области осуществляются сложные процессы взаимодействия компонентов пробы, сопровождающиеся плавлением. Потеря массы пробы может быть связана с возгонкой соды.

На кривой ДТА, полученной в ходе охлаждения пробы, зафиксированы экзотермические эффекты с пиками при 1142.4°C, 1076.4°C, 1020.2°C и 913.2°C. На кривой dDTA проявились экзотермические эффекты с экстремумами при 1163.7°C, 1128.8°C, 1051.6°C, 708.1°C и 671.1°C. С проявлением феррита натрия можно связать пик при 1020.2°C на кривой ДТА [7]. При 1142.4°C также, предположительно, может кристаллизоваться $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$. Пик при 1128.8°C на кривой dDTA, возможно, отражает кристаллизацию эвтектики системы $\text{Na}_2\text{O}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [7]. Экстремум при 708.1°C на кривой dDTA может быть проявлением смеси феррита и алюмината натрия: $60\% \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 + 40\% \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ [2].

Для получения дополнительной информации, проба повторно подверглась нагреву со скоростью 15°C/мин. В атмосфере высокоочищенного аргона. Учитывая потери массы при первом нагреве, во втором измерении масса навески составила 0.134 г.

На всем протяжении нагрева наблюдалось снижение масса навески. Возможно, это связано с возгонкой соды. Не исключено также, что в ходе первого нагрева в решетки компонентов пробы внедрился CO_2 и, кроме того, при охлаждении проба частично адсорбировала влагу воздуха. Выделение адсорбированных продуктов могло вызвать снижение массы навески. Переход $\beta\text{-Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, который имел место при 1010°C, не проявился. По-видимому, сочетание минимума при 128.6°C на кривой ДТГ и эндотермического эффекта с экстремумом при 959.9°C на кривой ДТА может быть объяснено наличием в пробе гидроферрита натрия [7]. Эндотермические эффекты с экстремумами при 067.8°C и 1197°C могут отражать поэтапное плавление пробы.

На кривых ДТА и dDTA, полученных в ходе охлаждения пробы, можно отметить несколько пиков. Так, пик 541.1°C, вероятно, отражает наличие изоморфной смеси феррита и алюмината натрия состава: $20\% \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 + 80\% \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Пик при 868.7°C (dDTA) может быть проявлением $80\% \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 + 20\% \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Пик при 995.1°C на

кривой ДТА можно интерпретировать как проявление полиморфного превращения NaFeO_2 .

В [7] указывается на образование в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ соединения $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$, плавящегося инкогруэнтно при $988 \pm 5^\circ\text{C}$. Возможно, пик 908.2°C на кривой dDTA отражает кристаллизацию одной из фаз, на которые распалась вышеназванная фаза в ходе инкогруэнтного плавления.

Для наработки опытной партии комплексного коагулянта для удаления сероводорода в сточных водах использовали природный материал - железистый диатомит, соли железа и синтезированный феррит натрия.

4. Выводы

Синтезирован феррит натрия на основе оксида железа и соды, рентгенофазовым анализом идентифицирована монофаза NaFeO_2 . При спекании железистых песков (отхода глиноземного производства) с содой установлено образование соединения $\text{Na}(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})\text{O}_2$ - изоморфной смеси феррита и алюмината натрия. С применением дифференциально-термического анализа исследованы фазовые превращения шихты, состоящей из железистых песков и соды. Эндотермический эффект при 852.8°C указывает на образование $\beta\text{-Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. На кривой ДТА пик при 708.1°C отражает формирование изоморфной смеси феррита и алюмината натрия $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки РК (Грант № AP08855852).

Литература / References

- [1] Fesenko, L.N. (2004). Nauchnoe obosnovanie, razrabotka tekhnologii ochistki i dal'nejshego ispol'zovaniya vod, soderzhashchih jod, brom, serovodorod (doctoral dissertation). *Moskva*
- [2] Baiming Ren, Nathalie Lyczko, Yaqian Zhao, Ange Nzihou. (2021). Simultaneous hydrogen sulfide removal and wastewater purification in a novel alum sludge-based odor-gas aerated biofilter. *Chemical Engineering Journal*, 419, 129558. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129558>
- [3] Levent Altaş, Hanife Büyüküngör. (2008). Sulfide removal in petroleum refinery wastewater by chemical precipitation. *Journal of Hazardous Materials*, 1-2(153), 462-469. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.076>
- [4] Xiao-bin Li, Fei Niu, Jie Tan, Gui-hua Liu, Tian-gui Qi, Zhi-hong Peng, Qiu-sheng Zhou. (2016). Removal of S^{2-} ion from sodium aluminate solutions with sodium ferrite. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 5(26), 1419-1424. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64246-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64246-2)
- [5] Orekhova, A.I., Halemskij, A.M., Sherstobitova, T.M., Kogan, B.S., Ivanov, A.V. (2014). Reagent-okislitel' marki Fernel dlya obezvezhivaniya i ochistki vodnyh rastvorov. *Izvestiya VUZov. Himiya i himicheskaya tekhnologiya*, 3(57), 128-131
- [6] Orekhova, A.I., Halemskij, A.M., Vovnova, T.M., Kogan, B.S., Ivanov, V.I. (2011). Rentgenofazovoe i derivatograficheskoe issledovaniya reagenta Fernel. *Theory and Technology of Metallurgical Production*, (11), 138-140
- [7] Pashkevich, L.A., Bronevoj, V.A., Kraus, I.P. (1983). Termografiya produktov glinozemnogo proizvodstva. *Moskva: Metallurgiya*

Натрий ферритінің синтезі және оны өндіруге арналған шихтаның дифференциалды термиялық талдауы

Е.И. Көлдеев¹, С.С. Темирова^{1*}, М.Н. Квятковская¹, И.Г. Бусыгин²

¹Металлургия және кең байыту институты, Satbayev University, Алматы, Қазақстан

²Губкин инженерлік-техникалық орталығы, Орынбор, Ресей

*Корреспонденция үшін автор: stemirova@mail.ru

Аңдатпа. Мақалада ағынды сулардағы еріген күкіртсутекті бейтараптандыруға арналған, құрамында темір бар реагенттерді алу әдістері мен қасиеттерін зерттеуге байланысты ғылыми еңбектерге жүргізілген шолу берілген. Күкіртсутекті кетіруге арналған перспективті реагенттердің бірі ретінде натрий ферриті болуы мүмкін деген қорытынды жасалады. Күкіртсіздендіру процесінің тиімділігі натрий ферритінің гидролизі кезінде түзілетін $\text{Fe}(\text{OH})_3$ белсенділігіне байланысты болады. Темір тотығының содамен термиялық өзара әрекеттесуі кезіндегі, сондай-ақ темір құмдарын (сазбалшық өндірісінің қалдықтары) содамен біріктіру кезіндегі натрий ферритінің синтезі сипатталған. Алынған өнімдердің рентгендік фазалық талдауының нәтижелері 900°C температурада және 1 сағат ұстау кезінде натрий ферритінің монофазасы қалыптасатынын, реактивті темір оксидін темір құмымен алмастырған кезде процестің оңтайлы параметрлері - 1000°C температурада және 1 сағат ұстау барысында - феррит пен натрий алюминатының изоморфты қоспасы болып табылатын $\text{Na}(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})\text{O}_2$ қосылысы түзілетінін көрсетті. Дифференциалды-термиялық талдауды қолдана отырып, темір құмы мен содадан тұратын шикіқұрамның фазалық түрленулері зерттеліп, $\text{Na}(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})\text{O}_2$ қосылысының түзілетіні анықталды. Натрий ферритін пайдалану арқылы ағынды суларды күкіртсутектен тазарту бойынша тестілік сынақтар үшін құрамында темір бар кешенді коагулянт алынды.

Негізгі сөздер: ағынды сулар, күкіртті сутекті жою, темір құмдары, натрий ферриті, рентгендік фазалық талдау, дифференциалды термиялық талдау.

Синтез феррита натрия и дифференциально-термический анализ шихты для его получения

Е.И. Кульдеев¹, С.С. Темирова^{1*}, М.Н. Квятковская¹, И.Г. Бусыгин²

¹Институт металлургии и обогащения, Satbayev University, Алматы, Казахстан

²Губкинский инженерно-технический центр, Оренбург, Россия

*Автор для корреспонденции: stemirova@mail.ru

Аннотация. В статье представлен обзор научных работ, связанных с исследованиями способов получения и свойств железосодержащих реагентов для нейтрализации растворенного сероводорода в сточных водах. Резюмируется, что в качестве одного из перспективных реагентов для удаления сероводорода может быть феррит натрия. Эффективность процесса обессеривания зависит от активности $\text{Fe}(\text{OH})_3$, образующегося при гидролизе феррита натрия. Описан синтез феррита натрия при термическом взаимодействии оксида железа с содой, а также при спекании железистых песков (отхода глиноземного производства) с содой. Результаты рентгенофазового анализа полученных продуктов показали, что при температуре 900°C и выдержке 1 ч формируется монофаза феррита натрия, при замене реактивного оксида железа на железистые пески при оптимальных параметрах процесса - температуре 1000°C и выдержке 1 ч - образуется соединение $\text{Na}(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})\text{O}_2$, представляющее собой изоморфную смесь феррита и алюмината натрия. С применением дифференциально-термического анализа исследованы фазовые превращения шихты, состоящей из железистых песков и соды, установлено формирование соединения $\text{Na}(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})\text{O}_2$. С использованием феррита натрия получен комплексный железосодержащий коагулянт для тестовых испытаний по очистке сточных вод от сероводорода.

Ключевые слова: сточные воды, удаление сероводорода, железистые пески, феррит натрия, рентгенофазовый анализ, дифференциально-термический анализ.

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2022.i1.02>

Technological experiments on the processing of dross with the production of commercial products

E.E. Zholdasbay^{1*}, G.M. Koishina¹, E.B. Tazhiev¹, N.K. Dosmukhamedov¹, Yu.B. Icheva²

¹Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

²Zhezkazgan University named after O.A. Baikonurov, Zhezkazgan, Kazakhstan

*Corresponding author: zhte@mail.ru

Abstract. The increase in the production of hot-dip galvanizing products is accompanied not only by an increase in the yield of dross, but also by its accumulation, due to the lack of rational processing technology. In this paper, the results of balance experiments on the processing of metal and oxidized fractions previously isolated from dross are presented. The effect of the consumption of such chlorinating reagents as CaCl_2 and NH_4Cl is studied in this work. The obtained results fully confirmed the previously obtained data established in the conditions of laboratory studies. It is shown that the melting of the metal fraction of dross at $T = 450^\circ\text{C}$ for 60 minutes with the addition of 2% NH_4Cl from the weight of the initial sample ensures the production of a pure zinc ingot that practically does not contain impurity metals. Under the conditions of burning the oxidized component with the addition of 6% CaCl_2 from the weight of the initial sample, the maximum removal of lead from the cinder was achieved from 0.35 to 0.002%. At the same time, it is not possible to achieve a decrease in the iron content in the stub. Its final content in the cinder is 0.25%. Under the conditions of burning the oxidized component of dross together with NH_4Cl , at its optimal consumption equal to 15% of the weight of the initial sample, high-quality zinc oxide was obtained, suitable for its use as a mineral additive in animal and bird feed. Extraction of metals-impurities in the sublimes the conditions of burning at $T = 1000^\circ\text{C}$ and the duration 60 min, was, %: Cu, Ni, Fe -75%; Pb, Cd - 98%.

Keywords: dross, the metal fraction, the oxidized fraction, melting, burning, zinc, zinc oxide, impurities, balance experiments.

1. Введение

Мировое производство цинка демонстрирует небольшой рост. Сегодня его потребление достигает 14 млн. тонн в год [1,2]. Основные направления использования цинка включают процессы оцинкования изделий. В мировом потреблении цинка 50% составляет горячее оцинкование стали [3].

Цинковое покрытие имеет хороший внешний вид и позволяет увеличить срок службы изделий в 2-3 раза, надежно защищая их от атмосферной, водной и других видов коррозии. На процесс горячего цинкования со стороны исследователей обращается недостаточное внимание, хотя здесь имеются большие резервы, носящие проблемный характер. Среди назревших проблем необходимость стабилизации качества покрытия и повышение эффективности производства, совершенствование технологического процесса горячего оцинкования, утилизация большого количества ценных промышленных отходов (изгари).

В настоящее время на практике широко используются пирометаллургические способы переработки изгари с получением металлического цинка [4,5,6]. В последние годы развиваются гидрометаллургические способы [2,3].

Проведенный нами SWOT-анализ известных работ [7] по переработке изгари показал, что они обладают рядом недостатков и вряд ли могут быть использованы в про-

мышленном масштабе. Это вызывает необходимость изыскания новых высокоэффективных технологий переработки изгари.

Большой интерес для переработки изгари представляет использование технологии хлорирования металлов, основанные на таких характеристиках хлоридов металлов как низкая температура их плавления, высокая летучесть и растворимость в воде, что позволяет восстанавливать ценные металлы из различных отходов в виде их хлоридов [8,9]. По уровню сложности формирования хлоридов металлов и различия их свойств, металлы можно селективно хлорировать и возгонять, контролируя температуру реакции и давление паров продуктов, участвующих в реакции [8,9,10]. На практике в качестве хлорирующих реагентов используются газообразный хлор, хлористый водород и хлориды щелочных металлов. Широкое распространение среди них получили CaCl_2 и NH_4Cl , обладающие высокой способностью хлорирования металлов и имеющие довольно низкую стоимость.

В работе [11] на основании термодинамического анализа поведения металлов-примесей в условиях обжига изгари совместно с хлорирующими реагентами (CaCl_2 , NH_4Cl) показана принципиальная возможность получения оксида цинка высокого качества. Результатами термодинамических расчетов установлена высокая вероятность протекания реакций взаимодействия Pb, Fe, Cu, Ni, Cd с CaCl_2 и NH_4Cl и их возгонки в виде хлоридов. Проведен-

ные предварительные исследования обжига окисленной составляющей изгари совместно с CaCl_2 и NH_4Cl позволили получить чистый оксид цинка, пригодный для использования его в качестве минеральной добавки в корм для животных и птиц [12]. Настоящая работа является продолжением начатых нами работ и направлена на получение новых данных по установлению оптимальных параметров разрабатываемой технологии переработки изгари.

Цель настоящей работы – проведение балансовых опытов по переработке предварительно выделенной из изгари металлической и окисленной составляющей в укрупнено-лабораторном масштабе и оценка качества получаемых товарных продуктов – металлического цинка и чистого оксида цинка, пригодного для использования в виде минеральной добавки в корм для животных и птиц.

2. Методы исследования

Подготовка образцов к химическому анализу проводилась следующим образом: 10 мг материала растворяли в 65% (об.) азотной кислоте, после чего проводили анализ. Состав материала характеризовали с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра с графитовой камерой сгорания (Perkin Elmer 5100).

Порошковая дифракция рентгеновских лучей (XRD) выполнялась на дифрактометре Ultima III (Rigaku Corporation, Япония) с количественным фазовым анализом с использованием программного обеспечения Jade₁₀ (MDI, Cal.) и базы данных ICSD.

Энергодисперсионная рентгеновская флуоресцентная спектроскопия проводилась с использованием сканирующего электронного микроскопа (SEM) LEO Supra.

Каждая полученная после опытов проба подвергалась элементному составу на содержание металлов-примесей в ней дважды. Конечный элементный состав определяли исходя из среднего значения, полученного по результатам двух независимых измерений путем химического анализа.

3. Результаты и обсуждение

Усредненная навеска изгари в количестве 800 г была измельчена на дробилке Cutting Mill SM 300 и рассеяна на ситах на 4 класса: +10 меш; -10 +18 меш; -18 +35 меш и -35 меш. Выход окисленной фракции (-35 меш) от общего количества изгари (800 г) составил 65% или 529 г. Общий выход металлической фракции, представляющей остальные три класса – 271 г.

Результаты химического анализа содержания металлов-примесей в продуктах ситового анализа изгари приведены в таблице 1.

Таблица 1. Содержания металлов-примесей в металлической и окисленной фракции изгари

Продукты	Содержание металлов-примесей, % масс.				
	Pb	Fe	Ni	Cu	Cd
Металлическая фракция	0,8	0,22	0,18	0,15	0,005
Окисленная фракция	0,34	0,54	0,3	0,06	0,002

3.1. Плавка металлической фракции изгари

Плавку металлической фракции проводили совместно с NH_4Cl с его расходом 2% от веса исходной навески на установке, схема которой показана на рисунке 1.

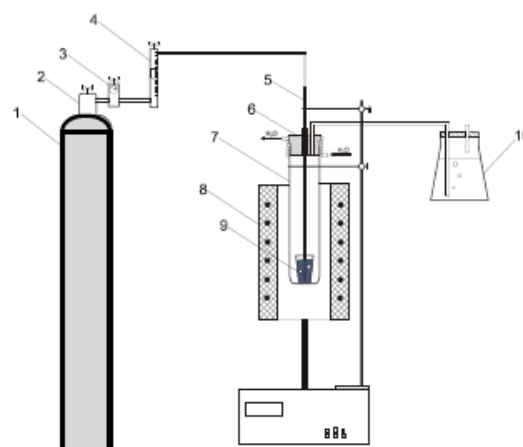


Рисунок 1. Общая схема установки для плавки металлической фракции изгари: 1 – баллон с воздухом; 2 – газовый вентиль; 3 – газовый редуктор; 4 – ротаметр РМ-ГС/0,04; 5 – алундовая трубка для подачи газа; 6 – пробка с водяным охлаждением; 7 – кварцевый реактор; 8 – печь Nabertherm RT 50-250/13; 9 – тигель с навеской; 10 – сосуд для поглощения газов

Методика проведенных опытов заключалась в следующем. В алундовый тигель загружали исходную навеску, состоящую из металлической фракции изгари и хлорирующего реагента. Далее тигель с навеской (9) загружали в кварцевый реактор (7), который помещали в электропечь (8). Кварцевый реактор затыкался резиновой пробкой (6), снабженной двумя отверстиями: один – для подачи воздушного дутья, второй – для отвода отходящих газов из зоны реакции. С момента включения печи открывался газовый вентиль (2) и редуктор (3) баллона с воздухом (1). Далее через алундовую трубочку диаметром 6 мм (5) начиналась подача воздуха в кварцевый реактор с постоянным его расходом 100 мл/мин. Контроль расхода кислорода осуществляли с помощью ротаметра РМ-ГС/0.04 (4). Отходящие газы улавливали в специальном сосуде поглощения (10).

Количество исходной навески - 200 г. Температура плавки, $T = 450^\circ\text{C}$, продолжительность, $\tau = 60$ мин. В результате плавки получен слиток цинка.

Результаты SEM и EDS-анализа полученного слитка (рисунок 2) показали наличие в нем исключительно металлического цинка, что подтверждает высокое его качество.

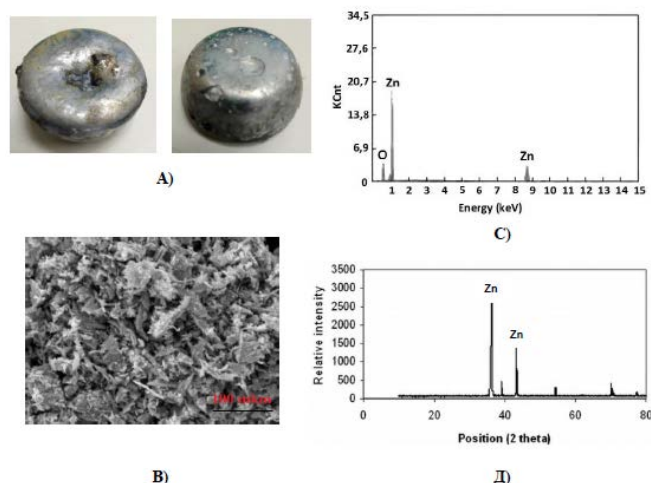


Рисунок 2. Результаты SEM (B), EDS (C) и XRD-анализа (D) слитка металлического цинка (A)

3.2. Балансовые опыты обжига окисленной фракции изгари

Схема установки для проведения балансовых опытов по изучению влияния расхода хлорирующих реагентов (CaCl_2 , NH_4Cl) на качество оксида цинка показана на рисунке 3.

Опыты проведены по следующей методике. Окисленная фракция изгари в количестве 200 г смешивалась с заданным расходом хлорида кальция и/или хлорида аммония в различных массовых соотношениях. Исходную смесь шихты выдерживали в тигле из оксида алюминия внутри печи при заданной температуре в потоке воздуха, который подавали со скоростью 100 мл/мин. Отходящие газы из печи поглощались в сосуде для абсорбции газа. После отстаивания и охлаждения в потоке воздуха тигель вынимали из печи и разбивали.

Конечный продукт (огарок) взвешивали и анализировали на содержание в нем металлов-примесей в соответствии с методами, описанными выше.

В балансовых опытах изучено влияние расхода каждого отдельно взятого хлорирующего реагента (CaCl_2 , NH_4Cl) на степень возгонки примесей. Во всех опытах температура была постоянной и составляла 1000°C , продолжительность обжига - 60 минут.

Для каждого опыта с заданным расходом хлорирующих реагентов (CaCl_2 , NH_4Cl) составлялся материальный баланс, что позволило оценить уровень извлечения каждого металла-примеси в зависимости от расхода CaCl_2 и NH_4Cl .

Расчет материального баланса проводили с учетом загруженных и полученных в конденсированной фазе продуктов. Количество выделяемой пыли и газа в каждом опыте вычисляли по их разнице.

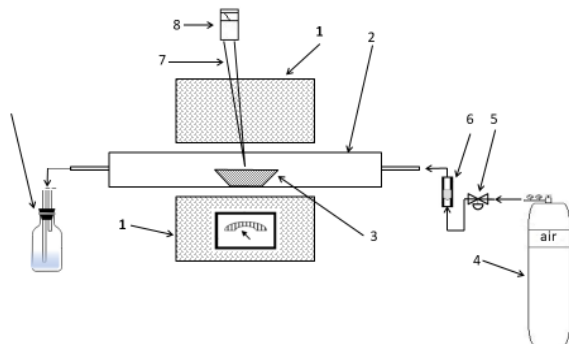


Рисунок 3. Схема лабораторной установки для обжига окисленной фракции изгари: 1 – электропечь Nabertherm 50/250/12 с терморегулируемым контроллером В410; 2 – кварцевый реактор; 3 – алундовая лодочка с навеской; 4 – баллон с воздухом; 5 – кран; 6 – ротаметр РМ-ГС/0,04; 7 – термопара ПП-1; 8 – вторичный прибор КСП-4; 9 – сосуд для поглощения газов

Зависимость содержания металлов-примесей в огарке от расхода CaCl_2 представлена на рисунке 4.

Сравнительный анализ результатов, приведенный на рисунке 4, показывает, что увеличение расхода как CaCl_2 , так и NH_4Cl , оказывает сильное влияние на снижение содержания всех металлов-примесей в конечном продукте (огарке).

В случае проведения обжига окисленной фракции изгари совместно с CaCl_2 , влияние расхода CaCl_2 на содержание железа незначительно (рисунок 4). В интервале расхода CaCl_2 от 6 до 37% от веса исходного материала содержание железа в огарке снижается незначительно – от 0.3 до 0.2%. При этом содержание свинца и других металлов-примесей показывает резкое их снижение уже при малых расходах CaCl_2 . Как видно на рис.4, добавление CaCl_2 к исходной навеске в количестве 6% от ее веса обеспечивает минимальное содержание свинца 0.002% в конечном огарке. Дальнейший рост расхода CaCl_2 влияния на снижение содержания свинца в огарке не оказывает. Данная тенденция характерна и для меди, никеля и кадмия: расход $\text{CaCl}_2 = 6\%$ от веса исходной навески обеспечивает минимальные содержания меди, никеля и кадмия в огарке, которые остаются практически на одном уровне, независимо от дальнейшего роста расхода CaCl_2 . Это свидетельствует о получении оксида цинка, пригодного для использования в качестве минеральной добавки в корм для животных и птиц.

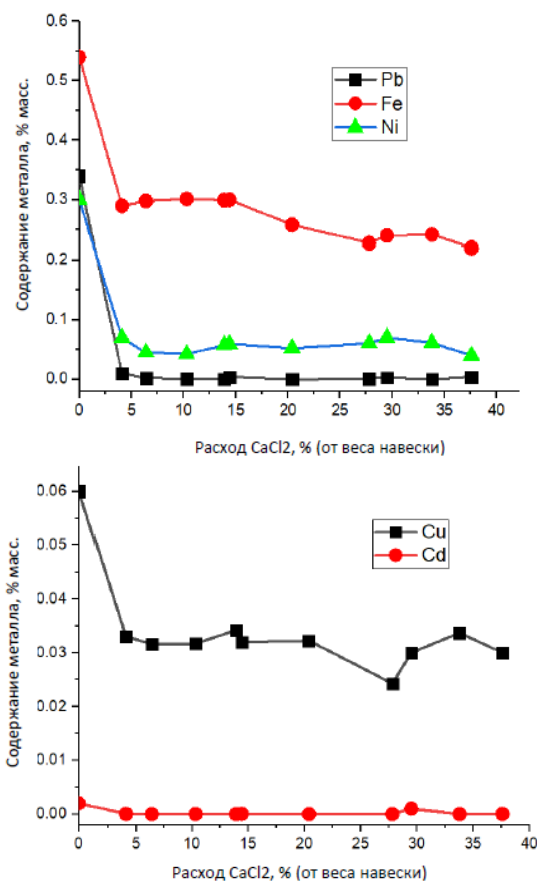


Рисунок 4. Зависимость содержания металлов-примесей от расхода CaCl_2

Проведение обжига окисленной фракции изгари с добавлением NH_4Cl обеспечивает минимальное до 0.15% содержание железа в конечном огарке, что нетрудно видеть на рисунке 5.

При этом общий характер кривой зависимости содержания Cu, Ni и Cd от расхода NH_4Cl (в диапазоне изменения расхода от 5 до 37% от веса исходного материала), повторяет ход кривой аналогичной зависимости, установленной для металлов-примесей в случае обжига с использованием CaCl_2 (рисунок 4).

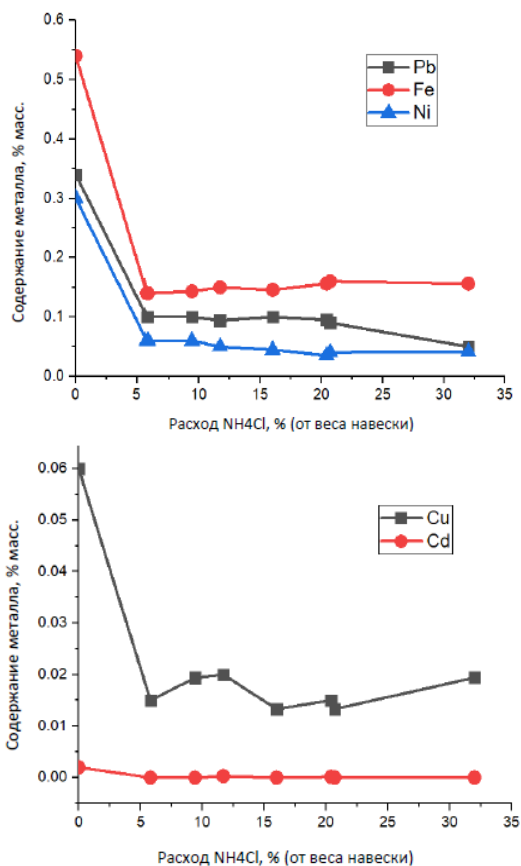


Рисунок 5. Зависимость содержания металлов-примесей от расхода NH₄Cl

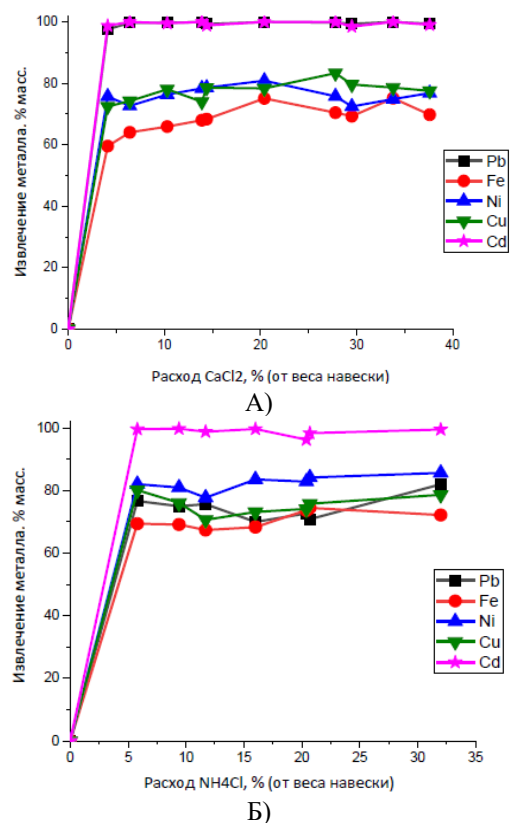


Рисунок 6. Зависимость извлечения металлов-примесей в возгоны от расхода CaCl₂ (А) и NH₄Cl (Б)

На рисунке 5 видно, что при малых расходах NH₄Cl до 5% от веса исходной навески, хотя и достигается резкое снижение содержания свинца с 0.55 до 0.12%, дальнейший рост NH₄Cl в интервале от 5 до 20% от веса исходной навески, существенного влияния на снижение содержания свинца в огарке не оказывает. Установлено, что оптимальный расход NH₄Cl, обеспечивающий одновременное минимальное значение всех металлов-примесей, соответствует расходу NH₄Cl ~ 15% от веса исходного материала. При этом достигается минимальное содержание свинца (0.1%) в конечном огарке.

На рисунке 6 показана зависимость расчетных значений извлечения металлов-примесей в возгоны от расхода CaCl₂ и NH₄Cl, построенная на основании результатов материальных балансов каждого опыта.

Степень удаления меди, никеля и железа в условиях обжига окисленной фракции изгари совместно с CaCl₂ составила 70-75%, а свинца и кадмия 90-98% от их исходного количества в изгари (рисунок 6, А). Огарок, полученный после обжига, практически не содержит свинца (0.002%), и может быть использован в качестве минеральной добавки в корм для животных и птиц.

Сравнительный анализ результатов обжига с добавлением хлорида аммония также показывает снижение содержания всех металлов в огарке, полученном после обжига. При этом влияние количества добавляемого NH₄Cl на остаточное содержание свинца выше, чем при добавлении CaCl₂. Видимо, это связано с тем, что хлористый аммоний начинает разлагаться при низких температурах (338°C) с образованием NH₃ и HCl, которые в виде газов выносятся из печи. До выхода печи на заданную температуру (1000°C), в зоне низких температур печи наблюдается снижение реакции хлорирования, которые замедляются и протекают не полностью. Наблюдаемый на рисунке 5 рост перехода свинца в хлорид, можно связать с протеканием реакции взаимодействия его соединений с хлоридом цинка, образующегося в результате взаимодействия оксида цинка с NH₄Cl. Это приводит к резкому повышению степени возгонки свинца в виде его хлорида, что и наблюдается на рисунке 6 (Б). Извлечение свинца в возгоны составило 80% от его исходного количества в изгари.

Таким образом, полученные результаты полностью подтверждают возможность организации комплексной безотходной технологии переработки изгари с получением чистого цинка в виде металла и чистого его оксида, пригодного для использования в качестве минеральной добавки в корм для животных и птиц. В качестве хлорирующего реагента для создания благоприятных условий для полного удаления примесей более предпочтительным представляется использование NH₄Cl в количестве: при плавке металлической фракции - 2% от веса исходной навески, а при обжиге окисленной составляющей - в количестве 15% от веса исходной навески.

4. Выводы

1. Проведены балансовые опыты по переработке, предварительно выделенной из изгари, металлической и окисленной фракции совместно с хлорирующими реагентами CaCl₂ и NH₄Cl. Полученные результаты полностью подтвердили данные, установленные в условиях лабораторных исследований.

2. Показано, что плавка металлической фракции изгари при $T = 450^{\circ}\text{C}$ в течение 60 минут, с добавлением 2% NH_4Cl от веса исходной навески обеспечивает получение чистого слитка цинка, практически не содержащего металлы-примеси.

3. Установлено, что в условиях совместного обжига окисленной фракции изгари с расходом 6% CaCl_2 от ее веса достигается снижение содержания свинца до минимума с 0.35 до 0.002% в конечном огарке. При этом снижение содержания железа неудовлетворительное и составляет с 0.55 до 0.25%.

4. Наилучшие результаты по получению оксида цинка высокого качества достигнуты в условиях обжига окисленной составляющей изгари совместно с NH_4Cl . При оптимальном расходе NH_4Cl равном 15% от веса исходной навески получен оксид цинка, пригодный для использования его в качестве минеральной добавки в корм для животных и птиц. Достигнуто высокое извлечение металлов-примесей в возгоны, %: Cu, Ni, Fe - 75%; Pb, Cd - 98%.

Источник финансирования

Исследования проводились в рамках грантового финансирования Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан на 2021-2023 годы по приоритетному направлению «Рациональное использование водных ресурсов, животного и растительного мира, экология» проекта №AP09058297 «Разработка новой безотходной технологии утилизации отходов горячего оцинкования с комплексным извлечением ценных компонентов».

Литература / References

- [1] Saramak, D., Krawczykowski, D., Gawenda, T. (2018). Investigations of zinc recovery from metallurgical waste. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 427(1)
- [2] Trpcevska, J., Rudnik, E., Holkova, B., Laubertova, M. (2018). Leaching of Zinc Ash with Hydrochloric Acid Solutions. *Polish Journal of Environmental Studies*, 27(4), 1765-1771. <https://doi.org/10.15244/pjoes/78039>
- [3] Stubbe, G., Hillmann, C., Wolf C. (2016). Zinc and Iron Recovery from Filter Dust by Melt Bath Injection into an Induction Furnace. *Erzmetall*, 69(3), 5-12
- [4] Tarasov, A.V. (1989). Pererabotka othodov gorjachego cinkovanija. *Stal'*, 6, 57-58
- [5] Chernov, P.P., Koryshev, A.N., Larin, Ju.I. (2002). Sposob poluchenija cinka iz cinkovogo drossa. *Patent RF № 2001109810/02*
- [6] Judin, R.A., Vinogradov, A.V., Kovrjakov, S.V., Sudakov, Je.A., Janichev, A.N. (2009). Ustanovka i sposob izvlechenija cinka iz izgari cinka. *Patent RF № 2008102795/02*
- [7] Kojshina, G.M., Zholdasbay, E.E., Kurmanseitov, M.B., Tazhiev, E.B. (2021). Vybor i obosnovanie tehnologii kompleksnoj pererabotki izgari s polucheniem tovarnyh produktov. *KarGTU*, 3(84), S.87-93. https://doi.org/10.52209/1609-1825_2021_3_87 (in Russ.)
- [8] Wang, H., Feng, Y., Li, H., Kang, J. (2020). Simultaneous extraction of gold and zinc from refractory carbonaceous gold ore by chlorination roasting process. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 30(4), 1111. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65282-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65282-7)
- [9] Guo, X., Zhang, B., Wang, Q., Li, Z., Tian, Q. (2021). Recovery of Zinc and Lead from Copper Smelting Slags by Chlorination Roasting. *JOM*, 73, 1861-1870. <https://doi.org/10.1007/s11837-021-04680-4>
- [10] Bai, S., Bi, Y., Ding, Z., Li, C., Wen, S. (2020). Innovative methodology for the utilization of low-grade pyrite cinder containing heavy metals via hydrothermal alkali melting followed by chlorination roasting. *Journal of Alloys and Compounds*, 840, 155722. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155722>
- [11] Koishina, G.M., Zholdasbay, E.E., Kurmanseitov, M.B., Tazhiev, E.B., Argyn, A.A. (2021). Study on the behavior of zinc and associated metal-impurities in the process of chlorinating roasting of dross. *Complex Use of Mineral Resources*, 3(318), 71-80. <https://doi.org/10.31643/2021/6445.30>
- [12] Dosmuhamedov, N.K., Kaplan, V.A., Zholdasbay, E.E., Kaplan, A.V. (2018). Sposob pererabotki izgari gorjachego ocinkovanija. *Patent KZ № 34231*

Тауарлық өнімдерді ала отырып, күйіндіні қайта өңдеу бойынша технологиялық тәжірибелер

Е.Е. Жолдасбай¹, Г.М. Қойшина¹, Е.Б. Тажиев¹, Н.Қ. Досмұхамедов¹, Ю.Б. Ичева²

¹Satbayev University, Алматы, Қазақстан

²Ө.А. Байқоңыров атындағы Жезқазған университеті, Жезқазған, Қазақстан

*Корреспонденция үшін автор: zhte@mail.ru

Аңдатпа. Ыстықтай мырыштау өнімдерін өндірудің өсуі күйіндінің шығуының артуымен ғана емес, сонымен қатар қайта өңдеудің ұтымды технологиясының болмауына байланысты оның жинақталуымен жүреді. Бұл жұмыста күйіндіні алдын ала бөлуден алынған металл және тотыққан фракцияны қайта өңдеудің баланстық тәжірибелерінің нәтижелері келтірілген. Жұмыста CaCl_2 және NH_4Cl сияқты хлорлаушы реагенттер шығынының әсері зерттелген. Алынған нәтижелер бұрын зертханалық зерттеулер жағдайында алынған нәтижелерді толық растады. Бастапқы сынаманың салмағынан 2% NH_4Cl қосып, күйіндінің металдық фракциясын 60 минут ішінде $T = 450^{\circ}\text{C}$ кезінде балқытқанда құрамында металл-қоспалар жоқ таза мырыш құймасын алуға қол жеткізуді қамтамасыз ететіні көрсетілген. Бастапқы сынаманың салмағынан 6% CaCl_2 қоса отырып, күйіндінің тотыққан бөлігін күйдіру жағдайында қорғасынды күйіндіден максималды 0.35-тен 0.002%-ға дейін ұшыруға қол жеткізілді. Бұл жағдайда

күйіндегі темірдің мөлшерін азайтуға қол жеткізу мүмкін емес. Оның күйіндегі соңғы мөлшері 0.25% құрайды. NH_4Cl -мен бірге күйіндінің тотыққан бөлігін күйдіру жағдайында оның оңтайлы шығыны бастапқы сынама салмағының 15%-ына тең кезінде жоғары сапалы мырыш тотығы алынды, ол жануарлар мен құстарға арналған жемге минералды қоспа ретінде пайдалануға жарамды. $T = 1000^\circ\text{C}$ және жүру ұзақтығы 60 минут күйдіру жағдайында металл-қоспаларды шаңға ұшыру кезінде бөліп алу құрады: Cu, Ni, Fe - 75%; Pb, Cd - 98%.

