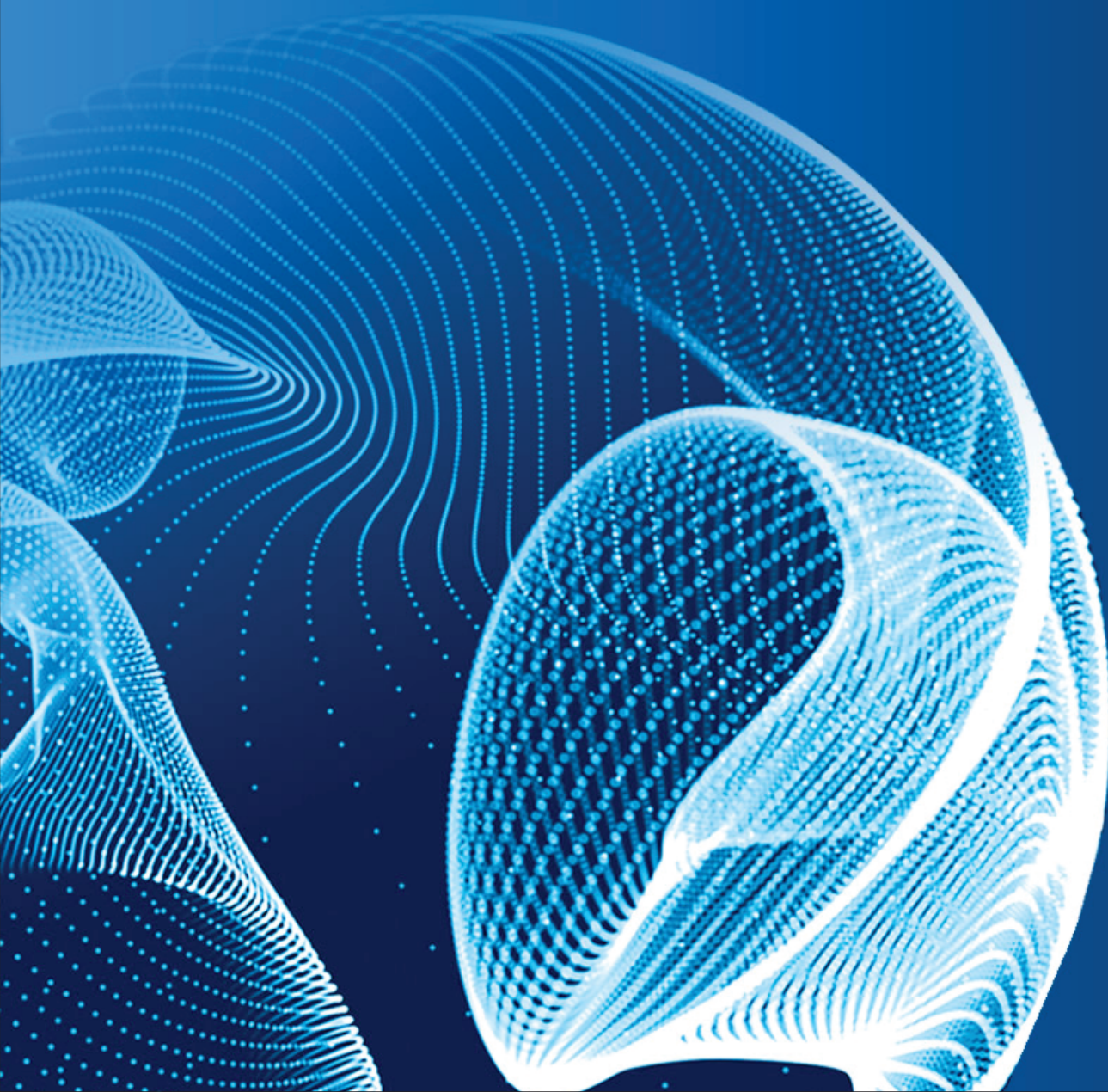


ENGINEERING JOURNAL of Satbayev University

Volume 144 (Issue 5)
October 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 (5)

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 КазНУТУ, Казахстан

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Рысбеков Канай Бахытович, кандидат технических наук, ассоциированный профессор, Горно-металлургический институт КазНУТУ, 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 Елена Александровна, доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Днепропетровская политехника», Украина

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

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

Ответственный секретарь

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

Investigation of thermal properties of charged materials for ferroalloy with titanium by the carbothermal method smelting

N.R. Vorobkalo^{1,2*}, E.N. Makhambetov², A.S. Baisanov², A. Abdirashit³, Ye.B. Tazhiyev⁴

¹Karaganda Technical University named after A. Saginov, Karaganda, Kazakhstan

²Chemical and Metallurgical Institute named after Zh. Abishev, Karaganda, Kazakhstan

³Karaganda Industrial University, Temirtau, Kazakhstan

⁴Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

*Corresponding author: nina.timirbaeva23@gmail.com

Abstract. This paper presents the results of studies of the thermal properties for charge materials investigated for the smelting of a ferroalloy with titanium by the carbothermal method. The following charge materials were involved and studied in the work: ilmenite concentrate from the Shokash deposit (Aktobe region, Martuk district), high-ash coals, indispensable for domestic purposes for their intended purpose. Derivatographic analysis was used to study the thermal properties of the charge. To compare the electrical resistance of coals in order to select an effective reducing agent, in this work, measurements of the electrical resistance of high-ash coals from the Saryadyr, Borly and Ekibastuz deposit were carried out. As a result, it was found that for the smelting of a new complex titanium-containing ferroalloy, high-ash coal from the Saryadyr deposit is most applicable.

Keywords: titanium-containing ferroalloy, high-ash coal, electrical resistivity, reducing agent, derivatographic analysis, charge materials.

1. Введение

С недавнего времени в нашей Республике стало налаживаться производство титансодержащих концентратов (ильменитовый, рутиловый и др.) из титановых руд местного происхождения. Добычу и обогащение титан-циркониевых руд Шокашского месторождения (Актюбинская область) осуществляет ТОО «Экспоинжиниринг». Сатпаевское горно-обогатительное предприятие (ТОО «СГОП») является дочерним предприятием Усть-Каменогорского титаномагниевого комбината (АО «УК ТМК»), где осуществляется добыча и переработка ильменитовых песков Сатпаевского месторождения (Восточно-Казахстанская область). Работы по переработке руд Обуховского титан-циркониевого месторождения в настоящее время ведутся ТОО «Тиолайн».

Несмотря на большой потенциал Республики в плане сырьевых ресурсов, в Казахстане не налажено производство титансодержащих ферросплавов (ферротитан, силикотитан и др.) в виду сложности и дороговизны традиционных технологий их получения. И большая часть титансодержащего сырья реализуется на производство титановой губки и слябов для авиакосмической и судостроительной отрасли, а также на нужды зарубежных стран. Большая часть сырья реализуется на производство титановой губки и слябов для авиакосмической и судостроительной отрасли, и на нужды зарубежных стран.

Традиционно низкопроцентные марки ферротитана получают алумотермической выплавкой с использованием ильменитовых концентратов, ферросилиция, железной стружки и алюминиевого порошка в качестве вос-

становителя. Силикотитан получают как побочный продукт при выплавке низкопроцентного ферротитана с использованием титановых шлаков. Недостатки данных способов – применение дорогостоящих шихтовых материалов (ферросилиций, алюминий), а также многостадийность и трудоемкость процесса получения сплава. Стоит отметить, также, что расход алюминия на восстановление термодинамически непрочных оксидов железа для обеспечения нормального теплового режима плавки недостаточно оправдан ввиду его высокой стоимости и большого расхода при выплавке.

В связи с чем в настоящей работе рассматривается принципиальная возможность получения комплексного титансодержащего ферросплава карботермическим способом, с использованием высокозольного угля в качестве восстановителя, который малоприменим по прямому назначению.

Получение новых видов комплексных ферросплавов, с высокими технико – экономическими показателями процесса зависят прежде всего от вида восстановителя, состава и свойств шихтовых материалов и в особенности их подготовке к плавке. Практика производства комплексных сплавов показала, что благодаря более гибкому регулированию технологическими параметрами процесса их выплавки, например, составом и температурой плавления шлака, размягчением и электросопротивлением шихты, удается получить сплавы в плавильных агрегатах с более высокими технико-экономическими показателями, а также в ковше при выпуске металла [1,2].

Поскольку одним из важнейших показателей процесса выплавки ферросплавов является активная полезная

мощность печи, тесно связанная с физико-химическими свойствами используемого сырья, в частности с электрическим сопротивлением шихты. Для повышения стойкости ванны печи необходимо использовать восстановители с повышенным электрическим сопротивлением. Также этот параметр шихты имеет преобладающее значение в виду того, что при выплавке сложных сплавов безшлаковым (малошлаковым) способом расход твердого углерода в шихте будет почти вдвое выше, чем в процессах шлаковой выплавки [3-5].

Таблица 1. Химический состав ильменитового концентрата и богатого титанового шлака

Компонент	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO	P	V ₂ O ₅	MgO	CaO
Ильменитовый концентрат	58.8	4.52	3.34	28.38	3.33	1.37	0.09	-	-	-

Таблица 2. Характеристики высокозольного угля месторождения Сарыадыр

Материал	Содержание, %										
	Технический состав				Химический состав золы						
	С _{тв}	A	V, (п.п.п)	W	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe _{общ}	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃
Сарыадырский уголь	34.59	51.22	20.36	1.03	59.8	32.1	0.00	0.57	2.3	0.39	1.63

Известно, что минеральный состав песков Шокашского месторождения представлен на 90% из легкой фракции, состоящей в основном из кварца, а остальные 10% из тяжелой фракции, в которую входят ильменит, рутил, и циркон. Ильменит с Шокашского месторождения имеет угловатые зерна изометрической формы. Цвет минерала черный, блеск металлический. Авторами [6] установлено, что в песках Шокашского месторождения рутила и ильменита намного больше, чем на Обуховском месторождении. Содержания ильменита и циркона тоже выше, что говорит о том, что пески Шокашского месторождения богаче по содержанию полезных компонентов. В исходном сырье присутствует большое количество хрома и других примесей в связи с чем на руднике функционирует гравитационно-магнитное обогащение руды с получением черного ильменитового концентрата и коллективного рутил-циркон-кварцевого промпродукта.

Изучен фазовый состав ильменитового концентрата посредством рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре Empyrean Malvern Panalytical, расположенном на базе Карагандинского технического университета. Дифрактометр оснащен Cu трубкой ($K\alpha_1 = 1.541874 \text{ \AA}$). Измерения проводились при комнатной температуре в интервале углов 2θ , в диапазоне от 0° до 90° в режиме пошагового сканирования с шагом 0.013 градуса. Рентгенограммы обрабатывались и расшифровывались с помощью программы Match!3 и базы данных программы FullProf-2021. В основе работы программ HighScorePlus, Match!3 и FullProf-2021 заложен метод Ритвельда. Метод Ритвельда заключается в уточнение, расчете дифракционного спектра по заданной модели структуры и по заданной форме профилей дифракционных линий [7-9].

Для подбора наиболее оптимального вида восстановителя в настоящей работе проведены измерения электрического сопротивления высокозольных углей. Для сравнения электрического сопротивления Сарыадырского высокозольного угля были взяты высокозольные угли месторождений Борлы и Екибастуз.

2. Методы и материалы

В работе были задействованы и исследованы следующие шихтовые материалы: ильменитовый концентрат месторождения Шокаш (Актюбинская область, Мартукский район), а также высокозольные угли, непременимые в бытовых целях по их прямому назначению. Ильменитовый концентрат характеризовался химическим составом, представленном в таблице 1. Характеристики по техническому и химическому составу высокозольного угля месторождения Сарыадыр представлены в таблице 2.

В руднотермических печах электрическое сопротивление ванны складывается из сопротивления электродов, шихты, расплава, дуги и т.д. Ток, протекающий между электродами, внизу используется полезно, а проходящий по верхним зонам (по шихте) образует тепловые потери. Следовательно, увеличение электрического сопротивления шихты приведет к повышению электрического сопротивления ванны печи и повышению доли энергии, выделяемой в рабочем пространстве печи. По сравнению с другими известными способами увеличение электрического сопротивления ванны за счет повышения электрического сопротивления шихты не потребует дополнительного оборудования или изменения конструкции печи, существенной переделки технологии ведения плавки и может применяться во всех действующих печах.

Электрическое сопротивление шихты определяется собственным сопротивлением и соотношением ее составляющих (углеродистого восстановителя, руды и других компонентов). При выплавке комплексного ферросплава с титаном карботермическим способом доля углеродистого восстановителя занимает до 60-70% от общей массы. Поэтому характер электрической проводимости углеродистого восстановителя определяет, в основном, характер проводимости всей шихты для бесшлаковых процессов, то есть отношение электрической проводимости плохо проводящих материалов шихты (металлургические шлаки) к хорошо проводящим (углеродистому восстановителю) имеет низкие значения. Зная удельное электрическое сопротивление угля, можно сознательно регулировать электрический режим плавки, а также заведомо предсказать эффективность применения в качестве восстановителя того или иного вида угля.

Измерению электрического сопротивления углеродистых восстановителей – высокозольных углей посвящено много работ. При этом наибольшее распространение в экспериментальной практике получила методика, предложенная В.И. Жучковым, которая позволяет определять электросопротивление материалов при высоких температурах с одновременной фиксацией

степенях размягчения (усадки) [10,11]. Для проведения измерений удельного электросопротивления были отобраны пробы углей фракции 3-5 мм. Измерения проводились в высокотемпературной лабораторной печи Таммана. Исследования по изменению электропроводности угля проводили в интервале температур 25-1600°C, скорость нагрева 20-25 град/мин. По методике Агроскина и Шумиловской замер сопротивления производится через каждые 50°C. Для повышения информативности полученных данных предложено автоматически записывать электрическое сопротивление в память компьютера каждые 30 секунд [12,13].

В ходе плавки компоненты шихты подвергаются воздействию высоких температур, которое приводит к ряду физико-химических превращений, существенно изменяющих их первоначальные свойства. В частности, под влиянием высокой температуры происходит изменение их структуры и характера пористого строения, сопровождающиеся разложением органических соединений и удалением летучих веществ. Поскольку указанные процессы совмещены по времени с взаимодействием углерода с оксидами не углеродной части шихты, и в большой мере взаимосвязаны, общая картина физико-химических превращений очень сложна и вследствие этого недостаточно изучена. Одним из методов исследования процессов, последовательно протекающих при повышении температуры, получивших широкое распространение, является метод дифференциально-термического анализа [14, 15].

С целью изучения поведения шихтовых материалов в процессе нагрева в настоящей работе был проведен термографический анализ методом дифференциально-термического анализа в атмосфере воздуха, который проводился на дериватографе системы F.Paulik, J.Paulik, L.Erdei Derivatograph Q-1500. Анализ проводили в интервале температур 25-1000°C. Скорость нагрева составляла 10°C/мин. Нагрев производил в нейтральной и инертной атмосферах. Запись температурной и дифференциальной кривых велась с применением платино-платинородиевой термопары. Скорость нагрева составила 10 градусов в минуту. Чувствительность DTA дериватографа составляла 500 mV.

При проведении DTA тепловые изменения, возникающие в нагреваемом веществе, регистрируются в виде кривой в системе координат: ордината – разность температур (Δt) между исследуемым веществом и термическим эталоном, абсцисса – время (τ , мин). Зарегистрированная кривая называется термограммой или кривой DTA. Интервал аномального хода кривой, называется термическим эффектом. В случае, если термические эффекты сильно перекрывают друг друга, минимум на кривой будет отсутствовать и появится только точка перегиба [14].

3. Результаты и обсуждение

Результаты рентгенофазового анализа ильменитового концентрата изображены на рисунке 1 и в таблице 3. В результате анализа установили, что титан в концентрате представлен псевдорутилом и ильменитом, хром – минералом группы шпинели, а именно, хромитом. Основным железо-титаносодержащим минерал – ильменит в результате вторичных процессов в значительной степени

замещается псевдорутилом. Сумма рудных минералов составила 95-96%. Около 1.5-2.0% составляет циркон, остальное – нерудные минералы.