Негізгі сөздер: күйінді, металдық фракция, тотыққан фракция, балқыту, күйдіру, мырыш, мырыш тотығы, қоспалар, баланстық тәжірибелер.

Технологические опыты по переработке изгари с получением товарных продуктов

Е.Е. Жолдасбай¹, Г.М. Койшина¹, Е.Б. Тажиев¹, Н.К. Досмухамедов¹, Ю.Б. Ичева²

¹Satbayev University, Алматы, Казахстан

²Жезказганский университет имени О.А. Байконурова, Жезказган, Казахстан

*Автор для корреспонденции: zhte@mail.ru

Аннотация. Рост производства горячего цинкования изделий сопровождается не только повышением выхода изгари, но и ее накоплением, ввиду отсутствия рациональной технологии переработки. В настоящей работе приведены результаты балансовых опытов переработки металлической и окисленной фракции, предварительно выделенной из изгари. В работе изучено влияние расхода таких хлорирующих реагентов как CaCl_2 и NH_4Cl . Полученные результаты полностью подтвердили ранее полученные данные, установленные в условиях лабораторных исследований. Показано, что плавка металлической фракции изгари при $T = 450^\circ\text{C}$ в течение 60 минут с добавлением 2% NH_4Cl от веса исходной навески обеспечивает достижение получения чистого слитка цинка, практически не содержащего металлы-примеси. В условиях обжига окисленной составляющей с добавлением 6% CaCl_2 от веса исходной навески достигнуто максимальное с 0.35 до 0.002% удаление свинца из огарка. При этом добиться снижения содержания железа в огарке не удастся. Конечное его содержание в огарке составляет 0.25%. В условиях обжига окисленной составляющей изгари совместно с NH_4Cl , при оптимальном его расходе равном 15 % от веса исходной навески получен оксид цинка высокого качества, пригодный для использования его в качестве минеральной добавки в корм для животных и птиц. Извлечение металлов-примесей в возгоны в условиях обжига при $T = 1000^\circ\text{C}$ и продолжительности 60 минут, составило, %: Cu, Ni, Fe - 75%; Pb, Cd - 98%.

Ключевые слова: изгарь, металлическая фракция, окисленная фракция, плавка, обжиг, цинк, оксид цинка, примеси, балансовые опыты.

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2022.i1.03>

Trends in improving the properties of wear-resistant chromium cast irons

A.M. Uskenbayeva*, A.V. Panichkin, A.A. Mamaeva, A.K. Kenzhegulov, B.B. Kshibekova

Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, Almaty, Kazakhstan

*Corresponding author: almauskenbaeva@mail.ru

Abstract. The article discusses various types of methods for increasing the wear resistance and performance characteristics of wear-resistant chromium cast irons associated with the processes of influencing the structure of the crystallizing metal by out-of-furnace treatment of the melt with micro-ligating and modifying elements. Requirements are presented for the quality of these castings in terms of operational and service characteristics, which makes it necessary to improve their composition and production technology, since when operating wear-resistant chromium cast iron parts of machines operating under friction conditions, the main reason for their failure is wear. The analysis of works to improve the methods of refining and modification of wear-resistant chromium cast iron is carried out. The need for further work to improve the methods of obtaining wear-resistant chromium cast irons is shown. The work is aimed at finding technologies for controlling the processes of forming the necessary microstructure of alloys through the choice of the optimal composition, refining, modification, the rate of crystallization of the cast structure. It was revealed that to ensure the quality of the product, it is necessary to structurally control melts of chromium wear-resistant cast iron, which can be carried out by optimizing alloying, modifying, and developing rational technological processes. And this requires research on the selection and calculation of alloying and modifying elements, as well as optimization of the pouring temperature.

Keywords: cast iron, chromium, wear-resistant, carbides, microstructure.

1. Введение

Основной причиной выхода из строя деталей машин и механизмов, используемых для транспортировки, загрузки, измельчения и истирания сырья и продуктов, перерабатываемых и получаемых в горно-металлургической, угольной отраслях является абразивный износ. Это, учитывая колоссальные объемы перерабатываемого сырья в мире, делает важным повышение эксплуатационных характеристик таких деталей, что в первую очередь может быть достигнуто путем изготовления их из материалов с более высокой износостойкостью для конкретных условий эксплуатации.

В условиях абразивного износа, хорошо зарекомендовали себя износостойкие хромистые чугуны. Современные износостойкие чугуны являются, как правило, высокоуглеродистыми сложнолегированными многокомпонентными сплавами. Наиболее распространенными системами легирования являются системы: Fe-Cr, Fe-Cr-Mo, Fe-Cr-Mn, Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-W-V и др. [1].

К качеству этих отливок предъявляются требования по эксплуатационным и служебным характеристикам, что делает необходимым совершенствование их состава и технологии производства. В производстве износостойких хромистых чугунов существуют проблемы – это не высокие механические свойства, склонность к образованию трещин в отливках в процессе кристаллизации и термической обработки, высокие линейная и объемная усадки, сложность механической обработки и др. Реше-

ние проблем получения качественных отливок связано с получением их оптимальных структур, обеспечивающих повышенные механические и эксплуатационные свойства. В зависимости от этого повышаются сроки службы оборудования, машин и механизмов.

Для получения оптимальных структур необходимо управлять процессами формирования структуры и свойств металла в отливках определяя соотношение в них основных химических элементов, иначе говоря, проводить оптимальное легирование, модифицирование, изменять условия кристаллизации металла в отливках, а также проводить термическую обработку при оптимальных режимах [1]. Не смотря на множество работ по повышению качеств отливок из чугунов, до сих пор являются актуальными исследования по изучению влияния легирующих и модифицирующих элементов, а также условий охлаждения на процессы кристаллизации, структурообразования, механические и эксплуатационные свойства отливок.

2. Основная часть

Во многих исследованиях ученых [2-13] описывается, что для получения чугунов с повышенными функциональными свойствами необходимо провести комплекс мероприятий. Это, прежде всего, подготовка шихтовых материалов для качественного расплава, выбор и обработка его рафинирующе-модифицирующими материалами, условия охлаждения при затвердевании, термовре-

менная обработка расплава и возможная последующая термическая обработка.

В износостойких хромистых чугунах эксплуатационные и механические свойства определяются, прежде всего, карбидной фазой. Именно карбидная фаза определяет специфические свойства износостойких чугунов и, в то же время, создает значительные трудности при производстве и эксплуатации этих сплавов [14].

Количество и форма карбидов, а также структура продуктов превращения аустенита влияют на эксплуатационные характеристики отливок. Большое количество твердых и хрупких карбидных фаз различающиеся по размеру и равномерности распределения определяет низкие пластические свойства чугунов, однако при условии прочной связи их с матрицей сплава такие фазы значительно повышают сопротивление металлоабразивному воздействию [14].

Наличие в структуре первичных карбидов оказывает отрицательное влияние на свойства износостойких хромистых чугунов. В работах [10,15-19] показано, что источником заэвтектических карбидов в хромистых чугунах является феррохром, который добавляют при выплавке. Крупные карбиды хрома не успевают полностью раствориться в процессе плавки чугуна и остаются в структуре после затвердевания сплава. При исследовании влияния разных марок феррохрома на структуру и свойства чугуна рекомендуется использование низкоуглеродистых марок феррохрома. Свойства такого чугуна оказались выше по сравнению с чугуном, выплавленным на феррохроме с более высоким содержанием углерода.

В работе [15] исследовались сплавы, содержащие углерод от 2% до 3.0% и хром от 12 до 24%, было выявлено, что структура литых чугунов состоит из переохлажденного аустенита, продуктов его распада и первичной карбидной фазы. Показано, что с увеличением содержания углерода первичные выделения укрупняются. При повышении содержания хрома наблюдается дробление карбидной сетки, карбиды обособливаются и увеличиваются их размеры. Количество эвтектики уменьшается.

Вместе с тем в работе [1] описано, что с увеличением твердости карбидов износостойкость чугунов растет, и максимальное ее значение соответствует содержанию 12-24%Cr при 3%С, при этом чугун содержит карбиды $(Cr,Fe)_7C_3$ с 1200-1500 HV. При увеличении количества карбидов по мере роста содержания углерода износостойкость возрастает линейно до появления в структуре хрупких заэвтектических карбидов.

В промышленных высокохромистых марках чугунов обычное содержание хрома находится в диапазоне от 12 до 22%, а в некоторых случаях и выше. Хром значительно повышает энергию связи в аустените и существенно замедляет диффузию углерода [20-22]. Поэтому при увеличении содержания хрома в сплавах выделение дисперсных карбидов $(Cr,Fe)_{23}C_6$ и последующая перекристаллизация части аустенита в феррито-карбидную смесь замедляется.

В зависимости от содержания или соотношения хрома и углерода соответственно меняются свойства чугунов. В работе [23] изучены износ- и коррозионностойкость высокохромистых сплавов белого чугуна, где было обнаружено, что абразивная износостойкость сплавов зависит от отношения Cr/C и отношения содержания хрома в карбиде Me_7C_3 к содержанию хрома в матрице

$((Cr,Me)_7C_3/Матрица)$. Показано, что сплав с более низким отношением Cr/C дает низкие потери при абразивном износе, в то время как сплав с более высоким соотношением Cr/C показывает самые высокие потери при износе, но при этом оказался наиболее устойчивым к коррозии.

Легирующие элементы, наиболее сильно повышающие сопротивление деформированию, оказывают значительное влияние на износостойкость. Упрочнение твердых растворов в основном происходит от искажения решетки, создаваемое растворенным элементом. Особенно сильное влияние малых количеств легирующего элемента объясняется тем, что он в большей степени изменяет состав и строение границ, нежели самих зерен [24].

Например, повышение износостойкости и твердости за счет легирования рассмотрено в работах [25,26] где выявлено, что при дополнительном легировании различными элементами (Mo, W, V, Mn) увеличиваются твердость и износостойкость хромистого чугуна в литом состоянии. Последующая возможная термическая обработка повышает эти свойства в зависимости от степени легирования.

В работе [14] описано также, что для увеличения твердости и износостойкости отбеленных чугунов применяют низкое и среднее легирование их Ni, Cr, Mn, Mo, V, B, Ti и др. Такое легирование приводит к уменьшению количества и размеров графитовых включений, увеличению дисперсности продуктов превращения аустенита и, вследствие этого, к повышению твердости и износостойкости чугуна.

В различных работах [4,8,10,11,27,31-30] показано, что наибольшего повышения функциональных свойств литых изделий можно добиться путем комплексного модифицирования расплава активными элементами. Причем, они должны иметь различный механизм воздействия на расплав, т.е. должны быть инокуляторами, ингибиторами и инверсорами.

Модифицирование остается сегодня наиболее универсальным способом уменьшения химической и структурной неоднородности, а также управления кристаллическим строением литого металла.

Модифицирование в чугунах рассматривается и как средство преобразования углерода [31]. В более широком плане конечными целями модифицирования являются регулирование размеров, формы и ориентировки структурных составляющих.

Особое внимание привлекают исследования в области структурообразования и изменения свойств чугунов при введении наномодифицирующих добавок. В качестве эффективных нанодобавок повышенный интерес вызывают углеродные наноструктуры, вследствие уникальности их свойств и соответствующей возможности эффективного использования на практике. В работе [32] описано, что нанодобавки в виде углеродных наноструктур воздействуют на процессы зародышеобразования через активацию углеродных структур в чугуне, вовлекая их в процессы модифицирования, то есть зародышеобразования и одновременно адсорбции их на поверхности появляющихся центров кристаллизации. Адсорбция позволяет сохранить центры, тормозя их растворение и препятствуя росту до сверхкритического размера. Такие нанодобавки влияют не только на углеродные

структуры чугуна, активизируя их для образования углеродной фазы, но и на другие модифицирующие компоненты (Si, Ca, Ba, Al) основного модификатора, способствуя созданию дополнительных гетерогенных центров. В результате такого модифицирования повышается прочность и износостойкость чугуна. [32-33].

На сегодняшний день существуют более десятка теорий модифицирования чугунов и более тысяч видов модификаторов различного состава.

В промышленности в качестве модифицирующих добавок нашли применение РЗМ, а также комплексные модификаторы с использованием РЗМ. Особенности атомного строения РЗМ и физико-механические свойства предоставляют перспективность использования их в износостойких чугунах в качестве рафинирующих, модифицирующих и легирующих элементов. Взаимодействие РЗМ с газами, серой и другими примесями дает положительное влияние на дисперсность, форму и распределение неметаллических включений в сплавах. Неметаллические включения измельчаются, сфероидизируются и располагаются внутри зерен, а иногда и уменьшается их количество [34]. Близость химических свойств всех РЗМ обусловила их подобное влияние как технологических добавок.

Комплексные модификаторы содержат несколько элементов. В их состав, могут входить магний, кремний, литий, алюминий, кальций, марганец, бериллий, церий, иттрий и другие редкоземельные металлы (РЗМ) [35]. Сочетание комплексных модификаторов усиливает эффект от действия модификатора и создает возможность получения особо мелких и специальных структур. Влияние разных комплексных модификаторов различное и зависит от конечной цели.

В хромистых чугунах комплексные модификаторы способствуют равномерному распределению карбидов и их размерности тем самым повышая эксплуатационные свойства. В работе [36] описано влияние хрома, вместе с комплексным модификатором на распределение карбидов в структуре и свойства белого чугуна. Показано, что низкое содержание хрома образует сетчатую структуру карбидов $(Fe, Cr)_3C$ или $(Fe, Cr)_3C+(Cr, Fe)_7C_3$. Увеличение хрома приводит к формированию карбидов $(Cr, Fe)_7C_3$, а при воздействии комплексным модификатором появляются равномерно распределенные, изолированные и децентрализованные карбиды с повышенной твердостью.

Вместе с тем в высокохромистых чугунах очистка расплава от плен, неметаллических включений, газов является насущной задачей для получения качественных деталей. В работе [37] показана технология получения отливок лопастей дробеметных аппаратов, где исследовалось влияние различных раскислителей (Ti, Al, СИМИШ-1, ЖКМК-6, ФЦМ-6) на качество и свойства отливок из высокохромистого чугуна. Выявлено, что для ускорения процесса формирования тригонального карбида и повышения эксплуатационных свойств, хромистых чугунов необходимо модифицирование их комплексными модификаторами, не содержащими кремния, утверждают авторы.

Как видим, модификаторы оказывают существенное влияние, на процесс кристаллизации, участвуя в росте центров кристаллизации образуя химические соединения или разлагая их. Такие добавки способствуют повыше-

нию твердости и износостойкости хромистых чугунов. В работе [38] показано влияние добавок ниобия, титана и церия на микроструктуру свойства хромистых чугунов. Добавки ниобия (3%) образовали карбиды, которые повысили износостойкость на 30%. Титан и церий повлияли на процесс кристаллизации. Добавление титана (0.26%) привело к существенному изменению морфологии и распределения карбидов NbC. Вторичные карбиды титана оказали влияние на характеристики истирания и вязкость разрушения. В литом состоянии сплав, содержащий 0.28% Ti и 0.19% Ce, имел микроструктуру перлитно-аустенитной матрицы. Перлит, благодаря своей высокой микротвердости, улучшил износостойкость в условиях абразивного износа с низким напряжением, но резко снизил ударную вязкость сплава.

В ряде работ [39-41] проводились исследования по влиянию титана на износостойкость хромистых чугунов. Как утверждают авторы [39] титан образует частицы TiC, которые могут стать центрами кристаллизации эвтектических карбидов M_7C_3 и аустенита. Появление карбидов титана позволяет получать повышенные характеристики износостойкости. Однако высокое содержание титана приводило к снижению ударной вязкости, так как карбиды титана агломерировались. По мнению авторов, образование агломерата напрямую связано с появлением двуплечных дефектов в микроструктуре отливки. Такие исследования показывают, как неправильный объем добавки может отрицательно сказаться на свойствах отливки.

Добавки титана (до 1.3-1%) приводят к выделению хорошо распределенных в аустенитной матрице мелких твердых частиц TiC, однако они агломерируются при высоком содержании Ti (1.78%) [40]. С дальнейшим увеличением добавления титана свойства ухудшаются из-за эффекта кластеризации частиц карбида титана в аустенитной матрице. Таким образом, показано, что оптимальная износостойкость и ударная вязкость белого чугуна (16%Cr, 1.3%Mo, 2.3%Ni) могут быть достигнуты путем добавления 1.31% титана.

Однако в работе [41] показано, что добавленный титан не действует как модификатор для уменьшения размера крупных первичных карбидов. Изучая влияние добавки титана (Ti до 6 мас. %) на микроструктуру и износостойкость заэвтектического высокохромистого чугуна (Fe-25 мас. % Cr-4 мас. % C) авторы показывают, что увеличение количества титана приводит к изменению микроструктуры с заэвтектической на доэвтектическую из-за обеднения углерода, который потребляется титаном с образованием карбидов титана. При добавлении 2 мас. % Ti была получена мелкая микроструктура, которая соответствовала эвтектической структуре со смешанными карбидами хрома и карбидами титана. Эвтектическая структура показала самую высокую износостойкость и твердость благодаря улучшенной микроструктуре, а также тому факту, что некоторое количество карбидов хрома было заменено карбидами титана, которые тверже их.

Модифицирование высокохромистого чугуна магнием приводит к повышению износостойкости как описано в работе [42]. Показано, что обработка чугуна магнием приводит к очистке чугуна от поверхностно-активных элементов (рафинированию) и созданию ультрадисперсных центров кристаллизации с образованием мелкодис-

персной карбидной фазы. Такое получение мелкодисперсной структуры позволило повысить прочностные свойства, и износостойкость.

В высокохромистом чугунае появлению мелких твердых частиц способствуют и добавки ниобия [43]. Добавление ниобия (до 3.4 мас. %) приводит к появлению мелких твердых частиц NbC в заэвтектическом аустените, что препятствует развитию роста аустенитных дендритов. За счет измельчения структуры твердость и износостойкость увеличивается. Как утверждают авторы [43] эти частицы вызвали обеднение углерода в аустенитной матрице, и, таким образом, большая часть аустенита преобразовалась в мартенсит при термообработке.

Добавки ванадия также снижают содержание углерода в сплаве, образуя первичные карбиды ванадия [44]. Здесь описано, что появление карбидов ванадия, а также мартенсита/аустенита в матрице и количества вторичных карбидов, выделившихся во время дестабилизирующей термообработки, повышают твердость и износостойкость.

В работе [45] исследовали влияние добавок церия на макро- и микроструктуру высокопрочного чугуна с большим содержанием кремния. Выявлено, что добавки церия изменяют структуру серого чугуна на белый чугун. Такое преобразование вызвано не легированием, а сильным раскисляющим свойством церия. Механические свойства этого сплава оказались выше, чем у ковкого чугуна. Регулируя количеством церия, углерода и кремния можно изготавливать отливки с еще большим сечением утверждают авторы.

В работах [46,47] также предлагают модифицировать белые чугуны редкоземельными металлами (бор, ниобий, самарий, церий) для повышения их износостойкости. В работе [48] в чугунах марок ИЧ220Х18Г4НТ, ИЧ270Х24НТБР, ИЧХ28Н2 предлагают проводить раскисление и рафинирование-модифицирование кальций-стронциевым карбонатом (Ca, Sr)CO₃, ферробором ФБ23 (FeB), силикокальцием СК-20 (Si-Ca), бор-титан-алюминиевой лигатурой БФТ-1, а также проводить процесс термовременной обработки (ТВО). Такое совместное влияние ТВО и модификаторов на расплавы обеспечило повышение всех показателей. Повысилась жаростойкость, ударно-абразивная износостойкость. Применение ТВО и комплексного модификатора как отдельно, так и совместно улучшает комплекс литейных свойств чугуна ИЧХ28Н2: увеличивает жидкотекучесть, снижает линейную усадку, повышает трещиностойкость чугуна, что делает этот сплав более технологичным для получения сложных фасонных отливок.

При производстве хромистых чугунов одна из самых больших проблем является горячее растрескивание. При литье еще в полутвердом состоянии появляются трещины. В работах [49-50] исследуя влияние содержания молибдена, температуры разлива и скорости охлаждения на появление трещин в отливках из высокохромистого белого чугуна, выявлено, что содержание молибдена и температура разлива существенно влияют на эти дефекты литья. Износостойкость зависит от матрицы. Когда матрица является ферритной однофазной, независимо от содержания Мо, потери от износа большие, а когда матрица многофазна потери износа стремятся к нулю. Ферритная матрица пластически деформируется и способствует образованию карбидных микротрещин, что

приводит к хрупкости. Микротрещины всегда появляются в отливках с эвтектическими или первичными карбидами М₇С₃, но не с М₆С. Карбиды М₆С намного лучше способствуют повышению износостойкости сплава, предполагают авторы.

В работе [50] показано, что высокое содержание хрома (16-32%) приводит к образованию большой объемной доли эвтектических карбидов М₇С₃, а при добавлении молибдена (в количестве более 3 мас. %) образуются новые карбиды (М₂С, М₆С), которые значительно повышают стойкость к износу. Твердость увеличивается с увеличением содержания Мо, а потери на износ уменьшаются.

Таким образом, модифицирование и скорость охлаждения сплава способствуют регулированию первичной кристаллизации и изменению степени дисперсности кристаллизующихся фаз образуя нужную микроструктуру сплава. А в свою очередь микроструктура является показателем механических и эксплуатационных свойств. Определяя морфологию, размер, а также распределение и связанность карбидов и матрицы можно описать эксплуатационные свойства чугуна. Так в работе [51] корреляцию между твердостью и износостойкостью белого чугуна с высоким содержанием хрома, при одинаковой твердости сплавов, определяли морфологией, размером, а также распределением и связанностью карбидов и матрицы.

Как было показано выше, на формирование структуры и свойств отливок влияет и технология получения отливки. В некоторых работах [10-15] предлагают рациональные температурные интервалы заливки чугуна в формы, позволяющие предотвратить появление зоны столбчатых кристаллитов, нежелательной морфологии карбидов, образованию пригара и трещин. При выборе температуры кристаллизации учитывается и переохлаждение (т.е скорость охлаждения отливки), которая меняет скорость образования центров и линейную скорость роста кристаллов. Это в свою очередь зависит от толщины отливки, типа литейной формы, температуры заливки и неодинаковой скорости кристаллизации на поверхности и в центре отливки, особенно массивной. Ассортимент отливок из износостойких высокохромистых чугунов по массе и толщине стенок большой, значит, широк и диапазон скоростей охлаждения отливок в интервале кристаллизации. По данным [2, 52-54] он составляет 0.5-200°C/мин. Поэтому могут меняться структура и свойства чугуна одного и того же состава при изготовлении из него отливок различных конфигураций, массы, толщины стенки. Для небольших толщин отливок (до 30 мм) свойства и структура их не очень отличается как для песчано-глинистых форм, так и для кокиля. Увеличение же толщины отливки приводит к снижению скорости охлаждения и соответственно к изменению строения металлической матрицы и карбидов. Появляется остаточный аустенит, укрупняются карбиды, также различается дисперсность структуры в середине отливки и на поверхности [10]. В подтверждение этому в работе [55] описано отличие дисперсности структуры в середине отливки и на поверхности. При получении заэвтектического износостойкого чугуна проводили модифицирование силикокальцием и добавлением 0.025–0.035% Al, 0.004–0.006% Bi, или Te, или теллурида висмута Bi₂Te₃. Температура ввода модификаторов составляла около 1450°C и разлива перед выпуском 1450-1500°C. В ре-

зультате получена мартенситная матрица, в которой располагались пластины карбидов. Микроструктура в центре и на краю образца отличалась размерами структурных составляющих: на краю образца в основном наблюдалась дисперсная структура с островковыми и глобулярными карбидами. В центре образца были зафиксированы крупные вытянутые карбиды. При эксплуатации этих отливок (лопаток камнедробильных) был установлен рост ресурса работы более чем на 20%.

3. Выводы

Таким образом, рассматривая основные разновидности процессов повышения механических и эксплуатационных свойств износостойких хромистых чугунов видно, что все действия связаны с воздействием на структуру кристаллизующегося металла.

Для обеспечения качества изделия необходимо структурное управление расплавами хромистого износостойкого чугуна, которое может осуществляться путем оптимизации легирования, модифицирования, разработки рациональных технологических процессов. И для этого необходимы исследования по проведению подбора и расчета легирующих и модифицирующих элементов, а также оптимизации температуры заливки.

Необходимо подобрать нужную концентрацию элементов модификатора, которая должна находиться в узких пределах, для решения проблемы усвоения элементов и эффективного воздействия на расплав. Избыточное или недостаточное содержание элементов может привести к ухудшению структуры и соответственно свойств металла.

Как показывает обзор исследований для повышения эксплуатационных свойств чугуна необходимо комплексное модифицирование активными элементами, и чтобы они имели различный механизм. Эти элементы должны образовывать в расплаве высокодисперсные твердые частицы, на которых формируются центры кристаллизации. Также должны быть растворимые вещества (например, поверхностно-активные вещества), избирательно адсорбирующиеся на гранях кристаллического зародыша, изменяющие межфазное поверхностное натяжение и характер роста кристаллов. Следовательно, сочетание комплексных модификаторов будет способствовать эффективному модифицированию и создаст возможности получения особо мелких и специальных структур.

Комплексное модифицирование веществами, содержащими редкоземельные металлы или наноструктуры, однозначно приведет к изменению размеров эвтектических карбидов и неметаллических включений в хромистом чугуне, снижению содержания вредных примесей, устранению зоны столбчатых кристаллов и измельчению литого зерна. Вместе с тем необходимо выбрать рациональные температурные интервалы заливки чугуна и осуществить подбор литейной формы. Образование равномерно распределенных сложных карбидов в металлической матрице будет способствовать повышению износостойкости и прочности чугуна.

Таким образом, обзор научно-исследовательских работ в области получения износостойких хромистых чугунов показывает, что необходимо проводить работы по совершенствованию технологии управления процессами формирования макро- и микроструктуры сплавов путем

оптимизации легирования, модифицирования, разработки рациональных технологических процессов. Варьируя химический состав и режимы термической обработки, путем введения в металл модифицирующих добавок, применяя специальные технологические методы улучшения структуры, можно синтезировать материалы, обладающие комплексом высоких физико-механических свойств и износостойкостью.

Литература / References

- [1] Gavriljuk, V.P., Tihonovich, V.I., Shalevskaja, I.A. & Gut'ko, Ju.I. (2010). *Abrazivostojkie vysokohromistye chuguny: monografija. Lugansk: Noulidzh*
- [2] Garber M.E. (2010). *Iznosostojkie belye chuguny: svojstva, struktura, tehnologija, jekspluatacija. M: Mashinostroenie*
- [3] Cypin, I. I. (2000). *Belye iznosostojkie chuguny – jevoljucija i perspektivy. Litejnoe proizvodstvo, 9, 15-16*
- [4] Gol'dshtejn, Ja.E., Gol'dshtejn, V.A. (1995). *Metallurgicheskie aspekty povyshenija dolgovechnosti detalej mashin. Cheljabinsk: Metall*
- [5] Truhin, V.V., Pechen', P.V. & Truhina, E.Ju. (2001). *Vlijanie termicheskoj obrabotki na obrabatyvaemost' srednehromistogo iznosostojkogo chuguna. Vestnik KuzGTI, 5, 31–34*
- [6] Kosilov, A.A., Kruglov, A.A. & Rebonen, V.N. (2001). *Termicheskaja obrabotka vysokohromistogo chuguna. Litejnoe proizvodstvo, 6, 13–14*
- [7] Filipov, M.A., Lhagvadorzh, P. & Plotnikov, G.N. (2000). *Strukturnye faktory povyshenija iznosostojkosti belogo hromistogo chuguna. Metallovedenie i termicheskaja obrabotka metallov, 11, 10–13*
- [8] Emeljushin, A.N. (2000). *Vlijanie titana i bora na iznosostojkost' chuguna, prednaznachennogo dlja mehanicheskoj obrabotki nemetallicheskih materialov instrumenta iz hromistyh chugunov. Izvestiya vuzov. Chernaja metallurgija, 2, 28–29*
- [9] Ri, Je.H., Ri, Hosen, Tejh, V.A. & Muromceva, E.V. (2000). *Korroziionnaja stojkost' i zharostojkost' legirovannyh belyh chugunov. Litejnoe proizvodstvo, 3, 13–17*
- [10] Kolokol'cev, V.M. (1995). *Teoreticheskie i tehnologicheskie osnovy razrabotki litejnyh iznosostojkih splavov sistemy zhelezo-uglerod-jelement (Doctoral dissertation). Magnitogorsk*
- [11] Petrochenko, E.V. (2012). *Osobennosti kristallizacii, formirovanija struktury i svojstv iznosostojkih i zharostojkih chugunov v razlichnyh uslovijah ohlazhdenija (Doctoral dissertation). Magnitogorsk*
- [12] Sorokin, G.M. (1990). *Aspekty metallovedenija v probleme dolgovechnosti mashin. Metallovedenie i termicheskaja obrabotka metallov, 2, 57–60*
- [13] Astashkevich, B.M. (1995). *Povyshenie nadezhnosti zheleznodorozhnyh tormoznyh kolodok. Litejnoe proizvodstvo, № 6, 5–6*
- [14] Vasenko, Ju. A. (2011). *Modelirovanie iznosostojkosti chuguna, legirovannogo titanom, po dannym passivnogo jeksperimenta. Technology audit and production reserves, 2(2), 3-8*
- [15] Kolokol'cev, V.M., Muljavko, N.M., Vdovin, K.N. & Sinickij, E.V. (2004). *Abrazivnaja iznosostojkost' lityh metallov i splavov. Magnitogorsk: MGTU*

- [16] Kolokol'cev, V.M., Adishhev, V.V. & Miljukov, S.V. (1992). Issledovanie iznosostojkosti chugunov dlja lityh bandazhej drobil'no-razmol'nogo oborudovanija. *Antifrikcionnye i iznosostojkie chuguny: Materialy mezhdunar. nauch.-tehn. konf., Vinnica*, 30–31
- [17] Romanov, O.M., Kozlov, L.Ja., Romanov, L.M., Rozhkova, E.V. et al. (1991). Karbidoobrazovanie v rasplavah vysokohromistyh chugunov. *Litejnoe proizvodstvo*, 6, 7
- [18] Kolokol'cev, V.M., Aksenov, V.N., Zabelin, N.R. et al. (1994). Sovershenstvovanie rezhimov plavki vysokohromistogo chuguna i termoobrabotki otlivok iz nego. *Litejnoe proizvodstvo*, 3, 5–6
- [19] Baum, B.A., Tjagunov, G.V., Baryshev, E.E. et al. (1996). Termovremennaja obrabotka zhidkih splavov i stali. *Stal'*, 6, 16–20
- [20] ZumGahr, K.H. (1998). Wear by hard particles. *Tribol. Int.*, 10(31), 587-596
- [21] Popov, V.S., Nagornyj, P.L. & Shumikin, A.B. (1971). Svjaz' mezhdru iznosostojkost'ju i jenergiej razrushenija uprochnjajushhej fazy splavov. *FHMM*, 1, 41-47
- [22] Archard, J.E. (1953). Contact andrubleing of flat surfaces. *Journal of Applied Physics*, (24), 981-988
- [23] Abd El-Aziz, Kh., Zohdy, Kh., Saber, D. & Sallam, H.E.M. (2015). Wear and Corrosion Behavior of High-Cr White Cast Iron Alloys in Different Corrosive Media. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 1-12. <https://doi.org/10.1007/s40735-015-0026-8>
- [24] Rabinowicz, E. (1995). Friction and wear of materials (2nd ed.). *John Wiley & Sons*
- [25] Ri, H., Ri, Je.H., Rabzina, A.S., Kuharenko, E.B. & Dorofeev, S.V. (2006). Sintez kompleksnolegirovannyh belyh chugunov v litom i termoobrabotannom sostojanijah. *Litejnoe proizvodstvo*, 7, 2-4
- [26] Ri, Je.H., Rabzina, A.S., Kolokol'cev, V.M., Ri, H., Kuharenko, E.B. & Dorofeev, S.V. (2006). Vlijanie legirujushhih jelementov na korrozionnuju stojkost' nizkouglerodistogo belogo chuguna. *Litejnoe proizvodstvo*, 7, 5-8
- [27] Ri, Je.H., Ri, H., Kolokol'cev, V.M., Petrochenko, E.V. et al. (2006). Kompleksno-legirovannye belye chuguny funkcional'nogo naznachenija v litom i termoobrabotannom sostojanijah. *Vladivostok: Dal'nauka*
- [28] Kolokol'cev, V.M., Gol'cov, A. S., Shevchenko, A.V., Molochkova, O.S., Voronkov, B.V. (2009). Povyshenie sroka sluzhby detalej iz zharoiznosostojkikh chugunov. *Litejshhik Rossii*, 6, 9–12
- [29] Kolokol'cev, V.M., Petrochenko, E.V., Shevchenko, A.V. & Gol'cov, A.S. (2009). Vlijanie mikrolegirovanija i modifizirovanija na svojstva zharoiznosostojkikh chugunov. *Trudy 9 s'ezda litejshhikov Rossii, Ufa*, 12–15
- [30] Kolokol'cev, V.M., Shevchenko, A.V. (2011). Povyshenie svojstv otlivok iz chugunov special'nogo naznachenija putem rafinirovanija i modifizirovanija ih rasplavov. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta im. G.I. Nosova*, 1, 23–29
- [31] Svejn, O.O., Skaland, T. & Hartung, K. (2005). Modifizirovanie seryh i vysokoprochnyh chugunov. Sravnenie centrov kristallizacii grafita i nekotorye praktičeskie rekomendacii po modifizirovaniju. *Metall i lit'e Ukrainy*, 11-12, 63
- [32] Uskenbaeva, A.M., Volochko, A.T., Shamel'hanova, N.A., Korolev, S.P. & Shegidevich, A.A. (2016). Vlijanie nanouglerodnyh dobavok na grafitizaciju i tribologičeskie svojstva serogo chuguna. *Metallurg*, 2, 64-69
- [33] Uskenbaeva, A.M., Shamel'hanova, N.A. (2016). Ocenka modifizirujushhej sposobnosti nanostrukturnyh dobavok k chugunu. *Vestnik KazNITU*, 2(114), 184-190
- [34] Braun, M.P. (1969). Modifizirovanie i mikrolegirovanie stalej redkimi i redkozemel'nymi metallami. *Izvestiya Vuzov. Chernaya Metallurgija*, 12, 110-113
- [35] Davydov, S.V., Panov, A.G. & Kornienko, A.Je. (2006). Rynok modifikatorov – haos ili razvitie? *M: Metallurgija Mashinostroenija*, 3, 8-9
- [36] Xiao, Y.D. Liao, M., Wang, W., Liu, E. & Xiao, Z.-P. (2007). Effect of chromium alloying and complex modification on structures and properties of white cast iron. *ZhongnanDaxueXuebao (ZiranKexue Ban). Journal of Central South University (Science and Technology)*, 38, 1067-1071
- [37] Ri, H., Dzjuba, G.S., Ri, Je.H., Ermakov, M.A. & Mamontova, E.S. (2015). Upravlenie strukturaj i svojstvami hromistyh belyh chugunov putem ih modifizirovanija. *Uchenye zapiski Komsomol'skogo-na-Amure gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta*, 11-1(22)
- [38] Filipovic, M., Kamberović, Ž., Korac, M. & Gavrilovski, M. (2013). Microstructure and mechanical properties of Fe–Cr–C–Nb white cast irons. *Materials & Design*, 47, 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.12.034>
- [39] Dojka, M., Stawarz, M. (2020). Bifilm Defects in Ti-Inoculated Chromium White Cast Iron. *Materials*, 13(14), 3124. <https://doi.org/10.3390/ma13143124>
- [40] Ibrahim, Kh. (2012). Effect of titanium addition on structure and properties of the as-cast high Cr-Mo white iron. *Journal of Materials Research*. <https://doi.org/10.3139/146.110643>
- [41] Chung, R., Tang, X., Li, D., Hinckley, B. & Dolman, K. (2009). Effects of titanium addition on microstructure and wear resistance of hypereutectic high chromium cast iron Fe–25wt.%Cr–4wt.%C. *Wear*, 1-4(267), 356-361. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.12.061>
- [42] Balashov, V.F., Holodnyj, A.P. (2021). Sposob poluchenija vysokohromistyh belyh iznosostojkikh chugunov. Retrieved from <https://findpatent.ru/patent/200/>
- [43] Ibrahim, M., El-Hadad, Sh. & Mourad, M. (2020). Influence of Niobium Content on the Mechanical Properties and Abrasion Wear Resistance of Heat-Treated High-Chromium Cast Iron. *International Journal of Metalcasting*, 15, 1-10. <https://doi.org/10.1007/s40962-020-00474-7>
- [44] Sánchez, A., Bedolla-Jacuinde, A., Guerra, F.V. & Mejía, I. (2020). Vanadium Additions to a High-Cr White Iron and its Effects on the Abrasive Wear Behavior. *MRS Advances*, 5, 3077-3089. <https://doi.org/10.1557/adv.2020.414>
- [45] Homma, M., Minato, A., Meguro, H. & Yoshihiko, A. (2021). Some Investigations on the Cerium-treated Cast Iron, 777, 339-343. <https://doi.org/10.50974/00042091>
- [46] Gushhin, N. S., Nuraliev, F. A. (2017). Belyj iznosostojkij chugun. *Patent 2640367*
- [47] Gushhin, N. S. (2017). Ligatura dlja rafinirovanija i modifizirovanija hromistyh chugunov. *Patent 2640368*
- [48] Kolokol'cev, V.M., Shevchenko, A.V. (2011). Povyshenie svojstv otlivok iz chugunov special'nogo naznachenija putem rafinirovanija i modifizirovanija ih rasplavov. *Vestnik MGTU im G.I. Nosova*, 1, 2-4

- [49] Dugic, I. (2017). Effect of Molybdenum Content, Pouring Temperature and Cooling Rate on the Casting Defects of High Chromium White Cast Iron. *146th Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham.* https://doi.org/10.1007/978-3-319-51493-2_45
- [50] Scandian, C., Boher, C., Biasoli de Mello, J.D. & Rézaï-Aria, F. (2009). Effect of molybdenum and chromium contents in sliding wear of high-chromium white cast iron: The relationship between microstructure and wear. *Wear*, 1-4(267), 401–408. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.12.095>
- [51] Camurri, C., Maril, J. & Romero, E. (2020). Effect of the Morphology, Size, Distribution and Homogeneity of Carbides and Matrix on Wear Resistance in High Cr-Alloys White Cast Iron. *Materials Science Forum*, 1016, 56-62. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1016.56>
- [52] Karpenko, M.I., Marukovich E.I. (1984). Iznosostojkie otlivki. *Minsk: Nauka i tehnika*
- [53] Cypin, I.I. (1988). Belye iznosostojkie chuguny. Struktura i svojstva. *M: Metallurgija*
- [54] Sherman, A.D., Zhukova, A.A. (1991). Chugun. Sprav.izd. *M: Metallurgija*
- [55] German, M.L., Rumjanceva, G.A. & Ratnikov, P.Je. (2017). Tehnologija vyplavki jeksperimental'nogo iznosostojkogo hromistogo chuguna. *Minsk: BNTU.* Retrieved from <http://surl.li/fglkc>

Үйкеліске төзімді хромды шойындардың қасиеттерін жоғарлату тенденциялары

А.М.Ускенбаева*, А.В. Паничкин, А.А. Мамаева, А.К. Кенжегулов, Б.Б. Кшибекова

Satbayev University, Металлургия және кең байыту институты, Алматы, Қазақстан

*Корреспонденция үшін автор: almauskenbaeva@mail.ru

Андатпа. Мақалада, үйкеліске төзімді хромды шойындардың қасиеттерін жоғарлатуна бағытталған микролегірілеу және түрлендіру элементтері арқылы пештен тыс өндеу бағыты бойынша әр түрлі әдістемелер қарастырылған. Шойын бұйымдарының жұмыс істеу кезінде үйкеліске байланысты істен шығуына қарай осындай құймалардың эксплуатациялық және қызметтік сипаттамаларының сапасын арттыру үшін олардың шығу технологияларын жетілдіру қажет. Үйкеліске төзімді хромды шойындардың тазарту мен түрлендіру әдіснама жұмыстарының сараптамасы қарастрылды. Осы бағыт бойынша ары-қарай зерттеу жұмыстарын жетілдіру тұралы ұсыныс жасалды. Құймалардың қажет микроқұрылымдарын алу үшін балқыманы тазарту мен түрлендіру және кристалдану жылдамдық үдерістерін тиімді технологияларын іздеп табу жұмыстары келтірілген. Үйкеліске төзімді хромды шойындардың қасиеттерін жоғарлату бағытында тиімді легірілеу, модификациялау сонымен қатар рационалды технологиялық үдерістерді жетілдіру үшін осындай жұмыстар керек екендігі көрсетілген.

Негізгі сөздер: шойын, хромды, үйкеліске төзімді, карбид, микроқұрылым.

Тенденции повышения свойств износостойких хромистых чугунов

А.М. Ускенбаева*, А.В. Паничкин, А.А. Мамаева, А.К. Кенжегулов, Б.Б. Кшибекова

Satbayev University, Институт металлургии и обогащения, Алматы, Казахстан

*Автор для корреспонденции: almauskenbaeva@mail.ru

Аннотация. Рассмотрены различные виды способов повышения износостойкости и эксплуатационных характеристик износостойких хромистых чугунов, связанных с процессами воздействия на структуру кристаллизующегося металла путем внепечной обработки расплава микролигирующими и модифицирующими элементами. К качеству этих отливок предъявляются требования по эксплуатационным и служебным характеристикам, что делает необходимым совершенствование их состава и технологии производства, так как при эксплуатации износостойких хромистых чугунных деталей машин, работающих в условиях трения, главной причиной выхода их из строя является износ. Проведен анализ работ для совершенствования способов рафинирования и модифицирования износостойкого хромистого чугуна. Показана необходимость проведения дальнейших работ по совершенствованию способов получения износостойких хромистых чугунов. Работа направлена на изыскание технологий управления процессами формирования необходимой микроструктуры сплавов через выбор оптимального состава, рафинирование, модифицирование, скорость кристаллизации литой структуры. Выявлено, что для обеспечения качества изделия необходимо структурное управление расплавами хромистого износостойкого чугуна, которое может осуществляться путем оптимизации легирования, модифицирования, разработки рациональных технологических процессов. И для этого необходимы исследования по проведению подбора и расчета легирующих и модифицирующих элементов, а также оптимизации температуры заливки.

Ключевые слова: чугун, хромистый, износостойкий, карбиды, микроструктура.

Study of hydrogen dilation of membranes based on transition metals

M.Sh. Ismagulova¹, Kh.R. Maylina^{1*}, A.K. Serikpayeva¹, A.V. Panichkin²

¹Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

²Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, Almaty, Kazakhstan

*Corresponding author: mailxp@mail.ru

Abstract. Niobium absorbs hydrogen well, which is accompanied by structural and phase changes in the metal. To study the phenomenon of "hydrogen embrittlement" in niobium, the work presents studies of the dilatation of samples of pure niobium and palladium-coated niobium foil at different pressures in a gaseous medium. Hydrogen dilatation measurements were carried out on a setup developed based on a Shimadzu AG 100kNx electromechanical testing machine. A series of experiments to study the deformation of niobium membranes was carried out in two stages. At the first stage, pure niobium samples were studied; at the second stage, niobium samples palliated on both sides were studied. An oxide film on the surface of niobium significantly reduces the rate of diffusion of hydrogen atoms into the bulk of the sample, which leads to the development of slow dilatation in niobium in a hydrogen atmosphere. The deposition of a catalytic palladium film on the niobium surface provides a hundreds-fold increase in the flow rate of hydrogen atoms into the sample volume. It has been proved that it is advantageous for hydrogen to occupy tetrahedral positions in the niobium lattice. To study the strain rate and detect points of phase transitions, isobars for niobium and tantalum were plotted. Based on the isobar analysis, the linear thermal expansion coefficient of Nb and Ta was calculated. A rearrangement of the crystal lattice of the base metal in the region of high temperatures, accompanied by a change in the symmetry of the structure of the substance, has been found.

Keywords: membrane, niobium, hydrogen permeability, Sieverts law, dilatation, thermal expansion coefficient, phase transition.

1. Введение

Исследование системы водорода в металлах (Nb-H) является одной из актуальных задач прикладной физики, химии и металлургии [1-9]. Ниобий, как представитель V-й группы Периодической системы элементов, обладающий высокой водородпроницаемостью, вызывает большой интерес с целью создания фильтров для получения чистого водорода, а также его для аккумуляции и хранения. Одной из главных проблем является высокая растворимость водорода в чистых металлах 5-ой группы, приводящая к недопустимо высокой концентрации растворенного водорода и к механическим разрушениям мембран. Данная работа посвящена исследованию водородной дилатации ниобиевых мембран.

Ниобий имеет объемно-центрированную кубическую кристаллическую структуру с параметром решетки, $a = 3.301 \text{ \AA}$. В ОЦК-структуре каждый атом имеет 8 ближайших соседей на расстоянии $d_1 = 0.866a$ и 6 ближайших соседей на расстоянии $d_2 = 1.15d_1$. Кратчайшее расстояние между атомами вдоль диагоналей куба $\langle 111 \rangle$: $R = a\sqrt{3}/4$.

Решётки ОЦК имеют окта- и тетраэдрические поры, но эти окта- и тетраэдры не являются правильными. Центры октаэдрических пор расположены в плоскостях наиболее плотной упаковки $\{110\}$ и лежат в центрах граней и рёбер элементарной ячейки. В ОЦК решётке различают октапоры x-, y- и z-типа, поскольку октаэдр

сплюснут вдоль одной из осей (рисунок 1, в) [10]. На каждый атом в ОЦК решётке приходится по три октапоры, т. е. по одной поре каждого из трёх типов (x, y и z). Размер октапоры вдоль «короткой» оси (рисунок 1, а):

$$r_{оп} = \frac{a}{2} - R = R \left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1 \right) \approx 0,15R.$$

«длинной» оси: $r'_{оп} = \frac{a\sqrt{2}}{2} - R = R \left(\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} - 1 \right) \approx 0,63R.$

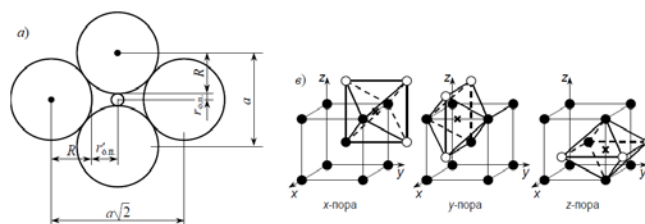


Рисунок 1. Октапоры x-, y- и z-типа

Тетраэдрические поры в ОЦК решётке лежат не между октаэдрическими порами, а внутри них. Центры тетраэдров расположены на гранях элементарной ячейки (рисунок 2).

Размер тетраэдрических пор больше, чем октаэдрических: $r_{тп} \approx 0.29 \cdot R$, однако это расстояние одинаково для всех четырех атомов, окружающих тетрапору, в то время

как для октапоров на минимальном расстоянии от центра находятся лишь два атома из шести. На каждый атом в ОЦК решётке приходится по шесть тетраэдрических пор. Все пустоты в ОЦК ячейке имеют общие грани, образуя систему сквозных каналов, что приводит к свободной миграции атомов водорода между всеми пустотами. Радиус тетрапоры $r_T = 0.0426$ нм, радиус атома водорода $r_H = 0.0460$ нм, и разница в размерах $\Delta = r_H - r_T \approx 0.003$ нм, поэтому внедренный в тетрапору водород анизотропно деформирует решетку ниобия. Это делает возможным при высоких степенях наводороживания ($\Phi_{H/Nb} \geq 2$) частичное заполнение и октапоров, размер которых $r_O = 0.0225$ нм.

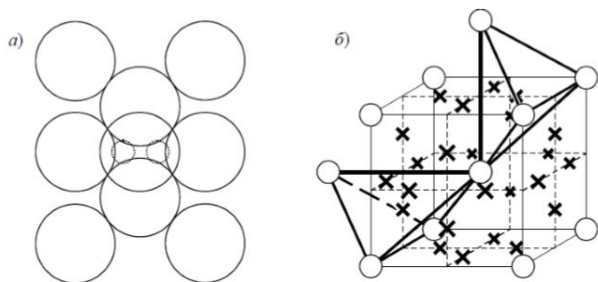


Рисунок 2. Тетрапоры в ОЦК решетке

При внедрении протия в тетрапору возникают расталкивающие силы [11,12], схематически изображенные на рисунке 3. F_i – это виртуальные силы Канзаки, с которыми внедренный атом (на рисунке 3 обозначен А) действует на соседние атомы ниобия 1-й и 2-й координационных сфер. Кроме того, если рядом с внедренным ионом водорода (на рисунке 3 обозначен В) в соседней поре находится другой ион водорода, возникают силы Н-Н-взаимодействия - f_i . Если спины атомов водорода, находящихся в соседних междуузлиях, антипараллельны, то Н-Н-взаимодействие приводит к образованию стабильных пар. При реализации стабильных Н-Н-взаимодействий возникает «распухание» наводороженного кристалла.

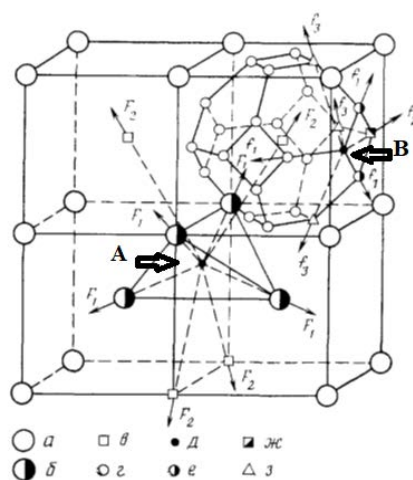


Рисунок 3. Радиальные силы Канзаки (F) и силы Н-Н – взаимодействия (f) при стабильном нахождении атомов водорода в тетрапорах решетки ниобия (индексы 1–3 отвечают номерам координационных сфер)

Здесь, a - атомы Nb, b - атомы Nb первой координационной сферы, v - атомы Nb второй координационной сферы, z - тетрапоры, d – атомы H, e – тетрапоры первой координационной сферы, $ж$ – тетрапоры второй координационной сферы, $з$ – тетрапоры третьей координационной сферы [12].

Энергетическая последовательность заполнения орбиталей в Nb не подчиняется правилам Клечевского [13]: имеет место «провал» одного электрона с 5s-подуровня внешнего слоя на 4d-подуровень предыдущего слоя, что приводит к энергетически более устойчивому состоянию атома. Таким образом вместо ожидаемой $4d^35s^2$ наблюдается $4d^45s^1$ электронная конфигурация. При внедрении атомов водорода в кристаллическую структуру ниобия атомы водорода ионизируются: протоны занимают тетраэдрические междуузлия, s-электроны водорода занимают вакансии в 4d-подуровне ниобия.

2. Методы исследования

В данной работе в качестве образцов использовали полосы из фольги Nb размером $120 \times 12 \times 0.01$ мм, в которых содержание ниобия составляло 99.95 мас. % основного элемента. Эксперименты проводили с фольгами чистого ниобия и ниобия, покрытого с обеих сторон каталитическим палладиевым слоем. После ионной очистки на поверхность фольги ниобия методом магнетронного распыления наносился слой палладия толщиной 0.15 мкм. Для этого использовали установку магнетронного распыления, оснащенную ионным источником APEL-IS-21CELL и магнетронами APEL-MRE100 [14]. Магнетронное распыление Nb-мишени осуществлялась в несбалансированном режиме в течении 5, 10, 20, 40 и 60 минут при рабочем токе 2.01 А, напряжении 300 В, давлении аргона $(2 \div 4.5) \cdot 10^{-3}$ торр, токе соленоида 0.8 А. Расстояние между подложкой и мишенью составляло 200 мм.

Измерения водородной дилатации проводились на установке, разработанной на базе электромеханической испытательной машины Shimadzu AG 100kNx. Для измерения деформации образца использован экстензометр DT-10SShinkoElectric [14]. В результате были получены зависимости деформации образца от времени с частотой выборки 100 ед/с. Применяемый в экспериментах водород содержал 99.99% основного вещества. Давление варьировали двумя способами. По первому способу давление быстро поднималось от 0 до 1000 кПа в две ступени от 0 до 500 (600) кПа и от 500 до 1000 кПа. По второму способу давление быстро ступенчато поднималось в интервале от 0 до 1 МПа с шагом ~ 0.1 МПа, его величину поддерживали на уровне порядка ± 0.003 МПа. После завершения цикла измерений камера откачивалась до вакуума $(5 \div 8) \cdot 10^{-2}$ Па и измерялась остаточная деформация образца. Все эксперименты проводили при 600°C , поскольку при этой температуре обеспечивается высокая водородопроницаемость мембран, но при этом сохраняется достаточно высокий уровень пластичности. После извлечения образцов из камеры происходило их растрескивание и образования на них складок (водородное охрупчивание). Для защиты поверхности наводороживаемого металла от окисления применялось палладирование образцов ниобия.

3. Результаты и их обсуждение

Серия экспериментов по исследованию деформации ниобиевых мембран проводилась в два этапа [14]. На первом этапе исследовались чистые ниобиевые образцы, на втором этапе – образцы ниобия, палладированные с двух сторон. Результаты исследования приведены на рисунках 4 и 5.

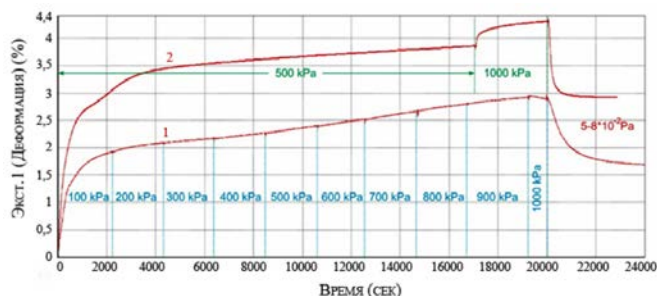


Рисунок 4. Зависимость деформации ниобиевой фольги от времени при различных способах повышения давления: 1 - ступенчатое; 2 - резкое

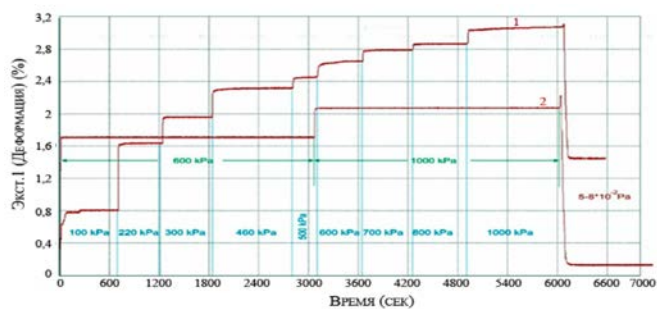


Рисунок 5. Зависимость деформации палладированной ниобиевой фольги от времени при различных способах повышения давления: 1 - ступенчатое; 2 - резкое

Графики (рисунки 4 и 5) показывают, что дилатация наступает по времени раньше в палладированном образце по сравнению с чистым ниобием при ступенчатом повышении давления. Палладирование поверхности ниобия позволяет повысить поток атомов водорода в объем образца в сотни раз. Несмотря на раннее появление деформации у палладированного образца, величина деформации практически одинакова для обоих образцов при данном давлении (рисунок 6).

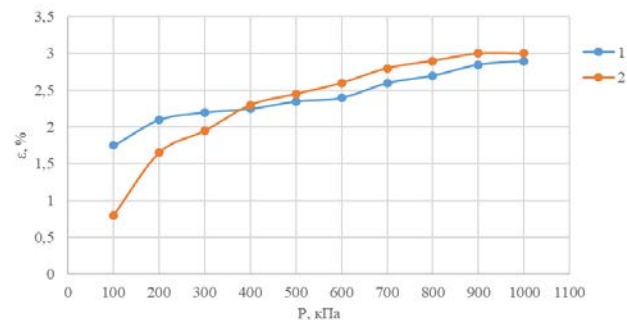


Рисунок 6. Зависимость деформации от давления при ступенчатом повышении давления: 1 – Nb; 2 – Pd/Nb/Pd

Пренебрегая анизотропной деформацией образца при наводороживании, был проведен расчет концентрации водорода в металле по формуле из [15,16]:

$$c = 3 \cdot \left(\frac{\varepsilon / \Delta v}{\Omega} \right)$$

Здесь $\varepsilon = \frac{\Delta L}{L}$ – относительная деформация, где ΔL и L – абсолютная деформация при наводороживании и начальный линейный размер образца соответственно; $c = \Phi_{H/Nb}$ – атомная концентрация водорода в кристаллической решетке ниобия; Ω – средний объем атома металла, Δv – изменение объема на атом металла; $\Delta v / \Omega$ – относительное изменение объема металла при наводороживании. Отношение $\Delta v / \Omega = 0.195$ для объемного образца ниобия, которое определено с использованием эффекта Горского [16]. Концентрация атомов водорода в кристаллической решетке металла пропорциональна квадратному корню из давления (закон Сивертса):

$$c = K \sqrt{p},$$

где c – концентрация водорода в металле, p – давление, K – коэффициент Сивертса. Экспериментальный график зависимости концентрации водорода от давления коррелирует с законом Сивертса (рисунок 7).

Оксидная пленка на поверхности чистого Nb препятствует диффузии атомов водорода с поверхности образца в его объем, что в свою очередь приводит к медленной дилатации ниобия в атмосфере водорода, не сопровождающаяся изменением скорости расширения при повышении давления газа. В качестве микрокомпонента палладий не влияет на гидрирующую способность, но значительно сокращает время, необходимое для достижения максимального содержания водорода. Процедура палладирования использовалась для ускорения гидрирования.

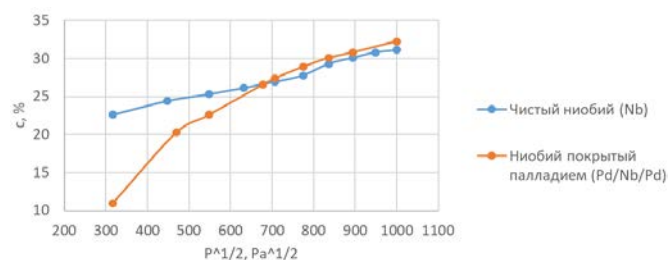


Рисунок 7. Зависимость концентрации атомов H в Nb от давления

Диффузия водорода в переходных металлах осуществляется посредством термически активированного перескока атома из одного междоузлия в другое. Атом водорода может совершить этот перескок либо путем туннелирования, либо прыжком над потенциальным барьером. При высоких температурах превалирует второй путь, так как междоузельные атомы будут находиться в состояниях, лежащих выше потенциальных барьеров. В данной работе коэффициент диффузии определялся согласно [17]:

$$D = 1.8 \cdot 10^{-2} \cdot e^{-\frac{10000}{RT}} = 0.454 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2 / \text{с}$$

Высокое значение коэффициента диффузии в ОЦК металлах объясняется тем, что потенциальные барьеры между порами имеют меньшую высоту и располагаются на меньших расстояниях друг от друга, чем в ГЦК металлах [15].

При резком повышении давления водорода в газовой фазе увеличение концентрации атомов водорода в ниобии значительно больше чем при ступенчатом поднятии давления, число атомов водорода на атом хозяина $\Phi_{\text{H/Nb}} \sim 0.7$, при котором твердый раствор не будет разбавленным, и закон Сивертса выполняться не будет. Диффузия водорода в ниобий при 600°C вызывает его безвозвратную деформацию, которая не исчезает после удаления водорода из объема ниобия при дегазации. Это свидетельствует как о развитии пластической деформации, так и о формировании большого количества дефектов в металле.

С целью изучения скорости деформации и обнаружения точек фазовых переходов, используя экспериментальные изотермы из [18], построены изобары для ниобия и тантала (рисунки 8, 9). Из этих графиков видно, что поглощение водорода ниобием и танталом уменьшается с ростом температуры.

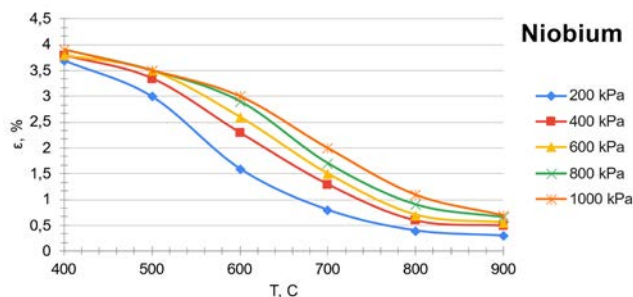


Рисунок 8. Изобары деформации образцов ниобия при изменении температуры

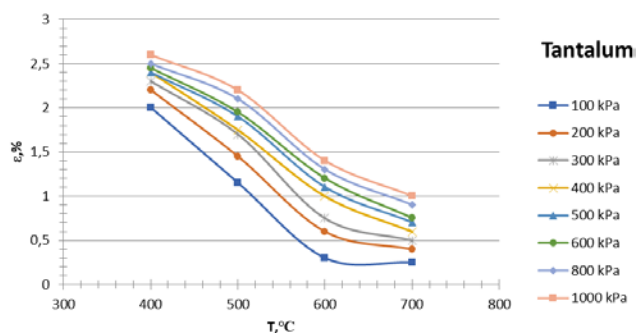


Рисунок 9. Изобары деформации образцов тантала при изменении температуры

Известно, что фазовый переход первого рода сопровождается скачком первых производных термодинамических потенциалов (энтропия, объем), фазовый переход второго рода – скачком вторых производных термодинамических потенциалов (теплоемкость, термические и упругие коэффициенты). Поэтому вызвал интерес исследования поведения термического коэффициента расширения [19, 20]:

$$\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p$$

С целью обнаружения изменений в фазовой диаграмме или каких-либо перестроек в структуре исследуемого твердого раствора рассчитан линейный термический коэффициент расширения (рисунки 10, 11) на основе анализа изобар Nb и Ta (рисунки 8, 9). Как видно из этих графиков зависимость коэффициента линейного расширения от температуры имеет немонотонный характер. Согласно [19], в местах, соответствующих максимумам на кривых (рисунки 10, 11), происходит перестройка кристаллической решетки основного металла, сопровождающийся изменением симметрии строения вещества. Выше точки перехода система, как правило, обладает более высокой симметрией, чем ниже точки перехода. Изменение симметрии может быть связано со смещением атомов определенного типа в кристаллической решетке, либо с изменением упорядоченности вещества [19].

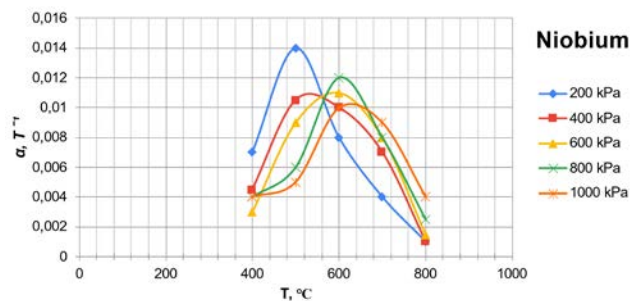


Рисунок 10. Зависимость коэффициента термического расширения ниобия от температуры

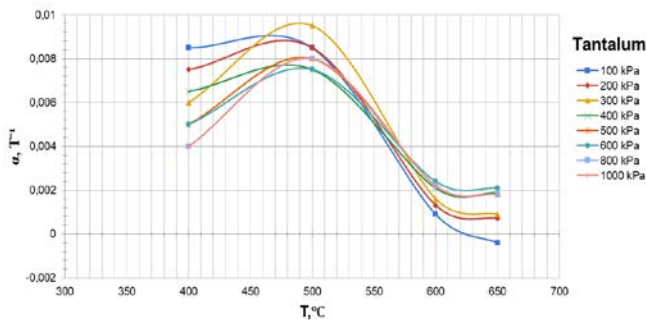


Рисунок 11. Зависимость коэффициента термического расширения тантала от температуры

Совокупность всех максимумов на кривых (рисунки 10, 11) позволяют построить линии, соответствующие перестройке кристаллической решетки ниобия (рисунок 12, а) и тантала (рисунок 13, а). На рисунках 12 (б) и 13 (б) приведены линии концентрации, соответствующие упомянутой перестройке.

Согласно фазовым диаграммам систем Ta-H и Nb-H [12] при низких температурах существуют упорядоченные фазы гидридов металлов с различными стехиометриями. Но только неупорядоченные фазы существуют при температурах выше 350 К для Ta и 450 К для Nb. Однако в [21] приводятся экспериментальные данные, свидетельствующие об образовании упорядоченных фаз гидридов тантала в интервале температур 573 и 723 К.

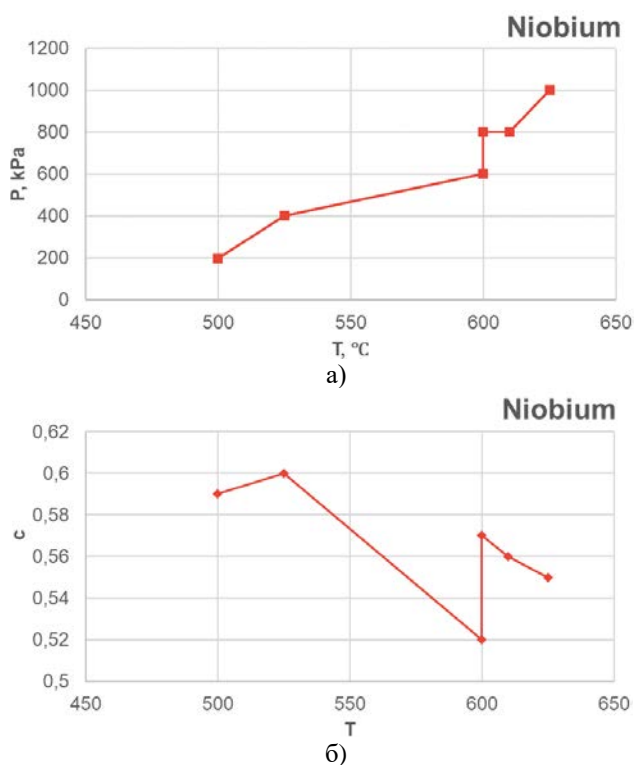


Рисунок 12. Линии, соответствующие перестройке кристаллической решетки ниобия

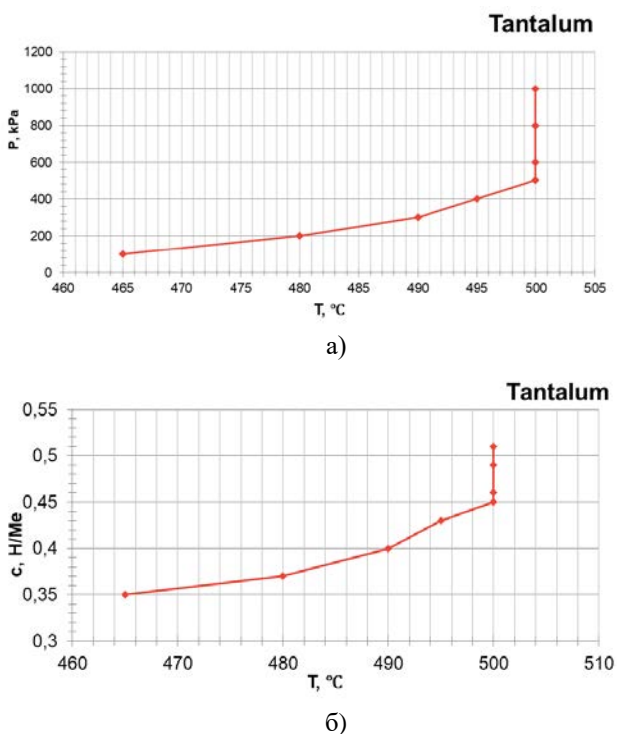


Рисунок 13. Линии, соответствующие перестройке кристаллической решетки тантала

Результаты исследования поведения термического коэффициента расширения (рисунки 10-13) также подтверждают наличие перестройки кристаллической решетки как у тантала, так и у ниобия в области высоких температур.

4. Заключение

1. Оксидная пленка на поверхности ниобия существенно уменьшает скорость диффузии атомов водорода в его объем. Это приводит к тому, что у ниобия в атмосфере водорода развивается медленная дилатация, не сопровождающаяся изменением скорости расширения при ступенчатом повышении давления газа.

2. Нанесение каталитической палладиевой пленки на поверхность ниобия обеспечивает повышение скорости потока атомов водорода в его объем в сотни раз.

3. Диффузия водорода в ниобий при 600°C вызывает его безвозвратную деформацию, которая не исчезает после удаления водорода из объема ниобия при дегазации. Это свидетельствует как о развитии пластической деформации, так и о формировании большого количества дефектов в металле.

4. Показано, что водороду выгодно занимать в решетке ниобия тетраэдрические позиции, вызывая ее анизотропную деформацию и изменение параметров решетки.

5. Нанесение тонкой пленки Pd ускоряет процесс диффузии H в Nb, не влияя на величину деформации.

6. Обнаружено перестройка кристаллической решетки у тантала и у ниобия в области высоких температур.