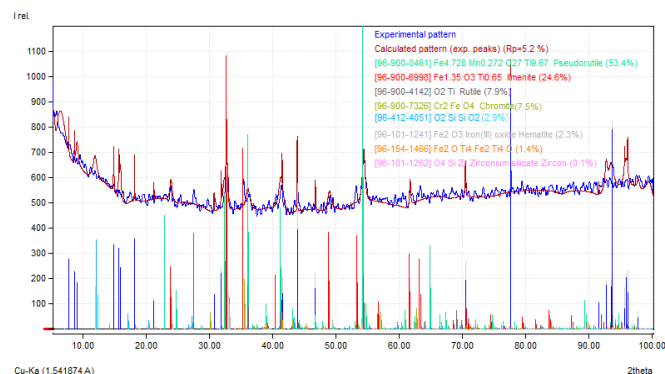


Рисунок 1. Дифрактограмма ильменитового концентрата

Таблица 3. Результаты рентгенофазового анализа ильменитового концентрата

Наименование минерала	Формула	Массовая доля	Идентификационный номер в БД
Псевдорутит	$\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$	53.4	96-900-0461
Ильменит	FeTiO_3	24.6	96-900-6998
Рутит	TiO_2	7.9	96-900-4142
Хромит	FeCr_2O_4	7.5	96-900-7326
Кварц	SiO_2	2.9	96-412-4051
Триоксид железа (гематит)	Fe_2O_3	2.3	96-101-1241
Ульвошпинель	Fe_2TiO_4	1.4	96-154-1466
Циркон	ZrSiO_4	0.1	96-101-1262

Результаты измерений удельного электросопротивления углей представлены в виде графика изменения удельного электросопротивления в зависимости от температуры на рисунке 2.

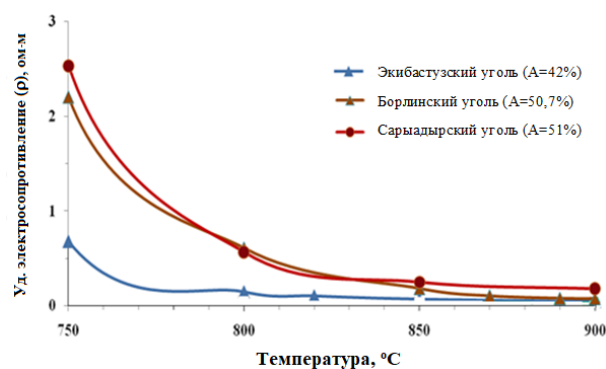


Рисунок 2. Температурная зависимость изменения удельного электросопротивления для углей «Сарыадыр», «Борлы», «Экибастуз»

Исходя из данных, представленных на рисунке 2, можно заключить, что при равных значениях зольности (51%) удельное электросопротивление для сарыадырской и борлинской пробы угля, в интервале температур 750-850°C существенно выше (на 80-85%), чем для экибастузского угля. Увеличение зольности углей значительно повышает удельное электросопротивление углей. Установлено, что при температурах 500-850°C, соответ-

ствующей температуре верхних слоев шихты в ванне печи, значения удельного электросопротивления увеличиваются в ряду экибастузская, борлинская и сарыадырская уголь. Далее, на рисунке 3 представлена дериватограмма усредненной пробы высокозольного угля месторождения «Сарыадыр».

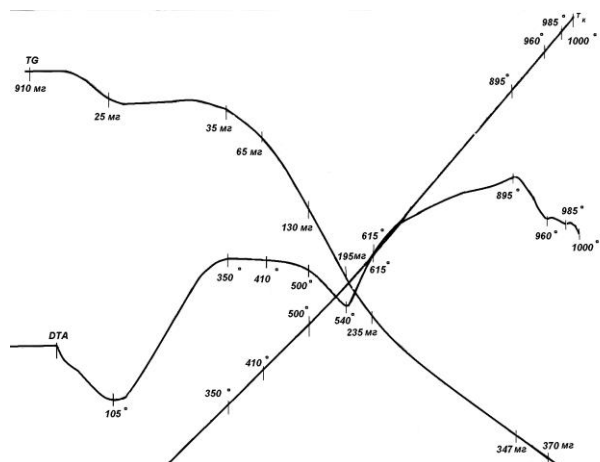


Рисунок 3. Дериватограмма средней пробы высокозольного угля месторождения «Сарыадыр»

Данные дериватографического анализа угля месторождения Сарыадыр свидетельствуют о наличии некоторого количества углистого вещества при этом наблюдается несколько термических эффектов. В начале нагрева, примерно до 100 – 100°C появляется первый эндотермический эффект, что свидетельствует об удалении гигроскопической влаги. Структура при этом остается неизменной, а масса навески уменьшается на несколько миллиграмм. После окончания выделения влаги из угля далее наблюдается интенсивный экзотермический эффект в диапазоне температур 260-500°C, связанный с окислением углистого вещества. Также, в это время происходит удаление летучих компонентов угля, а также начало окисления углерода, что показывает резкая убыль веса навески.

В диапазоне температур 550-900°C наблюдается эндотермический эффект, что характеризует наличие минералов каолиновой группы, а также свидетельствует об увеличении температуропроводности высокозольного угля месторождения «Сарыадыр». В диапазоне температур 900-1000°C начинается перестройка угольного вещества пробы в сторону графитизации. При этом структура перестраивается в сторону упорядочения [15, 16, 17].

В высокозольном угле массы в угле, преимущественно состоят из крупных агрегатов или пр ослоек совместно с глинистыми частицами, состоящими в основном из оксидов кремния и алюминия, а железо, практически, находится в самостоятельной фазе в виде сидерита. Следовательно, в условиях высокотемпературного восстановительного процесса такая микроструктура положительно влияет на распределение реакционного газа и его равномерный выход.

Данные термографического анализа для ильменитового концентрата и концентрата совместно с высокозольным углем представлены на рисунке 4, а, б. Физико-химические процессы, протекающие в ильменитовом концентрате при температурах 100-120°C (рисунок 4, а), сопровождаются удалением гигроскопической влаги с

убылью массы пробы в 0.22%. С повышением температуры до 550°C происходит выделение гидратной влаги и летучих веществ с убылью массы пробы до 0.4%. На кривой ДТА заметны слабые экзотермические эффекты окисления низших оксидов железа в интервале температур 320-470°C. При температурах 800-1000°C в концентрате происходит интенсивное окисление, увеличивается теплосодержание пробы и повышается ее масса на 1.55%. При более высоких температурах происходит выделение Fe_2O_3 из состава ильменита. В результате объем пробы увеличился и тигель лопнул.

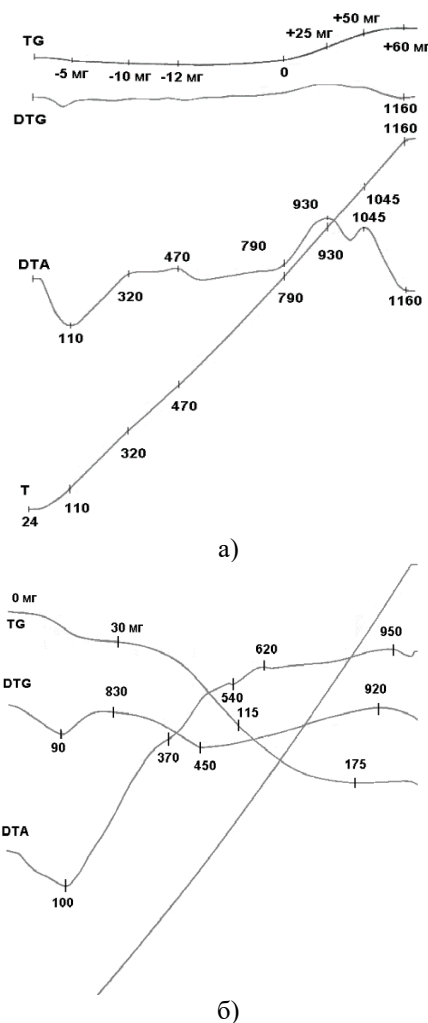


Рисунок 4. Данные термографического анализа: а - ильменитовый концентрат; б - ильменитовый концентрат + уголь

На рисунке 4, б изображена дериватограмма шихты ильменитового концентрата с углем (14% от массы концентрата). В интервале температур 100-540°C наблюдается значительная убыль массы смеси на 6.2%, это связано с удалением гигроскопической, гидратной влаги и летучих веществ из концентрата и угля, а также диссоциацией сложных соединений в составе концентрата. Начиная с температуры 450°C в пробе наблюдается увеличение скорости убыли массы, что сопровождается слабыми экзотермическими эффектами, и соответствует началу интенсивного окисления углерода угля. При более высоких температурах в смеси происходит диссоциация ильменита и выделение оксида Fe_2O_3 , который вступает в реакцию с углеродом угля.

4. Выводы

Согласно рентгенофазовому анализу, проведенного на дифрактометре Empyrean Malvern Panalytical, фазовый состав ильменита месторождения Шокаш представлен псевдуритом ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$) и ильменитом (FeTiO_3).

По результатам измерения удельного электросопротивления, установлено, что значения удельного электросопротивления увеличиваются в ряду экибастузская, борлинская и сарыадырская угли. При температурах колошника 500-800°C, значения удельного сопротивления борлинской и сарыадырской углей на 80% выше, чем у экибастузской углей.

В результате дифференциально-термического анализа ильменитового концентрата месторождения Шокаш установили, что при температурах 800-1000°C в концентрате происходит интенсивное окисление закисы железа и магнетита с экзотермическим эффектом. Для смеси ильменитового концентрата с углем методом ДТА установлено взаимодействие оксидов железа в интервале температур 450-1000°C. Таким образом, в лабораторных условиях установлено, что восстановление ильменита углеродом получает заметное развитие уже при температурах выше 1000°C. Это подтверждается проведенными термографическими исследованиями шихты ильменита с углем, снятых в нейтральной и инертной атмосферах.

Также, результаты измерения удельного электросопротивления углеродистых восстановителей показывают, что для выплавки нового комплексного титаносодержащего ферросплава наиболее применим высокозольный уголь месторождения «Сарыадыр». Высокозольный уголь «Сарыадыр» имеет относительно устойчивое электрическое сопротивление при высоких температурах, которое обеспечивает стабильный электрический режим плавки. Высокое электрическое сопротивление шихты в рудно-плавильной печи обеспечивает малую долю электропроводности шихты и, тем самым, способствует выделению основной части энергии в реакционной зоне печи, где образуется металл.

Результаты исследований позволяют сделать вывод о том, что величина электрического сопротивления шихты при неизотермическом нагреве до высоких температур в значительной степени зависит от химического и минералогического состава шихты, а также от процессов фазовых превращений в образце.

Таким образом, исследование удельного электрического сопротивления шихтовых материалов для выплавки комплексного титаносодержащего ферросплава показало, что свойства высокозольного угля являются основными в поведении шихтовых материалов при электроплавке в руднотермических печах. Проведенные исследования и полученные результаты являются базовыми и основополагающими для проведения дальнейших крупно-лабораторных испытаний по использованию высокозольного угля месторождения Сарыадыр в качестве восстановителей при выплавке комплексного титаносодержащего ферросплава с титаном.

Благодарность

Данная работа выполнена в рамках исследования, финансируемого Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № AP09058310).

Литература / References

- [1] Zhuchkov, V.I., Selivanov, E.N. & Sychev, A.V. (2012). Kompleksnye borsoderzhashchie ferrosplavy dlya mikrolegirovaniya stali. *Mezhdunarodnaya konferenciya «Fiziko-himicheskie osnovy metallurgicheskikh processov»*, M.: IMET RAN
- [2] Zhuchkov, V.I., Zayakin, O.V. & Leont'ev, L.I. (2017). Fiziko-himicheskie harakteristiki, poluchenie i primeneniye kompleksnykh borsoderzhashchikh ferrosplavov. *Chernaya Metallurgiya*, (60), 348-354.
- [3] Mukhambetgaliyev, Y. (2022). Research of electrical resistance and temperature of the beginning of softening of charge mixtures for smelting a complex alloy. *Metallurgiya*, 61 (3-4), 781-784
- [4] Mukhambetgaliyev, E.K., Esenzhulov, A.B. & Roshchin, V.E. (2018). Alloy production from high-silica manganese ore and high-ash Kazakhstan coal. *Steel in Translation* 48(9), 547-552
- [5] Druinskij, M.I., Zhuchkov, V.I. (1988). Poluchenie kompleksnykh ferrosplavov iz mineral'nogo syr'ya Kazakhstana. *Alma-Ata: Nauka*
- [6] Zhuman, E.D. (2017). Mineralogo-geohimicheskie osobennosti cirkon-il'menitovykh mestorozhdenii Severo-Kazakhstanskogo regiona (Respublika Kazakhstan) (Master's dissertation). *Tomsk: TPU*
- [7] McCusker, L.B., Von Preele, R.B. & Cox, D.E. (1999). Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, (32), 36-50
- [8] Pushcharovskij, D.Yu. (2000). Rentgenografiya mineralov. M.: *Geoinformmark*
- [9] Yurovskih, A. S., Gorbunov, A. A. (2016). Ocenka tochnosti opredeleniya soderzhaniya kristallicheskih faz metodom Ritvel'da. XVII Mezhdunarodnaya nauchno-tekhnicheskaya Ural'skaya shkola-seminar metallovodov. *Ekaterinburg*
- [10] Zhuchkov, V.I., Mikulinskij, A.S. (1966). Metodika opredeleniya elektricheskogo soprotivleniya kuskovykh materialov i shiht. Eksperimental'naya tekhnika i metody vysokotemperaturnykh izmerenij. M.: *Nauka*
- [11] Zhuchkov, V.I. (1965). Elektrosoprotivlenie materialov i shiht i ego vliyanie na rabotu rudnotermicheskikh pechej pri proizvodstve kremnistykh splavov (Candidate dissertation). *Sverdlovsk: IMetUFAN*
- [12] Isagulov, A.Z., Baisanov, A.S., Mahambetov, E.N. & Balbekova, B.K. (2020). Issledovanie elektrofizicheskikh svoystv shihtovykh materialov dlya vyplavki kal'cijsoderzhashchikh ferrosplavov. *Trudy universiteta*, (1), 33-37
- [13] Piloyan, G.O. (1961). Vvedenie v teoriyu termicheskogo analiza. M.: *Il*
- [14] Shestak, YA. (1987). Teoriya termicheskogo analiza. Fiziko-himicheskie svoystva tverdykh neorganicheskikh veshchestv. M.: *Mir*
- [15] Makhambetov, Ye.N., Baisanov, S.O., Baisanov, A.S. & Ospanov, N.I. (2014). Issledovanie termicheskikh svoystv uglya mestorozhdeniya «Saryadyr» pri nagrevanii. *Vestnik KGIU*, (4), 24-26
- [16] Isagulov, A.Z., Baisanov, A.S., Isagulova, D.A. & Mahambetov, E.N. (2018). Issledovanie fiziko-himicheskikh svoystv shihtovykh materialov dlya vyplavki kremnealuminievogo vosstanovitelya. *Trudy universiteta*, (2), 38-40
- [17] Makhambetov, Ye.N. (2021). Razrabotka tekhnologii vyplavki kompleksnykh kal'cijsoderzhashchikh ferrosplavov iz otval'nykh metallurgicheskikh shlakov i vysokozol'nykh uglej (Doctoral dissertation). *Karaganda: KarGTU*

Титанды ферроқорытпаны карботермиялық әдіспен балқыту үшін шикіқұрам материалдарының термиялық қасиеттерін зерттеу

Н.Р. Воробкало^{1,2*}, Е.Н. Махамбетов², А.С. Байсанов², А. Әбдірашит³, Е.Б. Тажиев⁴

¹А. Сағынов атындағы Қарағанды техникалық университеті, Қарағанды, Қазақстан

²Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургиялық институты, Қарағанды, Қазақстан

³Қарағанды индустриялық университеті, Теміртау, Қазақстан

⁴Satbayev University, Алматы, Қазақстан

*Корреспонденция үшін автор: nina.timirbaeva23@gmail.com

Аңдатпа. Осы жұмыста титанды ферроқорытпаны карботермиялық әдіспен балқыту үшін зерттелетін шикіқұрам материалдарының термиялық қасиеттерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Жұмысқа мынадай шикіқұрам материалдары жұмылдырылып зерттелді: Шокаш кен орнының ильменит концентраты (Ақтөбе облысы, Мәртөк ауданы), сондай-ақ тікелей мақсаты бойынша тұрмыстық мақсаттарда өзгермейтін жоғары күлді көмірлер. Шикіқұрамның термиялық қасиеттерін зерттеу үшін дериватографиялық талдау қолданылды. Көмірлердің электр кедергісін салыстыру үшін тиімді тотықсыздандырғышты таңдау мақсатында осы жұмыста «Сарыадыр» кен орнының жоғары күлді көмірінің, сондай - ақ Борлы және Екібастұз кен орындарының көмірінің электр кедергісін өлшеу арқылы кеңінен жүргізілді. Нәтижесінде құрамында титаны бар жаңа кешенді ферроқорытпаны балқыту үшін «Сарыадыр» кен орнының жоғары күлді көмірі барынша қолданылатыны айқын анықталды.

Негізгі сөздер: титан құрамдас бар ферроқорытпа, жоғары күлді көмір, меншікті электр кедергісі, тотықсыздандырғыш, дериватографиялық талдау, шикіқұрам материалдар.

Исследование термических свойств шихтовых материалов для выплавки ферросплава с титаном карботермическим способом

Н.Р. Воробкало^{1,2*}, Е.Н. Махамбетов², А.С. Байсанов², А. Әбдірашит³, Е.Б. Тажиев⁴

¹Қарағандың техникалық университеті им. А. Сағинова, Қарағанда, Қазақстан

²Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Қарағанда, Қазақстан

³Қарағандың индустриальный университет, Теміртау, Қазақстан

⁴Satbayev University, Алматы, Қазақстан

*Автор для корреспонденции: nina.timirbaeva23@gmail.com

Аннотация. В настоящей работе приведены результаты изучения термических свойств шихтовых материалов, исследуемых для выплавки ферросплава с титаном карботермическим способом. В работе были задействованы и исследованы следующие шихтовые материалы: ильменитовый концентрат месторождения Шокаш (Актюбинская область, Мартукский район), а также высокозольные угли, непременимые в бытовых целях по их прямому назначению. Для исследования термических свойств шихты был применен дериватографический анализ. Для сравнения электрического сопротивления углей с целью подбора эффективного восстановителя в настоящей работе проведены измерения электрического сопротивления высокозольных углей месторождения «Сарыадыр», а также углей месторождений Борлы и Екибастуз. В результате установили, что для выплавки нового комплексного титансодержащего ферросплава наиболее применим высокозольный уголь месторождения «Сарыадыр».

Ключевые слова: титансодержащий ферросплав, высокозольный уголь, удельное электрическое сопротивление, восстановитель, дериватографический анализ, шихтовые материалы.

Aminocarboxylate corrosion inhibitors of carbon steel in tap water

E. Amangeldieva, I. Khamidolla, S. Sagindikova, N. Akatyev*

M. Utemisov West Kazakhstan University, Uralsk, Kazakhstan

*Corresponding author: niko_aikidzin@mail.ru

Abstract. The article presents the investigation results of the anti-corrosion activity of two-component aminocarboxylate systems based on organic acids and amines in tap water relative to steel ST3SP2-GP2. 126 systems obtained from 9 organic acids and 14 amines at concentration of $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ were tested. Investigation was performed with steel specimen weight loss assay. It has been found that such systems have a wide range of protective effectiveness. A number of dependencies of the protective effect on the type of compounds used to obtain anticorrosive compositions have been revealed. Both aromatic and aliphatic acids and amines were tested in this work. Among them, mono-, di-, and tribasic acids, as well as amines with one and two amino groups, including N, N-substituted ones, have been also studied. The concentration dependence of the rate of inhibitors has been studied. Corrosion protection using inhibitors is one of the most promising methods that have found application in world practice. Corrosion resistance caused by inhibitors is the result of physical and chemical adsorption of ions and molecules of organic substances on the surface of metals. Various types of organic compounds are widely used as corrosion inhibitors to protect materials. The most effective inhibitors used in industry are organic compounds, which mainly contain oxygen, sulfur and nitrogen atoms and have numerous bonds in their molecules, due to which they are adsorbed on the surface of metals.

Keywords: aminocarboxylates, inhibition, corrosion, metal protection, inhibitory effect, corrosion rate, dicomponent corrosion inhibitors.

1. Введение

Аминокислоты широко применяются в различных отраслях промышленности. Многие из них обладают повышенной стабильностью при хранении, необходимыми технологическими свойствами и входят в состав косметических и моющих средств. Аминокислоты демонстрируют хорошую биоразлагаемость и, таким образом, не являются опасными для окружающей среды. В условиях стремительно растущей тенденции к расширению сфер применения «зелёных» технологий, последний факт наиболее способствует интенсивному поиску новых путей использования таких систем.

Аминокислоты являются чрезвычайно важной группой комплексобразователей. С иммобилизованными ионами металлов (так называемые металл-хелатные сорбенты) они широко используются в протеомике, и в последнее время также нашли своё применение для пробоподготовки при исследованиях наркотических веществ и антибиотиков [1]. Аминокислотные комплексы металлов близки по силе устойчивости к фосфонатам, что позволяет применять их в качестве диспергаторов металлосодержащих пигментов и наполнителей в водно-дисперсионных системах с целью повышения их устойчивости [2].

Хорошо известно, что в присутствии некоторых солей слабых карбоновых кислот в нейтральных водных растворах коррозия железа и углеродистых сталей может подавляться, то есть происходит ингибирование [3,4]. Аминокислотные системы очень удобны для использования с целью антикоррозионной защиты матери-

алов, так как образуются *in situ* в результате реакции амина и карбоновой кислоты, что позволяет вводить отдельные компоненты (амины и кислоты) в состав лакокрасочных и смазочных материалов без предварительного синтеза и очистки антикоррозионных композиций [5]. Аналогичным образом такие составы можно использовать при производстве упаковочного материала для транспортировки металлических изделий [6].

Органические вещества, содержащие карбоксильные группы ($-\text{COOH}$), являются донорами протонов и считаются кислотами Брёнстеда-Лоури. За последние десятилетия широко изучалось влияние электронодонорных и электроноакцепторных заместителей в структуре кислот на их эффективность в защите металлов от коррозии. Так же изучалась антикоррозионная эффективность поликарбоксилатов в зависимости от длины углеродной цепи и присутствия в структуре различных функциональных групп [7].

Аминокислоты так же широко применяются в качестве летучих (газофазных) ингибиторов коррозии. Механизм предотвращения коррозии металлов составами на основе аминокислот, заключается в их действии в газовой, жидкой и на границе раздела фаз. Это позволяет подобным системам предотвращать развитие коррозии в труднодоступных местах, в которые другие ингибиторы коррозии не проникают. Добавки летучих ингибиторов на основе аминокислот экологически безопасны и не оказывают негативного влияния на воду, поэтому они находят применение для защиты материалов в пресной и соленой воде.

Главное отличие таких ингибиторов заключается в наличии в их составе компонентов с относительно высоким давлением паров, что позволяет предотвратить коррозию без непосредственного нанесения антикоррозионного состава на поверхность металла [8-10]. Теоретические и практические аспекты применения летучих ингибиторов для антикоррозионной защиты подробно рассмотрены в обзоре Вальдеса (Valdez) [11].

Аминокислоты так же являются основными компонентами так называемых мигрирующих ингибиторов, разработанных для защиты внутренней стальной арматуры в бетонных конструкциях. Мигрирующие ингибиторы коррозии способны проникать в бетон, чтобы защитить сталь арматуры от воздействия агрессивной среды, содержащей хлориды. Ингибитор мигрирует через капиллярную структуру бетона достигая поверхности арматуры примерно за 120 дней, формируя на её поверхности защитный слой [12,13].

Такие системы могут применяться не только для антикоррозионной защиты железа и его сплавов, но и для предотвращения коррозионного разрушения других металлов и сплавов на их основе [14]. Алкилкарбоксилаты с длинной цепью, такие как стеарат, пальмитат и мирилат, исследовали Диноди и Шетти (Dinodi, Shetty) на предмет их эффективности в ингибировании коррозии магниевого сплава ZE41 в водно-солевой среде. Было высказано предположение, что ингибирование является следствием образования компактной модифицированной поверхностной пленки за счет осаждения адсорбированных алкилкарбоксилатов магния [15].

Лиу (Liu) с сотрудниками исследовали эффективность и механизм действия аминокислотного ингибитора коррозии на основе бензойной кислоты и диметилэтаноламина на стальной поверхности. Такая аминокислотная композиция повышает пороговый уровень устойчивости стали к хлоридам даже при 120-дневной экспозиции. Механизм ингибирования при этом заключается в быстром адсорбционном и буферном действии в начальный момент времени с последующим формированием защитного слоя на поверхности стали после длительного пребывания в хлоридсодержащей среде [16].

Бурловым (Burlov) с сотрудниками изучены некоторые молекулярные аспекты защитного действия углеводородо-растворимых солей аминов с карбоновыми кислотами в водно-органических средах. Проанализированы гипотетические схемы адсорбции и вероятная ингибиторная эффективность продуктов с учетом данных об электронных зарядах и гидрофобности молекул [17].

Као (Cao) с сотрудниками исследовали ингибирующую способность карбоксилат-функционализированных ионных жидкостей на углеродистой стали в 0.5 М растворе HCl. Результаты показали, что такие ионные жидкости могут действовать как эффективные ингибиторы путем адсорбции на стальной поверхности [18].

В обзоре Кузнецова (Kuznetsov) представлен подробный анализ работ, посвященных пассивации различных металлов и влиянию на них органических карбоновых кислот и их солей. Широко освещены результаты коррозионных и электрохимических исследований, а также изучения состава и особенностей строения поверхностных слоев на металлах, защищаемых различными аминокислотными системами [19].

Таким образом, исследование аминокислотных композиций, в том числе и изучение их антикоррозионных свойств, является актуальным и имеет большие перспективы практического применения.

2. Методы и материалы

Кислоты и амины, использованные в настоящей работе для приготовления антикоррозионных композиций представлены на рисунке 1. Все использованные в работе реактивы имели квалификацию не ниже химической чистого и использовались без предварительной очистки.

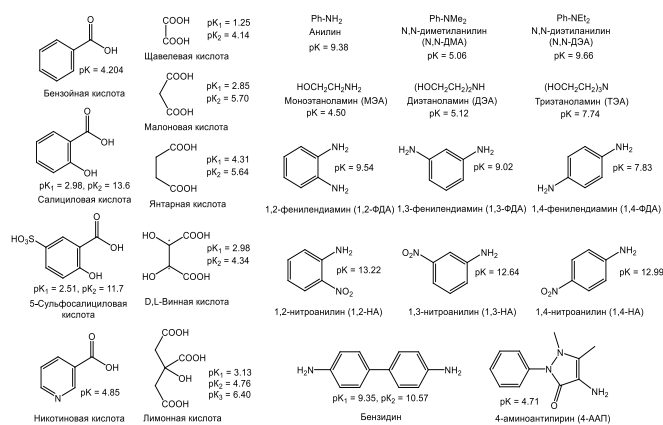


Рисунок 1. Кислоты и амины, используемые в настоящей работе для приготовления аминокислотных ингибирующих композиций

Стальные пластинки. Испытания проводили на пластинках из стали марки СТЗСП2-ГП2 (ГОСТ 535-2005). Химический состав (масс.%): C – 0.22, Mn – 0.65, Si – 0.3, P – 0.04, S – 0.05, Cr – 0.3, Ni – 0.3, Cu – 0.3, N – 0.01, As – 0.08, остальное – Fe.

Коррозионная среда. В качестве коррозионной среды использовалась водопроводная вода со следующими показателями (по ГОСТ 2874-82) [20]:

pH – 7.38 ± 0.36 ,
 электрическая проводимость – 1058 ± 72 мкСм (572 ± 24 мг·дм⁻³ NaCl),
 содержание сухого остатка – 516 ± 36 мг·дм⁻³,
 жесткость общая – 6.35 ± 0.22 ммоль·дм⁻³,
 хлориды – 236 ± 28 мг·дм⁻³,
 железо – 0.16 ± 0.07 мг·дм⁻³.

Приготовление ингибирующих композиций. Аминокислотные композиции получали растворением стехиометрических количеств реагентов непосредственно в коррозионной среде. Количества веществ рассчитывали для получения аминокислот в концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹.

Проведение коррозионных испытаний. Стальные пластинки размером 20х30х4 мм последовательно обрабатывались наждачной бумагой (120-1200 меш) до блеска. Затем промывались бидистиллированной водой, спиртом, ацетоном и высушивались на воздухе. Пластинки измеряли с помощью штангенциркуля I типа (ШЦ-1-150-0.1, класс точности 2, ± 0.1 мм), взвешивались на аналитических весах OHAUS Adventurer Pro AV264C (± 0.1 мг) и помещались в коррозионную среду при доступе воздуха при комнатной температуре. Объем коррозионной среды составлял 15 см³ на 1 см² площади пластинки. Через 10 суток пластинки вынимали, очищали от

легко отделяемых продуктов коррозии и помощью щетки с полимерной щетиной средней жесткости под струей водопроводной воды. Трудноотделяемые продукты коррозии удалялись выдерживанием пластинки при комнатной температуре в течение 10 минут в растворе соляной кислоты 1:1 содержащей уротропин 3.5 г/л [21]. Затем пластинки промывались водой, спиртом, ацетоном, высушивались на воздухе и взвешивались на аналитических весах с точностью до ± 0.1 мг. Среднюю скорость коррозии v_{cp} ($\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{сут}^{-1}$) определяли по потере массы стальных пластинок за время экспозиции и рассчитывали по формуле:

$$v_{cp} = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot \tau}$$

где m_1 - масса стальной пластинки до опыта, г;
 m_2 - масса стальной пластинки после опыта, г;
 S - площадь поверхности образца, м^2 ;
 τ - время экспозиции, сут.

Защитное действие ингибитора (Z%) рассчитывали по нижеследующему уравнению и выражали в процентах:

$$Z = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \cdot 100\%$$

где C_0 скорость коррозии металла в отсутствие ингибитора, $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{сут}^{-1}$;

Таблица 1. Антикоррозионная эффективность аминокарбоксилатных композиций ($1 \cdot 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$) по отношению к стали СТЗСП2-ГП2 в водопроводной воде

Кислота	Амин	Средняя скорость коррозии, $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{сут}^{-1}$	Глубинный показатель, $\mu\text{м}\cdot\text{год}^{-1}$	Защитный эффект, %
Бензойная	Анилин	2.45	113.6	Отриц.
	N,N-ДМА	2.14	99.3	10.8
	N,N-ДЭА	2.06	95.5	14.2
	1.2-ФДА	2.05	95.1	14.6
	1.3-ФДА	1.22	56.6	49.2
	1.4-ФДА	0.94	43.6	60.8
	МЭА	1.39	64.5	42.1
	ДЭА	1.22	56.6	49.2
	ТЭА	1.09	50.6	54.6
	Бензидин	0.87	40.3	63.8
	4-ААП	0.52	24.1	78.3
	1.2-НА	0.75	34.8	68.8
	1.3-НА	0.79	36.6	67.1
Салициловая	1.4-НА	0.81	37.6	66.3
	Анилин	2.94	136.4	Отриц.
	N,N-ДМА	2.51	116.4	Отриц.
	N,N-ДЭА	2.41	111.8	Отриц.
	1.2-ФДА	2.02	93.7	15.8
	1.3-ФДА	1.15	53.3	52.1
	1.4-ФДА	0.65	30.1	72.9
	МЭА	1.21	56.1	49.6
	ДЭА	1.66	77.0	30.8
	ТЭА	3.04	141.0	Отриц.
	Бензидин	1.76	81.6	26.7
	4-ААП	0.43	19.9	82.1
	1.2-НА	0.73	33.9	69.6
	1.3-НА	0.81	37.6	66.3
	1.4-НА	0.82	38.0	65.8

C_i - скорость коррозии металла при наличии ингибитора, $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{сут}^{-1}$;

Глубинный показатель коррозии ($\mu\text{м}\cdot\text{год}^{-1}$) вычисляли по формуле:

$$K_n = \frac{v_{cp}}{\rho} \cdot 8.76 \cdot 1000$$

где v_{cp} - средняя скорость коррозии, $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{час}^{-1}$;

ρ - плотность металла, $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$ ($\rho(\text{Fe}) = 7.87 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$),

1000 - коэффициент пересчета мм в $\mu\text{м}$.

3. Результаты и обсуждение

Результаты проведенного исследования представлены в Таблице 1. Скорость коррозии стали в чистой коррозионной среде без добавок ингибитора составила $2.40 \text{ г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{сут}^{-1}$, что эквивалентно глубинному показателю $111.3 \mu\text{м}\cdot\text{год}^{-1}$. Отрицательный результат показали 52 системы (41.2%). Значение защитного эффекта варьируется в широких пределах от 1.7 до 82.1%. В независимости от природы кислот в составе антикоррозионных композиций, наблюдается снижение скорости коррозии и, соответствующее увеличение защитного эффекта, в ряду 1.4 - фенилендиамин < 1.3 - фенилендиамин < 1.2 - фенилендиамин.