Литература / References

- [1] Livshits, A.I., Notkin, M.E. (1981). Superpermeability of a niobium septum over hydrogen atoms and ions. *Letters in ZhTF*, 7 (23), 1417-1420
- [2] Livshits, A.I., Notkin, M.E. & Samartsev, A.A. (1990). Physico-chemical origin of superpermeability — Large-scale effects of surface chemistry on “hot” hydrogen permeation and absorption in metals. *Journal of Nuclear Materials*, 170(1), 79–94. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(90\)90329-1](https://doi.org/10.1016/0022-3115(90)90329-1)
- [3] Alimov, V.N., Busnyuk, A.O., Notkin, M.E. & Livshits, A.I. (2014). Hydrogen transport by group 5 metals: Achieving the maximal flux density through a vanadium membrane. *Technical Physics Letters*, 40(3), 228–230. <https://doi.org/10.1134/s1063785014030031>
- [4] Alimov, V.N., Busnyuk, A.O., Notkin, M. & Livshits, A.I. (2014). Pd–V–Pd composite membranes: Hydrogen transport in a wide pressure range and mechanical stability. *Journal of Membrane Science*, 457, 103-112. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.053>
- [5] Moss, T.S., Peachey, N.M., Show, R.C. & Dye, R.C. (1998). Multilayer metal membranes for hydrogen separation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23, 99–106
- [6] Ricker R.E., Myneni G.R. (2010). Evaluation of the propensity of niobium to absorb hydrogen during fabrication of superconducting radio frequency cavities for particle accelerators. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol*, 115(5), 353-371
- [7] Cherdancev, Ju.P., Chernov, I.P. & Tjurin, Ju.I. (2008). Metody issledovaniya sistem metall-vodorod. Uchebnoe posobie. *Tomsk: Izdatel'stvo TPU*
- [8] Gel'd, P.V., Rjabova, R.A. (1974). Moskva: «Metallurgija
- [9] Lifshic, A.I., Notkin, M.E., Alimov, V.N., Busnjuk, A.O. (2012). Membrana dlja vydeleniya vodoroda iz gazovyh smesey. *Patent RF §129416*

- [10] Bogdan, T.V. (2015). Opisanie kristallicheskih struktur metallov v terminah sharovyh upakovok i kladok. *Moskva*
- [11] Kanzaki, H. (1957). Point defects in face-centred cubic lattice - I Distortion around defects. *Journal of Phys. Chem. Solids* 2(1), 24-36. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(57\)90003-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(57)90003-3)
- [12] Khaldeev, G. V., & Gogel', V. K. (1987). Physical and Corrosion-electrochemical Properties of the Niobium-Hydrogen System. Hydrogen in the ideal niobium lattice. *Russian Chemical Reviews*, 56(7), 605-618
- [13] Retrieved from https://go.mail.ru/redirect?type=sr&redirect=eJzLKckpKLbS10_OSM01MtTLzEvL1wcThuaWlmb6DAyGZsbmZhbG5gbGDNzuwhEfj3n3PP8ts9Sk6PfADm-FLw&src=31d5ae2&via_page=1&user_type=34&oid=66f01df84b47b87c.
- [14] Serikpaeva, A., Slamgalieva, A., Ismagulova, M.Sh., Majlina, H.R. & Panichkin, V.A. (2020). Issledovanie dilatacii niobievyyh membran. *Mezhdunarodnaja nauchno-prakticheskaja konferenciya «Satpaevskie chtenija»*, Kaz-NITU, Almaty, 1, 644-649
- [15] Alefeld, G., Völkl, J. (Eds.). (1978). Hydrogen in Metals II: Application-Oriented Properties. *Springer*, 404, 28
- [16] Alefeld, G., Fel'kl', I. Vodorod v metallah. (1981). *Moskva: Izd.mir*
- [17] Fromm, E., Gebhard, E. (1976). Gase und Kohlenstoff in Metallen. *Springer-Verlag, Berlin Heidelberg*
- [18] Panichkin, A., Mamayeva, A., Kenzhegulov, A., Kshibekova, B. & Karboz, Zh. (2020). Evaluation of Niobium and Tantalum-Based Materials of the Hydrogen-Permeability Membranes for the Degree of Deformation and the Optimal Temperature Range of Exploitation. *Sys Rev Pharm*, 11(12), 2227-2236
- [19] Landau, L. D., Lifshitz, E. M. (1964). Statisticheskaya fizika (Statistical Physics). *Fizmatgiz*
- [20] Smirnov, Yu.M., Finkel' V. A. (1965). Crystal structure of tantalum, niobium, and vanadium at 110-400°K. *Journal of Exptl. Theoret. Phys.*, 49, 1077-1082
- [21] Simonovic, B.R., Mentus, S.V., Dmitriyevic, R. (2003). Kinetic and structural aspects of tantalum hydride formation. *Journal of Serb. Chem. Soc.* 68(8-9), 657 - 663

Өтпелі металдарға негізделген мембраналардың сутегі кеңеюін зерттеу

М.Ш. Исмагулова¹, Х.Р. Майлина^{1*}, А.К. Серикпаева¹, А.В. Паничкин²

¹Satbayev University, Алматы, Қазақстан

²Металлургия және кен байыту институты, Алматы, Қазақстан

*Корреспонденция үшін автор: mailxp@mail.ru

Аңдатпа. Ниобий сутекті жақсы жұтады, ол металдағы құрылымдық және фазалық өзгерістермен бірге жүреді. Ниобийдегі «сутегінің морттану» құбылысын зерттеу мақсатында таза ниобий үлгілерінің және палладиймен қапталған ниобий фольгасының газ тәрізді ортада әртүрлі қысымдағы дилатациясы зерттелген. Сутегінің дилатациясының өлшеуі Shimadzu AG 100kNx электромеханикалық сынақ машинасы негізінде жасалған қондырғыда жүргізілді. Ниобий мембраналарының деформациясын зерттеу бойынша тәжірибелер екі кезеңде жүргізілді. Бірінші кезеңде таза ниобий үлгілері зерттелді, екінші кезеңде екі жағынан палладацияланған ниобий үлгілері зерттелді. Ниобий бетіндегі оксидті қабық үлгінің көлеміне сутегі атомдарының диффузия жылдамдығын айтарлықтай төмендетеді, бұл сутегі атмосферасында ниобийде баяу дилатациясына әкеледі. Ниобий бетіндегі каталитикалық палладий қабықшасы сутегі атомдарының ағынының жылдамдығын арттыруды қамтамасыз етеді. Сутегінің ниобий торында тетраэдрлік орындарды алуы тиімді. Деформация жылдамдығын зерттеу және фазалық ауысу нүктелерін анықтау үшін ниобий мен тантал үшін изобарлар графигі салынды. Изобарлық талдау негізінде Nb және Ta сызықтық термиялық кеңею коэффициенті есептелді. Зат құрылымының симметриясының өзгеруімен жүретін жоғары температура аймағында негізгі металдың кристалдық торының өзгерісі болуы табылды.

Негізгі сөздер: мембрана, ниобий, сутегі өткізгіштігі, Сивертс заңы, дилатация, термиялық кеңею коэффициенті, фазалық ауысулар.

Исследование водородной дилатации мембран на основе переходных металлов

М.Ш.Исмагулова¹, Х.Р.Майлина^{1*}, А.К.Серикпаева¹, А.В.Паничкин²

¹Satbayev University, Алматы, Казахстан

²Институт металлургии и обогащения, Алматы, Казахстан

*Автор для корреспонденции: mailxp@mail.ru

Аннотация. Ниобий хорошо окклюдирует водород, что сопровождается структурными и фазовыми изменениями в металле. Для изучения явления «водородного охрупчивания» в ниобии в данной работе представлены исследования дилатации образцов из чистого ниобия и покрытой палладием ниобиевой фольги при разных давлениях в газовой

среде. Измерения водородной дилатации проводились на установке, разработанной на базе электромеханической испытательной машины Shimadzu AG 100kNx. Серия экспериментов по исследованию деформации ниобиевых мембран проводилась в два этапа. На первом этапе исследовались чистые ниобиевые образцы, на втором этапе – образцы ниобия, палладированные с двух сторон. Оксидная пленка на поверхности ниобия существенно уменьшает скорость диффузии атомов водорода в объем образца, что приводит к развитию медленной дилатации у ниобия в атмосфере водорода. Нанесение каталитической палладиевой пленки на поверхность ниобия обеспечивает повышение скорости потока атомов водорода в объем образца. Доказано, что водороду выгодно занимать в решетке ниобия тетраэдрические позиции. С целью изучения скорости деформации и обнаружения точек фазовых переходов построены изобары для ниобия и тантала. На основе анализа изобар рассчитан линейный термический коэффициент расширения Nb и Ta. Обнаружена перестройка кристаллической решетки основного металла в области высоких температур, сопровождающийся изменением симметрии строения вещества.

Ключевые слова: мембрана, ниобий, водородопроницаемость, закон Сивертса, дилатация, термический коэффициент расширения, фазовые переходы.

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2022.i1.05>

Investigation of phase formation during roasting of chromium pellets by the thermodynamic simulation method

D.A. Yessengaliyev^{1*}, B.S. Kelamanov¹, Ye.B. Tazhiyev², T.S. Santai¹, Zh.M. Tastayev¹

¹Aktobe regional university named after K. Zhubanov, Aktobe, Kazakhstan

²Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

*Corresponding author: dauralga@mail.ru

Abstract. One of the ways to optimize the quality of production of chromium raw materials is to introduce slags capable of forming a slow-melting silicate compound to improve technical and economic indicators. The reason for the choice of these components is that they are used to regulate the slag mode in the process of melting ferrochrome alloy. The article presents the results of thermodynamic changes in the use of free chromium slag in the high-temperature zone and easily melting aluminosilicate slags of various compositions. Thermodynamic modeling during the firing of chrome pellets was carried out using the “TERRA” software package. Full thermodynamic modeling was carried out on the basis of a multicomponent CaO-MgO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ system at a temperature range of 800-1800°C and at a pressure of 0.1 MPa. As initial data for determining the parameters of thermodynamic equilibrium for the actual compositions of the chromium pellet firing charges, the host rock of chromium ore (the host part of the rock) and fluxing additives (aluminosilicate material) with different ratios were used. It was found that with the following optimal content of the fluxing material: SiO₂ 50-55%; Al₂O₃ 14-16%; CaO 12-14%; MgO 5-8%; FeO 5-8%, the sintering process of chrome pellets can be carried out at relatively low temperatures (1200-1300°C). As a result, phase compositions with low melting points (CaAl₂Si₂O₈, CaMg (Si₂O₆), MgSiO₃) were determined, where they can affect the technical and economic performance of the production of chrome pellets.

Keywords: chrome pellets, aluminosilicate materials, thermodynamic modeling, physico-chemical process, temperature, firing.

1. Кіріспе

Хром - болат өндірісінде қаттылық, ыстыққа төзімді және коррозияға төзімді қасиеттерді беру үшін негізгі легірлеуші элементтердің бірі болып табылады. Жоғары сапалы болат өндірісі және арнайы сапалық қасиетке ие материалдар (тогтанбайтын және ыстыққа төзімді) өндірісі үлесінің артуымен, қолданылатын шикізаттарға деген талап та күшейтілуде және сұраныс та артуда. Сондықтан хром шикізат өндірісіндегі түзілген хром кені ұнтағын кәдеге жарату және оларды феррокорытпа өндірісіне тарту проблемасы жарты ғасырдан астам уақыт бойы өзекті болып келеді. Хром кендерінің жалпы өндірісі көлемінің 20-50% ұсақ фракция (-10 мм) түрінде үйінділерде шоғырлануы феррокорытпа заводтарында кесекті хром кендерінің тапшылығына ие (соның ішінде силикотермиялық әдіспен өндіретін феррокорытпалар) және өзіндік құнының өсуіне алып келеді. Бұл ретте фракциялық құрамы себебінен кондициялық емес кендердегі жетекші элементтің құрамында 49.0-50.5% Cr₂O₃ бар, оны феррохром өндірісіне қажет шикізат ретінде қарастыруға болады.

Бай хром кенінің ұсақ фракцияларын феррокорытпалар өндірісіне тарту оларды кесектеу мәселесін сәтті шешкен жағдайда мүмкін болады немесе кесектеуді қажет етпейтін кентотықсыздандырғыш тұрақты ток пештерде ұсақ хром кенін қолдану арқылы

балқыту. Тұрақты ток пештермен жұмыс жасайтын цехтардың жобасы мен құрылысы едәуір капиталдық шығынды талап етеді және дәстүрлі технологиямен салыстырғанда арнайы технологиялық режимге жұмыс жасайды.

Хром кені ұнтағын кесектеу үрдісін ұйымдастыруда туындайтын проблемалардың бірі, олардың (хром кені ұнтағы) қиын балқығыштығында, яғни жентектеу үрдісі жоғары температурада жүреді. Бұл шекемтастарды күйдіретін конвейерлі машиналардағы болат төсеніштердің беріктігі жоғары болуы керек. Конвейердегі болат төсеніштерге шикізат материалдардың жабысуынан тез істен шықпауын алдын алу үшін, сонымен қатар қондырғының уақытша тоқтауы кезінде жылу ауысуына байланыста болат төсеніштердің тотығуын болдырмас үшін, қондырғыға хром кені ұнтағының жүктелу режимін қадағалау керек, болат төсеніштің сапасына аса назар аудару керек және технологиялық, жылу режимдерінде үзілістер болмауы керек.

Күйдірілген хром шекемтастардың механикалық беріктігі, шығарылатын өнімнің сапасы мен ассортиментіне қойылатын талаптардың күшейтілуіне байланысты, жыл санап үлкен қызуғышылық тудыруда. Бастапқы шикізат материалының құрамының ерекшелігі және ондағы өтетін (күйдіруде) физико-химиялық үрдістер, осы аталған факторлар феррокорытпа өнімдерін балқыту бойынша бүгінгі күні өте өзекті болып табылады,

өйткені күйдірілген хром шекемтастар күйдіру агрегатынан түскеннен бастап, феррокорытпа балқыту пештеріне жүктеуге дейін өзінің механикалық қасиеттерін сақтауы тиіс. Хром шекемтастардың беріктілігіне оңтайлы әсер ететін қасиет – хром шикізаттардың меншікті шығынын жоғарлату арқылы кондициясыз емес өнімнің шығынын азайту, сонымен қатар өнімнің ассортиментін ұлғайту [1].

Нәтижесінде хром шекемтастарының беріктілігіне бірнеше факторлар әсер етеді. Соның ішінде ең бастысы, негізгі күйдіру қондырғының жиі істен шығуы, өйткені жабдықтағы температураның өзгеруі беріктендірудің термохимиялық реакцияларына байланысты әсер етеді, сонымен қоса бастапқы компоненттердің қасиетіне де басты назар аудару керек, олар өз кезегінде қиын балқытын болып табылады [2].

Отандық хром кендердің қиын балқығыштығы ондағы элементтер қатынастардың Si/Fe , MgO/Al_2O_3 жоғары болуы, сонымен қатар хромшпинелидтер мен цементеуші жыныстардың, соның ішінде серпентин ($3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) құрамына да тікелей байланысты, өйткені олардың балқу температурасы $2050-2070^\circ C$ және $1500^\circ C$ сәйкесінше құрайды [3]. Ал, хром шекемтастарды беріктендіру үрдісі, яғни күйдіру қондырғыларының температурасы $1400^\circ C$ аспайтындықтан, оның қатты фазадағы жентектеу механизмі сұйық фазаның түзілуінсіз жүреді. Хром шекемтастардың беріктендіру үрдісі сұйық силикат фазалардың түзілуіне негізделген, алайда олардың концентрациясы хромит құрамында өте аз. Силикатты фаза әр түрлі желі минералдардың балқуы негізінде түзіледі. Бұл жағдайда балқыған силикат фаза мен хром түйіршіктеріндегі магний құрамдас желі минералдармен ион алмасу үрдісі жүреді [4-7].

Жоғарыда келтірілген факторлар кондициясыз өнімнің көп түзілуіне алып келеді, сәйкесінше тауарлы хромның шығыны да өседі. Сондықтан да осы мақалада қарастыратын негізгі сұрақтардың бірі болып, хром шекемтастарды күйдіру кезіндегі физико-химиялық үрдістерді термодинамикалық есептер тұрғысынан талдау жасау.

Авторлардың [8] пайымдауынша хром концентратының құрамындағы негізгі бос жыныс 10-20% аспайды. Негізгі бос жыныс жентектеу үрдісі мен қатты фазаның түзілуіне себеп болып табылады. Бос жыныс келесідей құрамнан тұрады, %: SiO_2 5-7; Al_2O_3 6-8; CaO 0,1-0,5; $Fe_{жалпы}$ 9-9,5; MgO 15-18.

Қождама қоспалардың хром кендермен байланысқа түсуі, жентектеу үрдісін жеделдету немесе бәсеңдету де мүмкін. Инертті қоспалар жентектелетін бөлшектерді бөліктерге бөлу, жентектеу үрдісін бәсеңдетеді және шекемтастардың беріктігі артады. Қатты фазаның жентектеу жылдамдығы салыстырмалы төмен.

Жентектеу үрдісін үш сатыға бөлуге болады [9-10]:

- салыстырмалы төмен температурада, жентектелетін бөлшектер өзіндік құрылымын сақтайды, яғни бөлшектер арасындағы шекаралар сақталады;
- дене қозғалатын фазалардың, яғни заттар мен бос жыныс жиынтығын білдіреді;
- дене тесігінің саны мен көлемінің азаюы негізінде тығыздықтың өсуі.

Термиялық өңдеу арқылы кристалдық бөлшектердің бір-бірімен жанасуы кезінде зат алмасу жүреді, яғни тұтқыр ағым, беттік және көлемдік диффузия, булану –

конденсация секілді зат алмасу механизмдері жүреді. Аталған механизмдер қатты фазадағы жентектеуге де тән.

Сұйық фаза пайда болған кезде келесідей зат алмасу механизмдері орын алуы мүмкін:

- бөлшектердің арасына сұйықтық еніп, бөлшектердің үйкелісі мен кептелісін азайтып, олардың өзара әрекеттесуін жеделдету мақсатында ол майлау рөлін атқарады және бөлшектерді қайта топтастырады.

- еріту-тұндыру үрдістері қатты фазаның балқымада еруіне қажет. Бұл үрдіс сұйықтықтың беттік керілуі әсерінен жанасатын бөлшектерде жоғары капиллярлық қысым түзеді. Ол ұсақ қатты фазаның сұйықтықта еру көлемі артады және олардың қайта кристалдануы жүреді. Осы үрдісті жүзеге асыру үшін кем дегенде 5% сұйықтық қажет.

Жентектеу температурасын төмендететін қождама қоспаларды таңдау негізінде, кесектелетін хром шикізатының жұмсару температурасына әсерін ескеру керек. Кеннің және кесектелетін шикізаттың (шекемтас, агломерат) жұмсарту температурасының бастапқы, соңғы және температуралық аралығы олардың минералогиялық құрамына, ірілігіне, тотықсыздану дәрежесіне және физикалық қасиетіне байланысты. Қыздыру кезіндегі жентектеу үрдісінде жаңа минералды қосылыстар және эвтектикалар түзіледі. Алайда ішкі байланыс күштері бұзылады, нәтижесінде материал қабаты тұтқырлы-пластикалық қасиетке ие болады, содан соң сұйық күйге ауысады. Жентектеу үрдісіне материалдардың фракциялық құрамына тікелей әсер етеді. Хром кені ұнтағын кесектеу үрдісінде ерте жентектеу үрдісі мен қатты фаза түзу үшін қолданылатын қождаманың фракциялық және минералогиялық құрамын ескеру керек.

Кесектеуші шикізатта флюстердің болуы жентектеу үрдісінің температурасына оңтайлы әсер етеді. Мысалы, темірлі агломераттың түзілу зонасына эктастың қосылуы, әксіз нұсқадағы шикізатта материалдармен салыстырғанда, жентектеу температурасын $200-250^\circ C$ төмендетеді. Бұл үрдісті темір тотығының әктің құрамындағы CaO -мен байланысы кезінде жеңіл балқытын кальций оливиндері мен ферриттердің түзілуімен түсіндіріледі. Сонымен қоса тәжірибе көрсеткендей, темір кенінің агломератпен байланысы кезінде, темір тотығы кеннің бос жынысындағы SiO_2 -мен $2FeO \cdot SiO_2$ жеңіл балқытын қосылыс түзеді. Ал хром кені ұнтағы мен агломерат қоспасына жалпы көлемнің 17-20% аралығында кварцитті жүктеу кезінде, сол қоспаның жентектеу температурасының абсолюттік көрсеткіші төмендеді. Жентектеу үрдісіне оңтайлы әсер ететін тағы бір фактор, кесектеуде қолданылатын шикізаттың ішкі құрылымы мен температуралық режимін ескеру қажет.

2. Әдіс-тәсілдер

Жұмыстың мақсаты хром кеніне қосымша кальциаломосиликатты қождама түзгіш компонентті қосу арқылы фаза түзілу үрдісінің термодинамикалық түрлендіруін қарастыру. Термодинамикалық түрлендіруді «ТЕРРА» [11] бағдарлама кешенін қолдану арқылы есептеуді жүргіздік. Қолданылып отырған бағдарламаның артықшылығы – әмбебаптығында, яғни жеке заттардың термиялық және термодинамикалық қасиеттері туралы бір ғана анықтамалық ақпарат негізінде жүйенің химиялық құрамы бойынша еркін

зерттеуге мүмкіндік береді және жоғары температуралы жағдайлар үшін көп компонентті, гетерогенді термодинамикалық жүйенің тепе-теңдік құрамын максималды энтропия принципі негізінде табуға мүмкіндік береді және ол келесідей тұжырымдалған: масса сақталу заңының жағдайында $M_j = \text{const}$ және энергияның сақталу заңына сай $U_n = \text{const}$, $S = S_{\text{max}}$. Максимум энтропияны есептеуде тепе-теңдік жағдайына қол жеткізу әдісіне қарамастан тек термодинамиканың фундаменталды заңдарының негізінде жүйе құрамын бағалауға мүмкіндік береді.

«ТЕРРА» бағдарлама кешенінде белгіленген максимум энтропияны есептеудің негізгі принциптері келесі ережелер болып табылады.

Күрделі жүйенің энтропиясы оның құрамдас бөліктерінен тұратындықтан, зерттелген жүйе қарапайым компоненттерге (ішкі жүйелерге) бөлінеді, ал жалпы энтропияны барлық ішкі жүйелердің энтропиясының қосындысы ретінде есептеледі: газ фазасы, конденсацияланған күйде болатын екі конденсацияланған ерітінділер мен компоненттер тәуелсіз фазалар түзеді:

$$S = S_e + \sum_{p=1}^2 S_p + \sum_{j=1}^{N_{TB}} S_j \quad (1)$$

Газ фазасындағы энтропия келесі формуламен анықталады:

$$S_e = \sum_{i=1}^N (S_i^0(T) - R_0 \ln \frac{R_0 T}{v} n_i) n_i \quad (2)$$

мұндағы $S_i^0(T)$ – энтропия чистого компонента газа: $n_i - i$ газ компонентінің мольдер саны; R_0 – эмбебап газ тұрақтысы.

Энтропия жүйесіндегі конденсацияланған заттар ерітіндісінің үлесі жеке құрамдас бөліктердің суммасы ретінде қарастыруға болады. Ерітінділер идеалды болып келеді:

$$S_p = \sum_{r=1}^N (S_r^0(T) - R_0 \ln x_r) n_r \quad (3)$$

Мұндағы N_p – ерітіндідегі компоненттер саны; $x_r - r$ ерітінді компоненттердің мольдік үлесі.

Дербес фазалар түрінде болатын жеке заттардың энтропиясын есептеуде, келесі формула қолданылады [13]:

$$S_j = S_j^0(T) n_j \quad (4)$$

Термодинамикалық жүйе үшін құрамында P ерітінділер, газ фазасы және N_{me} – конденсацияланған заттары бар болса, энтропия функцияның жүйесі болып табылады және барлық компоненттер жүйесіндегі үлестерді ескере отырып есептеледі:

$$S = \sum_{i=1}^{N_{\Gamma}} (S_i^0(T) - R_0 \ln \frac{R_0 T}{v} n_i) n_i + \sum_{p=1}^P \sum_{r=1}^{N_p} (S_{rp}^0(T) - R_0 \ln x_{rp}) n_{rp} + \sum_{j=1}^{N_{TB}} S_j^0(T) n_j \quad (5)$$

Есеп энтропия экстремумын келесі шектеулермен жүйе құрамының функциясы ретінде табуға негізделген:

- Жүйенің толық ішкі энергиясының тұрақтылығы

$$U = \sum_{i=1}^N U_i(T) n_i + \sum_{j=1}^{N_{TB}} U_j(T) n_j + \sum_{p=1}^P \sum_{r=1}^{N_p} U_{rp}(T) n_p = \text{const} \quad (6)$$

мұндағы U_i, U_j, U_{rp} – газ, қатты немесе жүйенің еріген компонентінің ішкі энергиясы сәйкесінше.

- Материалдық баланс шарттарын сақтау

$$-b^E + \sum_{i=1}^{N_r} v_i^E n_i^E + \sum_{j=1}^{N_{TB}} v_j^E n_j^E + \sum_{p=1}^P \sum_{r=1}^{N_p} v_{rp}^E n_{rp}^E = 0 \quad (7)$$

мұндағы b^E – жүйедегі E элементінің молдік құрамы; v_i^E, v_j^E, v_{rp}^E – E элемент қосылысының сәйкес фазаның стехиометриялық коэффициенттері.

- Электронейтралдык шарттарын сақтау

$$\sum_{i=1}^n v_{ei} n_i = 0 \quad (8)$$

мұндағы v_{ei} – i газ компонентінің иондау еселігі.

- Идеалды газ үшін күй теңдеу

$$pV - R_0 T \sum_{i=1}^{N_{\Gamma}} n_i = 0 \quad (9)$$

- Ерітінділерді құрайтын фазалардың құрамын шектейтін нормалау қатынасын сақтау.

Бұл қасиеттер көптеген инженерлік есептеулерге тән температура диапазонында газды, қатты және иондалған күйдегі химиялық қосылыстардың кең спектріне белгілі.

Термодинамикалық тепе-теңдікті есептеу арқылы белгілі бір заттарды алудың негізгі мүмкіндігін анықтауға болады, есептің қорытындысы ретінде шекті соңғы күйді бағалау мәселесін шешуде негіз болып табылады, параметрлердің рұқсат етілген мәндерінің облысын анықтауға мүмкіндік береді.

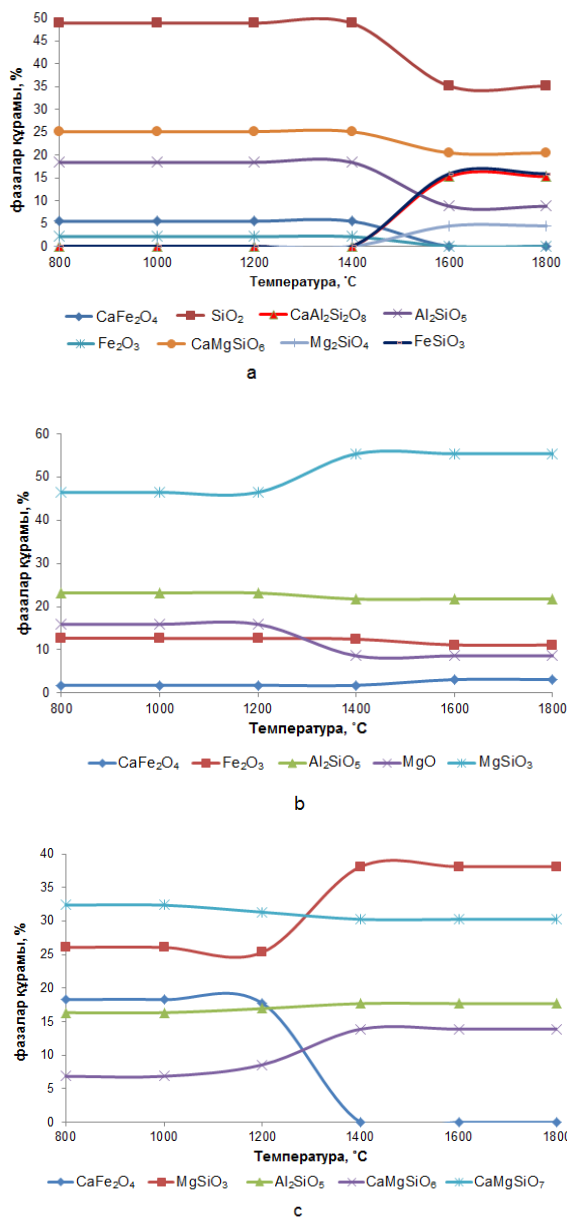
Модельдік есептерді шешу арқылы хром шекемтасын күйдіру үрдісі кезінде негізгі сұйық фаза түзуші қосылыстардың шарттары жасалды.

Толық термодинамикалық модельдеуді $P = 0.1$ МПа қысымымен $800-1800^\circ\text{C}$ температура аралығында жүргізілді. Хром шекемтас өндірісінде күйдіру үрдісі $1350-1400^\circ\text{C}$ аралығындағы температура тән, алайда күйдіру үрдісіне температураның әсерін термодинамикалық тұрғысынан бағалау үшін, есептеуді $800-1800^\circ\text{C}$ температура интервалында жүргізілді. Сандық модельдеу кезінде $800-1800^\circ\text{C}$ температура интервалында қоспаның берілген элементтік құрамдағы түзілу мүмкін заттардың концентрация нәтижелерін негізгі және қосалқы бөліктерге 10^{-4} моль/кг маңызды шегімен бөлінді.

Тотығып күйдіру үрдісінде FeO -ден Fe_2O_3 дейін тотығатынын ескерсек, онда хром кенінің негізгі бос жыныстарының алюмосиликатты қождама элементтерімен термодинамикалық есептеуді $\text{CaO-MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ көп компонентті жүйе негізінде жүргізілді.

Хромит кені ұнтағын кесектеу технологиясын жетілдіру темір кені материалдарын кесектеу технологиясының фундаменталды негіздер мен аглокуйежентекті қалыптастыру үрдісін білуге негізделеді. Темір кенін кесектеу технологиясы жағдайында сұйық фазаның түзілу үрдісіне, жентектеу параметрлері мен өнімнің беріктігіне темір мен кальций силикаттарының қатынастары айтарлықтай әсер етеді

[12]. Ал, хром кенін кесектеуде қождама компоненттерінің хром кені ұнтағындағы бос жынысымен байланысқа түсу кезінде магний мен алюминий силикаттарының сұйық фаза түзілуі маңызды роль ойнайды [13]. Сондықтан термодинамикалық түрлендіру кезінде осы шарттар ескерілді.



Сурет 1. Термодинамикалық түрлендіру нәтижесі

Толық термодинамикалық түрлендірудің үш нұсқасы таңдалды, яғни қождама құрамындағы компоненттер: SiO₂ - 29-55%; Al₂O₃ – 8-18%; CaO 4-25%; MgO – 8-30%; Fe₂O₃ - 9-19% аралығында ауытқу арқылы әртүрлі температура аралығында жеңіл балқитын фаза түзу және хром кенінің бос жынысы мен қождама арасындағы оңтайлы құрамын анықтау мақсатында зерттеулер жүргізілді.

- а. Хром кенінің бос жынысы + қождама (55% SiO₂; 15% Al₂O₃; 13% CaO; 8% MgO; 9% Fe₂O₃);
- б. Хром кенінің бос жынысы + қождама (29% SiO₂; 18% Al₂O₃; 4% CaO; 30% MgO; 19% Fe₂O₃);

с. Хром кенінің бос жынысы + қождама (35% SiO₂; 8% Al₂O₃; 25% CaO; 18% MgO; 14% Fe₂O₃).

Термодинамикалық түрлендіру нәтижелері сурет 1 келтірілген.

3.Нәтижелер

Толық термодинамикалық есептеулердің нәтижесі көрсеткендей хром кені ұнтағының алюмосиликатты қождамамен байланысы негізінде түзілген негізгі фазалар: магнисиликат, темір силкат, алюмосиликат және кальци-магнисиликат. Сурет 1а нәтижесі көрсеткендей, 1400°C температураға дейін айтарлықтай өзгеріс болған жоқ. Алайда температура 1400°C асқан кезде SiO₂ мен Al₂SiO₅ фазаларының концентрациялары 48%-дан 35%-ға дейін және 18%-дан 8%-ға дейін төмендеді, өйткені жаңа CaAl₂Si₂O₈ фаза түзілді және температура өсуімен темір тотығының силикатты фазаға ауысқанын көруге болады.

Сурет 1б графикалық өзгерісінің нәтижелері көрсеткендей, 1250°C температурадан бастап MgSiO₃ фаза мөлшері 47%-дан 55%-ға артқанын және MgO-ң 16%-дан 8%-ға дейін түскенін көруге болады. Қалған фазалардың айтарлықтай динамикасын көруге болмайды.

Қождама құрамындағы кальций, магний кремний тотықтарының белгілі қатынаста өсуі, төмен температурада (T = 1220°C) MgSiO₃ фазасының концентрациясы 26%-дан 38%-ға дейін күрт өсіп 1800°C температураға дейін өзгеріссіз қалғанын көруге болады (сурет 1с). Оны осы реакция негізінде түсіндіруге болады: MgCr₂O₄ + FeSiO₃ = MgSiO₃ + FeCr₂O₄. CaFe₂O₄ фазасы 1200°C-тан жоғары температурада 17%-дан 0-ге азайып, CaMg(Si₂O₆) фазаның концентрациясы 8%-дан 14%-ға өскенін көруге болады.

4.Талқылау

Теориялық есептеу нәтижелері көрсеткендей, хром шекемтасының жентектеу үрдісіне оңтайлы әсер ететін және төмен температуралық эвтектика түзетін қождамалар келесі құрамға ие болуы керек, %: SiO₂ 50-55; Al₂O₃ 14-16; CaO 12-14; MgO 5-8; FeO 5-8.

Алюмосиликатты қождамалардың хром кенінің бос жынысымен әрекеттесуі кезінде магний тотығының үлесі артады, сонымен қоса энстанит MgO·SiO₂ (t_{балқу} = 1355-1557°C) магнизиалды фазасының және фаялиттің 2FeO·SiO₂ (t_{балқу} = 1205°C) өсуін көруге болады, ол байланыстырғыш құрамның төмен температуралық облысқа ауысуына мүмкіндік береді. Сонымен қатар хром кені ұнтағын кесектеуде алюмосиликатты қождамаларды қосу арқылы 800-850°C жоғары температурада қождама құрамындағы SiO₂ және Al₂O₃ хром кені бос жынысындағы MgO-мен өзара байланысқа түсіп, 1100°C жоғары температурада кесектелетін материалдың бастапқы жентектелу үрдісін көруге болады, яғни алюмосиликатты фаза төмен температуралы эвтектика облысына ығысады.

Алюмосиликатты қождаманы хром шекемтасы өндірісіне қолдану, дәстүрлі кремнезем негізіндегі қождамалармен салыстырғанда, сұйық фазаның төмен температура интервалында түзілуіне, яғни хромшпинелидтердің жентектелуіне мүмкіндік береді.

Қорытындылай келе, хром шекемтасы өндірісіне алюмосиликатты қождамаларды хром кендерінің бос жыныстарына қосу, фаза түзу үрдісінің нәтижесіне оңтайлы әсер етеді. Жентектеу үрдісін салыстырмалы төмен температурада 1200-1300°C жүргізуге мүмкіндік береді, өйткені олардың фазалық құрамы жоғарыда келтірілген көп компонентті жүйе ішіндегі анортит – диопсид – энстанит – кремнезем тетраэдрда орналасады және шекемтастардың беріктенуі сұйық фаза түзілу үрдісі негізінде жүзеге асады.

Термодинамикалық түрлендіру нәтижесі қажетті құрамды қождамаларды таңдауға және хром шекемтасы технологиясындағы күйдіру үрдісіндегі жүретін негізгі физико-химиялық үрдістерді қарастыруға мүмкіндік берді. Алайда хром шекемтастардың фаза түзілуі мен механикалық қасиетін толық зерттеу үшін тәжірибелік зерттеулерді қажет етеді.

Әдебиеттер / References

- [1] Zhareken, A.Zh. (2020). Izmenenie fiziko-himicheskikh svoystv hromovyh obozhzhennykh okatyshej. *Vestnik nauki*, 1(22), 260-264
- [2] Tolymbekov, M.Zh., Baysanov, S.O. & Kim, S.V. (2010). Current state and prospects of ferroalloy industry of Kazakhstan. *Proceedings of the 12th International Ferroalloys Congress: Sustainable Future, Helsinki, Finland*, 29-33
- [3] Abdulabekov, Y. (2006). Razrabotka tekhnologii okomkovaniya melochi hromitovoj rudy s primeneniem keramzitovoj gliny (Doctoral dissertation). *Karaganda: ChMI*
- [4] Stuart, N., Jiang, C., Mark, I.P. (2018). A Review of the Chemistry, Structure and Formation Conditions of Silico-Ferrite of Calcium and Aluminum ('SFCA') Phases. *ISIJ International*, 12(58), 2157-2172. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-203>
- [5] Harman, C.N., Rama Rao, N.S.S. (2007). Use of sintered pellets in production of high carbon ferrochrome. *Proceedings of the 11th International Ferroalloys Congress: IFAPA, New Delhi, India*, 67-74
- [6] Kaliakparov, A.G., Suslov, V.A., Nurmaganbetova, B.N., Yaroshenko, Yu.G., Zhdanov, A.V., Nurmaganbetov, Zh.O. (2017). Vyplavka vysokouglerodistogo ferrohroma iz hromovogo aglomerata, poluchennogo s ispol'zovaniem alyumosilikatnyh flyusov. *Stal'*, (1), 30-34
- [7] Akuov, A., Samuratov, Y., Kelamanov, B., Zhumagaliyev, Y. & Taizhigitova, M. (2020). Development of an alternative technology for the production of refined ferrochrome. *Metalurgija*, 59(4), 529-532
- [8] Kim, A.S., Akberdin, A.A., Isagulov, A.Z. & Sultangaziev, R.B. (2019). Vzaimosvyaz' processov fazoobrazovaniya i kachestva hromitovykh okatyshej pri uprochnyayushchem obzhige. *Trudy universiteta, KarTU*, (4), 24-27
- [9] Akberdin, A.A., Kim, A.S. & Sultangaziev, R.B. (2018). Experiment Planning in the Simulation of Industrial Processes. *Steel in Translation*, 48(9), 573-577. <https://doi.org/10.3103/S0967091218090024>
- [10] Zhunusov, A., Tolymbekova, L., Abdulabekov, Y., Zholdubayeva, Z. & Bykov, P. (2021). Agglomeration of manganese ores and manganese containing wastes of Kazakhstan. *Metalurgija*, 60 (1-2), 101-103
- [11] Trusov, B.G. (2005). Programmaya sistema TERRA dlya modelirovaniya fazovykh i himicheskikh ravnovesij pri vysokih temperaturah. Mater. 3-go mezhdunar. simpoziuma: *Gorenie i plazmohimiya, Qazaq universiteti, Almaty*, 52-57
- [12] Puzanov, V.P., Malygin, A.V. & Kaplun, L.I. (1991). Teoreticheskie i tekhnologicheskie aspekty okomkovaniya mnogokomponentnoj shipty. *Izv.AN. SSSR. Metally*, (3), 20-26
- [13] Akberdin, A.A., Kim, A.S. & Akberdin, R.A. (2013). Agglomeration of refractory chromite ore. *Proceedings of INFACON XII – The Thirteenth International Ferro Alloy Congress. Efficient technologies in ferroalloy industry, Kazakhstan*, (1), 1-4

Термодинамикалық модельдеу әдісі тұрғысынан хром шекемтастарды күйдіру үрдісі кезінде фаза түзілуді зерттеу

Д.А. Есенғалиев^{1*}, Б.С. Келаманов¹, Е.Б. Тажиев², Т.С. Сәнтай¹, Ж.М. Тастаев¹

¹Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, Ақтөбе, Қазақстан

²Satbayev University, Алматы, Қазақстан

*Корреспонденция үшін автор: dauralga@mail.ru

Аңдатпа. Хром шикізаттарын кесектеу өндірісінің сапасын оңтайландыру жолдарының бірі және техникалық-экономикалық көрсеткіштерді жақсарту үшін жеңіл балқитын силикатты қосылыс түзе алатын қождамаларды қосу болып табылады. Осы компоненттердің таңдалу себебі, феррохром қорытпасын балқыту үрдісі кезінде қож режимін реттеу кезінде қолданылады. Мақалада жоғары температура облысында хром шекемтасының бос жынысы және әртүрлі құрамдағы жеңіл балқитын алюмосиликатты қождамаларды қолдану кезіндегі термодинамикалық түрлендірудің нәтижесі келтірілген. «ТЕРРА» кешенді бағдарламасын қолдану арқылы хром шекемтастарын күйдіру кезіндегі фазалар түзілудің термодинамикалық модельдеуі жасалды. Есеп CaO-MgO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ көп компонентті жүйе негізінде, 800-1800°C температура аралығында және қысымы 0.1 МПа болатын мәндермен жүргізілді. Термодинамикалық түрлендіруге шикіқұрам материал ретінде хром кенінің бос жынысы мен әр түрлі құрамды алюмосиликатты қождамалар қолданылды. Қождаманың келісідей оңтайлы құрамында SiO₂ 50-55%; Al₂O₃ 14-16%; CaO 12-14%; MgO 5-8%; FeO 5-8% хром шекемтастарының жентектеу үрдісін салыстырмалы төмен

температурада (1200-1300°C) жүргізуге болады. Нәтижесінде төмен температураға ие фазалар құрамы ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$, MgSiO_3) анықталды, бұл хром шекемтастар өндірісінің техникo-экономикалық көрсеткіштерін (күйдіруге жұмсалатын энергия шығыны төмендейді және шекемтастардың беріктігі артады) жақсартуға мүмкіндік береді.

Негізгі сөздер: хром шекемтасы, алюмосиликатты материалдар, термодинамикалық түрлендіру, физико-химиялық үрдіс, температура, күйдіру.

Исследование фазообразования при обжиге хромовых окатышей методом термодинамического моделирования

Д.А. Есенгалиев^{1*}, Б.С. Келаманов¹, Е.Б. Тажиев², Т.С. Сантай¹, Ж.М. Тастаев¹

¹Актюбинский региональный университет имени К.Жубанова, Актюбе, Казахстан

²Satbayev University, Алматы, Казахстан

*Автор для корреспонденции: dauralga@mail.ru

Аннотация. Одним из способов оптимизации качества производства окускования хромового сырья является использования флюсующих материалов, способных образовывать легкоплавные силикатное соединение для улучшения технико-экономических показателей. Причина выбора этих компонентов заключается в том, что они используются при регулировании шлакового режима в процессе выплавки хромистых сплавов. В статье представлены результаты термодинамического моделирования в высокотемпературной зоне с использованием вмещающей породы хромового сырья и легкоплавких флюсующих добавок с разными составами. С использованием программного комплекса «TERRA» проведено термодинамическое моделирование при обжиге хромовых окатышей. Полное термодинамическое моделирование проведено на основе многокомпонентной системы $\text{CaO-MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при температурном интервале 800-1800°C и при давлении 0.1 МПа. В качестве исходных данных для определения параметров термодинамического равновесия для реальных составов шихт обжига хромовых окатышей были использованы вмещающая порода хромовой руды (вмещающая часть породы) и флюсующие добавки (алюмосиликатный материал) с различными соотношениями. Установлено, что при следующем оптимальном содержании флюсующего материала: SiO_2 50-55%; Al_2O_3 14-16%; CaO 12-14%; MgO 5-8%; FeO 5-8%, процесс спекания хромовых окатышей можно проводить при относительно низких температурах (1200-1300°C). В результате определены фазовые составы с низкими температурами плавления ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$, MgSiO_3), где могут повлиять на технико-экономическую показатель производства хромовых окатышей.

Ключевые слова: хромовые окатыши, алюмосиликатные материалы, термодинамическое моделирование, физико-химический процесс, температура, обжиг.

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2022.i1.06>

Creation of efficient technologies processing of man-made raw materials

A.A. Ashimova¹, Atac Bascetin², A.A. Bek¹, M.B. Nurpeisova^{1*}, Z.A. Yestemesov³

¹Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

²Istanbul Technical University, Mining Faculty, Turkey

³Central Laboratory for Certification of Building Materials (CLCBM), Almaty, Kazakhstan

*Corresponding author: marzhan-nurpeisova@rambler.ru

Abstract. Industrial processing of technogenic raw materials (wastes of enrichment and processing, overburden and enclosing rocks, close in composition to natural and used in traditional areas, practically does not differ from industrial processing of natural mineral raw materials. Efficient technologies development for processing of technogenic raw materials, which make it possible to obtain competitive products from it for various industries, is urgent task. Article deals with development of solution compositions for strengthening and hardening quarry slopes. Rock mass hardening in weakened areas is achieved by loading substances into cracks of array, which after hardening and setting of rock, significantly increase its resistance to shear. Loading of reinforcing substance into bulk mass is carried out under pressure, and as hardening material, we consider cement resins, silicates and polymer resins. The most common among hardening methods was cementing of rocks, when working in aquifers rocks, strengthening of unstable and disturbed massifs. With help of strengthening, it is possible to slow down processes of weathering and shedding of rocks, to prevent collapse of ledges and shedding of rocks from slopes surface. Possibility of obtaining solutions for strengthening fractured rocks and building structures has been studied. Study results of wastes of the Akshatau Mining and Processing Plant are presented and possibility of using them for solutions to strengthen fractured rocks is confirmed. Loading of hardening composition into the array is carried out under pressure, and we consider cement solution, silicates and polymer resins as hardening material. The most widespread among hardening methods is cementation during mine workings (underground structures) in fractured rocks. Significance of obtained results for construction industry lies in expansion and reproduction of raw material base of building materials industry through use of MMC waste (concentration tailings) and development of resource-saving technologies.

Keywords: field development, quarry, mine, processing plant, disturbance, cracks, rock mass collapse, hardening, mining waste, building materials, solutions.

1. Введение

В горно-металлургическом комплексе (ГМК) Республики Казахстан за многие годы накоплены большие объемы отходов вскрышных пород, хвостов обогащения, шлаков. Миллионы тонн вредных веществ выбрасываются в атмосферу и сотни миллионов кубических метров загрязненных сточных вод сбрасываются в водные бассейны. Все это приводит к серьезным экономическим, социальным и экологическим проблемам. По современным оценкам на предприятиях горнопромышленного комплекса Казахстана накоплено свыше 50 млрд. тонн промышленных отходов и занимают огромные территории (более 150 кв. километров площади). Ежегодно количество промышленных отходов возрастает приблизительно на 1.5 млрд. тонн и в тоже время уровень использования ТМО в настоящее время является низким [1].

Расширение минерально-сырьевой базы промышленности строительных материалов может быть обеспечено не только путем поиска новых месторождений нерудных полезных ископаемых, но и в результате вовлечения в производство нехнотенных отходов нерудного сырья. Техногенное сырье, как правило,

требует промышленной переработки и оценки с применением эффективных методов и технологий, обеспечивающих его полное использование с максимальным сохранением окружающей среды.

Промышленная переработка техногенного сырья (отходы обогащения, вскрышные и вмещающие породы), близкого по составу к природному и используемого в традиционных направлениях, практически не отличается от промышленной переработки природного минерального сырья. Поэтому использование отходов горной промышленности для получения из них строительных материалов, безусловно, является актуальной задачей и приоритетным направлением. В данном направлении сотрудниками Satbayev University проводится большой объем исследований.

Сравнительный анализ. Рост масштабов строительства в Казахстане требует значительного количества минерального сырья для индустрии строительных материалов. Интенсификация в данном направлении сопряжена с использованием промышленных отходов взамен первичных природных ресурсов с целью удешевления строительных материалов твердых отходов горнорудного производства

является более экономичным по сравнению с производством стройматериалов на базе специальной добычи минерального сырья [2].

Обзор существующих научных работ в данной области показывает, что имеется значительная мировая практика проведения исследований по использованию техногенного минерального сырья. Так в дальнейшем зарубежье горно-промышленные отходы находят применение для получения кирпича [3], бетона [4], стеклокерамики [5].

С использованием отходов добычи переработки некондиционного сырья разработаны эффективные вяжущие для приготовления строительных смесей [6]. Получены строительные материалы из вскрышных пород Татарского редкометального месторождения Красноярского края, где концентраты были применены в качестве заполнителя легких бетонов, для приготовления штукатурных растворов, в природоохранных мероприятиях [7].

Аналогичные исследования по использованию горно-промышленных отходов для получения строительных материалов проводятся в Республике Казахстан. Учеными Центральной лаборатории сертификации строительных материалов (ЦЕЛСИМ) разработана новая экологически чистая технология обезвреживания гранулированных фосфорных шлаков от опасных газов с получением конкурентоспособных вяжущих и строительных изделий [8]. Применение добавки из хвостов полиметаллических руд повышает свойство цементных растворов для укрепления трещиноватых горных пород. Установлено, что разработанные закладные смеси с заданной высокой прочностью на сцепление на основе хвостов обогащения, способствует созданию безотходных технологий переработки минерального сырья, снижению себестоимости, как основной продукции промышленности, так и производства строительных материалов, решению экологической проблемы окружающей среды [9]. Таким образом, можно утверждать, что переработка отходов является не только необходимым условием защиты окружающей среды, но и средством глобального ресурсо- и энергосбережения.

Рациональная организация процесса переработки отходов в сочетании с эффективным современным оборудованием позволяет получать продукцию из вторичного сырья с себестоимостью в 2-2.5 раза ниже, чем для аналогичной продукции из первичного сырья, при сопоставимом качестве продукта.

Необходимость вовлечения в производство, именно хвостов обогащения диктуется следующими обстоятельствами:

- производство, именно хвостов обогащения диктуется следующими обстоятельствами:
- сроки эксплуатации хвостохранилищ ограничены, заполнение многих уже закончено или заканчивается в ближайшие годы;
- хвосты занимают огромные территории и в связи с тем, что представляют собой тонко дисперсный и легко сдуваемый материал, являются источником повышенного экологического риска для регионов действия горно-обогатительных комплексов [10].

Поскольку отходы обогащения представляют собой тонкоизмельченный продукт, не требующий дополнительного помола перед использованием, это позволяет снизить экономические затраты. Кроме того, в процессе обогащения руд обеспечивается однородность материала как по химическому, так и минералогическому составу.

Одним из предприятий, где образуются нерудные породы, хвосты обогащения и отработанные воды является АО «Акшатауский горно-обогатительный комбинат», получающий исходное сырье из рудника Акжал.

2. Методы исследования

Исследования состава отходов обогатительной фабрики рудника Акжал проводили с использованием современных методов физико-химического исследования: рентгеновский, дифференциальный, термический, петрографический, химический и соответствующей аппаратуры. Для изучения фазового состава отходов использованы методы рентгенофазового и дифференциально-термического и химического анализов на новейших установках ведущих стран (России, Германии, Японии, Швейцарии).

Результаты обследования выработок на Акжалском руднике (на карьере и подземных горизонтах) показали, что наибольшее количество вывалов приурочено трещиноватым породам, причем объемы вывалов увеличиваются по мере стояния выработок. Наблюдения за выработками, пройденными по трещиноватым породам, выявили, что они устойчивы в течение месяца. Через два-три месяца образуются заколы размерами до 10-15 см. Заколообразование и вывалы развиваются в течение полугода, обрушение кровли происходит в виде куполов. Это резко увеличивает объем и трудоемкость проходческих работ, а также затрат на крепление и ремонт выработок.

Среди этих нарушений выделены: крупные тектонические нарушения и мелкие трещины. Интенсивность различных типов трещин горного массива определялись измерениями их в натуре с помощью рейки длиной 1 м или линейки (рисунок 1).

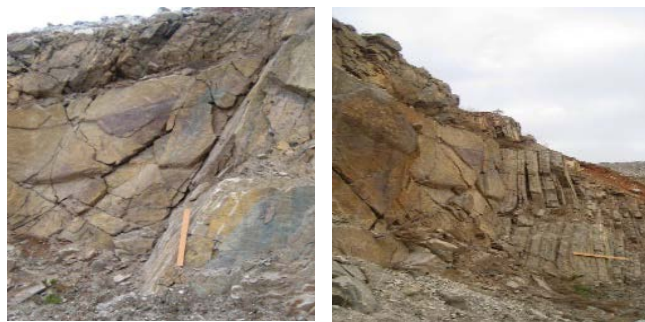


Рисунок 1. Измерение интенсивности и трещиноватости горного массива

Для предотвращения обрушения выработок, пройденных по трещиноватым породам, используют анкерные крепи с металлической сеткой и набрызг бетона. Однако отслоение пород кровли транспортного штрека и значительные разрушения пород свидетельствует о том, что эта крепь не решает проблемы обеспечения устойчивости выработок и не предотвращает процесс развития деформаций. В результате после 2-3 лет стояния выработок происходит разрушение крепи и требуется проведение капитального ремонта.

Неудовлетворительные состояния бортов карьеров обусловлено склонностью горных пород к разрушению, которое показано на рисунке 2. В связи с этим, необходим новый подход к разработке методических комплексов по повышению устойчивости бортов карьера и спо-

совов повышения устойчивости откоса уступов путём их укрепления и упрочнения [11].

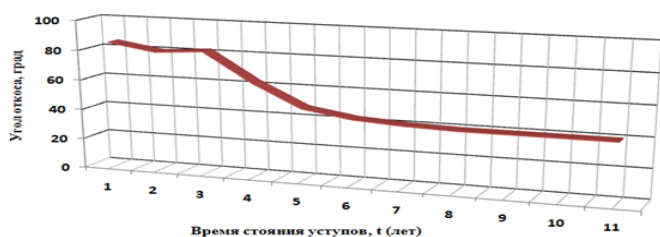


Рисунок 2. Зависимость угла наклона уступа от времени стояния уступов

К наиболее известным способам укрепления района трещиноватых пород в массиве относится применение цементации. Цементация пород на карьерах начинается с верхней площадки уступа, где пробуриваются веера вертикальных и наклонных скважин. В них нагнетается цементный раствор до полного насыщения массива. Цементный раствор готовят на основе цемента и воды. Такой метод обеспечения устойчивости откосов и уступов карьеров является комплексной задачей, решение которой должно включать не только определение параметров устойчивых откосов, но и управление ими для достижения лучших экономических результатов и природных ресурсов. Здесь главная задача состоит в разработке укрепляющих растворов по низкой цене, с высокой прочностью [12].

Такой метод обеспечения устойчивости откосов и уступов карьеров является комплексной задачей, решение которой должно включать не только определение параметров устойчивых откосов, но и управление ими для достижения лучших экономических результатов и природных ресурсов.

3. Результаты

В связи с этим были исследованы основные характеристики отходов обогатительной фабрики Акжалского месторождения, рентгенограмма и дифракционная характеристика которых приведены на рисунке 3, из которого видно, что они состоят из кальцита, поэтому на рентгенограмме фиксируются рефлексы (пики), характерные для CaCO_3 , с межплоскостными расстояниями, $d/n, \text{Å}$: 3.8665; 3.3498; 3.0404; 2.8446; 2.496; 2.2847; 2.0952; 1.9127; 1.77; 1.6287; 1.60; 1.5236; 1.4393.

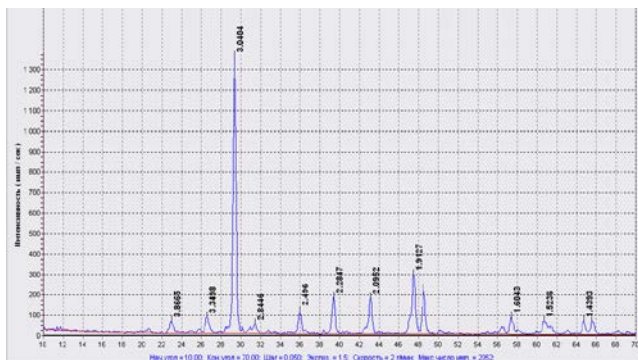


Рисунок 3. Рентгенограмма хвостов обогащения рудника Акжал

Химический анализ показал, что пустая порода преимущественно состоит из, %: CaO - 54.6; CO_2 - 39.4; SO_3 - 2.0; MgO - 1.5; SiO_2 - 2.5%; $\text{Fe[S}_2\text{]}$ - около 0.18. На основании полученных результатов можно констатировать, что нерудная порода Акжалского месторождения состоит из известняка (CaCO_3) - около 95...97% и кремнезема (SiO_2) - около 2.5...3% [12].

На дериватограмме (рисунок 4) фиксируется только один эндоэффект при 950°C , представляющий разложение CaCO_3 на CaO и CO_2 по уравнению: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$. Потеря массы достигает более 305% от массы пробы.

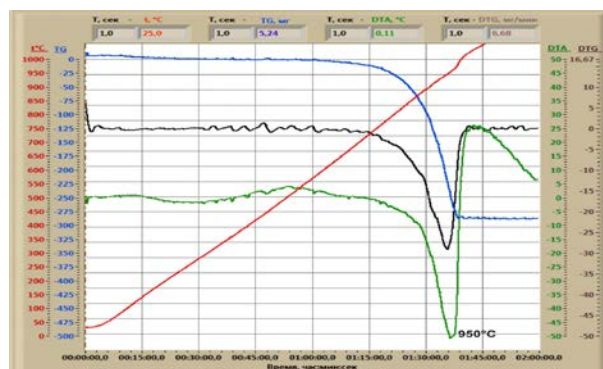


Рисунок 4. Дериватограмма хвостов обогащения рудника Акжал

1. Анализ минерального и химического состава нерудной породы Акжалского свинцово-цинкового месторождения показывает, что она в основном состоит из кальцита - CaCO_3 (около 95...97%) и кремнезема - SiO_2 (около 2.5 %); среди них имеются также примесные элементы магния, железа, алюминия, цинка, свинца, бария и др., не представляющие промышленного интереса, поскольку суммарное их содержание не превышает 1% [13].

2. Хвосты обогащения руд ОФ Акжал преимущественно состоят из кальцита и кремнезема, оксидный химический состав которых представлен следующими индивидуями: CaO - 54.3; CO_2 - 40.5; SO_3 - 2.3; SiO_2 - 1.5; MgO - 1.4 и $\text{Fe[S}_2\text{]}$ - 0.13%.

3. Шахтная и отработанная технологическая вода соответственно имеют следующую характеристику: щелочность - 0.45 и 0.8; жесткость - 11 и 12; pH - 7.5 и 8.3. Причем шахтная - прозрачная, а технологическая - мутная, в составе которой хвосты обогащения руд, состоящие преимущественно из кальцита - CaCO_3 .

Область применения хвостов обогащения.

Наиболее перспективным направлением применения хвостов обогащения являются:

- получение на их основе без дополнительной обработки штукатурных и закладных смесей;
- получение из них после обжига при 1000°C извести, используемой в различных от-раслях строительной индустрии;
- получение наполнителя для асфальто-бетоно-битумной смеси.

Состав штукатурных и закладных растворов на основе хвостов обогащения показывают что:

- растворы M25...M200 (~ B2...B15) получаются легкими ($1371...1449 \text{ кг/м}^3$);
- при повышении марочности (класса/раствора

содержание цемента и воды в нем возрастает, а расход хвостов - уменьшается.

Следует отметить, что путем введения химических добавок, включая суперпластификаторы, можно значительно улучшать физико-механические и технологические свойства растворов, для чего требуются до-полнительные исследования.

Область применения щебня из нерудной породы.

Из нерудной породы можно получить:

- щебень, используемый в качестве крупного заполнителя для бетона марок до 300;
- щебень, используемый в качестве подстилающего слоя для основания при строительстве автомобильных дорог;
- наполнитель в качестве минеральной добавки при приготовлении асфальтобитумной смеси.

Область применения шахтной воды и отработанной технологической воды, выделенной при обогащении руды

Пригодность шахтной и технологической вод проверяли согласно техническим требованиям ГОСТ 31108-2016. При этом эти воды использовали в качестве водозатворителя цементно-песчаной смеси. В качестве эталона брали растворную смесь, затворенную на обычной воде.

Из полученных результатов видно, что:

- схватывание цементного теста на техногенных водах происходит быстрее (160 и 170 мин), чем на обычной воде (180 мин), что является положительным эффектом;
- водопотребность цементного теста на техногенных водах несколько больше (29.5% и 31.0%), чем на обычной воде (29.0%);
- скорость набора прочности цементного камня независимо от вида водозатворения идентична, однако прочность цементного камня на технологической воде больше (44.4 МПа), чем на обычной и шахтной водах.

Из сказанного следует, что шахтная и технологическая воды вполне могут заменить обычную воду в качестве затворителя для растворных и бетонных смесей.

На основании полученных результатов, нами предложен раствор для укрепления трещиноватых горных пород, содержащий наполнитель, цемент и технологическую воду. Для уменьшения стоимости раствора в качестве наполнителя предложено использование хвостов обогатительных фабрик, которые являются много-тоннажным отходом производства и для их складирования выделяются большие площади [14].

Дополнительно исследована сухая суперпластифицирующая добавка Neolit 400, которую производит компания Neochim (РК, РФ) с высокой водо- редуцирующей способностью и дает возможность уменьшить водо-вяжущее соотношение в системах более чем на 20%. При уменьшении водо-вяжущего соотношения повышается долговечность и плотность разрабатываемого раствора, с одновременным понижением усадки и деформаций ползучести при наборе прочности растворов. Добавка хорошо совместима с портландцементами, цемент – до 37%, хвосты обогатительных фабрик – до 52%, Суперпластификатор Neolit 400 – 0.11-0.16 и остальное вода.

Показанное соотношение компонентов получено экспериментально в лабораторных условиях. Для нахождения прочности из смеси формируются образцы 4x4x16 см и уплотняются на вибро-площадке в течение 45 сек, через

сутки извлекаются из форм и хранятся во условиях влажности 28 суток (отправное значение), а затем проводятся физико-механические испытания, результаты которых представлены в таблице.

Таблица 1. Физико-механические свойства раствора

При- мер	Состав раствора, мас%				Показатели		
	Це- мент	Хвосты обогати- тельных фабрик	Неоли т 400	Отра- бо- танная вода ОФ	Предел прочно- сти на сжатие, МПа	Предел прочно- сти на изгиб, МПа	Осадка конуса, мм
1	32	52	0.16	15.9	32.4	4.3	150
2	33.4	49.3	0.13	16.3	35.7	5.1	146
3	37	47	0.11	16.9	36.9	5.7	142

Данные исследования подтвердили, что предлагаемый состав раствора для укрепления трещиноватого горного массива должен быть в следующем соотношении, масс. %: цемент 32-37, хвосты обогатительных фабрик 47-52, суперпластификатор Neolit 400 – 0.11-0.16, остальное – вода.

Все компоненты загружаются в бетономешалку и тщательно перемешиваются с добавлением технической воды ОФ. Таким образом, применение вышеописанного раствора обеспечивает укрепление трещиноватых участков бортов и позволяет существенно уменьшить вредное воздействия отходов обогатительных фабрик на окружающую среду.

Техническая новизна созданного раствора была подтверждена патентами РК на изобретение [15].

Анализ проведенных исследований в подземных выработках также показали, что наиболее высокие технологические и технико-экономические показатели крепление горных выработок методом торкретбетона достигается за счет правильно выбранного состава бетонной смеси с учетом особенностей конкретных горно-технических, горно-геологических и гидрогеологических условий проведения выработок. Поэтому в настоящее время нами проводится работа по технико-экономическому обоснованию применения обычного и рекомендуемого нового состава торкрет-бетонного раствора.

4. Выводы

1. Путем дробления из нерудной породы Акжалского месторождения можно получить щебень, пригодный для получения бетона М100...М300 (класс: 7.5...В22.5) и основания автомобильных дорог; кроме того, путем обжига из нее можно производить известь, необходимую для различной отрасли строительной индустрии.

2. По своему минералогическому и химическому составу хвосты обогащения руд идентичны таковым нерудной породы; состоят в основном из известняка — СаСО₃. Различие: нерудная порода — крупный камень, а хвосты - мелкий песок. В силу этого хвосты обогащения руд можно использовать:

- для приготовления штукатурных и закладных растворов с прочностью 2.5...20 МПа;
- для получения наполнителей для введения в состав укрепляющих растворов;
- для производства извести (путем обжига).

3. Шахтная и отработанная технологическая вода пригодны для применения в качестве водозатворителя при производстве растворов и бетонных смесей.

4. Был создан раствор для упрочнения трещиноватых горных пород, на основе отходов ГМК с применением полимерных порошков, обладающей низкой стоимостью, достаточной текучестью для заполнения мелких трещин и высокой прочностью. Увеличение количества хвостов обогатительных фабрик на более 50% приведет к снижению текучести раствора и его адгезию с горными породами, а уменьшение на менее 45% повысит себестоимость состава.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета науки МОН РК (Грант №AP08857097).

Литература / References

- [1] Ministry of ecology, geology and natural resources of the Republic of Kazakhstan. (2018). Information on the organization of waste management in the regions of the Republic of Kazakhstan. Retrieved from https://ecogofond.kz/wp-content/uploads/2019/11/Informacionnyj-obzor-po-vedeniju-gosudarstvennogo-kadastra-othodov-za-2018_compressed.pdf
- [2] Baidzhanov, D.O., Bek, A.A. (2020). "Green" economy in building materials. *Mining Journal of Kazakhstan*, 7(183), 45-48
- [3] Melkonyan, R.G. (2017). Ecological problems of mining waste disposal for production of glass and building industry. *Bulletin of science and education of the North-West of Russia*, 1(3), 1-11
- [4] Salguero, F., Grande, J.A., Valente, T., Garrido, R., De la Torre, M.L., Fortes, J.C. & Sánchez, A. (2014). Recycling of manganese gangue materials from waste-dumps in the Iberian Pyrite Belt – Application as filler for concrete production. *Construction and Building Materials*, (54), 363-368. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.082>
- [5] Jiang Shi, Feng He, Chuqiao Ye, Lan Hu, Junlin Xie, Hu Yang, Xiaoqing Liu. (2017). Preparation and characterization of CaO–Al₂O₃–SiO₂ glass-ceramics from molybdenum tailings. *Materials Chemistry and Physics*, (197), 57-64. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.05.028>
- [6] Golik, V.I., Tsidaev, T.S. (2015). Methodology for the use of tailings for the processing of substandard mineral raw materials. *Building materials and technologies of the XXI century*, 12(167). 27-29
- [7] Lygina, T.Z., Luzin, V.P. & Kornilov, A.V. (2017). Multi-purpose use of technogenic non-metallic raw materials and obtaining new types of products from it. *XXII International scientific-technical conference: Fort Dialog-Iset, Yekaterinburg, (1)*, 67-71
- [8] Estemesov, Z.A., Barvinov, A.V., Sarsenbaev, B.K., Tulaganov, A.A., Estemesov, M.Z. & Khaidarov, A.M. (2020). New method for disposal of granulated phosphoric slag from hazardous gases. *News of the national academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. Series chemistry and technology*, 3(441), 6-14. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.37>
- [9] Zhalgassuly, N., Estemesov, Z.A. & Kogut, A.V. (2020). Chemical and mineralogical characteristics of technogenic raw materials of mining enterprises of Kazakhstan. *20th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM, Bulgaria*, 5.1(20). <https://doi.org/10.5593/sgem2020/5.1/s20.018>
- [10] Nurpeisova, M.B., Kirgizbayeva, D.M. & Kopzhasaruly, K. (2016). Innovative methods of the rock massif fractures survey and treatment of its results. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, (2), 11-18
- [11] Estemesov, Z.A., Sadykov, P., Barvinov, A.V. & Tulaganov, A.A. (2020). Physical and chemical processes occurring in the granulated phosphorus slag dumps. *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology*, 2(440), 47-55. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.22>
- [12] Bek, A.A., Baidzhanov, D.O. (2020). Development of composition of solutions for strengthening cracked surfaces. *Ways of science development in modern crisis conditions: abstracts of the 1st International Scientific and Practical Internet Conference, Dnipro, (1)*, 71-74
- [13] Zhalgassuly, N., Estemesov, Z.A., Kogut, A.V. & Tugelbaev, A.B. (2020). Features of hydration of ash-cement binders. *20th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM*, 1.1(20). <http://dx.doi.org/10.5593/sgem2020/1.1/s02.062>
- [14] Aitkazinova, Sh.K., Bek, A.A., Derbisov, K.N. & Nurpeisova, M.B. (2020). Preparing solutions based on industrial waste for fractured surface strengthening. *News of the National academy of sciences of the Republic of Kazakhstan*, 5(443), 13-20. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-170X.99>
- [15] Nurpeisova, M.B., Kyrgyzbaeva, G.M. & Bek, A.A. (2016). Composition for strengthening fractured rocks. *Patent RK §1573*

Тиймді технологияларды құрудағы техникалық шикізатты өңдеу

А.А. Ашимова¹, Атаc Bascetin², А.А. Бек¹, М.Б. Нұрпейісова^{1*}, З.А. Естемесов³

¹Satbayev University, Алматы, Қазақстан

²Ыстамбұл техникалық университеті, Түркия

³Құрылыс материалдарын сертификациялаудың орталық зертханасы (ЦелСИМ), Алматы, Қазақстан

*Корреспонденция үшін автор: marzhan-nurpeisova@rambler.ru

Андатпа. Құрамы жағынан табиғи шикізатқа жақын және дәстүрлі бағыттарда пайдаланылатын техногендік шикізатты өнеркәсіптік қайта өңдеу (байыту және қайта өңдеу қалдықтары, аршу тау жыныстар) табиғи минералдық шикізатты өнеркәсіптік қайта өңдеуден іс жүзінде еш айырмашылығы жоқ. Өнеркәсіптің әртүрлі салаларына қажет, бәсекеге қабілетті өнім алуға мүмкіндік беретін техногендік шикізатты қайта өңдеудің тиімді технологияларын құру

маңызды мәселе болып табылады. Мақалада карьердің беткейлерін нығайту және жерасты қазбаларын беріктеу үшін ерітінділердің құрамын әзірлеу мәселелері қарастырылған. Сусымалы массаға арматуралық затты енгізу қысыммен жүзеге асырылады, ал қатайтатын материал ретінде цементті шайырларды, силикаттарды және полимерлі шайырларды қарастырамыз. Шынықтыру әдістерінің ішінде ең көп таралғаны тау жыныстарын цементтеу, сулы горизонттардың жыныстарында жұмыс істегенде, тұрақсыз және бұзылған массивтерді нығайту болды. Күшейтудің көмегімен тау жыныстарының үгілу және төгілу процестерін бәсеңдетуге, төбешіктердің бетінен тау жыныстарының құлауын және төгілуін болдырмауға болады. Тау жыныстары массивінің ілсізденген жерлерін қатайтуға жарақшақтарға ертінді енгізу арқылы қол жеткізіледі, олар тау жыныстарын қатайтып, оның ығысуға төзімділігін едәуір арттырады. Жарықшақты тау жыныстары мен жер асты құрылымдарын нығайту үшін ерітінділер алу мүмкіндігі зерттелді. «Ақшатау тау-кен байыту комбинаты-ның» қалдықтарын зерттеу нәтижелері келтірілген және оларды жарықшақталған тау жыныстарын нығайту үшін ерітінділерге пайдалану мүмкіндігі расталған. Массивке қатайтатын затты енгізу қысыммен жүзеге асырылады, ал қатайтатын материал ретінде цемент ерітінділері, силикаттар және полимерлі шайырлар қарастырылды. Нығайту әдістерінің ішінде ең көп тарағаны – жарықшақталған тау-кен қазбаларын жүргізу кезінде цементтеу. Алынған нәтижелердің маңыздылығы байыту фабрикасы қалдықтарын пайдалану және ресурс үнемдеуші технологияларды әзірлеу есебінен құрылыс материалдары өнеркәсібінің шикізат базасын кеңейту мен ұдайы өндіру болып табылады.

Негізгі сөздер: кен орындарын игеру, карьер, кеніш, байыту фабрикасы, тау-кен массивінің бұзылуы, жарықтар, құлауы, нығайту, тау-кен өндірісінің қалдықтары, құрылыс материалдары, ерітінділер.

Создание эффективных технологий переработки техногенного сырья

А.А. Ашимова¹, Atac Bascetin², А.А. Бек¹, М.Б. Нурпеисова^{1*}, З.А. Естемесов³

¹Satbayev University, Алматы, Казахстан

²Стамбульский технический университет, Турция

³Центральная лаборатория сертификации строительных материалов (ЦеЛСИМ), Алматы, Казахстан

*Автор для корреспонденции: marzhan-nurpeisova@rambler.ru

Аннотация. Промышленная переработка техногенного сырья (отходы обогащения и переработки, вскрышные и вмещающие породы), близкого по составу к природному и используемого в традиционных направлениях, практически не отличается от промышленной переработки природного минерального сырья. Создание эффективных технологий переработки техногенного сырья, позволяющих получать из него конкурентоспособную продукцию для различных областей промышленности, является актуальной задачей. В статье рассматриваются вопросы разработки составов растворов для укрепления и упрочнения откосов карьера. Упрочнение массива горных пород на ослабленных участках достигается введением в трещины массива веществ, которые после упрочнения и схватывания породы значительно повышают ее устойчивость к сдвигу. Введение армирующего вещества в объемную массу осуществляется под давлением, а в качестве твердеющего материала мы рассматриваем цементные смолы, силикаты и полимерные смолы. Наиболее распространенным среди методов упрочнения было цементирование горных пород, при работе в породах водоносных горизонтов, укрепление неустойчивых и нарушенных массивов. С помощью укрепления можно замедлять процессы выветривания и осыпания пород, предупреждать обрушения уступов и осыпание пород с поверхности откосов. Изучена возможность получения растворов для укрепления трещиноватых горных пород и строительных сооружений. Приведены результаты исследования отходов «Ақшатауского горно-обогатительного комбината» и подтверждена возможность использования их для растворов для укрепления трещиноватых горных пород. Введение упрочняющего вещества в массив осуществляется под давлением, а в качестве упрочняющегося материала нами рассматриваются цементные растворы, силикаты и полимерные смолы. Наибольшее распространение среди методов упрочнения получила цементация при проведении горных выработок (подземных сооружений) в трещиноватых породах. Значимость полученных результатов для строительной отрасли заключается в расширении и воспроизводстве сырьевой базы промышленности строительных материалов за счет использования отходов ГМК (хвостов обогащения) и разработки ресурсосберегающих технологий.