Сульфосалициловая	Анилин	4.24	196.6	Отриц.
	N,N-ДМА	4.34	201.3	Отриц.
	N,N-ДЭА	4.65	215.7	Отриц.
	1.2-ФДА	2.33	108.1	2.9
	1.3-ФДА	1.63	75.6	32.1
	1.4-ФДА	0.75	34.8	68.8
	МЭА	1.47	68.2	38.8
	ДЭА	1.61	74.7	32.9
	ТЭА	1.73	80.2	27.9
	Бензидин	1.69	78.4	29.6
	4-ААП	1.68	77.9	30.0
	1.2-НА	0.69	32.0	71.3
	1.3-НА	0.76	35.2	68.3
	1.4-НА	0.82	38.0	65.8
Никотиновая	Анилин	4.96	230.2	Отриц.
	N,N-ДМА	2.98	138.3	Отриц.
	N,N-ДЭА	2.54	117.8	Отриц.
	1.2-ФДА	4.87	225.7	Отриц.
	1.3-ФДА	5.55	257.4	Отриц.
	1.4-ФДА	6.23	289.0	Отриц.
	МЭА	3.56	165.0	Отриц.
	ДЭА	3.21	148.9	Отриц.
	ТЭА	2.82	130.7	Отриц.
	Бензидин	7.61	353.1	Отриц.
	4-ААП	5.99	277.8	Отриц.
	1.2-НА	1.81	83.9	24.6
	1.3-НА	1.86	86.3	22.5
	1.4-НА	1.92	89.0	20.0
Щавелевая	Анилин	2.56	118.7	Отриц.
	N,N-ДМА	10.60	491.5	Отриц.
	N,N-ДЭА	13.83	641.4	Отриц.
	1.2-ФДА	11.16	517.4	Отриц.
	1.3-ФДА	8.57	397.5	Отриц.
	1.4-ФДА	6.31	292.6	Отриц.
	МЭА	6.14	284.7	Отриц.
	ДЭА	5.81	269.5	Отриц.
	ТЭА	5.36	248.5	Отриц.
	Бензидин	12.29	570.2	Отриц.
	4-ААП	10.48	486.2	Отриц.
	1.2-НА	1.01	46.8	57.9
	1.3-НА	1.26	58.4	47.5
	1.4-НА	1.38	64.0	42.5
Малоновая	Анилин	6.61	306.6	Отриц.
	N,N-ДМА	5.11	237.0	Отриц.
	N,N-ДЭА	3.98	184.6	Отриц.
	1.2-ФДА	3.09	143.3	Отриц.
	1.3-ФДА	1.88	87.2	21.7
	1.4-ФДА	0.75	34.8	68.8
	МЭА	1.43	66.3	40.4
	ДЭА	1.83	84.9	23.8
	ТЭА	2.15	99.7	10.4
	Бензидин	2.92	135.4	Отриц.
	4-ААП	1.43	66.5	40.3
	1.2-НА	0.73	33.9	69.6
	1.3-НА	0.75	34.8	68.8
	1.4-НА	0.81	37.6	66.3

Янтарная	Анилин	4.77	221.2	Отриц.
	N,N-ДМА	3.79	175.8	Отриц.
	N,N-ДЭА	2.61	121.0	Отриц.
	1.2-ФДА	2.97	137.7	Отриц.
	1.3-ФДА	2.34	108.5	2.5
	1.4-ФДА	1.52	70.5	36.7
	МЭА	2.32	107.6	3.3
	ДЭА	2.19	101.6	8.8
	ТЭА	1.94	90.0	19.2
	Бензидин	2.31	107.1	3.7
	4-ААП	2.19	101.6	8.8
	1.2-НА	2.14	99.3	10.8
	1.3-НА	2.22	103.0	7.5
	1.4-НА	2.36	109.5	1.7
D,L-Винная	Анилин	5.54	256.9	Отриц.
	N,N-ДМА	4.25	197.1	Отриц.
	N,N-ДЭА	3.16	146.6	Отриц.
	1.2-ФДА	3.99	185.1	Отриц.
	1.3-ФДА	2.46	114.1	Отриц.
	1.4-ФДА	1.52	70.3	36.8
	МЭА	1.48	68.6	38.3
	ДЭА	1.58	73.3	34.2
	ТЭА	1.73	80.2	27.9
	Бензидин	2.24	103.9	6.7
	4-ААП	1.31	60.9	45.3
	1.2-НА	1.26	58.4	47.5
	1.3-НА	1.34	62.1	44.2
	1.4-НА	1.52	70.5	36.7
Лимонная	Анилин	8.89	412.3	Отриц.
	N,N-ДМА	6.55	303.8	Отриц.
	N,N-ДЭА	4.22	195.7	Отриц.
	1.2-ФДА	14.13	655.3	Отриц.
	1.3-ФДА	8.48	393.3	Отриц.
	1.4-ФДА	1.27	59.1	46.9
	МЭА	2.20	102.0	8.3
	ДЭА	3.55	164.6	Отриц.
	ТЭА	4.29	199.0	Отриц.
	Бензидин	5.38	249.5	Отриц.
	4-ААП	0.89	41.1	63.1
	1.2-НА	1.03	47.8	57.1
	1.3-НА	1.07	49.6	55.4
	1.4-НА	1.09	50.3	54.8

При этом наиболее высоким защитным эффектом обладают системы на основе салициловой кислоты и 1.4-фенилендиамина (72.9%), а также салициловой кислоты и 4-аминоантипирина (82.1%). Скорость коррозии стали в ряду анилинов уменьшается в порядке анилин > N,N-диметиланилин > N,N-диэтиланилин, за исключением систем с наиболее сильными из рассматриваемых кислот – щавелевой ($pK_a = 1.25$) и 5-сульфосалициловой ($pK_a = 2.51$), для которых наблюдается обратная зависимость. При этом большинство этих систем оказались не эффективны. Лишь две из них, в случае с бензойной кислотой, продемонстрировали невысокий защитный эффект, не превышающий 14.2%.

В системах, содержащих этаноламины, скорость коррозии увеличивается в ряду МЭА < ДЭА < ТЭА для случаев с салициловой, сульфосалициловой, малоновой, винной и лимонной кислотами. В системах с бензойной,

никотиновой, щавелевой и янтарной кислотами скорость коррозии изменяется в обратной последовательности. Наилучший защитный эффект при этом, наблюдается для аминокарбоксилатной системы бензойная кислота – ТЭА и достигает 54.6%. В остальных случаях значения защитного эффекта небольшие и изменяются в диапазоне 3.3-49.6%.

Все системы, содержащие замещенные нитроанилины, обладают защитным эффектом в диапазоне 1.7-71.3%. При этом во всех случаях степень защиты возрастает в ряду п-нитроанилин < м-нитроанилин < о-нитроанилин. Наибольшее значение защитного эффекта наблюдается для системы о-нитроанилин – 5-сульфосалициловая кислота (71.3%). В ранее опубликованных работах уже отмечалась ингибирующая способность нитроанилинов по отношению к углеродистой стали в кислых средах и синергетический эффект иодид-ионов [22].

Аминокарбоксилатные системы, содержащие в качестве основания бензидин демонстрируют величину защитного эффекта от отрицательных значений до 63.8% в случае с бензойной кислотой. Аналогичным же образом ведут себя системы с 4-аминоантипирином, демонстрируя защитную способность до 78.3% так же для случая с бензойной кислотой. Антикоррозионные свойства чистого 4-аминоантипирина и ряда его производных ранее также были изучены по отношению к различным типам стали в кислых средах и описаны в литературе [23].

Наименее эффективными оказались системы с никотиновой и щавелевой кислотами, а так же композиции содержащие в качестве основания незамещенный анилин и его N,N-диметил- и диэтил - производные.

Во всех исследованных системах не наблюдается какой-либо четкой зависимости защитного эффекта от кислотности или основности входящих в их состав компонентов. Например, значения рКа для бензойной и никотиновой кислоты очень близки (4.204 и 4.85 соответственно). Однако при этом 13 из 14 систем с бензойной кислотой обладают защитным эффектом в довольно широком диапазоне (10.8-78.3%), в то время как почти все системы с никотиновой кислотой демонстрируют отрицательный результат.

4. Выводы

В результате проведенных исследований установлено, что аминокарбоксилатные системы во многих случаях являются эффективными ингибиторами коррозии по отношению к углеродистой стали в нейтральной среде. Десятисуточный эксперимент показал, что защитный эффект при стехиометрическом соотношении исходных компонентов проявляется более чем у половины композиций в широком диапазоне значений от 1.7 до 82.1%. Какой-либо четкой зависимости защитного эффекта аминокарбоксилатных систем, охватывающей одновременно весь спектр рассматриваемых соединений, от кислотности или основности компонентов (рК в воде) не выявлено. Имеются лишь частные случаи прямой или обратной корреляции указанных величин от природы компонентов аминокарбоксилатных систем в рядах однотипных или изомерных соединений. Зависимостей величины защитного эффекта от числа карбоксильных групп в кислотах и аминогрупп в аминах, так же не выявлено. Поэтому предсказать антикоррозионную активность таких систем основываясь на литературных данных о константах кислотности или основности, не представляется возможным. В связи с этим при исследовании подобных систем, их антикоррозионную эффективность необходимо определять только экспериментальным путём.

Литература / References

- [1] Takeda, N., Matsuoka, T. & Gotoh, M. (2010). Potentiality of IMAC as sample pretreatment tool if food analysis for veterinary drugs. *Chromatographia*, 72 (1/2), 127-131
- [2] Sharygina, E. Ju. (2021). Osobennosti podbora dispergatora dlja polimer-silikatnyh krasok na vodnoj osnove. LVI Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferenciya «World science: problems and innovations». Penza: MCNS «Nauka i Prosveshhenie»
- [3] Takahashi, K., Bardwell, J.A., MacDougall, B. & Graham, M.J. (1992). Mechanism of anodic dissolution and passivation of iron—II. Comparison of the behavior in

- neutral benzoate and acetate buffer solutions. *Electrochimica Acta*, 3(37), 489-494. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)87040-7](https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)87040-7)
- [4] Rammelt, U., Kohler, S. & Reinhard G. (2008). EIS characterization of the inhibition of mild steel corrosion with carboxylates in neutral aqueous solution. *Electrochimica Acta*, 23(53), 6968-6972. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.01.004>
- [5] Zhenglin, Tang. (2019). A review of corrosion inhibitors for rust preventative fluids. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 4(23), 100759. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2019.06.003>
- [6] Vuorinen, E., Kralmran, E. & Focke, W. (2004). Introduction to vapour phase corrosion inhibitors in metal packaging. *Surface Engineering*, 4(20), 281-284. <https://doi.org/10.1179/026708404225016481>
- [7] Ormellese, M., Lazzari, L., Goidanich, S., Fumagalli, G., Brenna, A. (2009). A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete. *Corrosion Science*, 12(51), 2959-2968. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.08.018>
- [8] Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, ASTM G-5. (2004). *American Society for Testing and Materials*
- [9] Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals (ASTM G-31). (2004). *American Society for Testing and Materials*
- [10] Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens (ASTM G-1). (2003). *American Society for Testing and Materials*
- [11] Valdez, B., Schorr, M., Cheng, N., Beltran, E. & Salinas, R. (2018). Technological applications of volatile corrosion inhibitors. *Corrosion Reviews*, 36(3), 227-238. <https://doi.org/10.1515/correv-2017-0102>
- [12] Bjegovic, D. & Miksic, B. (1999). Migrating Corrosion Inhibitor Protection of Concrete. *MP, NACE International*
- [13] Rosignoli, D., Gelner, L. & Bjegovic, D. (1995). Anticorrosion Systems in the Maintenance, Repair & Restoration of Structures in Reinforced Concrete. *International Conference of Corrosion in Natural & Industrial Environments: Problems and Solutions, Italy*
- [14] Ansari, F.A., Verma, C., Siddiqui, Y.S., Ebenso, E.E. & Quraishi, M.A. (2018). Volatile corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys: A review. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 2(7), 126-150. [10.17675/2305-6894-2018-7-2-2](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-2-2)
- [15] Dinodi, N., Nityananda A.Sh. (2014). Alkyl carboxylates as efficient and green inhibitors of magnesium alloy ZE41 corrosion in aqueous salt solution. *Corrosion Science*, 85, 411-427. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.052>
- [16] Liu, J.Z., Cai, J.S., Shi, L., Zhao, D., Chen, C.C., Jiang, Q. & Sha, J.F. (2017). Corrosion behavior of carbon steel in chloride contaminated simulated concrete pore solution with carboxylate of benzoic acid and dimethylethanamine. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 64(5), 555-562. <https://doi.org/10.1108/ACMM-03-2016-1654>
- [17] Altsybeeva, A.I., Tronova, E.A. & Burlov, V.V. (2014). Hydrocarbon-soluble metal corrosion inhibitors. II. Physicochemical aspects of inhibitor action. Amides and salts of carboxylic acids. *International Journal Corrosion and Scale Inhibition*, (3), 160-166. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2014-3-3-160-166>

- [18]Cao, S., Liu, D., Ding, H., Lu, H., Gui, J. (2020). Towards understanding corrosion Inhibition of sulfonate /carboxylate functionalized ionic liquids: An Experimental and Theoretical Study. *Journal of Colloid and Interface Science*, (579), 315-329. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.04.019>
- [19]Kuznetsov, Yu.I. (2016). Organic corrosion inhibitors: where are we now? A review. Part II. Passivation and the role of chemical structure of carboxylates. *International Journal Corrosion and Scale Inhibition*, 5(4), 282–318. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2016-5-4-1>
- [20]GOST-2874-82. Drinking water. Hygienic requirements and quality control. Retrieved from https://online.zakon.kz/Document/?doc_id=30078278&pos=65;-54#pos=65;-54
- [21]ISO 8407-2021. Corrosion of metals and alloys – Removal of corrosion products from corrosion test specimen. Retrieved from <https://www.iso.org/ru/standard/71866.html>
- [22]Ojo, F.K., Adejoro, I.A., Akromie, K., Ogundeyi, B., Oyeka, E.E. (2018). Effect of Iodide Ions on the Inhibitive Performance of O-, M-, P-Nitroaniline on Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution. *Journal Applied Sciences and Environmental Management*, 22(5), 775-782. <https://doi.org/10.4314/jasem.v22i5.32>
- [23]El-Rehim, S.S.A., Ibrahim, M.A.M. & Khaled, K.F. (1999). 4-Aminoantipyrine as an inhibitor of mild steel corrosion in HCl solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, (29), 593–599. <https://doi.org/10.1023/A:1003450818083>

Көміртекті болаттың ағынды сулардағы коррозия процесіне аминокарбоксилатты ингибиторлар әсері

Э. Амангельдиева, И. Хамидолла, С. Сагиндикова, Н. Акатьев*

М. Өтемісов атындағы Батыс Қазақстан университеті, Орал, Қазақстан

*Корреспонденция үшін автор: niko_aikidzin@mail.ru

Андатпа. Мақалада СТЗСП2-ГП2 болатына қатысты ағын суындағы органикалық қышқылдар мен аминдерге негізделген екі компонентті аминокарбоксилат жүйелерінің коррозияға қарсы белсенділігін зерттеу нәтижелері келтірілген. 9 органикалық қышқылға (бензой қышқылы, салицил қышқылы, 5-сульфосалицил қышқылы, никотин қышқылы, құмырсқа қышқылы, малон қышқылы, янтарь қышқылы, шарап қышқылы) негізделген 126 жүйе және $1 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ концентрациясындағы 14 амин зерттелді. Бұл жүйелерде кең ауқымды қорғаныс әсері бар екендігі көрсетілді. Коррозияға қарсы композициялар алу үшін қолданылатын қосылыстардың табиғатына қорғаныс әсерінің бірқатар тәуелділіктері анықталды. Жұмыста ароматты және алифатты қышқылдар мен аминдер зерттелген. Олардың ішінде бір, екі және үш негізді қышқылдар, сондай-ақ құрамында бір және екі амин тобы бар, оның ішінде N, N - алмастырылған аминдер зерттелді. Жүргізілген зерттеулер барысында аминокарбоксилат негізінде коррозияға қарсы ингибиторлар синтезделді. Қорғаныс қабықшасы металл атомдарының ингибитордың және коррозиялық орта иондарының химиялық өзара әрекеттесуінің өнімі болып табылады. Ингибиторлардың жылдамдығы концентрацияға тәуелділігі зерттелді. Ингибиторларды қолдану арқылы коррозиядан қорғау әлемдік тәжірибеде қолданылған ең перспективалы әдістердің бірі болып табылады. Ингибиторлардың әсерінен коррозияға төзімділік металдар бетіндегі органикалық заттардың иондары мен молекулаларының физикалық және химиялық адсорбциясының нәтижесі болып табылады. Органикалық қосылыстардың әртүрлі түрлері материалдарды қорғау үшін коррозия ингибиторлары ретінде кеңінен қолданылады. Өнеркәсіпте қолданылатын ең тиімді ингибиторлар органикалық қосылыстар болып табылады, олардың құрамында негізінен оттегі, күкірт және азот атомдары бар және олардың молекулаларында көптеген байланыстар бар, соның арқасында олар металдар бетіне адсорбцияланады.

Негізгі сөздер: аминокарбоксилаттар, тежегіштер, жемірілу процесі, металл қорғанысы, қорғаныс эффектісі, коррозия жылдамдығы, коррозияға қарсы екі компонентті тежегіштер.

Аминокарбоксилатные ингибиторы коррозии углеродистой стали в водопроводной воде

Э. Амангельдиева, И. Хамидолла, С. Сагиндикова, Н. Акатьев*

Западно-Казахстанский университет им. М. Утемисова, Уральск, Казахстан

*Автор для корреспонденции: niko_aikidzin@mail.ru

Аннотация. В статье представлены результаты исследования антикоррозионной активности двухкомпонентных аминокарбоксилатных систем на основе органических кислот и аминов в водопроводной воде по отношению к стали СТЗСП2-ГП2. Исследовано 126 систем на основе 9 органических кислот (бензойная кислота, салициловая кислота, 5-сульфосалициловая кислота, никотиновая кислота, муравьиная кислота, малоновая кислота, янтарная кислота, винная кислота) и 14 аминов в концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹. Исследования проводились методом потери массы стальных пла-

стинок. Показано, что такие системы обладают широким диапазоном защитного эффекта. Выявлены ряд зависимостей защитного эффекта от природы соединений, применяемых для получения антикоррозионных композиций. В работе исследованы как ароматические, так и алифатические кислоты, и амины. В их числе изучены одно-, двух- и трёхосновные кислоты, а так же амины, содержащие одну и две аминогруппы, в том числе N,N-замещенные. В ходе проведенных исследований были синтезированы антикоррозионные ингибиторы на основе аминокарбоксилата. Защитная пленка является продуктом химического взаимодействия атомов металла ингибитора и ионов агрессивной среды. Исследована концентрационная зависимость скорости ингибиторов. Защита от коррозии с помощью ингибиторов является одним из наиболее перспективных методов, нашедших применение в мировой практике. Коррозионная устойчивость, вызываемая ингибиторами, является результатом физической и химической адсорбции поверхностью металлов ионов и молекул органических веществ. Различные типы органических соединений широко используются в качестве ингибиторов коррозии для защиты материалов. Наиболее эффективными ингибиторами, используемыми в промышленности, являются органические соединения, которые в основном содержат атомы кислорода, серы и азота имеют многочисленные связи в своих молекулах, благодаря которым они адсорбируются на поверхности металлов.

Ключевые слова: аминокарбоксилаты, ингибирование, коррозия, защита металлов, защитный эффект, скорость коррозии, двухкомпонентные ингибиторы коррозии.

Influence of fluxing additives on aluminothermic synthesis of aluminum borides

I. Allan^{1,2}, S. Aknazarov^{1,2}, O. Golovchenko^{1,2}, O. Bairakova², Ye. Ponomareva², A. Mutushev^{1,2*}

¹al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²«Zhalyn» LLP, Almaty, Kazakhstan

*Corresponding author: alibek_090@mail.ru

Abstract. In the article, the influence of fluxing additives on the kinetics of the process and the yield of the alloy is investigated. It has been proven that the use of fluoride salts, in particular CaF_2 , in an amount from 15.0 to 18.0% contributes to an increase in the burning rate of the charge, the formation of mobile liquid slags that improve phase separation; at 6.7-8.0%, the maximum yield of the alloy occurs. The features of the use of fluxing additives in aluminothermic processes, the dependences of the charge burning rate based on the B_2O_3 -Al system on the amount of flux were determined. The choice of a flux and the determination of its optimal amount, which provides the necessary physicochemical properties of the slag melt, which contributes to the formation of an ingot of aluminum borides, more complete phase separation, were carried out, experiments were carried out using: calcium oxide, fluorspar, potassium chlorides, potassium tetrafluoroborate in various combinations. The effectiveness of using potassium tetrafluoroborate as a fluxing additive mixed with fluorspar to increase the yield of the alloy and increase the boron content in it is analyzed.

Keywords: aluminum, boric anhydride, fluxes, boride, SHS, slag, phase separation.

1. Кіріспе

Машина жасау үшін қорытпаларды өндірудің әзірленген жоғары энергетикалық технологиясы қалдықсыз өндіріс талаптарын толығымен қанағаттандырады. Бор және алюминий қорытпаларын алу процесі ғылымдағы салыстырмалы түрде жаңа бағыт - өздігінен таралатын жоғары температуралық синтез режимінде химиялық реакциялардың энергиясын пайдалануға негізделген. Өздігінен таралатын жоғары температуралық синтез (ӨЖС) технологиясын енгізу оңай, кезеңдері аз, жоғары тазалықтағы мақсатты өнімдерді алуға мүмкіндік береді және энергияны қажет етпейді. Сонымен қатар, ӨЖС-синтезі коммерциялық қосалқы өнімдерді алуға мүмкіндік береді, күрделі аспаптар мен кешенді тазарту шараларын қажет етпейді және экологиялық таза.

Бұл жұмыста ӨЖС режимінде бор ангидридінен алюминий боридтерін алудың алюминотермиялық әдісі зерттелді, бұл экзотермиялық реакциялардың жоғары энергиялары есебінен берілген құрамдағы материалдар мен қорытпаларды алуға мүмкіндік береді.

Алюминий боридтерін алу өте күрделі технологиялық процесс. Бор ангидридін пештік алюминотермиялық тотықсыздандыруға негізделген әдістер ең көп зерттелген. Бұл процестің ұзақтығы 1.5 күнді құрайды [1-3]. Бор ангидриді қиын тотықсыздандырылатын оксидтердің бірі болғандықтан және алынған алюминий оксидінің балқу температурасы жоғары болғандықтан, ұзақ уақыт бойы қанағаттанарлық технологиялық нәтижеге қол жеткізу мүмкін болмайды. Қоспаны 1773 K дейін қыздырғанда да қож тәрізді масса пайда болады,

одан алюминий боридтерін алу көп еңбекті қажет ететін процесс. ӨЖС технологиясын қолдану және сәйкес флюстік компоненттерді таңдау одан әрі пайдалану үшін мақсатты компонентті және тауарлық шлактарды алудың жоғары дәрежесі бар боридтерді алу процесін оңтайландыруға мүмкіндік береді.

Бор-алюминий қорытпаларын өндіруде флюстерді пайдалану процесін оңтайландыру үшін сілтілі және сілтілі жер металл галогенидтерінің қоспаларын пайдалануға болады. Мұндай қоспалар ыңғайлы, өйткені оларды беттік керілуді азайту және балқыманың сулануын жақсарту арқылы ӨЖС режимінде бақыланатын тығыздығы мен балқу температурасы бар қорытпаларды алуға болады. Айта кету керек, басқалары бірдей, балқытылған хлоридтер қатты беттерді тиісті металдардың фторидтерінен жақсырақ ылғалдандырады [1,2].

Аралас флюстік қоспалардың қасиеттері көбінесе бастапқы тұздардың қасиеттеріне байланысты. Соңғы жылдары балқытылған фторидтер флюстерінде алюминий боридтерін алу әдісі ерекше қызығушылық тудырады [2,3].

Бұл технологияны әзірлеу үшін боридтерді өздігінен таралатын жоғары температуралық синтез әдісімен алу мүмкіндігін бағалау үшін есептеулер жүргізілді.

B_2O_3 -Al жүйесінің жану заңдылықтары пештен тыс алюминотермиялық әдіспен эксперименталды түрде зерттелді. Флюсті қоспалар мөлшерінің процестің параметрлеріне - кинетикасына, қажетті жылу, температура, мақсатты компоненттің шығымы - әсері анықталды.

Флюсті қоспалардың алюминотермиялық шихталардың балқу жылдамдығына әсері олардың тотықсыздану процесіндегі технологиялық рөлімен анықталады. Шихтаның құрамына флюстерді енгізудің негізгі мақсаты металл және қож фазаларын неғұрлым толық бөлуді қамтамасыз ететін белгілі бір физика-химиялық сипаттамалары бар шлак балқымаларын алу болып табылады. Негізгі флюсті материалдарға кальций мен магний оксидтері, плавикті шпаты жатады. Олардың процестің жылдамдығына әсері әртүрлі.

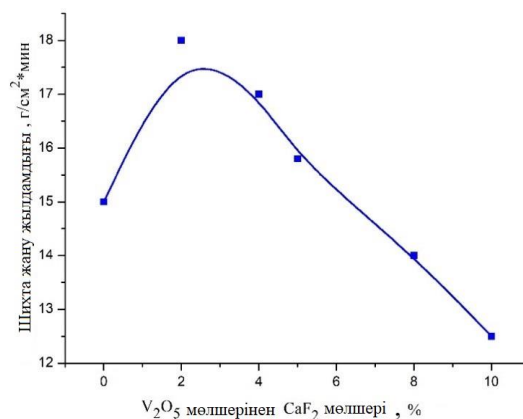
Шихтаның құрамына кальций мен магний оксидтерін енгізу кезінде реакцияның басталуының күрт күшеюі байқалмайды. Шихтада қолданылатын, балқу температурасы технологиялық температурадан асатын қатты кальций оксиді сұйық жоғары алюминий тотығы бар шлактарда еру есебінен балқымаға өтеді. Экзотермиялық реакциялардың жылуы есебінен балқу, кальций мен магний оксидтері балқыманың температурасын және соның салдарынан тұтастай алғанда шихтаның жану жылдамдығын төмендетеді. Титан, ванадий, ниобий және басқа қорытпалардың ферроқорытпаларын балқыту кезінде осы оксидтердің қосылуына байланысты шихтаның балқу жылдамдығының төмендеуінің заңдылықтары [4,5] белгіленген.

Шихтаның жану жылдамдығына плавикті шпат қоспалары басқаша әсер етеді. Алюминотермиялық тотықсыздануды плавикті шпатпен активтендіру, ең алдымен, оның таза алюминий оксидінің балқу температурасымен салыстырғанда балқыманың сұйықтану температурасының төмендеуіне байланысты алюминий тотығын еріту қабілетімен түсіндіріледі [5]. Бұл, біріншіден, тотықсыздандырғыш бөлшектердің бетінен қатты оксидті қабықшаны кетіруге көмектеседі, екіншіден, глиноземнің еруін қамтамасыз етеді. Нәтижесінде сұйық балқымалардың өзара әрекеттесуінің басталу температурасы төмендейді және реагенттердің олардың диффузиясы жеңілдейді, бұл, шамасы, жану жылдамдығының да, металл шығымының да жоғарылауын түсіндіреді. 1-суретте шихтада кальций оксиді CaO және плавикті шпат CaF₂ болған кезде ванадийдің жануы кезінде шихтаның жану жылдамдығының графикалық тәуелділігі көрсетілген [6].

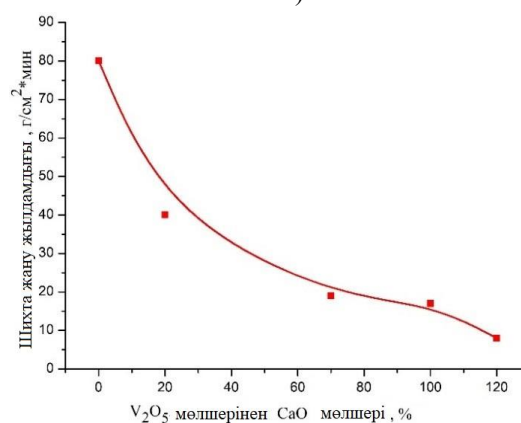
2. Әдістер және материалдар

Флюстың жану жылдамдығына және қорытпаның шығымына әсерін зерттеу үшін құрамында кальций оксиді және кальций фториді бар шихтамен тәжірибелер жүргізілді. Оксид мөлшері алюминий мөлшерінің 10-нан 50%-ға дейін өзгерді. Барлық тәжірибелерде негізгі компоненттердің құрамы тұрақты болып қалды, тек флюстік қоспалардың құрамы өзгерді. Шихтаның барлық компоненттері бірдей гранулометриялық құрамға ие болды. Қолданар алдында кальций оксиді күйдірілді. 2-суретте бор оксиді мен алюминийге негізделген жүйенің жану жылдамдығының флюстік қоспалар мөлшеріне графикалық тәуелділігі көрсетілген.

CaO-ны флюс ретінде қосқанда жану жылдамдығының төмендеуінің себебі кальций оксидін балқыту үшін жылу шығыны есебінен шихтаның жануын нашарлататын процесс температурасының төмендеуі болып табылады [6].

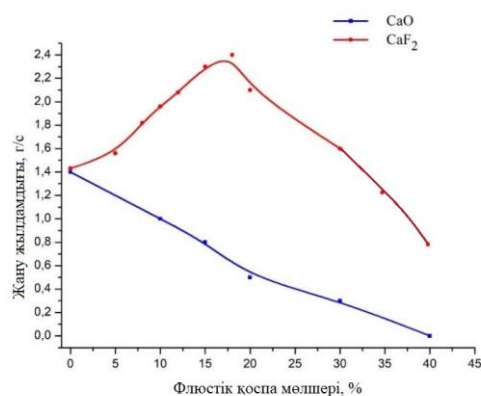


а)



б)

1-сурет. V₂O₅-Al жүйесінің шихтаның жану жылдамдығына флюстік қоспа мөлшерінің әсері



2-сурет. B₂O₃-Al жүйесі негізінде шихтаның жану жылдамдығының флюс мөлшеріне тәуелділігі

Фторидті тұздардың қосылуы фазалардың бөлінуін жақсартатын жылжымалы сұйық шлактардың пайда болуына ықпал етеді.

ӨЖС режимінде алюминотермиялық тотықсыздану кезінде оксидтерден металдар мен қорытпаларды алу дәрежесі бірқатар факторларға байланысты. Солардың бірі - металл және шлак фазаларының толық бөлінуі және құйманың түзілуі. Алюминотермиялық процестің құрамдас бөлігі болып табылатын шлақтың құрамы балқыманың физика-химиялық қасиеттерін анықтайды: тұтқырлық, қату температурасы, фазааралық әрекеттесу, беттік қасиеттері, тығыздығы, қож компоненттерінің термодинамикалық белсенділігі және т.б.

Алюминотермиялық процестің спецификалық ерекшелігі қождың үлкен көптігі және дисперсті тамшылар түріндегі металл фазасының пайда болуы, металл бөлшектерінің шөгуі нәтижесінде қорытпа құймасы түзіледі. Сондықтан қож балқымасының тұтқырлығы металл құймаларының түзілу процесінің жылдамдығына әсер етеді. Бұл әсер ең алдымен металдың тұндыру жылдамдығы тұтқырлыққа кері пропорционалды болуымен көрінеді. Сонымен қатар, қождың тұтқырлығының жоғарылауы әртүрлі өлшемдегі металл тамшыларының соқтығысу тиімділігін төмендетеді және оның қосылу уақытын арттырады және

нәтижесінде қожда қалған түйіршіктер түріндегі жоғалтуларды арттырады [7].

Қождың тұтқырлығы көбінесе процестің техникалық-экономикалық көрсеткіштерін анықтайды. Алюминотермиялық шлактардың негізгі құрамдас бөлігі алюминий оксидінің тұтқырлығы балқу температурасына жақын жерде салыстырмалы түрде төмен және 0.06 Па·с, ал 2373 К температурада 0.05 Па·с құрайды [8]. 1-кестеде бор қорытпаларын алу үшін алюминотермиялық процестер кезінде түзілетін боры бар шлактардың құрамы және олардың әртүрлі температурадағы тұтқырлығы көрсетілген [8].

1-кесте. Құрамында боры бар шлактардың химиялық құрамы және тұтқырлығы

Шлак нөмірі	Химиялық құрамы, %				Тұтқырлық, Па·с, температурада, К							Кристаллизация басталу температурасы, К
	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	B ₂ O ₃	2173	2123	2073	2023	1973	1873	1773	
1	70.1	12.0	6.5	8.8	—	—	0.12	0.12	0.17	0.70	1.51	1993
2	60.7	19.0	5.1	7.7	—	—	0.15	0.15	0.16	0.36	4.00	1863
3	72.5	21.2	2.6	1.8	—	—	0.14	0.13	0.14	1.15	—	1933

2023-2073 К температурада шлақтың тұтқырлығы 0.15 Па·с аспайды. Еріген қождың температурасы төмендеген сайын оның кристалдануы басталады, ал қорытпаның түзілген тамшылары шлакта «қалып қалады».

Құйманың түзілу процесі мен қорытпаның толық алынуына балқымалардың тығыздығы да әсер етеді. Кейбір алюминотермиялық қорытпалардың және кальций, барий, бор, титан, кремний сияқты элементтері бар негізгі қорытпалардың тығыздығы алынған қождың тығыздығына жақын болуы мүмкін, г/см³: Ва – 3.57; Са – 1.44; Ti – 4.11; В – 2.3 [9]; Al₂O₃ - 3.0 [10]; алюминий боридтері – 2.8-3.19 [11], бұл құйма түзілудің қалыпты процесінің бұзылуына әкеледі. Алюминий тотығы қожының тығыздығының төмендеуі бүкіл балқыма температурасының жоғарылауымен мүмкін болады, 200°C жоғарылау қож тығыздығын 0.05–0.07 г/см³ төмендетеді [13]. Бор ангидридін тотықсыздану процесінің температурасында шлақтың тығыздығы 2.7-2.6 г/см³ [12,13].

Сондықтан қождың оңтайлы тығыздығы мен металл компонентінің беттік керілуін қамтамасыз ететін физика-химиялық қасиеттері бар балқыманы алу үшін алюминотермиялық шихтаға флюстік қоспалар енгізіледі.