Ключевые слова: разработка месторождений, карьер, рудник, обогатительная фабрика, нарушенность, трещины, обрушения горного массива, укрепление, отходы горного производства, строительные материалы, растворы.

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2022.i1.07>

The use of phytoremediation technologies for the purification of soils contaminated with heavy metals

A.M. Sagymbayeva^{1*}, N.B. Tomlekova², B.B. Anapiyayev³

¹RGE «Research Institute for Biological Safety Problems» CS MES RK, Gvardeiskiy, Kazakhstan

²Maritsa Vegetable Crops Research Institute, Plovdiv, Bulgaria

³Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

*Corresponding author: aikerimka_s_m@mail.ru

Abstract. Heavy metals are among the most toxic pollutants in the environment. This paper presents data on contaminated soils with heavy metals of the Republic of Kazakhstan. The ways of their solution are proposed and characterized. Soil contamination with heavy metals is one of the urgent problems of geoecology, they will be transferred to the soil around the storage facility and pose a great threat to the ecosystem, agricultural system and human health. Several methods are already being used to clean the environment of these types of pollutants, but most of them are expensive and far from their optimal performance. The use of plants for cleaning the environment became an effective and cost-effective method only after hyperaccumulative plants were discovered, capable of accumulating up to 5% of nickel, zinc or copper in their tissues in terms of dry weight, that is, tens of times more than ordinary plants.

The article provides an overview of phytoremediation technology as an improved method of soil purification. Different types of plants are considered as hyperaccumulators. Hyperaccumulating plants are found in different families and each of them plays an important role in phytoremediation. Since each of them is unique in its own way and each has its own response to the presence of heavy metals in the soil. The increased interest in this new technology is also explained by the fact that plants are hyperaccumulators of heavy metals, with high efficiency can be used on large areas. This property increases the efficiency of this technology and increases the demand.

Keywords: heavy metals, environment, soil-plants, geoecology, phytomediation, hyperaccumulators.

1. Введение

Одной из важных проблем современной экологии является загрязнение почв тяжелыми металлами, отражающееся практически на всех компонентах биосферы. Тяжелые металлы, попав в атмосферу, почву или водоемы, включаются в природный круговорот веществ и удаляются очень медленно при выщелачивании, эрозии и дефляции, а также при миграции в экологической цепи «почва-растение» [1].

Загрязнение земель нефтепродуктами и тяжелыми металлами (ТМ) является одной из глобальных экологических проблем, представляющих серьезную угрозу для окружающей среды, продовольственной безопасности и здоровья человека [2]. ТМ уже сейчас занимают второе место по степени опасности, уступая пестицидам и значительно опережая такие широко известные загрязнители, как двуокись углерода и серы. В перспективе они могут стать более опасными, чем отходы атомных электростанций и твердые отходы.

Почва является основной средой, в которую попадают ТМ, в том числе из атмосферы и водной среды. Она же служит источником вторичного загрязнения приземного воздуха и вод, попадающих из нее в Мировой океан. Из почвы ТМ усваиваются растениями, которые затем попадают в пищу [3]. Агропромышленный комплекс

также способствует загрязнению почвы тяжелыми металлами, которые входят в состав используемых минеральных удобрений и пестицидов. Длительное и в больших дозах применение удобрений, в первую очередь фосфорных, сопряжено с риском увеличения содержания содержания ТМ как в почве, так и в растениях [4].

2. Состояние загрязнения почв тяжёлыми металлами на территории Республики Казахстан

В последнее время все больший интерес представляет изучение токсического воздействия тяжелых металлов на растения, животных и людей в связи с катастрофически возросшим уровнем загрязнения окружающей среды. Эта проблема особенно актуальна для Казахстана [5].

Основными источниками загрязнения почвенного покрова на территории Казахстана тяжелыми металлами являются предприятия перерабатывающей промышленности, тепловые электростанции, транспорт и др. При оценке экологического состояния окружающей среды большую роль играет изучение почвенного покрова как места основного депо поллютантов [2].

В ходе проведения экологического мониторинга экспертами РГП «Казгидромет» в 2021 году наблюдения за состоянием загрязнения почв проведены в 102 населенных пунктах 14 областей республики и в городах Нур-

Султан, Алматы. Пробы почвы отбирались в пяти точках населенного пункта весной 2021 года. Выбор точек был обусловлен наиболее полным охватом населенного пункта, с учетом загруженных автомагистралей, промышленных объектов, а также школ и рекреационных зон [6]. Результаты экологического мониторинга представлены в таблице 1.

Таблица 1. Анализ данных по результатам экологического мониторинга

Месторождения	Превышения ПДК				
	по хрому	по свинцу	по кадмию	по меди	по цинку
Мангистауская обл	1.56				
г.Актобе	1.5				
г.Атырау	2.2				
г.Уральск	1.4				
г.Талдыкорган	110	17.54	14.30		
г.Текели	11.20	14.82	4.80		
г.Жаркент	13.80	1.75			
г.Шымкент	26.60	23.63	41.40	7.07	
г.Туркестан	4.40	3.92			
г.Кентау	22.00		21.48		11.77
г.Алматы		1.2			

Тяжелые металлы легко поглощаются растениями из почвы через ризосферу и увеличение их концентрации в тканях растений может привести к нарушению ростовых, физиологических, биохимических и молекулярных процессов в растениях. Поэтому фиторемедиация может выступить важным методом очистки урбанизированных территорий, загрязненных тяжелыми металлами. Технология фиторемедиации использует растения для рекультивации участков, загрязненных органическими и неорганическими веществами, а также ионами тяжелых металлов, которые используются в промышленности.

3. Фиторемедиация и его основные механизмы

Термин фиторемедиация является относительно новым, он появился в 1991 году. Термин "фиторемедиация" состоит из греческого приставки "фито", что означает "растение", и латинского корня "ремедиум", что означает "исправлять или устранять зло". Основная информация для фиторемедиации поступает из различных областей исследований, включая построенные водноболотные угодья, разливы нефти и накопление тяжелых металлов в сельскохозяйственных растениях. Этот термин широко использовался с момента его создания, имея множество специфических значений [7].

Общими природными механизмами фиторемедиации почвы являются: фитостабилизация загрязняющих почву веществ в форму, которая будет недоступна для живых организмов; фитоэкстракция и аккумуляция загрязняющих веществ в надземных органах растений для их дальнейшей переработки и извлечения в промышленных целях или менее дорогой утилизации; ризодеградация сложных органических загрязнителей в зоне корневой системы; и фитодеградация поглощенных загрязняющих веществ с помощью механизмов метаболизма растений

или фиторассеивание микроэлементов почвы через листья растений [8-11].

Исследователи дали много определений фиторемедиации. В соответствии с этими определениями пришли к выводу и дали общее определение фиторемедиации как новой технологии очистки загрязненной окружающей среды от опасных загрязняющих веществ с использованием выбранных растений для улучшения качества окружающей среды

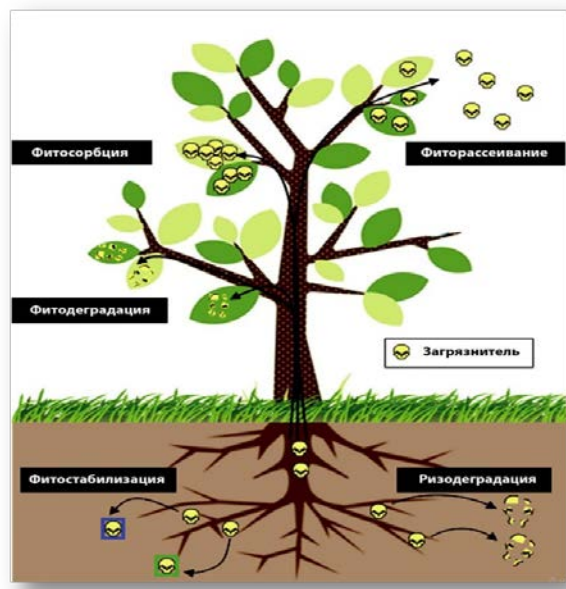


Рисунок 1. Основные механизмы фиторемедиации

В фиторемедиации представлены многочисленные растительные механизмы для удаления загрязнений тяжелыми металлами из окружающей среды. Поскольку он функционирует для удаления загрязняющих веществ из почв и воды, по крайней мере, существует шесть механизмов фиторемедиации растений, включая фитоэкстракцию, фитофильтрацию, фитостабилизацию, фиторазложение, фитоволатилизацию, ризодеградацию. Краткое описание механизмов фиторемедиации показано на рисунке 1 [12].

Зеленые растения способны извлекать из окружающей среды и концентрировать в своих тканях различные элементы, в том числе, тяжелые металлы – мышьяк, кадмий, медь, ртуть, селен, свинец, а также радиоактивные изотопы стронция, цезия, урана и другие радионуклиды. Растительную массу не составляет особого труда собрать и сжечь, а образовавшийся пепел или захоронить, или использовать как вторичное сырье. Применение для очистки среды растений стало эффективным и экономически выгодным методом только после того, как были обнаружены растения-гипераккумуляторы поллютантов, способные накапливать в своих тканях до 5% никеля, цинка или меди в пересчете на сухой вес, то есть в десятки раз больше, чем обычные растения [13].

Исследователями [14] в условиях лабораторного опыта был изучен фиторемедиационный потенциал цветковых растений по отношению к ионам свинца. В качестве тестовых культур для определения их фиторемедиационного потенциала по отношению к ионам свинца были выбраны следующие цветковые растения: фацелия пажмо-

листная (*Phacelia tanacetifolia* Benth.), горчица белая (*Sinapis alba* L.), бархатцы мелкоцветные (*Tagetes patula* L.) и смесь злаковых трав, состоящая из овсяницы красной 40% (*Festuca rubra* L.), райграса пастбищного 50% (*Lolium perenne* L.) и мятлика лугового 10% (*Poa pratensis* L.).

Максимальный эффект фиторемедиации почвы выявлен на варианте со злаковой смесью (содержание ионов свинца в почве при внесении 2 ПДК снижается на 32.8%, при внесении 10 ПДК – на 23.6%). По способности к аккумуляции ионов свинца тестовые культуры образуют ряд: фацелия <бархатцы>горчица<смесь злаковых трав.

Опыт с использованием рапса ярового (*Brassica napus*) в качестве фиторемедианта, показал снижение в почве содержания подвижных форм цинка, меди, свинца и мышьяка в фазе полной спелости культуры. Однако содержание этих элементов в растительных образцах рапса ярового в фазе бутонизации значительно возросло, по сравнению с фазой желто-зеленого стручка и фазой полной спелости. Таким образом, рапс яровой при уборке в фазе бутонизации накапливал значительные количества ТМ, что можно использовать при рекультивации загрязненных ими земель [15].

Другие исследователи показали, что использование растений (суданская трава – *Sorghum sudanense*, райграс пастбищный – *Lolium perenne*, рапс яровой – *Brassica napus*, сорго зерновое – *Sorghum bicolor* и подсолнечник однолетний – *Helianthus annuus*) для очистки почвы от ТМ стимулировало активность дегидрогеназ во всех вариантах загрязненной почвы, пероксидаз – во многих вариантах, что коррелировало с убылью загрязнителей и свидетельствовало об интенсификации процессов восстановления почвы.

Показано, что максимальная убыль ТМ (свинца, кадмия и никеля) наблюдалась в почве при культивировании рапса. Рапс яровой (*Brassica napus*), как показали исследования, наибольшим образом стимулировал активность дегидрогеназ и пероксидаз в почве. Содержание мышьяка в почве заметнее снижалось при культивировании сорго зернового [16].

Также был определен круг растений, которые можно было бы использовать в качестве растений-аккумуляторов из семейств крестоцветных, злаковых и бобовых, способных в больших количествах извлекать ТМ, а именно, свинец и кадмий, как одни из наиболее опасных для живых организмов тяжелых металлов, из загрязненной почвы: кресс-салат (*Lepidium sativum*) и горчица полевая (*Urtica dioica*), рожь посевная (*Secale cereale*), овес посевной (*Avena sativa*), горох посевной (*Pisum sativum*), мятлик луговой (*Poa pratensis*) [17].

Исходя из результатов данной работы [17], в качестве индикаторов техногенной нагрузки на окружающую среду по фактору миграционных процессов ТМ в системе «вода – почва – растение» можно рекомендовать овсяницу луговую и крапиву двудомную. В связи с высоким показателем устойчивости к воздействию поллютантов и способностью к накоплению их в своей биомассе овес посевной и горчицу полевую можно использовать для обезвреживания почв, подвергшихся экологическим ЧС, как наиболее устойчивых и в большом количестве накапливающих ТМ.

Для фитодезактивации техногенно загрязненных земель возможно использование гречихи (*Fagopyrum*), однако количество ТМ, накапливающихся в биомассе, отно-

сительно невелико, а при высоких уровнях загрязнения эффективность «извлечения» металлов снижается [18].

По данным [19], горчица сарептская (*Brassica juncea*) является мощным аккумулятором ТМ.

А по результатам данной работы [20], максимальной аккумулярующей способностью по отношению к меди обладают *P.major*, *T.officinale*, *T.farfara*. Высокое содержание цинка в листьях характерно для *P.major* и *T.officinale*, железа – для *M.albus* и *T.officinale*, кобальта больше всего в листьях *M.albus* и *T.farfara*, хрома – у *T.farfara*, *P.major*, *M.albus*. В градиенте увеличивающейся токсической нагрузки наблюдается сближение индивидуальных особенностей видов к накоплению ионов металлов.

Растения гипераккумуляторы поллютантов, способные накапливать в своих тканях до 5% никеля, цинка или меди в пересчете на сухой вес, то есть в десятки раз больше, чем обычные растения.

Например, в качестве аккумуляторов соединений тяжелых металлов рекомендуются такие распространенные культуры, как горчица (количество накопленной меди 1920 мкг/г, цинка - 100 мг/г, свинца 9.4 мг/г), клевер (количество накопленной меди - 185 мкг/г, цинка - 125 мг/г, свинца - 1.4 мг/г) [21].

Исследования [22], выполненные на *Calendula officinales* и *Cineraria maritime*, показали, что календула, как и бархатцы, достаточно эффективно переносит Zn в надземные органы, тогда как цинерарию отличает более интенсивный в сравнении с другими растениями перенос меди в побег, что нашло подтверждение и при анализе районах города. При этом были также выявлены некоторые закономерности сезонного распределения и перераспределения тяжелых металлов в органах декоративных растений. Так, установлено резкое, до 10-20 раз снижение содержания Cu в корнях растений *Tagetes patula* и *Cineraria maritime* в период с июня до начала сентября при одновременном возрастании содержания в них Fe (в 2-4 раза), возможно, обусловленном его оттоком из листьев в корни в конце вегетационного периода. Иная закономерность наблюдалась в распределении Zn, уровни концентрации которого сезонно возрастали как в корнях *T.patula* и *C.maritime*, в среднем, в 2 раза, так и в листьях этих растений.

4. Заключение

Поскольку загрязнение почв и вод токсичными тяжелыми металлами является серьезной экологической проблемой, необходимы эффективные методы рекультивации. Физико-химические методы очистки и восстановления почв, загрязненных тяжелыми металлами, имеют серьезные ограничения, такие как высокая стоимость, необратимое изменение свойств почв, разрушение аборигенной почвенной микрофлоры и создание вторичной растительности проблемы загрязнения.

Фиторемедиация является лучшим решением проблемы. Фиторемедиация – это экологически чистая и экологически ответственная технология, основанная на солнечной энергии, получившая широкое признание общественности. Это относительно новая технология, и в основном она находится на стадии исследований. Его исследования носят в высшей степени междисциплинарный характер и требуют базовых знаний в области химии почвы, биоло-

гии растений, экологии и почвенной микробиологии, а также инженерной защиты окружающей среды.

Исследования поведения тяжелых металлов в системе «почва-растения» позволяют ученым выявить новые подходы в отношении оценки экологических рисков, связанных с накоплением этих элементов в почвах и путей их устранения. Стремление сельхозпроизводителей к получению экологически чистой продукции делает еще более актуальной проблему оценки санитарно-химического состояния почв и, при необходимости, их оздоровления.

Исходя из вышеизложенного, технология фиторемедиации может быть представлена как эффективный и экологически чистый метод. Метод фиторемедиации - одна из доступных технологий, и этот метод очень эффективен.

Литература / References

- [1] Aidarkhanova, G.S., Kozhina, Zh.M. & Tursynbek, A.M. (2016). Technogenic disturbed soil pollution of central Kazakhstan with heavy metals. *Intellect, idea, innovation*, (2), 85-90
- [2] Pavlov, P.D., Reshetnikov, M.V. & Erjomin, V.N. (2016). Ocenka sostojanija zagrijaznenija pochvennogo pokrova tjazhelymi metallami (na primere Aleksandrovskogo poligona zahoroneniya TBO g.Saratova). *Agrarnyj nauchnyj zhurnal*, (1), 21-23
- [3] Dzhuvelikjan, H.A., Shheglov, D.I. & Gorbunova, N.S. (2009). Zagrijaznenie pochv tjazhelymi metallami. Sposoby kontrolja i normirovanija zagrijaznennyh pochv. *Izdatel'sko-poligraficheskij centr Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta*
- [4] Medvedev, I.F., Derevjagin, S.S. (2017). Tjzhelye metally v jekosistemah. *Saratov: Rakurs*
- [5] Zhetkizgenova, D.B., Salimbaeva, R.A. (2016). The toxic effect of heavy metals on the environment and the development of technology to clean up heavy metals. *Mezhdunarodnyj studencheskij nauchnyj vestnik*, (6), 1-10
- [6] Ministry of Ecology, geology and natural resources of the Republic of Kazakhstan. RSE Kazhydromet. (2021). Informacionnyj bjulleten' o sostojanii okruzhajushhej sredy Respubliki Kazahstan. Retrieved from https://ecogofond.kz/wp-content/uploads/2021/05/60a38f5e694f6byulleten-rk_aprel_2021-voda-1.pdf
- [7] U.S. Environmental Protection Agency. (2000). Introduction to Phytoremediation. Ohio: State Environmental Protection Agency. Retrieved from <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/30003T7G.PDF?Dockey=30003T7G.PDF>
- [8] Kramer, U. (2008). Phytoremediation: novel approaches to cleaning up polluted soils. *Current Opinion in Biotechnology*, 2(16), 133-141
- [9] Pilon-Smits, E. (2014). Phytoremediation of Metals Using Transgenic Plants. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 5(21), 439-456. <https://doi.org/10.1080/0735-260291044313>
- [10] Vysotskii, S.P., Frunze, O.V. (2019). Phytoremediation of contaminated with heavy metals soils with cereals. *Vestnik Akademii grazhdanskoj zashhity*, 3(19), 117-123
- [11] Kang, D.H. (2012). Assessment of Landfill Leachate Volume and Concentration of Cyanide and Fluoride during Phytoremediation. *Bioremediation Journal*, 1(12), 32-45
- [12] Sumiahadi, A., Acar, R. (2018). A review of phytoremediation technology: heavy metals uptake by plants. *OP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 3-5
- [13] Vityaz, S.N., Kolosova, M.M., Dremova, M.S., Kazakova, M.A. & Rotkina, E.B. (2021). Phytoremediation potential of flowering plants in relation to lead. *Samara journal of science*, 1(10), 41-46. <https://doi.org/10.17816/snv2021101105>
- [14] Martyanychev, A.V. (2012). Application of soils phytoremediation for cleaning of land agricultural usage. *Bulletin NGIE*, 10(56), 56-63
- [15] Drichko, V.F. (2006). Ocenka skorosti ochishhenija zagrijaznennyh pochv metodom fitomelioracii. *Pochvovedenie*, (9), 1144-1149
- [16] Siskevich, Ju.I., Nikolaeva, G.N. (2008). Ispol'zovanie rapsa jarovogo v kachestve fitomelioranta. *AgroXXI*, (4-6), 67-69
- [17] Lindiman, A.V., Kupriyanovskaya, A.P. (2015). Monitoring and phyto purification of spring water ecosystems contaminated with heavy metal pollution as a result of emergencies. *Medico-Biological and Socio-Psychological Problems of Safety in Emergency Situation*, (2), 69-71. <https://doi.org/10.25016/2541-7487-2015-0-2-68-73>
- [18] Basov, Ju.V., Basov, A.Ju. (2010). Osobennosti akumuljacii tjazhelyh metallov grechihoj v uslovijah tehnogeneza. *Vestnik OrelGAU*, 4(10), 39 – 43. (in Russ.)
- [19] Trofimova, T.A. (2009). Primenenie posevov gorchicy sarepskoj v celjah fitoremediacii tehnogenno zagrijaznennyh tjazhelymi metallami svetlo-kashtanovyh pochv juzhnoj prigorodnoj agropromzony g. Volgograda (PhD thesis). *Volgograd*
- [20] Zhuykova, T. V., Zinnatova, E. R. (2014). Accumulating capability of plants in areas anthropogenically polluted with heavy metals. *Povolzhskiy Journal of Ecology*, 2(13), 196-207
- [21] Martyanychev, A.V. (2012). Application of soils phytoremediation for cleaning of land agricultural usage. *Bulletin NGIE*, 10(17), 56-63
- [22] Osmolovskaja, N.G., Samuta, V.Ju., Bogomazova, M.V., Kuzina, O.N., Kurilenko, V.V. (2018). Fitoremedicijnyj potencial nekotoryh dekorativnyh rastenij v uslovijah zagrijaznenija gorodskih pochv tjazhelyh metallami. *Vserossijskaja nauchnaja konferencija s mezhdunarodnym uchastiem i shkol molodyh uchenyh «Mehanizmy ustojchivosti rastenij i mikroorganizmov k neblagoprijatnym faktoram vneshnej sredy»*, 1104-1105

Ауыр металдармен ластанған топырақтарды тазарту үшін фиторемедиация технологияларын қолдану

А.М. Сагимбаева^{1*}, Н.Б.Томлекова², Б.Б. Анапияев³

¹ҚР БҒМ ҒК «Биологиялық қауіпсіздік проблемаларының ғылыми-зерттеу институты» РМК, Гвардейский қтп., Қазақстан

²Өсімдік шаруашылығы ғылыми-зерттеу институты, Пловдив, Болгария

³Satbayev University, Алматы, Қазақстан

*Корреспонденция үшін автор: aikerimka_s_m@mail.ru

Андатпа. Ауыр металдар қоршаған ортадағы ең улы ластаушы заттардың қатарына жатады. Бұл жұмыста Қазақстан Республикасының ауыр металдарымен ластанған топырақтар туралы мәліметтер келтірілген. Оларды шешу жолдары ұсынылды және сипатталды. Топырақтың ауыр металдармен ластануы жаһандық проблема болып табылады, олар қойманың айналасындағы топыраққа еніп, экожүйеге, агрожүйеге және адам денсаулығына үлкен қауіп төндіреді. Қоршаған ортаны ластағыштардың осы түрлерінен тазарту үшін бірнеше әдістер қолданылады, бірақ олардың көпшілігі қымбат және оңтайлы өнімділіктен алыс. Өсімдік ортасын тазарту үшін қолдану құрғақ салмақ бойынша өз тіндерінде 5%-ға дейін никель, мырыш немесе мыс жинауға қабілетті гипераккумулятор өсімдіктер табылғаннан кейін ғана тиімді және экономикалық тиімді әдіске айналды, яғни қарапайым өсімдіктерге қарағанда он есе көп. Мақалада топырақты тазартудың жетілдірілген әдісі ретінде фиторемедиация технологиясына шолу жасалады. Өсімдіктің әртүрлі түрлері гипераккумулятор ретінде қарастырылады. Гипераккумуляциялық өсімдіктер әртүрлі отбасыларда кездеседі және олардың әрқайсысы фиторемедиацияда маңызды рөл атқарады. Өйткені, олардың әрқайсысы ерекше және олардың әрқайсысы топырақта ауыр металдардың болуына жауап береді. Бұл жаңа технологияға деген қызығушылықтың артуы ауыр металдардың гипераккумуляторлы өсімдіктерін үлкен аудандарда қолдануға болатындығымен түсіндіріледі. Бұл қасиет осы технологияның тиімділігін арттырады және сұранысты арттырады.

Негізгі сөздер: ауыр металдар, қоршаған орта, топырақ-өсімдіктер, фиторемедиация, гипераккумуляторлар.

Использование технологий фиторемедиации для очистки почв загрязненных тяжелыми металлами

А.М. Сагимбаева^{1*}, Н.Б. Томлекова², Б.Б. Анапияев³

¹РГП «Научно-исследовательский институт проблем биологической безопасности» КН МОН РК, Гвардейский, Казахстан

²Научно-исследовательский институт растениеводства, Пловдив, Болгария

³Satbayev University, Алматы, Казахстан

*Автор для корреспонденции: aikerimka_s_m@mail.ru

Аннотация. Тяжелые металлы являются одними из самых токсичных загрязняющих веществ в окружающей среде. В данной работе представлены данные по загрязненным почвам тяжелыми металлами Республики Казахстан. Предложены и охарактеризованы пути их решения. Загрязнение почвы тяжелыми металлами является глобальной проблемой, они будут переноситься в почву вокруг хранилища и представлять большую угрозу для экосистемы, агросистемы и здоровья людей. Несколько методов уже используются для очистки окружающей среды от этих видов загрязнителей, но большинство они дороги и далеки от их оптимальной производительности. Применение для очистки среды растений стало эффективным и экономически выгодным методом только после того, как были обнаружены растения-гипераккумуляторы, способные накапливать в своих тканях до 5% никеля, цинка или меди в пересчете на сухой вес, то есть в десятки раз больше, чем обычные растения. В статье дается обзор технологии фиторемедиации как улучшенный метод очистки почв. Рассматриваются разные виды растений, как гипераккумуляторы. Гипераккумуляторные растения обнаружены в разных семействах, и каждая из них играет важную роль в фиторемедиации. Так как, каждая из них по-своему уникальна и у каждого своя ответная реакция на присутствие в почве тяжелых металлов. Повышенный интерес к этой новой технологии объясняется еще тем, что растения-гипераккумуляторы тяжелых металлов, с высокой эффективностью могут быть использованы на больших площадях. Это свойство повышает эффективность данной технологии и повышает востребованность.

Ключевые слова: тяжелые металлы, окружающая среда, почва-растения, фиторемедиация, гипераккумуляторы.

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2022.i1.08>

The role and importance of chemical elements clarks in the practical expanded reproduction of mineral resources

M.Zh. Bitimbayev¹, K.B. Rysbekov¹, D.K. Akhmetkanov^{1*}, M.S. Kunayev², V.H. Lozynskiy³, K.K. Elemesov¹

¹Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

²MK - Metals Holding LLP, Almaty, Kazakhstan

³Dnipro University of Technology, Ukraine

*Corresponding author: d.akhmetkanov@satbayev.university

Abstract. Mankind will always need metallic minerals. Despite of reduction of specific consumption, of increase both volumes of their reuse, and increase in strength qualities and wear resistance, of addition to metal alloys of synthetic materials, and also of transition to artificial atomic assembly of the necessary chemical elements from natural rocks and their constituent minerals and synthesis of metals from ocean water, offshore placers and bottom deposits in the future, extraction of ore from massif of earth crust will be the basic source of supply of demanded minerals. Based on these immutable postulates, we have made a comprehensive analysis of the existing geochemical patterns, the accumulation of mineral matter suitable for use as minerals. The origin of the planets of the Solar system with the condensation of the gas-dust cloud, which, in turn, as a result of adiabatic compression turned into planets of the Earth type and the asteroid belt with meteorites, was the reason for the same distribution of chemical elements in the Sun, in meteorites and in the Earth crust. We considered the anthropogenic-technical possibilities of mankind on the maximum depth of development of the continental part of the Earth's crust, the minimum industrial content (which will change over time towards reduction), the amount of minerals according to the clark in that part of the continental Earth's crust which is possible for industrial use with the objective restrictions, we determined the reserves of the demanded chemical elements. Calculations show their sufficiency for many years to come, but it will be the reserves in the deposits of a new type, created by objective geochemical regularities acting in nature, but not considered at present. Particular attention should be paid to the analytical generalization of mineral content at the micro- and nanoscale, which are currently not defined, being unaccounted reserves within well above the clark content at the minimum industrial level. The use of clarks and other geochemical patterns in the Earth's crust will require the creation of new analytical capabilities in exploration, new technological solutions for the extraction and processing of minerals from deposits of a new type, which are briefly described in the paper and are the subject of a more detailed and evidence-based description in the development of this article.

Keywords: *clark, solar system, planets and meteorites, geochemical regularities, mineral resources, complete depletion of reserves, reproduction of raw material base, new type deposits.*

1. Introduction

As is known, the clark of a chemical element as a system of averaged contents that characterize their distribution in a large geochemical system (in the crust, lithosphere, atmosphere, hydrosphere, biosphere, on Earth as a whole or in space), is called the concept of geochemical regularity, objectively existing in nature.

In the modern sense, clarks are the average concentrations of elements in the Earth's crust as the upper layer of the planet above the Mohorovich boundary, calculated in 1962 by A.P. Vinogradov, S.R. Taylor in 1964 and in 1967 by K.G. Vedepol (1, 2, 3). These average concentrations were determined from spectral analyses of the composition of the Sun, data on the chemical composition of rock meteorites, which correspond to crustal clarks, and numerous sample analyses of crustal rocks.

Research A.E. Fersman showed that the geochemical pattern of constancy of Clark in the system, which allows to fix any deviation from the norm, which is Clark, caused by concentration or dispersion, in turn explained by the migration

of elements both on the surface, ie laterally extent, and vertically, creating a pattern of "zoning".

The next important point in the assessment of the chemical system is the practical application of clarks as benchmarks for comparing reduced or elevated levels of chemical elements in mineral deposits, rocks or entire regions for the purpose of prospecting and industrial evaluation of deposits. On the basis of this natural conclusion, quantitative indicators of the concentration of the elements in the process of migration, which in turn leads to the fixation of a certain dependence on the clarks of the total content of the elements in the geochemical systems, total reserves of certain metals and ores in the Earth's crust, the scale of deposits, the number of minerals of each element, the behavior of the elements in geochemical processes.

2. Materials and Methods

Thus, in the primary distribution of the planetary material, the metals demanded by the developing civilized

world did not form, like rocks, clusters in the Earth's crust, but were dispersed in its constituent strata. The formation of any deposit required a secondary redistribution of metals, with a transition from dispersion to concentration. This transition could be carried out in a wide range of endogenous and exogenous conditions, but it was not infinite, because it was subject to "the law of direct proportionality for all metals: the scale of accumulation of any metal in ore deposits (reserves) is determined by the degree of occurrence (clark) of each of them in the Earth's crust" (2,3,4).

Academician L.N. Ovchinnikov determined a direct relationship between clarks, the total reserves of metals and the minimum industrial content of metals siderophilic-chalcophilic and lithophilic groups (Figure 1).

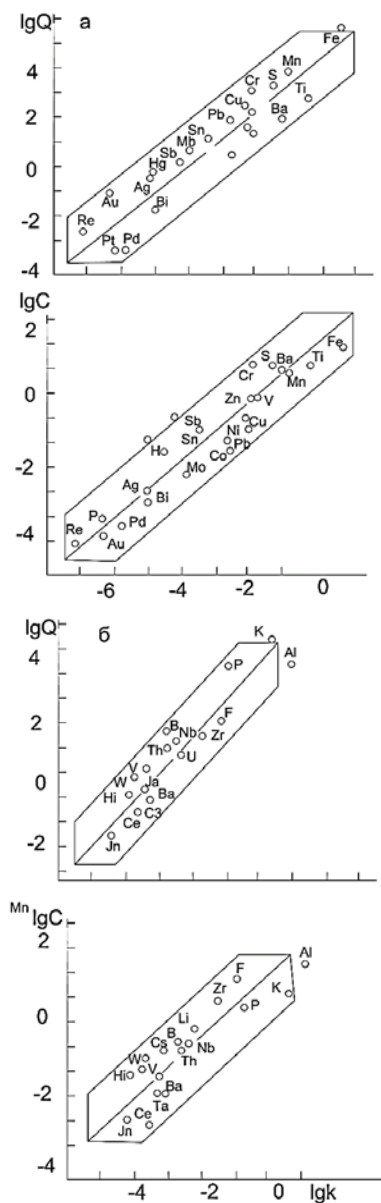


Figure 1. Relationship between clarks C and total reserves of metals in ore deposits Q, between clarks and the minimum commercial grade of metals C in ore deposits of siderophile-chalcophile (a) and lithophile (b) groups (prices and minimum commercial grade are given as of 01.01.1988)

On the basis of distribution of these elements and results of the full regression analysis, estimates of their interdependence were obtained (Table 1).

The data obtained in the results of calculations by the empirical formula of Academician L.N. Ochinnikov, which were published in 1988, maintaining a directly proportional relationship between clarks and reserves according to the minimum industrial grades on the planet as a whole or for its individual regions and states, will vary. This is facilitated by factors that depend on the technical feasibility of extraction and processing in different mining and geological and mining conditions, economic efficiency, and safety. But the pattern remains and allows us to make predictive calculations.