Бор-алюминий қорытпаларын өндіруде флюстерді пайдалану процесін оңтайландыру үшін сілтілі және сілтілі жер металл галогенидтерінің қоспаларын пайдалануға болады. Мұндай қоспалар ыңғайлы, өйткені оларды беттік керілуді азайту және балқыманың сулануын жақсарту арқылы ОЖС режимінде бақыланатын тығыздығы мен балқу температурасы бар қорытпаларды алуға болады. Айта кету керек, басқалары бірдей, балқытылған хлоридтер қатты беттерді тиісті металдардың фторидтерінен жақсырақ ылғалдандырады [12].

Флюстік қоспалардың қасиеттері көбінесе бастапқы тұздардың қасиеттеріне байланысты. Соңғы жылдары балқытылған фторидтер флюстерінде алюминий боридтерін алу әдісі ерекше қызығушылық тудырады [13].

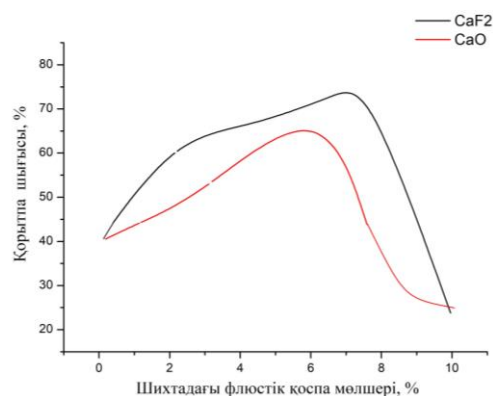
Алюминий боридтерінің құймасының түзілуіне ықпал ететін қож балқымасының қажетті физикалық-химиялық

қасиеттерін қамтамасыз ететін флюсті таңдау және оның оңтайлы мөлшерін анықтау үшін фазаларды неғұрлым толық бөлу, мыналарды қолдану арқылы тәжірибелер жүргізілді: кальций оксиді, плавикті шпат, натрий және калий хлоридтері, әртүрлі комбинациялардағы калий тетрафторбораты қолданылды.

Барлық тәжірибелерде шихтаның негізгі құрамдас бөліктерінің - B₂O₃, Al, KNO₃-тің ұсақтығы мен қатынасы өзгеріссіз қалды, тек флюсті қоспалардың мөлшері мен құрамы өзгерді.

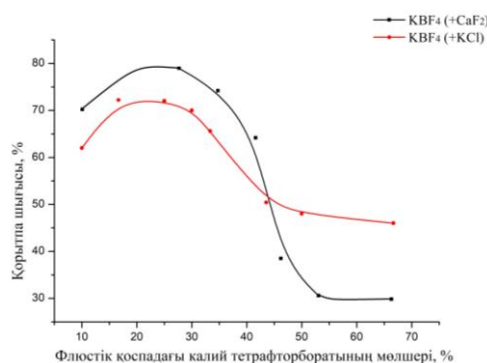
Al-B жүйесі үшін флюс ретінде кальций оксидін пайдалану реакция өнімдерінің фазалық бөлінуіне және бір қорытпа құймасының түзілуіне ықпал етпейді. Процестің экзотермиялық реакцияларының жылуы есебінен балқу, кальций оксиді балқыманың жалпы температурасын төмендетеді, бұл шлақтың реологиялық қасиеттерін нашарлатады.

Белгілі бір шекке дейін флюс ретінде шихтаға плавикті шпатты енгізу фазалардың бөлінуін және қорытпа құймасының түзілуін жақсарттады (3-сурет).



3-сурет. Қорытпа шығысына флюс мөлшерінің әсерінің графикалық тәуелділігі

Сілтілік металдардың хлоридті және фторидті тұздарының флюс ретіндегі әсерінің графикалық тәуелділігі 4-суретте көрсетілген.



4-сурет. Борид қорытпасының шығуының хлорид пен фторидті тұздардың қолданылуына тәуелділігі

Белгілі бір шекке дейін хлорид тұздарын қосу балқымалардағы беттік керілудің төмендеуіне және процестің басында температураның төмендеуіне және фазалардың бөлінуінің жақсаруына әкеледі. Бірақ сонымен бірге хлоридтерді пайдалану экономикалық тиімді емес және экологиялық қауіпсіз емес.

Қорытпаның шығымдылығын арттыру және ондағы бор құрамын арттыру мақсатында плавикті шпатпен араластырылған калий тетрафторборатын флюстік қоспа ретінде пайдалану мүмкіндігі зерттелді. Флюстік қоспаның оңтайлы мөлшерін анықтау үшін калий тетрафторборатының әртүрлі мөлшерімен тәжірибелер жүргізілді.

5-суретте ӨЖС режимінде алынған алюминий борид қорытпасының үлгісі көрсетілген. Қорытпа үлгілері РСА әдісімен элементтік құрамы бойынша талданды.

3. Зерттеу нәтижелері және оны талқылау

2 және 3 кестелерінде флюс ретінде CaF_2 және оның KBF_4 қоспасы қолданылатын қорытпалардың элементтік құрамы көрсетілген. Қорытпаның төрт нүктесінде алынған спектрлердің орташа мәндері берілген.

2-кесте. Қорытпаның элементтік құрамы (флюс CaF_2)

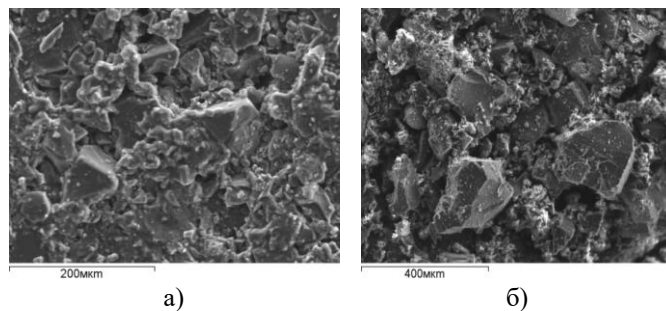
Спектр	B	O	Al	Si	K	Ca	Fe
Спектр 1	68.31	16.50	11.94	0.71	0.13	2.23	0.19
Спектр 2	67.94	16.64	12.12	0.93	0.08	2.18	0.11
Спектр 3	65.58	18.82	12.23	0.92	0.07	2.21	0.16
Орташа	67.28	17.32	12.10	0.86	0.09	2.21	0.15
Станд. ауытқу	1.48	1.30	0.15	0.12	0.03	0.02	0.04
Макс.	68.31	18.82	12.23	0.93	0.13	2.23	0.19
Мин.	65.58	16.50	11.94	0.71	0.07	2.18	0.11

3-кесте. Қорытпаның элементтік құрамы (флюс CaF_2 және KBF_4)

Спектр	B	O	Al	Si	K	Ca	Fe
Спектр 1	80.19	13.09	5.62	0.32	0.04	0.71	0.04
Спектр 2	79.90	13.23	5.71	0.42	0.02	0.69	0.02
Спектр 3	77.88	15.10	5.82	0.42	0.02	0.71	0.04
Орташа	79.32	13.81	5.72	0.39	0.03	0.70	0.04
Станд. ауытқу	1.25	1.13	0.10	0.06	0.01	0.01	0.01
Макс.	80.19	15.10	5.82	0.42	0.04	0.71	0.04
Мин.	77.88	13.09	5.62	0.32	0.02	0.69	0.02



5-сурет. Алюминий борид қорытпасы

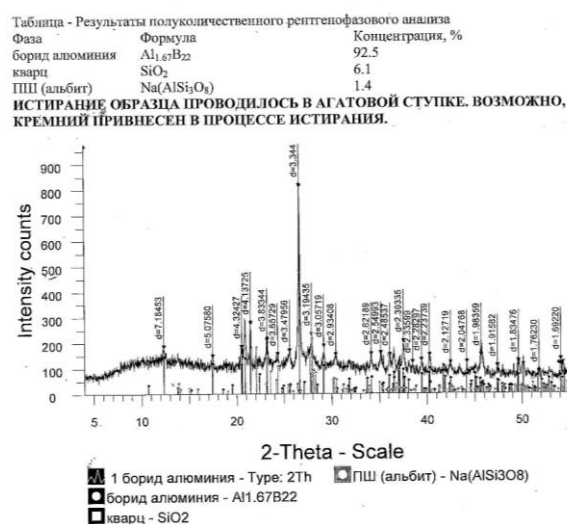


6-сурет. Алюминий борид қорытпаларының құрылымы: а – үлгі 1, б – үлгі 2

Талдау нәтижелері қоспаны пайдалану бордың қорытпаға алынуын арттыруға мүмкіндік беретінін көрсетті.

50 г B_2O_3 -тен бордың максималды 100% алуы 15.52 г бор болуы керек. Жүргізілген талдаулар бойынша салмағы 31.31-36.10 г құймаларда 12.85-13.80 г бор бар, сондықтан бордың алынуы 80.00-89.00% құрайды.

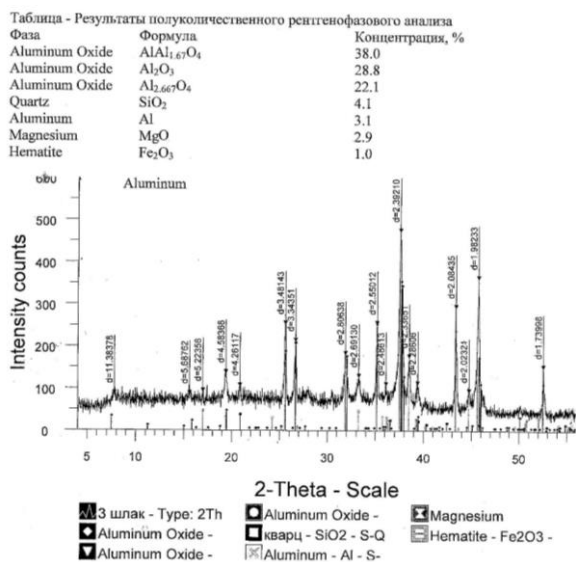
РФА талдау бойынша негізгі фаза алюминий борид - 92.50% (7-сурет).



7-сурет. Алюминий борид қорытпасының дифрактограмма үлгісі

Қорытпаның шығымдылығы теориялық 78.95% құрайды. Зерттеудің мақсаты - алюминий боридті ғана емес, сонымен қатар жанама өнімдерді, мысалы, клинкерлерді өндіруде алюминотермиялық шлактарды қолданудан тұратын синтез әдісінің қалдықсыздығы.

Алынған шлак үлгілері де фазалық құрамы бойынша талданды (8-сурет). Талдау боридтерді ӨЖС режимінде алу үшін алюминотермиялық процестің нәтижесінде алынған шлақтың жоғары глиноземді клинкерлерді өндіруге арналған шикізатқа қойылатын талаптарға сәйкес келетінін көрсетті, атап айтқанда алюминий оксидтерінің мөлшері 60% кем болмауы керек.



8-сурет. Шлактың дифрактограмма үлгісі

Алюминотермиялық тотықсыздану кезінде металдарды оксидтерден алу дәрежесі бірқатар физика-химиялық факторларға байланысты, олардың бірі металл және шлак фазаларының толық бөлінуіне байланысты. Алюминотермияның спецификалық ерекшелігі қождың салыстырмалы түрде үлкен көптігі және шлак балқымасының қалыңдығы арқылы тұндырылған дисперсті металл тамшыларынан қорытпа құймасының түзілуі болып табылады. Бастапқы компоненттердің түріне және қоспалардың мөлшеріне байланысты шлактардағы алюминий оксидінің мөлшері кең ауқымда өзгереді, бірақ оның негізгі құрамдас бөлігі болып қалады. Алюминий оксидінің балқу температурасына жақын алюминотермиялық шлактар салыстырмалы түрде төмен тұтқырлыққа ие - 0,06 Па·с, 2373 К – 0.05 Па·с [10].

Құрамында бор қорытпаларының шлактары 2023-2073 К температурада 0.15 Па·с тұтқырлықтан аспайды. Балқыма температурасының 1973 К дейін төмендеуімен қождың тұтқырлығы 1.35 Па·с дейін артады.

Сонымен қатар, алюминотермиялық шлақтың тығыздығы қорытпа құймасының түзілуін анықтайтын факторлардың бірі болып табылады және балқыма температурасына байланысты. Сонымен қатар, алюминотермиялық шлақтың тығыздығы қорытпа құймасының түзілуін анықтайтын факторлардың бірі болып табылады және балқыма температурасына байланысты.

Металл және шлак фазаларын барынша бөлу үшін белгілі бір физикалық-химиялық сипаттамалары бар шлак балқымасын алу үшін шихтаға флюстік қоспалар енгізіледі. Флюстік қоспалардың әсер ету процесінің жылдамдығына және фазалардың бөлінуіне тәуелділігін анықтау бойынша жүргізілген тәжірибелердің

нәтижелері $Al-B_2O_3$ жүйесінде плавикті шпатты пайдалану жылжымалы сұйықтықтың түзілуіне байланысты оңтайлы екенін көрсетті.

Сондықтан флюстік қоспаның мөлшерінің қорытпа шығымына әсерін анықтау үшін CaF_2 плавикті шпат пайдаланылды. Зерттелетін композицияларда $Al-B_2O_3$ пайыздық қатынасы өзгеріссіз қалды. Эксперименттік мәліметтер 3-суретте көрсетілген.

4. Қорытынды

Алюминий боридтерін алуда флюсті қоспалардың процестің кинетикасына және қорытпа шығымына әсері зерттелді, ең жақсы нәтиже плавикті шпатының 4.0-7.6% мөлшерінде алынды, бұл процестің жеткілікті температурасын, қождың тұтқырлығын және нәтижесінде фазалардың жақсы бөлінуін қамтамасыз етті. Флюс қоспасының одан әрі жоғарылауы қорытпа шығымының төмендеуіне әкелді. Бұл шихтаның жаппай жану жылдамдығының жоғарылауымен, бір қорытпа құймасын біріктіру уақытының азаюымен, балқыма тұтқырлығының жоғарылауымен және жылу жоғалтуымен шамадан тыс мөлшерде кальций оксидінің пайда болуы мүмкіндігімен түсіндіріледі.

Алюминий боридтерінің құймасының түзілуіне, фазалардың толық бөлінуіне ықпал ететін қож балқымасының қажетті физика-химиялық қасиеттерін қамтамасыз ететін флюсті таңдау және оның оңтайлы мөлшерін анықтау жүргізілді. Тәжірибелер: кальций оксиді, плавикті шпат, калий хлоридтері, әртүрлі комбинациялардағы калий тетрафторбораты қолданылды. Қорытпаның шығымдылығын арттыру және ондағы бор құрамын арттыру үшін калий тетрафторборатын плавикті шпатпен араластырылған флюстік қоспа ретінде пайдаланудың тиімділігі талданған.

Флюстік қоспалардың әсер ету процесінің жылдамдығына және фазалардың бөлінуіне тәуелділігін анықтау бойынша жүргізілген тәжірибелердің нәтижелері $Al-B_2O_3$ жүйесінде плавикті шпатты пайдалану жылжымалы сұйықтықтың түзілуіне байланысты оңтайлы екенін көрсетті.

Алғыс

Бұл зерттеу Қазақстан Республикасы Білім және Ғылым Министрлігінің Ғылым комитетінің қолдауымен АР08857190 "ӨЖС әдісімен әсер ететін заттардың экзотермиялық реакцияларының жылуы есебінен машина жасау үшін мақсатты материалдарды алудың қалдықсыз, жоғары энергетикалық технологиясын құру" гранты шеңберінде орындалды. Авторлар Қазақстан Республикасы Білім және Ғылым министрлігіне қаржылай қолдау көрсеткені үшін шын жүректен алғысын білдіреді.

Әдебиеттер / References

- [1] Luts, A.R. (2006). Self-propagating high-temperature synthesis of modifying master alloys and composite alloys in an aluminum melt with flux impurities (candidate dissertation). Russia, Samara
- [2] Kataev, A.A., Tkacheva, O.Yu., Molchanova, N.G., Zai-kov, Yu.P. (2019). Production of the Al-B master alloy by KBF_4 and B_2O_3 aluminothermic reduction in molten salt

- flux medium. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*, (3), 20-29. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-20-29>
- [3] Pliner, Yu.L., Ignatenko, G.F. (1967). Reduction of metal oxides by aluminum. *Moscow: Metallurgiya*
- [4] Dubrovin, A.S., Kuznetsov, V.L., Chirkov, N.A., Rusanov, L.L. (1968). Influence of salt additives on the rate of aluminothermic processes. *USSR Academy of Sciences. Metals*, (5), 79-88
- [5] Lyakishev, N.P., Pliner, Yu.L., Ignatenko, G.F., Lappo, S.I. (1978). *Aluminotermiya. Moscow: Metallurgiya*
- [6] Elliott, J.F., Gleiser, M., Ramakrishna, V. (1969). *Thermochemistry for steelmaking. Moscow: Metallurgiya*
- [7] Ravdel, A.A., Ponomareva, A.M. (1998). Quick Reference Physico-Chemical Variables. *SPb.: Special literature*
- [8] Efimov, A.I., Belorukova, L.P., Vasil'kova, I.V. & Chechev, V.P. (1983). *Svoystva neorganicheskikh soyedineniy (Spravochnik). Leningrad: Khimiya*
- [9] Popel', S.I. (1994). Surface phenomena in melts. *Moscow: Metallurgiya*
- [10] Alchagirov, B.B., Karamurzov, B.S., Taova, T.M. & Khokonov, Kh.B. (2011). Density and Surface Properties of Liquid Alkali and Low-Melting Metals and Alloys. *Nal'chik: KBGU*
- [11] Aknazarov, S.Kh., Bayrakova, O.S., Seisenova, A.B., Golovchenko, O.Yu., Ponomareva, E.A. & Allan, I.K. (2021). Synthesis of aluminum borides in the SHS regime. *Utility model patent of the Republic of Kazakhstan § 6589*
- [12] Allan, I.K., Seisenova, A.B., Aknazarov, S.Kh., Mutushev, A.Zh., Kapizov, O.S. & Golovchenko, N.Yu. (2021). Creation of a waste-free, high-energy technology for obtaining target materials for mechanical engineering due to the heat of exothermic reactions of reactants by the SHS method. *International conference of students and young scientists "Farabi alemi", Almaty, Kazakhstan*
- [13] Allan, I.K., Bayrakova, O.S., Ponomareva, E.A., Mutushev, A.Zh. & Aknazarov, S.Kh. (2021). Determination of the conditions for the synthesis of aluminum borides by the shs method. *XI International Beremzhanov Congress on Chemistry and Chemical Technology, Almaty, Kazakhstan*

Флюстік қоспалардың алюминий боридтерінің алюминотермиялық синтезіне әсері

И. Аллан^{1,2}, С. Акназаров^{1,2}, О. Головченко^{1,2}, О. Байракова², Е. Пономарева², А. Мутушев^{1,2*}

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

²«ҒӨТО «Жалын» ЖШС, Алматы, Қазақстан

*Корреспонденция үшін автор: alibek_090@mail.ru

Андатпа. Мақалада флюсті қоспалардың процестің кинетикасына және қорытпа шығымына әсері зерттеледі. 15.0-ден 18.0%-ға дейінгі мөлшерде фторидті тұздарды, атап айтқанда CaF_2 қолдану шихтаның жану жылдамдығының артуына, фазалардың бөлінуін жақсартатын жылжымалы сұйық шлактардың түзілуіне ықпал ететіні дәлелденген; 6.7-8.0% болғанда, қорытпаның максималды шығымы орын алады. Алюминотермиялық процестерде флюстік қоспаларды қолдану ерекшеліктері анықталған, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}$ жүйесіне негізделген шихтаның жану жылдамдығының флюстің мөлшеріне тәуелділігі анықталды. Алюминий боридтерінің құймасының түзілуіне, фазалардың толық бөлінуіне ықпал ететін қож балқымасының қажетті физика-химиялық қасиеттерін қамтамасыз ететін флюсті таңдау және оның оңтайлы мөлшерін анықтау жүргізілді. Тәжірибелер: кальций оксиді, плавикті шпат, калий хлоридтері, әртүрлі комбинациялардағы калий тетрафторбораты қолданылды. Қорытпаның шығымдылығын арттыру және ондағы бор құрамын арттыру үшін калий тетрафторборатын плавикті шпатпен араластырылған флюстік қоспа ретінде пайдаланудың тиімділігі талданған.

Негізгі сөздер: алюминий, бор ангидридi, флюстер, борид, ӨЖС , қож, фазалық бөліну.

Влияние флюсующих добавок на алюминотермический синтез боридов алюминия

И. Аллан^{1,2}, С. Акназаров^{1,2}, О. Головченко^{1,2}, О. Байракова², Е. Пономарева², А. Мутушев^{1,2*}

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²ТОО «Жалын», Алматы, Казахстан

*Автор для корреспонденции: alibek_090@mail.ru

Аннотация. В статье исследованы влияния флюсующих добавок на кинетику процесса и выход сплава. Доказано, что использование фторидных солей, в частности CaF_2 , в количестве от 15.0 до 18.0% способствует увеличению скорости горения шихты, образованию подвижных жидкотекучих шлаков, улучшающих фазоразделение; при 6.7-8.0% происходит максимальный выход сплава. Определены особенности использования флюсующих добавок в алюминотермических процессах, зависимости скорости горения шихты на основе системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}$ от количества флюса. Про-

веден выбор флюса и определение его оптимального количества, обеспечивающего необходимые физико-химические свойства расплава шлака, способствующего формированию слитка боридов алюминия, более полному фазоразделению. Были проведены эксперименты с использованием: оксида кальция, плавикового шпата, хлоридов калия, тетрафторбората калия в различных сочетаниях. Проанализирована эффективность использования в качестве флюсующей добавки тетрафторбората калия в смеси с плавиковым шпатом для повышения выхода сплава и увеличения в нем содержания бора.

Ключевые слова: *алюминий, борный ангидрид, флюсы, борид, СВС, шлак, фазоразделение.*

Prospects for the development of mineral resources of the largest mining enterprises in the short and long term periods of their activity.

Part I. Copper, iron

S.A. Akylbekov^{1*}, B.S. Uzhkenov²

¹Eurasian Group LLP, Astana, Kazakhstan

²Academy of Mineral resources of Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan

*Corresponding author: amr_rk@mail.ru

Abstract. On the basis of stock and published materials, the article reveals some potential of the earth's interior of the Republic, showing the possibility of expanding the mineral resource base of existing mining enterprises by reassessing and reassessing near-surface and searching for new deposits of medium and large depths. In the future, the creation of new territorial industrial complexes in some ore regions of Kazakhstan on the basis of approved reserves and projected mineral resources is not excluded. It is noted that: for copper, in addition to copper-porphyry, there are great prospects for identifying copper sandstones and shales; according to iron assessment, numerous geological and geophysical anomalies that have not been sufficiently or not studied at all, which have prospects for searching for deposits of both shallow, medium and large depths; It is recommended to reinterpret materials over the area of a large number of ore body outcrops, collapses and ore occurrences and consider them as criteria for prospecting for either deep deposits or placer prospecting; for bauxite raw materials - significant reserves are projected in areas of known deposits and ore occurrences, certain reserves can be identified in deposits of mining and mining chemical raw materials and, most importantly, analyze materials on depressions with coal deposits, under which large and super-large (unique) Al_2O_3 resources can be concentrated, as well as pay special attention to non-bauxite aluminum raw materials, where researchers predicted billions of dollars in reserves Al_2O_3 . It is concluded that existing and newly created enterprises will be provided with raw materials for many years.

Keywords: deposits, copper, iron, chromium, aluminum, analysis, reinterpretation, "deep-lying" anomalies, chromite placers, Lower Ili basin, new territorial complexes: Atameken, Taldykurgan, Akmol.

1. Введение

Устоявшиеся мнения о неистощаемых запасах твердых полезных ископаемых в недрах Республики и видах, охватывающих все элементы Д.И. Менделеева, полученные в результате довольно, можно сказать, превосходной изученностью дневной поверхности всеми доступными методами геологических исследований, в принципе близки к истине. Но в этих предложениях не участвуют перспективы недр средних и больших глубин, по которым редко когда осуществлялись положительные прогнозы из-за многих причин: в основном из-за отсутствия достоверных, реальных геологических ситуаций, данных о переменной мощности рыхлых мезо-кайнозойских отложений, физических свойств пород и других информации, зачастую не позволяющих обособить рудные объекты от нерудных, но главным образом, из-за большей ответственности при прогнозировании. В масштабе Республики изредка выполнялась оценка природы слабоинтенсивных «глубокозалегающих» наземных и высотных аэрогеологогеофизических и космических аномалий, из числа которых наибольший интерес на поиски месторождений полезных ископаемых представляют аномалии, имеющие преимущественно изометричную и/или полуконцентрическую форму. Объекты их, в зави-

симости от глубинной геологической ситуации на уровне определяемого количественными расчетами, могут быть перспективными: на стратиформные железомарганцевые, барит-полиметаллические руды атасуйского типа в случае, если она представлена углеродисто-кремнисто-карбонатными образованиями; на медно-перфиновые руды в случае представления аномалиеобразующего объекта гранодиоритами и перфировыми интрузиями топарского комплекса и на редкометалльные, если имеет место лейкократовые граниты пермского возраста. В зависимости от уровня эрозионного среза в районе последних могут быть выявлены участки золотого оруденения и другие попутные компоненты.

2. Основная часть

«Глубокозалегающие» изометричные, полукольцевые и дугообразные аномалии, по-видимому, представляют интерес и на поиски месторождений нефти и газа. Достаточно примеров, когда намечается их связь с расположением соляных куполов, подъемом подсолевых отложений [1] и даже непосредственно приуроченностью месторождений как к эпицентрам «глубокозалегающих» аномалий, так и в их градиентным частям.

На протяженных графиках «глубокозалегающие» аномалии выделяются выше уровня регионального поля, фиксируемого на фоне нормального составляющего геомагнитного поля. Предварительная оценка регионального поля показывает цифру, что его аномалиеобразующий источник располагается на границе коры и верхней мантии, т.е. на глубине внешней части литосферы, иначе глубину Мохоровичича (М), которую можно считать областью тонких материй. Всестороннее изучение регионального поля и его источника с привлечением результатов и других глубинных методов исследований, по-видимому, осветит некоторые чрезвычайно важные вопросы, касающиеся геодинамических обстановок на границе коры и мантии, мантии и внешнего ядра Земли (где водород в условиях высоких температур и давления наряду с другими веществами могут существовать в твердой фазе) и связанные с этими процессами закономерностей пространственного размещения потенциальных источников рудных месторождений различных генетических типов возможно и углеводородного сырья. На фоне регионального поля фиксируются локальные аномалии высоких порядков, характеризующихся разной интенсивностью, горизонтальных градиентов и площадей аномалиеобразующих объектов с расположением верхних кромок от близповерхностных до 5000 и более метров. Для нефтегазоносных районов начало глубин более 3000 метров. Таким образом, предполагается, что площади развития «глубокозалегающих» и сопряженных с ними локальных аномалий являются новым направлением поисков полезных ископаемых, требующих структурно-металлогенического районирования с последующим составлением прогнозных карт, обосновывающим перспективу освоения рекомендуемых объектов по степени срочности.

При перспективности «глубокозалегающих» аномалий средних и больших глубин в связи с их крупными размерами запасы их очевидно, будут значительными-стратегическими, долгосрочно обеспечивающими деятельность работающих и вновь создаваемых предприятий с применением новых технологий добычи полезных ископаемых. В случае высокой перспективности вновь выявленных локальных аномалий они, вместе с известными месторождениями, рудопоявлениями, ореоло-аномальными зонами, не получившими окончательную геологическую оценку, будут доизучаться. Объекты с положительной финансово-экономической характеристикой примет участие в развитии МСБ горнорудных предприятий в кратко и/или среднесрочные периоды их деятельности.

К примеру, не исключается выявление крупных запасов меди вблизи дневной поверхности и на средних глубинах как в пределах Жалтыркольского и Бутетского массивов, где работами геологического доизучения масштаба 1:200 000 прогнозируются очень крупные запасы медно-порфировых руд, намного превышающие миллионные при относительно высоких содержаниях меди ($>0.4-0.5\%$) и крупных запасов сопутствующих полезных ископаемых, в частности, золота. Предполагается, что такие прогнозные объекты не единичны на территории Республики, а объекты с умеренными прогнозными ресурсами и запасами многочисленны.

Пример по медно-порфировым морфологически што-кверковым типам месторождений приводится в связи с их

относительно легкоопознаваемостью по материалам геолого-геофизических исследований, прежде всего литогеохимической по вторичным и первичным ореолам рассеяния при расположении верхних кромок рудных тел вблизи дневной поверхности. Результаты этой съемки в комплексе с данными геологических наблюдений, магниторазведочных, гравиразведочных работ и электроразведочных различной модификации благоприятствуют определению глубинного положения рудных объектов и составлению предварительных их трехмерных моделей. В случае же глубоко законсервированности рудных объектов, т.е. когда исчерпывается способность литохимических поисков, значительно ощутима вероятность того, что аномалиеобразующие объекты не будут рекомендованы для оценки даже при наличии рудоконтролирующих геолого-геофизических критериев. Это связано сильной дифференцированностью по физическим свойствам пород, участвующих в геологическом разрезе, присутствием дайковых и силлоподобных образований, межпластовых интрузий, сложным тектоническим строением. Учитывая все эти реально существующие данные, варьируя глубиной и мощностью геологических образований, можно логично и стройно объяснить природу любых аномальных полей. Это уже человеческий фактор. Только многовариантный расчет с исключением всех помех, даже ничтожных, дает возможность уловить рудный характер аномальных полей и принять с немалой вероятностью верное безошибочное решение, но рискованное. Риск, связанный с отсутствием «магических» решений диагностических вопросов, а также с репутацией рекомендуемых к недропользованию. Хотя во главе угла должно быть геологическое изучение недр и, как результат, решение государственных задач.

Аналогичная ситуация практически повсеместно встречается при поисках других типов медных месторождений, а также месторождений полиметаллических руд, черных и редких металлов.

Достаточно примеров, когда аномальным участкам даже на стадии геологического доизучения, являющимся следующим этапом после геологической съемки, не изучаются, не даются положительные рекомендации, еще хуже, когда одиночными простыми расчетами однозначно обосновывается безрудность аномальных участков, не проводя многовариантные интерпретации. Очевидно, что даже при сомнениях о рудной природе аномальных участков необходимо через их эпицентры выполнить весь комплекс геолого-геофизических и глубинных геохимических методов исследований с картировочным бурением и колонковым из двух-трех структурно-поисковых скважин, результаты которых будут достаточными выработать обоснованную рекомендацию для дальнейших исследований.

Предварительный анализ, обобщение и прогнозирование региональных материалов показывает, что на территории Республики достаточно много аномальных объектов, свидетельствующих о значительном резерве для поисков месторождений твердых полезных ископаемых. Для примера следует отметить, что природа Жанторинской группы гравимагнитных аномалий, расположенной в срединной части Валерьяновской минерагенической зоны на границе Казахстана с Российской Федерацией, являющейся одной из крупнейшей по протяженности (> 25 км) и площади (> 100 кв. км) и мощнейшей по

напряженности потенциальных полей ($\Delta T_a > 2000$ нТл, $\Delta g_{\text{ост}} > 20$ мГл, $V^{zz} = \text{до } 200$ этвеш), согласно представленных разрезов, считается породной, хотя непосредственно севернее, на территории РФ, выявлено множество рудопроявлений никеля, кобальта, меди, хрома, полиметаллов, редкоземельных элементов, золота и одно крупное месторождение никель-кобальтовых руд, приуроченные к выходам серпентинитов и их коре выветривания, представленных нонтронитизированными, выщелоченными, обохренными их разновидностями [4]. Этих критериев вполне достаточно для дальнейшей постанов-

ки поисково-разведочных работ. В работе [23] предположено, что природа указанной группы аномалий может быть объяснена мощными по объемам магнетитовыми и скарново-магнетитовыми рудами, не исключается возможность выявления месторождений хромитов, меди, полиметаллов и золота, аналогичные как на территории РФ, но крупные по запасам.

Еще один рискованный пример. К числу бесперспективных отнесена Аргынатинская кольцевая структура площадью $> 140\text{--}150$ кв. км, расположенная в пределах Жонгаро-Балхашской металлогенической зоны (рисунок 1).