Table 1. Dependence of accumulation of chemical elements in ore deposits on their clark. According to A.P. Vinogradov

No.	Chemical element	Clark C, %	Total world reserves Q, million tons	Minimum industrial content C, %	Concentration coefficient CC	Price on the world market P, \$/kg
Siderophilic-Halcophilic group						
1	Iron (Fe)	4,65	$3,75 \cdot 10^5$	22,0	4,73	$9,1 \cdot 10^{-3}$
2	Titanium (Ti)	0,45	$4,86 \cdot 10^2$	7,0	16	$6,3 \cdot 10^{-2}$
3	Manganese (Mn)	0,10	$7,52 \cdot 10^2$	5,0	50	$5,7 \cdot 10^{-2}$
4	Barium (Ba)	$6,5 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	9,0	138	0,16
5	Sulfur (S)	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^3$	7,0	189	$3,9 \cdot 10^{-2}$
6	Vanadium (V)	$9,1 \cdot 10^{-3}$	22,0	0,7	77	4,2
7	Chromium (Cr)	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$1,369 \cdot 10^3$	7,0	843	$6,9 \cdot 10^{-2}$
8	Zinc (Zn)	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$2,01 \cdot 10^2$	0,7	84	0,356
9	Nickel (Ni)	$5,8 \cdot 10^{-3}$	54,4	0,1	17	2,4
10	Copper (Cu)	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$3,42 \cdot 10^2$	0,2	43	1,34
11	Cobalt (Co)	$1,8 \cdot 10^{-3}$	3,24	$2,0 \cdot 10^{-2}$	11	4,8
12	Lead (Pb)	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^2$	0,3	188	0,36
13	Tin (Sn)	$2,5 \cdot 10^{-4}$	17,0	0,1	400	3,67
14	Molybden (Mo)	$1,1 \cdot 10^{-4}$	5,46	$5,0 \cdot 10^{-3}$	46	4,87
15	Antimony (Sb)	$5,0 \cdot 10^{-5}$	2,1	0,2	4000	3,12
16	Bismuth (Bi)	$9,0 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	111	9,9
17	Mercury (Hg)	$8,3 \cdot 10^{-6}$	0,8	$5,0 \cdot 10^{-3}$	6024	11,8
18	Silver (Ag)	$7,0 \cdot 10^{-6}$	0,46	$1,6 \cdot 10^{-3}$	228	57,0
19	Palladium (Pd)	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	194	$3,9 \cdot 10^3$
20	Platinum (Pt)	$7,0 \cdot 10^{-7}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	585	$4,3 \cdot 10^3$
21	Gold (Au)	$4,3 \cdot 10^{-7}$	0,14	$1,0 \cdot 10^{-4}$	233	1,125
22	Rhenium (Re)	$7,0 \cdot 10^{-8}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	714	$1,87 \cdot 10^3$
Lithophilic group						
23	Aluminum (Al)	8,05	$8,14 \cdot 10^3$	17,0	2	$3,4 \cdot 10^{-2}$
24	Potassium (K)	2,5	$5,5 \cdot 10^4$	2,5	1	$2,7 \cdot 10^{-2}$
25	Phosphorus (P)	$9,3 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^3$	1,3	14,0	$4,0 \cdot 10^{-2}$
26	Fluorine (F)	$6,6 \cdot 10^{-2}$	$1,126 \cdot 10^2$	6,9	105	$5,3 \cdot 10^{-2}$
27	Zircon (Zr)	$1,7 \cdot 10^{-2}$	32,0	2,0	118	11,0
28	Lithium (Li)	$3,2 \cdot 10^{-3}$	8,25	0,33	103	1,29
29	Niobium (Nb)	$2,0 \cdot 10^{-3}$	19,82	0,14	70	2,58
30	Thorium (Th)	$1,3 \cdot 10^{-3}$	1,12	0,09	69	0,45
31	Boron (B)	$1,2 \cdot 10^{-3}$	54,0	0,16	133	0,43
32	Beryllium (Be)	$3,8 \cdot 10^{-4}$	0,243	$7,0 \cdot 10^{-3}$	18	91,6
33	Cesium (Cs)	$3,8 \cdot 10^{-4}$	0,230	0,1	270	99,0
34	Tantalum (Ta)	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,52	$6,5 \cdot 10^{-3}$	32	48,5
35	Uranium (U)	$2,5 \cdot 10^{-4}$	2,65	$2,0 \cdot 10^{-2}$	80	38,6
36	Germanium (Ge)	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,1	$1,0 \cdot 10^{-3}$	7	293,0
37	Tungsten (W)	$1,3 \cdot 10^{-4}$	1,36	$6,0 \cdot 10^{-2}$	44	16,6
38	Hafnium (Hf)	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,318	$3,0 \cdot 10^{-2}$	300	47,0
39	Indium (In)	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	40	88,0

Based on the definition of the mentioned ratios in ore deposits for 35 metals and for B, S, P and F by Ovchinnikov L.N. $\Sigma Q=KA$, where K is average content of elements in the Earth's crust, or "clark" by Vinogradov A.P., %; A is average proportionality factor, equal to 2.8×10^{10} at the accuracy of 0.58 and standard deviation 3.18. Then the total world reserves in the fields are expressed by the formula.

$$\Sigma Q = K[(2.8 \pm 0.6) \pm 6.4] \cdot 10^{10} \text{ tons}$$

The emerging negative situation with the availability of mineral raw materials for civilization, the destruction of the natural balance in the stability of the massif of subsoil, which composes the earth's surface, and the impossibility of human society existence without mining and processing mineral raw materials were the reason for the emergence of the task of finding sources of conservation and expanded reproduction based on the use of all rocks as minerals.

The term of such decisions should not exceed the term of change of one generation, given the need for a huge complex of research and practical work to create a mineral resource base in the new interpretation and the complete depletion of traditional mineral reserves by the end of the XXI century.

Deposits of minerals in the traditional interpretation are formed over time, the duration of which is commensurate with the geological time of formation of various complexes of rocks.

The theoretical basis, which determined the focus of our search and formulation of the basics of reproduction of mineral resources in the new interpretation, sounds as follows: "The measure of scientific content for mining production should also become the degree of implementation of a variety of resource-producing technologies that affect the mineral environment. It is they are now called to provide "reclamation" of the subsoil within the spatial boundaries of the transformed area of the lithosphere, considering its properties, requirements and environmental standards. In these technologies should be used new knowledge about the properties of natural and man-made geosystems" [1].

As the Academician of the Russian Academy of Sciences N.P. Laverov says in the Preface to the above-mentioned work: "Particular in the mining sciences is expressed in the fact that the transformation of the bowels is carried out in the historical, but not in the geological time scale". We interpret this concept as the need to create a practical technological possibility of transformation during one generation, i.e. on a historical scale, georesources in any of its contents into useful commodity products.

On the basis of the task and having studied empirical formula of Academician Ovchinnikov L.N., we believe that:

1) total world stocks do not depend only on the correlation coefficient. On the contrary, the correlation coefficient is a derivative of the value of minimum industrial content, which, in its turn, depends on the level of development of mineralogy in all its technological diversity and on the needs of the market, which dictate prices. In this case the market will be able to dictate the prices from a certain historical time depending on the mining-geological and mining-technical conditions of extraction and processing and on the need in each produced chemical element;

2) Moreover, the formula itself cannot be considered reliable at the present time, since the actual reserves of almost all chemical elements given in Table 1 are much higher than

the calculated ones. Such a difference can be explained by two reasons:

- The clarks were not determined accurately enough and need to be recalculated;

- L.N. Ovchinnikov's formula needs reassessment;

3) the dependence of the value of total world reserves on clark, preserving its paramount and correct value for the assessment of metal reserves in the Earth's crust, should be subject to correlation with these conditions;

4) taking the maximum depth of operations to extract chemical elements from massive rocks (traditional mining or other methods), depending on the anthropogenic and technical capabilities, 5 km, we can calculate the projected reserves of them in the continental part of the crust in the range from the surface to this depth;

5) The established regularity between reserves of metal in deposits and its average content in the Earth's crust can be used for the prediction of reserves not only of the Earth's crust as a whole, but also its separate representative areas on a separate state, ore provinces and separate ore formations, and also taking into account genetic relationships on differentiation of chemical elements depending on differentiators;

6) the rate of chemical reactions contributing to and creating the ore-forming process is extremely small and comparable with the duration of the leading geological process and its individual stages and phases. Hence, it follows that on a historical scale, waiting for the collection and mobilization of metals for the transport of ore matter in the area of ore deposition in the historical time interval is useless, i.e. we cannot talk about replenishment of reserves as a result of natural ore-forming process in the traditional deposits;

7) comparison of the data on total world reserves and prices in the world market, given in the reviewed literature [12,13] with transformation for 2018-2020 and the value of clarks from various sources shows changes in some cases of clarks and in all cases of data on reserves and world prices. These facts indicate, first, the considerable scientific work to continually refine the value of clarks; second, the intensive exploration carried out around the world using new technologies; third, the market impact on metal prices due to growth and changes in demand for metals and depending on inflation; fourth, the need to verify and continually refine the average proportionality ratio, accuracy and standard deviation.

On the basis of this comparative analysis, we may conclude that the empirical formula of Ovchinnikov L.N. determines the existence of this dependence accurately, but it is applied in 1987-1988, and gives erroneous results in 2020-2021, while maintaining its logic. This tendency will apparently continue until the possible practical limits on reserves and on the minimum industrial content are reached.

3. Results and discussion

In order to study and use in the practical activities of the mining industry pattern of dependence of metal accumulation in deposits on their clarks, which makes it possible to find and create new sources of minerals, the authors conducted calculations for the formation of the mineral resource base on the background of the depletion of traditional reserves of minerals.

Input data for the calculations: [9]

- Average radius of the Earth $R=6371.032$ km;

- Volume of the Earth's globe on the surface $V_1=4/3\pi R^3 \cdot 4/3\pi \cdot 6371.032^3 = 1.083 \cdot 10^{12} \text{km}^3$
- the depth of spreading of the Earth's crust in the continental part is on average 33 km;
- volume of the part of the Earth's ball with radius reduced by 33 km, $V_2=4/3\pi(6371.032-33)^3 = 1.0666 \cdot 10^{12} \text{km}^3$
- volume of the globular layer between the Earth's surface and the lower surface of the continental crust $V_3=1.083 \cdot 10^{12} - 1.0666 \cdot 10^{12} = 16.3838 \cdot 10^9 \text{km}^3$
- continental crust C_c of the total surface area of the globe is $148.1/509.1=0.2909$, and the volume of continental crust in the 33 km high globe layer will then be $V_4=C_c \cdot V_3=4.766 \cdot 10^9 \text{km}^3$
- coefficient of human civilization's use of the continental crust $C_{ICC}=5/33=0.15$ (15), where 5 km is the height of the continental crust from the surface, which is determined by the anthropogenic-technical possibility of developing the subsurface;
- volume of the continental crust, which is possible to use as a target for exploration and production of mineral resources $V=4.766 \cdot 10^9 \cdot 0.15(15)=0.722 \cdot 10^9 \text{km}^3$
- volume weight γ of the Earth's crust rocks in the continental part is on average $2.7 \cdot 10^9 \text{t/km}^3$;
- is the mass of the rock of the continental part of the Earth's crust, which theoretically can be extracted in order to obtain mineral raw materials from it (or in which the average clark of a chemical element can be determined through its content in that part of the Earth's crust, which according to the anthropogenic-technical possibility can be used as a min-

eral raw material): $Q=\gamma \cdot V=2.7 \cdot 10^9 \cdot 0.722 \cdot 10^9=1.95 \cdot 10^9$ billion tons.

The next step in our work is to calculate the number of chemical elements depending on the clarks of the continental part of the Earth to a depth of 5 km from the surface, which is determined by the anthropogenic and technical capabilities of humans H_{ATB} . It should be noted that we make calculations based on the currently accepted limiting conditions, which consist of two requirements - the clark of the chemical element and ensuring a safe depth of mining, at which it is technically possible to extract minerals with their lifting and transfer for processing. Economic efficiency will be determined by the technology used and market demand.

Following the above and using the dependences of accumulation of chemical elements in ore deposits, we determine the expected amounts of chemical elements in the continental crust in the layer from the surface to a depth of 5 km (Table 2).

Using the values of the minimum industrial concentrations of 39 chemical elements, adopted by Academician L.N. Ovchinnikov in his work "Formation of ore deposits", published in 1988. [2], it is possible to compare total world stocks of the same chemical elements determined by L.N.Ovchinnikov's empirical formula with the confirmed world stocks given in the official statistics in the second decade of the XXI century (in different years for different elements). Such a comparison and the number of accumulated elements in the continental crust at a depth of H_{ATB} will allow us to make sufficiently correct conclusions about the state of the mineral resource base of minerals (Table 3).

Table 2. Accumulation of chemical elements depending on their clarks (by A.P. Vinogradov), comparing it with statistically confirmed reserves and with the amount by clark in the continental part of the Earth's crust

Item	Chemical element	Clark C, %		Total world reserves of chemical elements, million tons		Minimum industrial content C, % (by L.N. Ovchinnikov)	Concentration factor $CF=C/C_1$	The total amount of chemical elements in the continental part of the Earth's crust, calculated by the authors, billion tons, at a depth of $H_{ATB}=5$ km	
		According to A.P. Vinogradov, C_1	According to the average values of other authors, C_2	Q_1 by the clarks of A.P. Vinogradov	Q_1 confirmed by 2018-2020 statistics			Full amount by clark	30% of the quantity according to the minimum industrial content by L.G. Ovchinnikov
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Siderophilic-Halcophilic group									
1	Iron (Fe)	4,65	5,33	$3,75 \cdot 10^5$	$0,84 \cdot 10^5$	22,0	4,73	$90,675 \cdot 10^6$	$5,75 \cdot 10^6$
2	Titanium (Ti)	0,45	0,53	$4,86 \cdot 10^2$	$9,40 \cdot 10^2$	7,0	16	$8,775 \cdot 10^6$	$164,5 \cdot 10^3$
3	Manganese (Mn)	0,10	0,09	$7,52 \cdot 10^3$	$5,2 \cdot 10^2$	5,0	50	$1,950 \cdot 10^6$	$11,7 \cdot 10^3$
4	Barium (Ba)	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^2$	$3,00 \cdot 10^2$	9,0	138	$1,267 \cdot 10^6$	$2,755 \cdot 10^3$
5	Sulfur (S)	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^3$	-	7,0	189	$721,5 \cdot 10^3$	$1,145 \cdot 10^3$
6	Vanadium (V)	$9,1 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	22,0	-	0,7	77	$177,45 \cdot 10^3$	$0,69 \cdot 10^3$
7	Chrome (Cr)	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$1,369 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^3$	7,0	843	$161,85 \cdot 10^3$	57,6
8	Zinc (Zn)	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$2,01 \cdot 10^2$	$2,62 \cdot 10^2$	0,7	84	$161,85 \cdot 10^3$	578
9	Nickel (Ni)	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	54,4	75,9	0:1	17	$114,1 \cdot 10^3$	$1,996 \cdot 10^3$
10	Copper (Cu)	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$3,42 \cdot 10^2$	$8,3 \cdot 10^2$	0,2	43	$91,65 \cdot 10^3$	$0,639 \cdot 10^3$
11	Cobalt (Co)	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	3,24	7,5	$2,0 \cdot 10^{-2}$	11	$35 \cdot 10^3$	$0,95 \cdot 10^3$
12	Lead (Pb)	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^2$	$1,17 \cdot 10^2$	0,3	188	$31,2 \cdot 10^3$	$0,05 \cdot 10^3$
13	Tin (Sn)	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	17,0	5,5	0,1	400	$4,875 \cdot 10^3$	3,656
14	Molybdenum (Mo)	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	5,46	15,0	$5,0 \cdot 10^{-3}$	46	$2,145 \cdot 10^3$	13,99
15	Antimony (Sb)	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	2,1	1,5	0,2	4000	975	0,073

Item	Chemical element	Clark C, %		Total world reserves of chemical elements, million tons		Minimum industrial content C, % (by L.N. Ovchinnik	Concentration factor CF=C/C ₁	The total amount of chemical elements in the continental part of the Earth's crust, calculated by the authors, billion tons, at a depth of H _{ATB} =5 km	
16	Bismuth (Bi)	9,0·10 ⁻⁶	1,9·10 ⁻⁵	2,5·10 ⁻²	-	1,0·10 ⁻³	111	175,5	0,474
17	Mercury (Hg)	8,3·10 ⁻⁶	7,2·10 ⁻⁶	0,8	-	5,0·10 ⁻²	6024	161,85	0,008
18	Silver (Ag)	7,0·10 ⁻⁶	7,3·10 ⁻⁶	0,46	0,84	1,6·10 ⁻³	228	136,5	0,179
19	Palladium (Pd)	1,3·10 ⁻⁶	9,0·10 ⁻⁷	8,0·10 ⁻⁴	0,76	2,0·10 ⁻⁴	194	25,39	0,0495
20	Platinum (Pt)	7,0·10 ⁻⁷	5,7·10 ⁻⁷	8,0·10 ⁻⁴		2,0·10 ⁻⁴	585	13,69	0,0144
21	Gold (Au)	4,3·10 ⁻⁷	3,5·10 ⁻⁷	0,14	0,058	1,0·10 ⁻⁴	233	8,385	0,0108
22	Rhenium (Re)	7,0·10 ⁻⁸	8,0·10 ⁻⁸	4,0·10 ⁻³	-	5,0·10 ⁻⁵	714	1,365	0,00057
Lithophilic group									
23	Aluminum (Al)	8,05	8,07	8,14·10 ³	14,7·10 ³	17,0	2	15,697·10 ⁷	2,35·10 ⁷
24	Potassium (K)	2,5	2,13	5,5·10 ⁴	6,56·10 ⁴	2,5	1	4,875·10 ⁷	1,46·10 ⁷
25	Phosphorus (P)	9,3·10 ⁻²	0,1	6,7·10 ³	11,13·10 ³	1,3	14,0	18,135·10 ⁵	38,86·10 ³
26	Fluorine (F)	6,6·10 ⁻²	6,4·10 ⁻²	1,126·10 ²	1,09·10 ²	6,9	105	259,65·10 ³	0,742·10 ³
27	Zircon (Zr)	1,7·10 ⁻²	1,6·10 ⁻²	32,0	-	2,0	118	33,15·10 ³	84,2
28	Lithium (Li)	3,2·10 ⁻³	2,5·10 ⁻³	8,25	18,79	0,33	103	62,4·10 ³	0,182·10 ³
29	Niobium (Nb)	2,0·10 ⁻³	2,1·10 ⁻³	19,82	4,3	0,14	70	39,0·10 ³	0,167·10 ³
30	Thorium (Th)	1,3·10 ⁻³	1,0·10 ⁻³	1,12	-	0,09	69	25,3·10 ³	0,110·10 ³
31	Boron (B)	1,2·10 ⁻³	9,0·10 ⁻⁴	54,0	-	0,16	133	23,4·10 ³	0,053·10 ³
32	Beryllium (Be)	3,8·10 ⁻⁴	2,0·10 ⁻⁴	0,243	-	7,0·10 ⁻³	18	7,41·10 ³	0,1235·10 ³
33	Cesium (Cs)	3,8·10 ⁻⁴	4,3·10 ⁻⁴	0,230	-	0,1	270	7,41·10 ³	8,23
34	Tantalum (Ta)	2,5·10 ⁻⁴	2,2·10 ⁻⁴	0,52	1,5·10 ²	6,5·10 ⁻³	32	4,875·10 ³	45,7
35	Uranium (U)	2,5·10 ⁻⁴	2,6·10 ⁻⁴	2,65	7,33	2,0·10 ⁻²	80	4,875·10 ³	18,28
36	Germanium (Ge)	1,4·10 ⁻⁴	1,4·10 ⁻⁴	0,1	-	1,0·10 ⁻³	7	2,73·10 ³	95,5
37	Tungsten (W)	1,3·10 ⁻⁴	1,4·10 ⁻⁴	1,36	3,3	6,0·10 ⁻²	444	2,535·10 ³	1,713
38	Hafnium (Hf)	1,0·10 ⁻⁴	2,4·10 ⁻⁴	0,318	-	3,0·10 ⁻²	300	1,95·10 ³	1,95
39	Indium (In)	2,5·10 ⁻⁵	4,7·10 ⁻³	1,4·10 ⁻²	-	1,0·10 ⁻³	40	487,5	3,656

Note: The data in paragraph 10 of Table 2 need further recalculation, since the dependence of the amount of metals calculated by the minimum industrial content, in fact, is not directly proportional to the calculated clark and is fit to the exponential function.

4. Conclusions

The practical use of the essence of our Discovery depends on the following objective provisions. The content of the continental part of the Earth's crust in the layer H_{ATB}, calculated by the clark, shows gigantic numbers.

But for a realistic estimate of the amount of these elements, the following limitations must be considered. Not all of the territory of the Earth's continental part can be used as an object of extraction of minerals, even if their quantity and quality will allow them economically justified extraction and processing:

- Territory covered by highlands and other relief boundaries will be excluded from subsoil use;

- Territories along the national and international infrastructure, settlements, natural boundaries (rivers, lakes, coasts of seas and oceans, etc.) will be withdrawn from subsoil use for a historically long period;

- As mentioned above, the amount of chemical element(s) accounted for in the balance as a mineral resource will depend on the adopted cost-effective level of minimum industrial content. It will depend on creation of workable new technologies of extraction (we can say in the future "extraction in solution without disturbing the integrity of the massif") and processing, as well as the use as a useful raw material of the whole extracted mass with its separation into components, which will reduce sharply the cost of production due to complete gross extraction and complete wasteless processing. This fact will limit the use of reserves of the continental crust and set the order of commissioning depending on the technical and economic opportunities (Table 4).

- Based on this condition, the object of subsoil use will be the areas of primary and secondary halos on the forms of migration and deposition of chemical elements in the lateral (subhorizontal) zoning, in the zoning of near-ore rock changes in hydrothermal systems, in the latitudinal geochemical zone on the earth's surface and in the vertical zoning associated with changes in chemical composition and properties in subvertical direction, typical of ore veins, weathering crust.

- Separately, the concepts of technogenic geochemical anomalies, technogenic dispersion halos, technogenic barriers, as well as the model of technogenic migration associated with technogenic landscapes and geochemistry of cities should be considered and used.

Thus, the reserves of mineral resources of a new type, which mankind creates in connection with the full depletion of reserves in mineral deposits, explored and transferred to exploitation in accordance with the currently accepted interpretation, will be composed of the determination of objects of subsoil use from the practical use of the pattern of dependence of chemical elements of natural and anthropogenic nature accumulation.

Thus, the limit of the contents of chemical elements in the rock mass of mineral raw materials, accounted as stocks of new type, will be defined by technical and economic calculations of final cumulative expenses efficiency.

Table 4 shows that, using the pattern of distribution of metals in direct proportion, which is determined by the degree of prevalence (clark) of each of them in the Earth's crust, we can define a new trend of development of the mining and metallurgical industry.

Table 3. Suggested maximum and minimum total world reserves of chemical elements in ore deposits (according to the empirical formula of Academician L.N. Ovchinnikov)

Item	Chemical element	Clark C,%	Maximum total world reserves in ore deposits Q_{max} , million tons	Maximum total world reserves in ore deposits Q_{min} , million tons
1	2	3	4	5
1	Iron(Fe)	4,65	455,7·10 ³ +	195,3·10 ³
2	Titanium(Ti)	0,45	4,41·10 ³ -	18,9·10 ³
3	Manganese(Mn)	0,10	9,8·10 ³ +	4,2·10 ³
4	Barium(Ba)	6,5·10 ⁻²	6,37·10 ³ +	2,73·10 ³
5	Sulfur(S)	3,7·10 ⁻²	3,626·10 ³ +	1,554·10 ³
6	Vanadium(V)	9,1·10 ⁻³	0,8918·10 ³ +	0,3822·10 ³
7	Chrome(Cr)	8,3·10 ⁻³	0,8134·10 ³ -	0,3486·10 ³
8	Zinc(Zn)	8,3·10 ⁻³	0,8134·10 ³ +	0,3486·10 ³
9	Nickel(Ni)	5,8·10 ⁻³	0,5684·10 ³ +	0,2436·10 ³
10	Copper(Cu)	4,7·10 ⁻³	0,4606·10 ³ +	0,1974·10 ³
11	Cobalt(Co)	1,8·10 ⁻³	0,1764·10 ³ +	0,0756·10 ³
12	Lead(Pb)	1,6·10 ⁻³	0,1568·10 ³ =	0,0672·10 ³
13	Tin(Sn)	2,5·10 ⁻³	24,5+	10,5
14	Molybdenum(Mo)	1,1·10 ⁻⁴	10,78+	4,62
15	Antimony(Sb)	5,0·10 ⁻⁵	4,9+	2,1
16	Bismuth(Bi)	9,0·10 ⁻⁶	0,882+	0,378
17	Mercury(Hg)	8,3·10 ⁻⁶	0,8134=	0,3486
18	Silver(Ag)	7,0·10 ⁻⁶	0,686+	0,294
19	Palladium(Pd)	1,3·10 ⁻⁶	0,1274+	0,0546
20	Platinum(Pt)	7,0·10 ⁻⁷	0,0686+	0,0294
21	Gold(Au)	4,3·10 ⁻⁷	0,04214-	0,01806
22	Rhenium(Re)	7,0·10 ⁻⁸	0,00686+	0,00294
23	Aluminum(Al)	8,05	788,9·10 ³ +	338,1·10 ³
24	Potassium(K)	2,5	245·10 ³ +	105·10 ³
25	Phosphorus(P)	9,3·10 ⁻²	9,114·10 ³ +	3,906·10 ³
26	Fluorine(F)	6,6·10 ⁻²	6,468·10 ³ +	2,772·10 ³
27	Zircon(Zr)	1,7·10 ⁻²	1,666·10 ³ +	0,714·10 ³
28	Lithium(Li)	3,2·10 ⁻³	0,3136·10 ³ +	0,1344·10 ³
29	Niobium(Nb)	2,0·10 ⁻³	0,196·10 ³ +	0,084·10 ³
30	Thorium(Th)	1,3·10 ⁻³	0,1274+	0,0546·10 ³
31	Boron(B)	1,2·10 ⁻³	0,1176+	0,0504·10 ³
32	Beryllium(Be)	3,8·10 ⁻⁴	37,24+	15,96
33	Cesium(Cs)	3,8·10 ⁻⁴	37,24+	15,96
34	Tantalum(Ta)	2,5·10 ⁻⁴	24,5+	10,5
35	Uranium(U)	2,5·10 ⁻⁴	24,5+	10,5
36	Germanium(Ge)	1,4·10 ⁻⁴	13,72+	5,88
37	Tungsten(W)	1,3·10 ⁻⁴	12,74+	4,2
38	Hafnium(Hf)	1,0·10 ⁻⁵	9,8+	1,05
39	Indium(In)	2,5·10 ⁻⁵	2,45+	1,05

Transferring our researches from this regularity to the plane of practical application, we have defined, anticipating full exhaustion of stocks of metals in traditional ore deposits, the following format of actions of mankind:

1) determining the volume and mass of the continental part of the Earth's crust;

2) calculation out of these figures of volume and mass of that part located from the surface to a depth of 5 km, which we have called the depth of anthropogenic-technical possibilities H_{ATB} . Up to reach this depth man can at the stage of development of science and technology in the next decade to work safely, using traditional and innovative technologies of mining;

3) assumption that the calculated, based on $H_{ATB} = 5$ km, the continental part of the Earth's crust can be used for min-

ing by 30%, considering the actual limitations of natural and man-made nature;

4) calculation of the estimated quantity of chemical elements in this, considered as useful, part of the Earth's crust on the basis of clarks by A.P. Vinogradov and the minimum industrial content by L.N. Ovchinnikov;

5) calculation of the availability of the estimated number of chemical elements to mankind on the basis of their extraction, projected for 2050.

Table 4. Availability of the most important minerals demanded by mankind (as estimated by the authors)

Item	Chemical element	Assumed amount of chemical elements in the continental part of the Earth's crust at a depth of $H_{ATB}=5$ km, bln. tons*	Projected production for 2050 from the subsurface including all types of losses to the finished commercial product, million tons	Availability of the estimated amount of chemical elements in the continental part of the Earth's crust, years
1	2	3	4	5
1	Iron(Fe)	5,75·10 ⁶	10·10 ³	575000
2	Titanium(Ti)	164,5·10 ³	20	8,225·10 ⁶
3	Manganese(Mn)	11,7·10 ³	40	292500
4	Barium(Ba)	2,755·10 ³	-	-
5	Sulfur(S)	1,145·10 ³	-	-
6	Vanadium(V)	0,69·10 ³	-	-
7	Chrome(Cr)	57,6	70	823
8	Zinc(Zn)	578	40	14450
9	Nickel(Ni)	1,996·10 ³	10	499600
10	Copper(Cu)	0,639·10 ³	90	7100
11	Cobalt(Co)	0,95·10 ³	0,5	1,9·10 ⁶
12	Lead(Pb)	0,05·10 ³	12	4167
13	Tin(Sn)	3,656	2	1828
14	Molybdenum(Mo)	13,99	0,6	23317
15	Antimony(Sb)	0,073	0,4	182,5
16	Bismuth(Bi)	0,474	-	-
17	Mercury(Hg)	0,008	-	-
18	Silver(Ag)	0,179	0,06	2983
19	Palladium(Pd)	0,0495	0,00045	110000
20	Platinum(Pt)	0,0144	0,0006	24000
21	Gold(Au)	0,0108	0,006	1800
22	Rhenium(Re)	0,00057	0,01	94
23	Aluminum(Al)	2,35·10 ⁷	0,250	14,6
24	Potassium(K)	1,46·10 ⁷	1	129000
25	Phosphorus(P)	38,86·10 ³	0,3	37100
26	Fluorine(F)	0,742·10 ³	0,02	-
27	Zircon(Zr)	84,2·10 ³	-	1,82
28	Lithium(Li)	0,182·10 ³	0,1	-
29	Niobium(Nb)	0,167·10 ³	-	-
30	Thorium(Th)	0,11·10 ³	-	-
31	Boron(B)	0,053·10 ³	-	-
32	Beryllium(Be)	0,1235·10 ³	-	-
33	Cesium(Cs)	8,23	-	-
34	Tantalum(Ta)	45,7	-	-
35	Uranium(U)	18,28	0,1	182800
36	Germanium(Ge)	95,5	-	-
37	Tungsten(W)	1,713	0,5	3426
38	Hafnium(Hf)	1,95	-	-
39	Indium(In)	3,656	-	-

*30% of the amount according to the minimum industrial content, adopted by Academician L.N. Ovchinnikov

Results of calculation show that practically all most demanded chemical elements to mankind at definition of their

quantity by a pattern of prevalence (clark) of each of them in terrestrial crust will be enough for many years ahead.

Besides, one more positive condition of sufficiency of time before full exhaustion of reserves is the fact that confirmed on statistics of geological prospecting works stocks of chemical elements on the majority of metals frequently considerably exceed the total stocks calculated according to the minimal industrial content on clarks. This fact is reflected in Table 2.

Thus, we have confirmed that:

1) reserves of minerals demanded by mankind in traditional ore deposits are running out and in 25-100 years there will come a moment when they will not exist;

2) the regularity of the accumulation of chemical elements in accordance with their prevalence in the Earth's crust (clarks) and their recalculation in accordance with the minimum industrial content adopted by Academician L.N. Ovchinnikov, shows the availability and possibility of providing mankind with them for the historical perspective;

3) the revealed pattern of dependence of total reserves of metals and their minimum industrial contents in ore deposits on clarks, described by the log-normal law (logarithmic function with inverse proportionality), can be used further for calculation of reserves in the Earth's crust depending on the minimum industrial contents;

4) all the geochemical laws stated by us in the aggregate determine the situation of civilization development in accordance with its needs in all demanded chemical elements for an indefinite historical period without economic shocks and catastrophic crisis situations;

4) the human society is obliged to perceive the developing inevitable situation of depletion of stocks in bowels as a signal to timely decision of all technological and organizational issues of satisfaction of requirements in a course of use of essence of the created solution;

5) It should be particularly noted that in recent years, Kazakh geologists have revealed and proved another practical proof of the increase in reserves of both traditional and proposed by us deposits of a new type, taking into account the micro- and nano-levels of chemical elements in traditional deposits, which had not previously been determined and not considered [11]. This work needs to be continued in order to specify the missed opportunities in the calculation of reserves (naturally, within the clarks and minimum industrial content);

6) the essence of the stated solution is an organic component of the complex of future sciences called "geo-engineering" developed and offered as a basis of technocratic civilization by the founder and the Chairman of the Davos Economic Forum Klaus Schwab.

This dependence in mathematical connection with the logarithmic dependence mentioned above will take the form of an exponential degree dependence with inverse proportionality, which shows that the greater their number exponentially. Thus, for each chemical element demanded by mankind on the basis of data on clark and on total reserves in the Earth's crust we are able to calculate its quantity depending on the quality (content) we have established. In the concrete case we are talking about minimum industrial content which will change towards decrease in connection, firstly, with improvement of technologies of exploration, extraction and processing and with decrease of prime cost; secondly, de-

pending on demand in the market and required quantity of each element in a definite period of time.

On the basis of the calculated quantity we have defined provision with quantity of chemical elements depending on production, oriented on 2050 forecasts, convincingly showing on absolute solvability of problem of full exhaustion of stocks of traditional deposits by attraction to production of accumulations of chemical elements of new type.

References

- [1] Trubetskoy, K.N. (1997). Mining sciences. Development and Preservation of the Earth's Interior. *M.: Academician of Mining Sciences Publishing House*
- [2] Ovchinnikov, L.N. (1988). Formation of ore deposits. *Moscow: Nedra*
- [3] Perelman, A.I. (1989). Geochemistry: Accounting for geological specialties of universities. *Moscow: High School*
- [4] Ovchinnikov, L.N. (1990). Applied Geochemistry. *Moscow: Nedra*
- [5] Smirnov, V.I. (1982). Geology of Mineral Resources. *Moscow: Nedra*
- [6] Prokhorov, A.M. (Ed.). (1971). Great Soviet Encyclopedia. G. Gazlift - Gogolevo. *M.: "Soviet Encyclopedia"*
- [7] Prokhorov, A.M. (Ed.). (1973). Great Soviet Encyclopedia. Kvarner - Congur. *M.: "Soviet Encyclopedia"*
- [8] Kozlovsky, E.A. (Ed.). (1984). Mining Encyclopedia (Vol. 1). *M.: Soviet Encyclopedia*
- [9] Kozlovsky, E.A. (Ed.). (1985). Mining Encyclopedia. *M.: Soviet Encyclopedia*
- [10] Kozlovsky, E.A. (Ed.). (1987). Mining Encyclopedia. *M.: Soviet Encyclopedia*
- [11] Parilov, Y.S. (2021). Analytical geochemistry of noble metals in ores of black-shale type. *Almaty: KazNITU*
- [12] Bezhanova, M.P., Bezhanov, S.K. (2014). Mineral resources of the world and the economic mechanism of management of the mineral - raw materials sector. *Moscow: Geoinform RK LLC*
- [13] Bezhanov, M.P., Strugova, L.N. (2016). Scientific - informational handbook: Resources, reserves, production, consumption and prices of the most important minerals of the world. *LLC Mineral Resources of the World*
- [14] Goldberg, Y.S., Abzamson, G.Y., Los, V.L. (2003). Depletion and Enrichment of primary haloes: their importance for mineral deposits. *Geochemical Exploration, envisionment, analyses, (3), 281 - 293*
- [15] Goldberg, Y.S. (2021). Formation of Mo-W deposits of unified geochemical systems from region to local scale (on the example of the South - Eastern Province of China). *Geology and Subsoil Protection, 4(81), 4-11*
- [16] Bitimbayev, M.Zh., Daukei, S.Zh. (2020). Formation of mineral and raw material base of minerals by full, complex and controlled use of massif of bowels of the Earth with gross solid excavation. *Mining Journal of Kazakhstan, (7), 6 - 13*
- [17] Bitimbayev, M.Zh. (2020). Technological Support for Efficient and Integrated Development of Mining and Processing of Mineral Resources in the XXI Century (Problems, Prospects, Priorities). *Almaty: Gerona Print House*
- [18] Bitimbayev, M.Zh., Rysbekov, K.B., Krupnik, L.A. & Stolpovskikh, I.N. (2022). Method of underground devel-

- opment of ore deposits using the "bottom-up" method. *Patent* §6903
- [19] Bitimbayev, M.Zh. (2019). Classification of Combined Development Methods - the Most Important Factor of Complex Design of Mineral Deposits Development. *Mineral Journal of Kazakhstan*, (11), 8 - 14
- [20] Los, V.L. (2008). Forecast, prospecting and modeling of ore objects. *Complex processing of mineral raw materials of Kazakhstan (Vol. 1a)*. Almaty
- [21] Grigoryan, S.V. (1987). Primary geochemical halos in search and exploration of ore deposits. Moscow. (in Russ.)
- [22] Saet, Ju.E. (1982). Secondary geochemical halos in search of ore deposits. *M.: Nauka*
- [23] Lowel, Y.D., Guilbert, Y.V. (1970). Lateral and vertical alteration-mineralization zones in porphyry ore deposits. *Econ. Geol.*, 4(65), 373-408
- [24] Schwab, K. (2019). Technologies of the Fourth Industrial Revolution. *Moscow: Exmo*

Минералды ресурстарды тәжірибелік тұрғыдан кеңейтіп жасаудағы химиялық элементтер кларктарының ролі мен мәні

М.Ж. Битимбаев¹, К.Б. Рысбеков¹, Д.К. Ахметканов^{1*}, М.С. Кунаев², В.Г. Лозински³, К.К. Елемесов¹

¹Satbayev University, Алматы, Қазақстан

²«МК – Metals Holding» ЖШС, Алматы, Қазақстан

³«Днепр политехникасы» ұлттық техникалық университеті, Украина

*Корреспонденция үшін автор: d.akhmetkanov@satbayev.university

Андатпа. Адамзат әрқашан металл минералдарына мұқтаж болады. Меншікті шығынның төмендеуіне қарамастан, оларды қайталама көп рет пайдалану көлемін ұлғайтуға, сондай-ақ беріктік сапасы мен тозуға төзімділігін арттыруға, металл қорытпаларына синтетикалық материалдарды қосуға, сондай-ақ болашақта атом деңгейінде табиғи тау жыныстары мен олардың құрамдас минералдарынан қажетті химиялық элементтерді жасанды құрастыруға көшуге және Мұхит суынан металдар алуға жер қыртысының массивінен кен өндіру сұранысқа ие өнімді жеткізудің негізгі көзі болады. Осы шешілмеген постулаттарға сүйеніп отырып, біз қолданыстағы геохимиялық заңдылықтарға, пайдалы қазбалар ретінде пайдалануға жарамды минералды заттардың жинақталуына жан-жақты талдау жасадық. Газ бұлғының газ шаңына конденсациясы бар Күн жүйесінің планеталарының пайда болуы, бұл өз кезегінде адиабаталық сығылу нәтижесінде жердегі типтегі планеталарға және метеориттері бар астероидтық белдеуге айналды, химиялық элементтердің күнде, метеориттерде және жер қыртысында бірдей таралуына себеп болды. Біз адамзаттың жер қыртысының континенттік бөлігін игерудің максималды тереңдігі, минималды өнеркәсіптік құрамы (уақыт өте келе азауға қарай өзгеретін), объективті шектеулерді ескере отырып, өнеркәсіптік пайдалану үшін мүмкін болатын жер қыртысының бір бөлігіндегі кларкқа сәйкес пайдалы қазбалар мөлшерін ескере отырып, анықтадық сұранысқа ие химиялық элементтердің қорлары. Есептеулер олардың алдағы жылдарға жеткіліктілігін көрсетеді, бірақ бұл табиғатта жұмыс істейтін объективті геохимиялық заңдылықтармен құрылған, бірақ қазіргі уақытта ескерілмеген жаңа типтегі кен орындарындағы қорлар болады. Пайдалы қазбалардың құрамын микро және нано-деңгейдегі Талдамалық жалпылауға ерекше назар аудару керек, ол қазіргі уақытта анықталмайды, минималды өнеркәсіптік деңгейде Кларк құрамынан әлдеқайда жоғары шектерде есепке алынбаған қорлар болып табылады. Жер қыртысында кларктарды және басқа да геохимиялық заңдылықтарды пайдалану геологиялық барлау жұмыстарын жүргізу кезінде жаңа аналитикалық мүмкіндіктер, мақалада қысқаша сипатталған және осы мақаланың дамуына неғұрлым егжей-тегжейлі және дәлелді баяндаудың мәні болып табылатын жаңа типтегі кен орындарынан пайдалы қазбаларды өндіру және өңдеу кезінде жаңа технологиялық шешімдер жасауды талап етеді.

Негізгі сөздер: кларк, Күн жүйесі, планеталар мен метеориттер, геохимиялық заңдылықтар, минералды ресурстар, қорлардың толық сарқылуы, шикізат базасының көбеюі, жаңа типтегі кен орындары.

Роль и значение кларков химических элементов в практическом расширенном воспроизводстве минеральных ресурсов

М.Ж. Битимбаев¹, К.Б. Рысбеков¹, Д.К. Ахметканов^{1*}, М.С. Кунаев², В.Г. Лозински³, К.К. Елемесов¹

¹Satbayev University, Алматы, Казахстан

²ТОО «МК – Metals Holding», Алматы, Казахстан

³Национальный технический университет «Днепропетровская политехника», Украина

*Автор для корреспонденции: d.akhmetkanov@satbayev.university

Аннотация. Человечество всегда будет нуждаться в металлических полезных ископаемых. Несмотря на снижение удельного расхода, на увеличение как объемов вторичного многократного их использования, так и повышение прочностных качеств и износостойкости, на добавление к металлическим сплавам синтетических материалов, а также в будущем на переход к искусственной сборке на атомном уровне нужных химических элементов из природных

горных пород и составляющих их минералов и получение металлов из океанической воды, шельфовых россыпей и донных отложений, добыча руды из массива земной коры будет основным источником поставки востребованной продукции. Исходя из этих непреложных постулатов, нами произведен всесторонний анализ существующих геохимических закономерностей, накопления минерального вещества, пригодного для использования в качестве полезного ископаемого. Происхождение планет Солнечной системы с конденсацией газового облака в газопылевое, которое, в свою очередь, в результате адиабатического сжатия превратилось в планеты земного типа и астероидный пояс с метеоритами, послужило причиной одинаковой распространенности химических элементов на Солнце, в метеоритах и земной коре. Нами с учетом антропогенно - технических возможностей человечества по максимальной глубине освоения континентальной части земной коры, минимального промышленного содержания (которое со временем будет меняться в сторону уменьшения), количества полезных ископаемых в соответствии с кларком в той части континентальной земной коры, которая возможна для промышленного использования с учетом объективных ограничений, определены запасы востребованных химических элементов. Расчеты показывают их достаточность на долгие годы вперед, но это будет запасы в месторождениях нового типа, создаваемых действующими в природе объективными геохимическими закономерностями, но не учитываемых в настоящее время. Особое внимание должно быть обращено на аналитическое обобщение содержаний полезных ископаемых на микро- и наноуровне, которое в настоящее время не определяются, являясь неучтенными запасами в пределах гораздо выше кларкового содержания на уровне минимально промышленного. Использование кларков и других геохимических закономерностей в земной коре требует создания новых аналитических возможностей при проведении геологоразведочных работ, новых технологических решений при добыче и переработке полезных ископаемых из месторождений нового типа, которые кратко описаны в статье и являются предметом более детального и доказательного изложения в развитие данной статьи.

Ключевые слова: кларк, Солнечная система, планеты и метеориты, геохимические закономерности, минеральные ресурсы, полное истощение запасов, воспроизводство сырьевой базы, месторождения нового типа.

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2022.i1.09>

On the issue of thermal destruction of coal matter

L.F. Mullagaliyeva*, S.K. Baimukhametov, V.S. Portnov, V.M. Yurov

Karaganda technical university, Karaganda, Kazakhstan

 *Corresponding author: m_liliva88@mail.ru

Abstract. The proposed article provides a model of the thermodynamic properties of coal matter and coal methane. It is shown that methane in the Karaganda coal basin is present mainly in the form of a solid solution. It is necessary to energetically influence the solid solution of coal methane itself and bring it to destruction with the release of methane. It was found that due to the greater number of gas molecules or more volatile substances, the activation energy, on the contrary, decreases. It is shown that the lower the Gibbs energy of the carbohydrate, the lower the activation energy for the decomposition of methane coal. It was found that the activation energy is numerically equal to the molar mass of coal, the expression for which has been recently obtained. The final conclusion is that in order to extract methane from unloaded coal seams, where methane is in a solid solution state, it is necessary to supply energy to the coal seam in order to heat this seam to a temperature of 35°C, when the methane is free. According to Kazakh researchers, the most effective way to heat coal is a method based on the action of a high-voltage electromagnetic field on a coal seam.

Keywords: coal seam, methane, solid solution, temperature, pressure, crack, pores, molecule.

1. Введение

На сегодняшний день установлено, что метан в Карагандинском угольном бассейне присутствует, в основном, в форме твердого раствора (таблица 1).

Горные работы на шахтах Карагандинского угольного бассейна проводятся на глубине 500 м и более, где угольные пласты обладают почти нулевой метанонностью. Поэтому газоотдача из неразгруженных, полученных за счет бурения скважин в угольных пластах, также минимальна.

Таблица 1. Формы существования метана в Карагандинском угольном бассейне

Нахождение метана в угле	Форма нахождения метана	Количество метана, %
Макропоры, микротрещины, дефекты угольного вещества в условиях техники и природы.	Свободный	2-12
На поверхности угольных пластов, включая пористость, дефектность пластов, межблочность и прочие дефектные структуры.	Адсорбированный	8-16
В молекулярном и надмолекулярном пространстве структуры угля.	Твердый углеметановый раствор	70-85
На дефектах угольных кристаллов.	Химически сорбированный метан	1-2
Клатраподобные структуры и их дефекты.	Твердый раствор внедрения	1-3

Это связано с тем, что твердый раствор метана не отдает газ без его деструкции. Следовательно, чтобы

извлекать метан из угольных пластов, необходимо энергетически воздействовать на сам твердый раствор углеметана и приводить его в разрушение с выделением метана [1-5].

В предложенной статье мы дадим свою модель термодинамических свойств угольного вещества и углеметана.

2. Основная часть

Термическая деструкция угольного вещества. Вкладывая в термическую деструкцию угля такое понятие, как химическую реакцию его разложения за счет теплоты в отсутствия воздуха, будет оправдано, если его рассматривать как изобарно-изотермический потенциал с энергией Гиббса. Этот термодинамический потенциал для всех углеводородов от увеличения температуры обычно уменьшается. Он также уменьшается с ростом его молярной массы. Он также зависит от величины силы химической связи. За показатель термической устойчивости угольного вещества экспериментально принимают выход летучих веществ, причем, тем он меньше, то, чем устойчивее по температуре уголь. Термическая устойчивость возрастает в ряду: бурой уголь → каменный уголь → антрацит. Для разных углей, которые отличаются петрофизическими характеристиками, отличаются и начало газовыделения при разных температурах: фюзенит - 390°C, витринит - 335°C, экзинит - 250°C. Экспериментально на газовыделение летучих веществ сильно влияет скорость роста температуры при термическом превращении угольного вещества, причем эту кинетику можно описать простой формулой:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n, \quad (1)$$

где k – константа скорости; n – порядок реакции; τ – время.

Константа скорости связана с температурой и выражается законом Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (2)$$

где E – энергия активации; k_0 – предэкспоненциальный множитель; T – температура эксперимента. Скорость реакции при изотермических условиях:

$$-\frac{dc}{dt} = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \cdot c^n. \quad (3)$$

При постоянной скорости нагрева вводят множитель b (скорость нагрева) – $b=dT/dt$. Тогда для неизотермического процесса имеем:

$$-\frac{dc}{dT} = \frac{k_0}{b} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot c^n. \quad (4)$$

Для характеристики механизма реакции необходимо знать: E , k_0 , n . Эти параметры определяются на основании экспериментальных данных. Необходимо помнить, что весь процесс деструкции угольного вещества так просто нельзя описать одним уравнением, причем мономолекулярным превращением. Причем, в наличие множество подобных уравнений, достаточно упомянуть Фитцджеральда, Ван-Кревелена, Резника, Мочалова и других. У всех их одна общая точка зрения, что процесс термической деструкции угля осуществляется путем отщепления молекул и образования их радикалов за счет температурного усиления колебательного движения молекул. Этот процесс описывается как радикально-цепной механизм.

Деструкция полимера (угольного вещества) возникает не только при нагревании, но и при механическом воздействии – механодеструкция; при облучении светом – фотодеструкция; при облучении ионизирующим излучением – радиационная деструкция; с участием воды – гидролитическая деструкция; с участием бактерий и микроорганизмов – биологическая деструкция.

Мы будем рассматривать молекулы газа в угле как не взаимодействующие частицы, которые присутствуют в термостате. Диссипативные процессы с вероятностью P соответствуют квантовым переходам взаимодействия молекул с термостатом, в отличие от взаимодействия с внешним полем с вероятностью F . Процессы диссипации приводят к тому, что отклик системы на внешнее поле всегда меньше поля первичного. Это говорит о том, что распад твердого раствора углеметана при действии внешнего воздействия со стороны тепла, механики и т.д. представляет собой необратимый процесс. Используя наши работы [6,7], для вероятности процессов диссипации имеем:

$$P = \frac{2\Delta S}{kT} \exp\left\{-\frac{E_m - G^0/\bar{N}}{kT}\right\}, \quad (5)$$

где ΔS – энтропия в процессе диссипации; E_m – энергия основного состояния молекул; τ – время релаксации.

Выражение (5) по форме совпадает с уравнением (2), но в нашем случае энергия активации реакции распада (деструкции) угольного вещества приобретает более прозрачный физический смысл. Запишем выражение для энергии активации:

$$\dot{A}_{\text{aëò}} = \frac{E_m - G^0/c}{kT}. \quad (6)$$

В уравнении (6) мы заменили \bar{N} на c , т.е. число молекул на их концентрацию. Из уравнения (6) следует, что энергия активации зависит от нескольких параметров: энергии связи молекул E_m (для нескольких сортов молекул она различна, т.е. мы имеем набор молекулярных уровней энергии); концентрации молекул; энергии Гиббса; температуры.

В нашей модели не взаимодействующих частиц и с учетом аддитивности энергии Гиббса, мы будем иметь:

$$G^0 = c_1 G_1^0 + c_2 G_2^0 + \dots + c_n G_n^0, \quad (7)$$

$$c = c_1 + c_2 + \dots + c_n,$$

$$E_m = E_1 + E_2 + \dots + E_n.$$

Очевидно, что у каждого сорта молекул имеется своя энергия активации:

$$E_{\text{aëò}i} = \frac{E_{mi} - G_i^0/c_i}{kT}. \quad (8)$$

Все это приводит к селективному процессу термической деструкции угля и функции газовой выделенности в виде ступенек (рисунок 1).

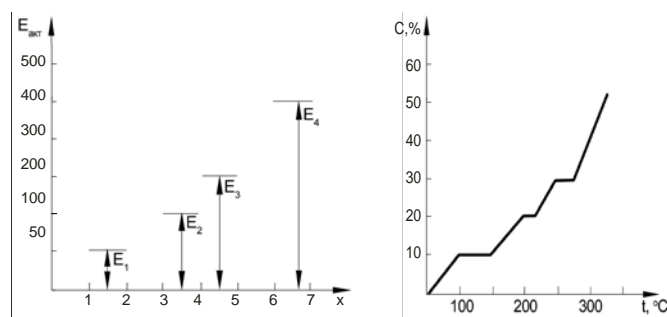


Рисунок 1. Энергия активации молекул твердого раствора углеметана и газовой выделенности при различной температуре: а) энергии активации молекул угольного вещества; б) функция газовой выделенности из угольного вещества

Формулы (7) и (8) показывают, что из-за большого количества молекул газа или большого количества летучих веществ, энергия активации, наоборот, уменьшается. Это означает, что энергию активации термического превращения твердого раствора углеметана можно представить в виде:

$$\dot{A}_{\text{aëò}} = \frac{200 - G^0/c}{kT}. \quad (9)$$

Обозначим среднюю энергию связи метана с углем через $E_m = 200$ кДж/моль. Температурная зависимость энергии активации углеметана показана на рисунке 2.

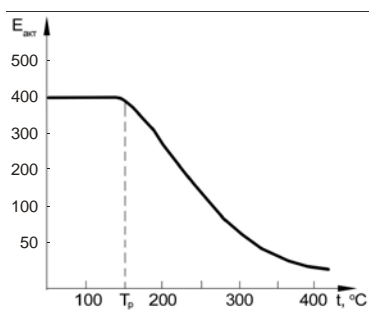


Рисунок 2. Схематическое изображение температурной зависимости энергии активации распада углеметана

Распад твердого раствора углеметана начинается при температуре $T = T_p$. Для углей ряда метаморфизма в работе [8] методом дериватографии определялись значения энергии активации, которые оказались примерно одинаковыми – около $E_{акт} = 0.65$ кДж/моль. Выше мы уже отмечали различие температур начала газовыделения, например, самая высокая у фюзенита (390°C), витринита (335°C), экзинита (250°C) или $T_{cp} = 325^\circ\text{C}$. Тогда в формуле (9) $kT \approx 825 \cdot 10^{-23}$ Дж K^{-1} .

Подставляя все численные оценки, мы получим: $G^0/c = 200-536 \cdot 10^{-23}$. Ясно, что второй член правой части пренебрежимо мал. Вновь обозначая энергию связи (или энергию распада) через E_m , мы получаем очень интересное соотношение:

$$\frac{G^0}{c} = E_m \quad (10)$$

Энергия активации процесса распада углеметана тем меньше, чем меньше энергия Гиббса углеводорода. Преобразуем последнее выражение еще раз:

$$\frac{G^0}{c} = \frac{\sigma \cdot S}{c} = M = E_m \quad (11)$$

Здесь σ - поверхностная энергия угля ($\text{Дж}/\text{м}^2$), S - площадь угля (м^2), c - концентрация молекул угля (моль). Итак, мы получили, что энергия активации численно равна молярной массе угля, выражение для которой получено недавно [9]:

$$M_{100} = 130.385 \cdot C - 1.941 \cdot O - 14042 \cdot f_e + 461.909 \cdot N \quad (12)$$

где M_{100} - молекулярная масса на 100 атомов углерода, C , O - содержание в топливе углерода и кислорода соответственно по данным элементного анализа, f_e - показатель степени ароматичности органической массы угля, N - число парамагнитных центров.

Константа скорости реакции распада углеметана приобретает совершенно другой физический смысл:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{i_{100}}{RT}} \quad (13)$$

Здесь молекулярная масса угля, содержит также и летучие компоненты. Чтобы почувствовать разницу в углях, а точнее в ее марках, просчитаем по формуле (12) для них молярную массу (таблица 2).

Отличия у всех марок угля по молярной массе оказываются значительным. Таблица 1 показывает, что молярная масса у бурых углей больше молярной массы у антрацита, где степень метаморфизма выражена сильнее.

Таблица 2. Молярная масса разных марок углей

Марка угля	Молярная масса, г/моль	Марка угля	Молярная масса, г/моль
Бурые Б	1575	Коксовые К	1351
Длиннопламенные Д	1578	Отощено-спекающие ОС	1340
Газовые Г	1448	Тощие Т	1332
Жирные Ж	1400	Антрациты А	1310

Сделаем еще одно замечание. В работе [10] показано, что интервал температур от 30 до 35°C является критическим для удельной теплоемкости углей и весьма существенным для протекания химических процессов, поскольку при температуре ниже 30°C не все степени свободы термического колебательного движения осуществляются атомами углерода и соответствующими радикалами. В этом случае заторможены валентные колебательные движения, которые требуют возбуждения как колебательного движения ядер, так и обобщенной электрической оболочки. Кроме того, для течения химического процесса в твердом теле требуется не только изменение положения атомов и радикалов, но и переключения или разрывы связей, для чего надо сконцентрировать на связях термическую энергию. По мнению авторов работы [10] метан образуется в угле за счет реакции в твердом растворе (взято из донецких угольных пластов): $\text{C}_{58}\text{H}_{40}\text{O}_6\text{N}(1) \rightarrow \text{C}_{56}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{N}(2) + 2\text{CH}_4$. Молярная масса угля 1 равна 846 г/моль, молярная масса угля 2 равна 814 г/моль, т.е. изменение молярной массы составляет 2.1% .

Отсюда следует вывод, что для извлечения метана из неразгруженных угольных пластов, где метан находится в состоянии твердого раствора, необходимо в угольный пласт подвести энергию, чтобы нагреть этот пласт до температуры 35°C , когда метан будет свободным. Обсудим этот вопрос. Если в пробуренную угольную скважину нагнетать с помощью насоса среду (даже воздух) под давлением, то будет происходить нагрев пласта по схеме, изображенной на рисунке 3 и в таблице 3 [11].

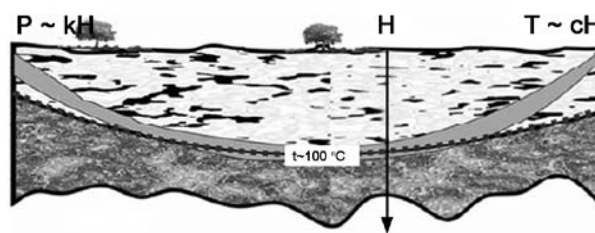


Рисунок 3. Схема, поясняющая распределение нагрузок (давления и тепла) на пласт при погружении его на глубину [11]

Таблица 3. Баротермическая обстановка в угольном пласте при изменении глубины его залегания [11]

Глубина, Н, км	Давление, РН, атм. $\text{РН} = \text{Р}_{\text{атм.}} + \delta \cdot \text{H};$ при $\delta = 2.5 \text{ т}/\text{м}^3$	Температура, ТН, $^\circ\text{C}$ $\text{ТН} = \text{Т}_h + \Gamma (\text{H}-h);$ при $\text{Т}_h = 18 \text{ }^\circ\text{C}$	Марки углей
1	251	48	Б
2	502	78	Б, Д
3	753	108	Г, Ж
4	1004	138	Ж, К
5	1255	168	К, ОС
6	1505	198	Т, ПА
7	1757	228	ПА

Таким способом можно нагреть угольный пласт до температур $T > 35^{\circ}\text{C}$ и вызвать распад твердого раствора и извлечение метана. По мнению нашего казахстанского исследователя Ермагамбет Б.Т. доступ к пласту можно осуществлять через скважины, а нагрев пласта с помощью одной из методик: неполным окислением самого угля [12], нагрев за счет теплопроводности [13,14], нагрев за счет электрического тока [15-17].

По мнению казахстанских исследователей наиболее эффективным способом нагрева углей является способ, основанный на действии на угольный пласт электромагнитным полем высокого напряжения [18].

3. Заключение

Текущее состояние работ в Карагандинском угольном бассейне на сегодня таково:

- пробурено 8 вертикальных скважин, в т.ч: 5 опытно-эксплуатационных и 3 геологических скважины;
- проведены гидроразрыв пласта (ГРП) на 3-х скважинах, плазменно-импульсное воздействие (ПИВ) на 2-х скважинах;
- оба воздействия не принесли результата, поскольку твердый раствор углеметана не удалось разрушить;
- в перспективе использование перечисленных выше методик, особенно метода [18].

Литература / References

- [1] Baymukhametov, S.K. (2006). Problems of safe mining of coal from seams with high gas content. *Karaganda*
- [2] Ulyanova, E.V., Malinnikova, O.N., Pashichev, B.N. & Malinnikova, E.V. (2019). Microstructure of fossil coals before and after gas-dynamic phenomena. *Physical and technical problems of mining*, (5), 10-17
- [3] Malashkina, V.A. (2020). Monitoring the efficiency of the coal mine degassing system - the basis for the safe work of miners. *Mining information and analytical bulletin*, 6-1, 38-45. <https://doi.org/10.25018/0236-1493-2020-61-0-38-45>
- [4] Mazina, I.E., Stel'makhov, A.A. & Mullagalieva, L.F. (2020). Modeling of the stress-state longwall face during coal mining with the technology of roof management complete drop and stowing. *Mining information and analytical bulletin*, (6-1), 99-106. <https://doi.org/10.25018/0236-1493-2020-61-0-99-106>
- [5] Baimukhametov, S.K., Imashev, A.Zh., Mullagaliev, F.A., Mullagalieva, L.F. & Kolikov, K.S. (2021). Problems of mining gas-bearing and hazardous by sudden outbursts of coal seams with low permeability in the Karaganda coal basin. *Mining information and analytical bulletin*, (10-1), 124-136. https://doi.org/10.25018/0236_1493_2021_101_0_124
- [6] Portnov, V.S., Yurov, V.M. (2004). Relationship of magnetic susceptibility of magnetite ores with thermodynamic parameters and iron content. *Izvestiya vuzov. Gornyi zhurnal*, (6), 122-127
- [7] Yurov, V.M. (2005). Thermodynamics of luminescent systems. *Bulletin of KSU, series physics*, 2005, 3(39), 13-15
- [8] Shevkopyas, V.N., Butuzova, L.F. & Lyashchuk, S.N. (2008). The relationship of the effective activation energy of the process of thermal decomposition of solid fuels with the dynamics of weight loss. *Issues of Chemistry and Chemical Technology*, (2), 116-120
- [9] Moskalenko, T.V., Mikheev, V.A. & Vorsina, E.V. (2018) Mathematical model for calculating the molecular weight of coal. *Modern high technologies*, (10), 82-86. <https://doi.org/10.17513/snt.37199>
- [10] Bulat, A.F., Skipochka, S.I. & Palamarchuk, T.A. (2009). Physicochemical model of coal bed methane generation. *Dopovidi of the National Academy of Sciences of Ukraine*, (11), 53-59
- [11] Sobolev, V.V., Polyashov, A.S. & Tarasenko, V.G. (2008). Changes in electrical characteristics of coals under the influence of pressure and temperature. *Naukoviy visnik NSAU*, (8), 51-55
- [12] Kreinin, E.V. (2016). Unconventional hydrocarbon sources. New technologies and their developments. M.: *Prospect*
- [13] Van Meurs, P., De Rouffiguan, E.P., Vinegar, H.J. & Lucid, M.F. (1989). Conductively heating a subterranean oil shale to create permeability and subsequently produce oil, U.S. *Patent* \$4 886 118
- [14] Kalmar Nicolas. (1984). In situ recovery oil from oil shale, U.S. *Patent* \$4 444 258
- [15] Passey, Q.R., Thomas, M.M. & Bohacs, K.M. (2001). Method for production of hydrocarbons from organic-rich rock, U.S. *Patent* \$6 918 444
- [16] Harris, C.K., Sandberg, C.L. & Winigar, H. (2008). Temperature-limited heaters used to heat subterranean formations, U.S. *Patent* \$011 007
- [17] Fowler, T.D., Sandberg, C.L., Sheber, W. & Winigar, H. (2009). In-situ Conversion Method Using Closed Loop Heating System, U.S. *Patent* \$011 905
- [18] Kassenova, Zh.M., Yermagambet, B.T., Remnev, G.E., Martemyanov, S.M., Bukharkin, A.A. & Nurgaliyev, N.U. (2020). Simulation of subterranean heating of coal by passing electrical current through electrothermal breakdown channel. *News of the Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan*, 3(441), 16-23. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-170X.49>

Көмір затының термиялық деструкциясы туралы мәселеге

Л.Ф. Муллағалиева*, С.К. Баймұхаметов, В.С. Портнов, В.М. Юров

Қарағанды техникалық университеті, Қарағанды, Қазақстан

*Корреспонденция үшін автор: m_liliva88@mail.ru

Андатпа. Ұсынылып отырған мақалада көмір затының және көмір метанының термодинамикалық қасиеттерінің моделі берілген. Қарағанды көмір бассейнінде метан негізінен қатты ерітінді түрінде болатыны көрсетілген. Көмір метанының қатты ерітіндісінің өзіне энергетикалық әсер етіп, оны метанның бөлінуімен жойылуға дейін жеткізу қажет. Газ молекулаларының немесе ұшқыш заттардың көп болуына байланысты активтену энергиясы, керісінше,

төмендейтіні анықталды. Көмірсудың Гиббс энергиясы неғұрлым төмен болса, метан көмірінің ыдырауының активтену энергиясы соғұрлым төмен болатыны көрсетілген. Активтену энергиясы көмірдің молярлық массасына сан жағынан тең екені анықталды, оның өрнегі жақында алынған. Қорытынды қорытынды: метан қатты ерітінді күйінде болатын жүксіз көмір қабаттарынан метан алу үшін, метан пайда болған кезде осы қабатты 35°C температураға дейін қыздыру үшін көмір қабатын энергиямен қамтамасыз ету қажет. тегін. Қазақстандық зерттеушілердің пікірінше, көмірді жылытудың ең тиімді жолы – көмір қабатына жоғары вольтты электромагниттік өрістің әсер етуіне негізделген әдіс.

Негізгі сөздер: көмір қабаты, метан, қатты ерітінді, температура, қысым, жарықшақ, кеуектер, молекула.

К вопросу о термической декструкции угольного вещества

Л.Ф. Муллағалиева*, С.К. Баймухаметов, В.С. Портнов, В.М. Юров

Карагандинский технический университет, Караганда, Казахстан

*Автор для корреспонденции: m_liliya88@mail.ru

Аннотация. В предложенной статье дается модель термодинамических свойств угольного вещества и углеметана. Показано, что метан в Карагандинском угольном бассейне присутствует, в основном, в форме твердого раствора. Необходимо энергетически воздействовать на сам твердый раствор углеметана и приводить его в разрушение с выделением метана. Обнаружено, что из-за большего количества молекул газа или большего количества летучих веществ, энергия активации, наоборот, уменьшается. Показано, что энергия активации процесса распада углеметана тем меньше, чем меньше энергия Гиббса углеводорода. Получено, что энергия активации численно равна молярной массе угля, выражение для которой получено совсем недавно. Окончательно следует вывод, что для извлечения метана из неразрушенных угольных пластов, где метан находится в состоянии твердого раствора, необходимо в угольный пласт подвести энергию, чтобы нагреть этот пласт до температуры 35°C, когда метан будет свободным. По мнению казахстанских исследователей наиболее эффективным способом нагрева углей является способ, основанный на действии на угольный пласт электромагнитным полем высокого напряжения.

Ключевые слова: угольный пласт, метан, твердый раствор, температура, давление, трещина, поры, молекула.

CONTENTS

<i>Kuldeyev Ye.I., Temirova S.S., Kvyatkovskaya M.N., Busygin I.G.</i> SYNTHESIS OF SODIUM FERRITE AND DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS OF CHARGE FOR ITS PRODUCTION.....	5
<i>Zholdasbay E.E., Koishina G.M., Tazhiev E.B., Dosmukhamedov N.K., Icheva</i> TECHNOLOGICAL EXPERIMENTS ON THE PROCESSING OF DROSS WITH THE PRODUCTION OF COMMERCIAL PRODUCTS.....	11
<i>Uskenbayeva A.M., Panichkin A.V., Mamaeva A.A., Kenzhegulov A.K., Kshibekova B.B.</i> TRENDS IN IMPROVING THE PROPERTIES OF WEAR-RESISTANT CHROMIUM CAST IRONS.....	17
<i>Ismagulova M.Sh., Maylina Kh.R., Serikpayeva A.K., Panichkin A.V.</i> STUDY OF HYDROGEN DILATION OF MEMBRANES BASED ON TRANSITION METALS.....	24
<i>Yessengaliyev D.A., Kelamanov B.S., Tazhiyev Ye.B., Santai T.S., Tastayev Zh.M.</i> INVESTIGATION OF PHASE FORMATION DURING ROASTING OF CHROMIUM PELLETS BY THE THERMODYNAMIC SIMULATION METHOD.....	31
<i>Ashimova A.A., Atac Bascetin, A.A. Bek, M.B. Nurpeisova, Z.A. Yestemesov</i> CREATION OF EFFICIENT TECHNOLOGIES PROCESSING OF MAN-MADE RAW MATERIALS	37
<i>Sagymbayeva A.M., Tomlekova N.B., Anapiyayev B.B.</i> THE USE OF PHYTOREMEDIATION TECHNOLOGIES FOR THE PURIFICATION OF SOILS CONTAMINATED WITH HEAVY METALS.....	43
<i>Bitimbayev M.Zh., Rysbekov K.B., Akhmetkanov D.K., Kunayev M.S., Lozynskiy V.H., Elemesov K.K.</i> THE ROLE AND IMPORTANCE OF CHEMICAL ELEMENTS CLARKS IN THE PRACTICAL EXPANDED REPRODUCTION OF MINERAL RESOURCES.....	48
<i>Mullagaliyeva L.F., Baimukhametov S.K., Portnov V.S., Yurov V.M.</i> ON THE ISSUE OF THERMAL DESTRUCTION OF COAL MATTER.....	57

МАЗМҰНЫ

<i>Кәлдеев Е.И., Темирова С.С., Квятковская М.Н., Бусыгин И.Г.</i> НАТРИЙ ФЕРРИТІНІҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ОНЫ ӨНДІРУГЕ АРНАЛҒАН ШИХТАНЫҢ ДИФФЕРЕНЦИАЛДЫ ТЕРМИЯЛЫҚ ТАЛДАУЫ.....	5
<i>Жолдасбай Е.Е., Қойшина Г.М., Тажиев Е.Б., Досмұхамедов Н.Қ., Ичева Ю.Б.</i> ТАУАРЛЫҚ ӨНІМДЕРДІ АЛА ОТЫРЫП, КҮЙІНДІНІ ҚАЙТА ӨҢДЕУ БОЙЫНША ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ТӘЖІРИБЕЛЕР	11
<i>Ускенбаева А.М., Паничкин А.В., Мамаева А.А., Кенжегулов А.К., Кишибекова Б.Б.</i> ҮЙКЕЛІСКЕ ТӨЗІМДІ ХРОМДЫ ШОЙЫНДАРДЫҢ ҚАСИЕТТЕРІН ЖОҒАРЛАТУ ТЕНДЕНЦИЯЛАРЫ.....	17
<i>Исмагулова М.Ш., Майлина Х.Р., Серикпаева А.К., Паничкин А.В.</i> ӨТПЕЛІ МЕТАЛДАРҒА НЕГІЗДЕЛГЕН МЕМБРАНАЛАРДЫҢ СҮТЕГІ КЕҢЕЮІН ЗЕРТТЕУ	24
<i>Есенғалиев Д.А., Келаманов Б.С., Тажиев Е.Б., Сантай Т.С., Тастаев Ж.М.</i> ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ ӘДІСІ ТҰРҒЫСЫНАН ХРОМ ШЕКЕМТАСТАРДЫ КҮЙДІРУ ҮРДІСІ КЕЗІНДЕ ФАЗА ТҮЗІЛҮДІ ЗЕРТТЕУ.....	31
<i>Ашимова А.А., Atac Bascetin, Бек А.А., Нурпейісова М.Б., Естемесов З.А.</i> ТИІМДІ ТЕХНОЛОГИЯЛАРДЫ ҚҰРУДАҒЫ ТЕХНИКАЛЫҚ ШИКІЗАТТЫ ӨҢДЕУ.....	37
<i>Сағимбаева А.М., Томлекова Н.Б., Анатияев Б.Б.</i> АУЫР МЕТАЛДАРМЕН ЛАСТАНҒАН ТОПЫРАҚТАРДЫ ТАЗАРТУ ҮШІН ФИТОРЕМЕДИАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЯЛАРЫН ҚОЛДАНУ	43

<i>Битимбаев М.Ж., Рысбеков К.Б., Ахметканов Д.К., Кунаев М.С., Лозински В.Г., Елемесов К.К.</i>	
МИНЕРАЛДЫ РЕСУРСТАРДЫ ТӘЖІРИБЕЛІК ТҮРҒЫДАН КЕҢЕЙТП ЖАСАУДАҒЫ ХИМИЯЛЫҚ ЭЛЕМЕНТТЕР КЛАРКТАРЫНЫҢ РӨЛІ МЕН МӘНІ.....	48
<i>Муллагалиева Л.Ф., Баймұхаметов С.К., Портнов В.С., Юров В.М.</i>	
КӨМІР ЗАТЫНЫҢ ТЕРМИЯЛЫҚ ДЕСТРУКЦИЯСЫ ТУРАЛЫ МӘСЕЛЕГЕ.....	57

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Кульдеев Е.И., Темирова С.С., Квятковская М.Н., Бусыгин И.Г.</i>	
СИНТЕЗ ФЕРРИТА НАТРИЯ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ШИХТЫ ДЛЯ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ.....	5
<i>Жолдасбай Е.Е., Койшина Г.М., Тажиев Е.Б., Досмухамедов Н.К., Ичева Ю.Б.</i>	
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОПЫТЫ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ИЗГАРИ С ПОЛУЧЕНИЕМ ТОВАРНЫХ ПРОДУКТОВ.....	11
<i>Ускенбаева А.М., Паничкин А.В., Мамаева А.А., Кенжегулов А.К., Кишибекова Б.Б.</i>	
ТЕНДЕНЦИИ ПОВЫШЕНИЯ СВОЙСТВ ИЗНОСОСТОЙКИХ ХРОМИСТЫХ ЧУГУНОВ	17
<i>Исмагулова М.Ш., Майлина Х.Р., Серикпаева А.К., Паничкин А.В.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДНОЙ ДИЛАТАЦИИ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	24
<i>Есенгалиев Д.А., Келаманов Б.С., Тажиев Е.Б., Сантай Т.С., Тастаев Ж.М.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ОБЖИГЕ ХРОМОВЫХ ОКАТЫШЕЙ МЕТОДОМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ.....	31
<i>Ашимова А.А., Atac Bascetin, Бек А.А., Нурпеисова М.Б., Естемесов З.А.</i>	
СОЗДАНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ	37
<i>Сагимбаева А.М., Томлекова Н.Б., Анапияев Б.Б.</i>	
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ФИТОРЕМЕДИАЦИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПОЧВ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ.....	43
<i>Битимбаев М.Ж., Рысбеков К.Б., Ахметканов Д.К., Кунаев М.С., Лозински В.Г., Елемесов К.К.</i>	
РОЛЬ И ЗНАЧЕНИЕ КЛАРКОВ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРАКТИЧЕСКОМ РАСШИРЕННОМ ВОСПРОИЗВОДСТВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ.....	48
<i>Муллагалиева Л.Ф., Баймұхаметов С.К., Портнов В.С., Юров В.М.</i>	
К ВОПРОСУ О ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ УГОЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА.....	57

Учредитель:

Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева

Регистрация:

Министерство информации и общественного развития Республики Казахстан
№ KZ22VPY00030188 от 15.12.2020г.

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

Основан в августе 1994 г. Выходит 6 раз в год

Адрес редакции:

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