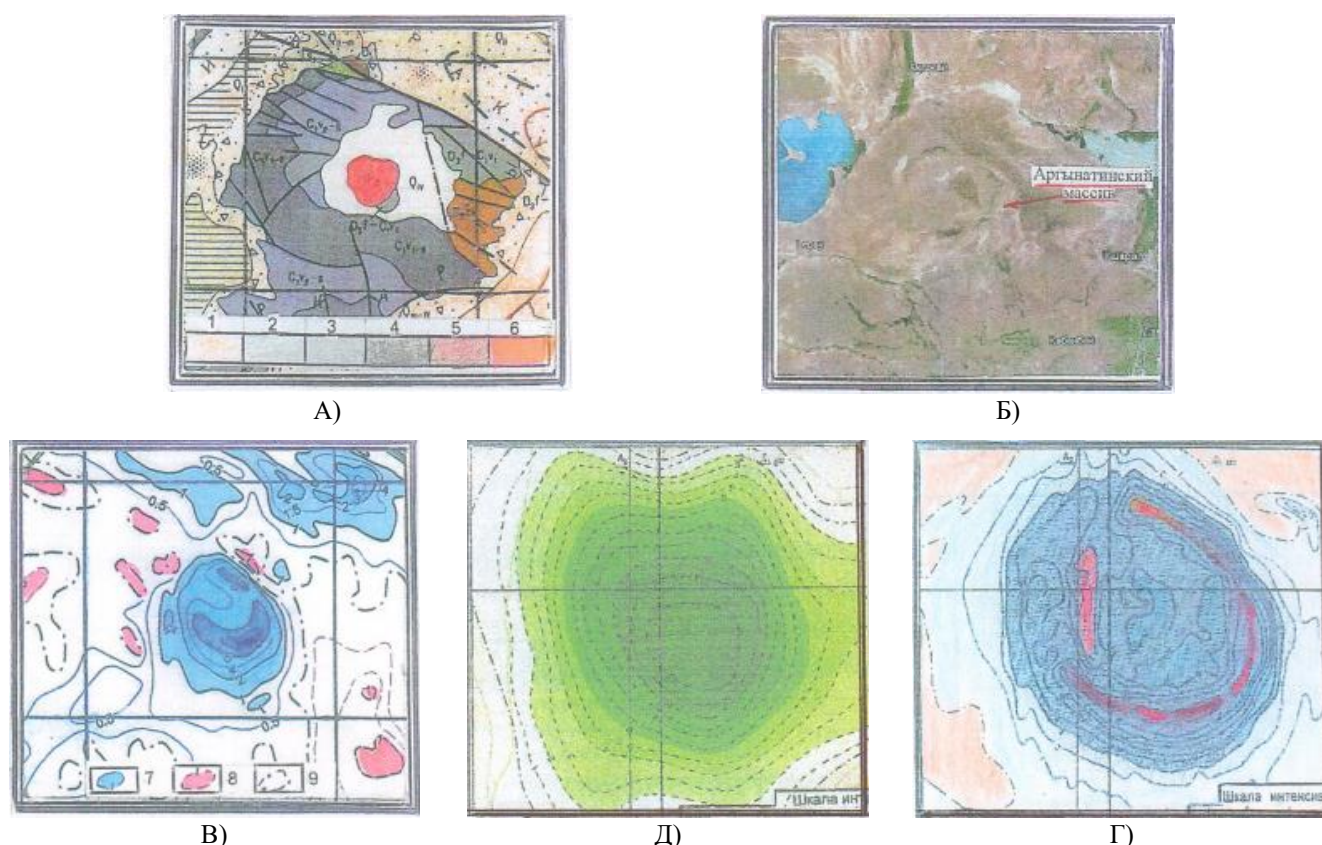


Рисунок 1. А-геологическая карта, Б-фрагменты из карты аэрокосмического снимка, В-карта аномального магнитного поля ΔT_a масштаба 1:1 000 000, Г-карта аномального магнитного поля ΔT_a , Д-карта остаточных аномалий силы тяжести при $R_{\text{оср}} = 18$ км (по Бектасову) района Аргынатинского интрузивного массива масштаба 1:200 000: 1-рыхлые отложения, 2-карбонатные, карбонатно-терригенные породы, 3-карбонатные породы, 4-осадочные, вулканогенно-осадочные образования, 5-вулканогенные образования, 6-биотитовые граниты, 7-9-изолинии ΔT_a , 8-отрицательные, 9-нулевые

В работе [24], анализируя все имеющиеся региональные геолого-геофизические и аэрогеологические, и аэрокосмические материалы более крупного масштаба по Жонгаро-Балхашской зоне и соседним регионам, демонстрируются потенциальные перспективы кольцевой структуры на поиски месторождений редких металлов, медно-порфировых руд, а также, возможно, скарновых от черных до цветных и благородных металлов. В этой металлогенической зоне Аргынатинская кольцевая структура - единственная, в пределах которой напряженность магнитного поля в экстремуме составляет 8000 нТл, что подтверждает наши выводы и на железные руды. В связи с этим, учитывая известную зональность рудообразования, можно допустить, что первоначально, в начальной стадии, были образованы скарново-магнетитовые оруденения, затем-медно-порфировые, а в последующем-редкометалльные. Присутствие в относительной близости вокруг уникального Аргынатинского

кольца многочисленных проявлений золотого оруденения позволяет предположить и о присутствии не только медно-порфирового, но и золото-порфирового, возможно, связанного с ранней стадией рудообразования. Все эти прогнозы требуют детальной расшифровки природы аномалий разных методов, что приведет, по-видимому, к новым открытиям в районе действующего Актогай-Айдарлинского горнодобывающего предприятия. В то же время надо отметить, что по картам полезных ископаемых и аномального магнитного поля масштаба 1:1 000 000 [3] точное совпадение известных месторождений меди с кольцевыми аномалиями не наблюдается, оно проявляется в материалах детальных и крупномасштабных исследований. Некоторые месторождения, к примеру, Каскырказган и Кепчам, что в Прибалхашье, по карте ΔT_a масштаба 1:200 000 находятся в непосредственной близости от их эпицентра (рисунок 2).

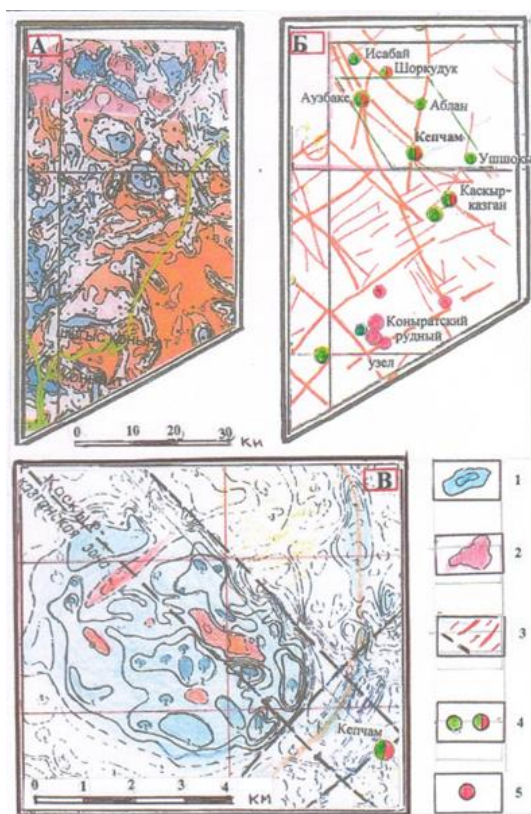


Рисунок 2. Карты аномального магнитного поля (А), тектонических нарушений (Б) Каскыргазган-Кечам-Аузбакинский медно-молибденовой рудной зоны и карты магнитного поля, предполагаемого Кечамского штокаверка (В): 1-2-аномальное магнитное поле: 1-положительное, 2-отрицательное; 3-тектонические нарушения, выделенные по геолого-геофизическим материалам; 4-5-месторождения и рудопроявления: 4-медные, медно-молибденовые, 5-молибденовые

Таким образом, высокие перспективы обнаружения новых промышленных порфировых и медно-порфировых месторождений средних и больших глубин по данным геолого-геофизических исследований не ограничены.

Итак, любые аномальные поля, если природа их не объясняется выходами на поверхность горными породами с аномально высокими свойствами, то они должны проверяться после тонкой диагностики аномальных полей с учетом всех материалов геологического содержания бурением скважин. Это необходимо и для изучения глубинного строения, и для решения поисковых задач. Иначе о резком увеличении балансовых запасов и о неслетных богатствах недр необходимо будет говорить с большой осторожностью.

Неясны перспективы поисков других генетических типов медных месторождений. В частности, медно-никелевых, одним из представителей которых является Камкорское месторождение, зафиксированное магнитной аномалией. Площади других магнитных аномалий, по структуре в значительной мере подобные к камкорским, перекрыты рыхлыми отложениями. В случае их рудной природы ресурсы медных руд могут быть увеличены до 400-500 тыс.т при среднем содержании меди в пределах 0.6-0.8%.

В восточном склоне аподунитовых и апоперидитовых серпентинитов Бильгийского массива в процессе геологосъемочных работ выделены несколько рекомендованных участков, в одном из которых содержание меди превышает более трех процентов, в остальных от 0.5 до 2.0%. Предположительно они обусловлены оруденением норильского типа в придонной части массива.

Все известные медно-никелевые месторождения платиноносны. Они недоизучены как на основные металлы Pt, Pd и др., так и на сопутствующие (Co, Au, Ag, Se и др.), не определены: форма, морфология, глубина залегания массивов, глубокие горизонты которых обычно наиболее благоприятны для выявления крупных рудных ликвационных объектов норильского типа, как было указано выше. Следует отметить, что для решения прикладных вопросов рудоформирования не использованы даже данные гравиметрической съемки и новейшие глубинные методы электроразведочных исследований.

Неясны и перспективы выявления новых колчеданных месторождений в Зеленокаменной полосе Мугоджар. Возможно, будут получены положительные результаты в этом вопросе Центром дистанционного зондирования и ГИС «Терра», который в последнее время проводит анализ, обобщение и цифровизацию всего комплекса геолого-геофизических материалов этого рудного района. Предполагается, что новые данные будут получены в процессе геологического доизучения новейшими методами по району и известному месторождению Имантау, расположенного среди амфиболитов и амфиболитовых сланцев древней метаморфической толщи.

Крупные открытия могут быть связаны и при углубленных поисках стратиформных палеозойских месторождений медистых песчаников и медистых сланцев типа жезказганских. Согласно региональным материалам [6], они располагаются в пределах площади, где граница Мохо наиболее рельефно выражена и так близко подходит к дневной поверхности (40-45 км) и, очевидно, находились в градиентных полях коры и мантии Земли, которые интерпретируются нами как сквозные зоны подъема мантийных вещества и тепломассопереноса [1]. В северо-западной части ее располагается Жезказганская группа месторождений, в южной - район Шуского срединного массива, на крайнем северо-востоке - зона сочленения Тенизского срединного массива с Сарысу-Тенизской глыбово-складчатой зоной (т.е. зона сочленения задуговых прогибов девон-карбонового и девонского вулканических поясов), а на юге, в юго-западной части Шуской впадины - Малокаратауская зона пассивных окраин [2,10,11,13].

В районах Шуского массива геологическими исследованиями выделены:

- Сарыкамыс-Тогуз-Кумалакское рудное поле, перспективное на марганец общей длиной более 25 км шириной от 2 до 8 км, т.е. площадью более 100 кв.км при протяженности комплексных марганец-свинцово-цинковых ореолов более 100 км при содержании марганца от первых единиц до 40% (Рв до 2.5%, Zn – 1.15%, Cu – 0.1 и Мо – 0.04%). При среднем предполагаемом 20-26% прогнозные ресурсы марганца более 10 млн.т, что сопоставимо с одним из месторождений Жездинской группы;

- Торкудукское рудное поле площадью около 200 кв. км, где в известных Торкудукском и других рудопоявлениях содержание меди от 0.05 до 2.35% при среднем 0.81%, а на рудопоявлении Сев. Торкудук ожидается штокерское оруденение с прогнозными ресурсами меди около 400-500 тыс. т при $Cu = 0.5\%$;

- Шенгельдинское рудное поле, являющееся одним из перспективных и состоящее из пяти рудопоявлений. На Шенгельдинском, по данным спектрального анализа, Cu колеблется от 0.01 до 5%. Перспективная структура по геологическим наблюдениям прослеживается на 50 км. При уровне содержания меди около 1.0% ресурсы меди здесь оцениваются не менее 1 млн. т. На рудопоявлении же Жельбулак содержание меди на поверхности от 0.001 до 0.4% при максимуме 3.14%, на рудопоявлении Каратуз от 0.03-0.4 до 2.6% (редко), на Каратуз I Cu от 0.03 до 0.8% в зоне оруденения $Ag - 12.9$ г/т, $Au - 0.4$ г/т;

- Малокаратауская зона знаменует месторождениями: медистых песчаников и марганца Тасбулак Медный со средним содержанием меди 2.04% при прогнозных ресурсах 100 тыс.т (сопутствующие Ag до 22 г/т, Bi - до 0.01%, Pb - 0.01-5.58%) и марганца - 9500 тыс.т при среднем 3%; меднополиметаллическими Акмамедбулак, Ушбулак, Тобекудукское, Камысбулакское и уникальными по содержанию Pb от 8 до 50%, Zn - до 16, Ag до 100г/т Сулейменсайским месторождением.

Район Шуского массива, в связи с выявленными рудопоявлениями марганца и полиметаллических руд, нами [1] параллелизуется Жезказганским рудным районом. Это требует подтверждения проведением большого объема крупномасштабных геофизических, геохимических, геологических исследований и поисково-оценочных шурно-опробовательских и буровых работ.

Район Тенизского срединного массива, согласно справочным данным, характеризуется пятью месторождениями, каждый из которых сопровождается несколькими рудопоявлениями и многочисленными выходами, высыпками и щебенками медных минералов, представленных малахитом и азуриком и, как отмечается, образованных по халькозину и куприту.

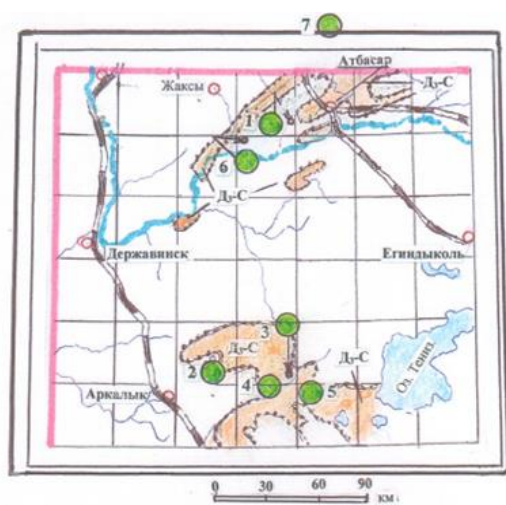


Рисунок 3. Схема размещения месторождений медистых песчаников и фрагменты выходов на дневную поверхность рудовмещающих девон-карбоновых образований в Аркалыкском и Атбасарском районах. Месторождения и рудопоявления: 1-Алтынказган, 2-Ушкарасу, 3-Кенен, 4-Бакалыадыр, 5-Копказган, 6-Киша, 7-Владимировское

Месторождения медистых песчаников Тенизского массива (рисунок 3), локализованные только на некоторых выходах пространственно разобщенных терригенно-карбонатных отложений (D_3-C_2-3), по данным предварительной интерпретации магнитной карты (рисунок 4А), расположены в краевых частях крупнейшей близширотной слегка ориентированной в северо-восточном направлении кольцевой структуры при протяженности ее около 200 км и при ширине 150-180 км, т.е. более 30 000 кв. км. Краевая часть этой структуры выделены по отрицательному магнитному полю при ширине от 10-20 до 30 км, а центральная часть положительным магнитным полем общей протяженностью 140-150 км при ширине от 40 до 80-90 км, т.е. площадью около 8-9 тыс. кв. км. Из 30 тыс. кв. км полукольцевой структуры, перекрытыми Q-N-P отложениями, являются более 70% площади, где открываются большие перспективы для специализированных поисков, хотя даже не доизучены масштабы, вскрытых эрозийным срезом медистые песчаники и структуры, к которым они приурочены.

Относительно небольшие, но многочисленные в масштабе карты выходы рудовмещающих девон-карбоновых пород, а также кембрий-ордовикских в эрозионном окне, откартированы в процессе геологических исследований и во внешней, и во внутренней зонах. В пределах этих зон на фоне относительно спокойного отрицательного поля выделяются локальные отрицательные аномалии, особенно интенсивно, убедительно и ярко выражены они во внутренней зоне. По-видимому, это обусловлено увеличенной мощностью пород, участвующих в строении синклинальной структуры, в т.ч. возможно и флексурными складками, особенно перспективных для рудообразования в связи с сопровождаемостью разрывными нарушениями.

Отличительной особенностью внутренней зоны является ее сложное строение по сравнению с внешней: видно, что территория ее рассечена крупными и мелкими разрывными нарушениями СВ и СЗ направлений, кроме того, здесь наряду с линейно-вытянутыми отрицательными аномалиями зафиксированы довольно интенсивные также линейно-вытянутые положительные аномалии, которые, очевидно, обусловлены рудоносными малыми интрузиями, по-видимому, гранит-гранодиоритового состава, т.е. имеются значительные перспективы внутренней зоны, возможно, для выявления месторождений и меднопорфировых руд. Не исключается, что эти аномалии могут быть обусловлены железомарганцевыми рудами атасуйского типа, либо гематит-магнетитовными Масальского. На сегодняшней стадии изученности оруденения таких генетических типов здесь отсутствуют, очевидно на 80-90% перекрытостью внутренней зоны рыхлыми палеоген-четвертичными отложениями и отложениями пермского возраста. Известные месторождения зафиксированы только в пределах внешней зоны кольцевой структуры. Краткие характеристики меди в них следующие [15].

На месторождении Алтынказган содержание меди в песчаниках до 15%, в высыпках до 4.5%. Однозначно определить параметры оруденения не представляется возможным из-за отсутствия оценочных работ.

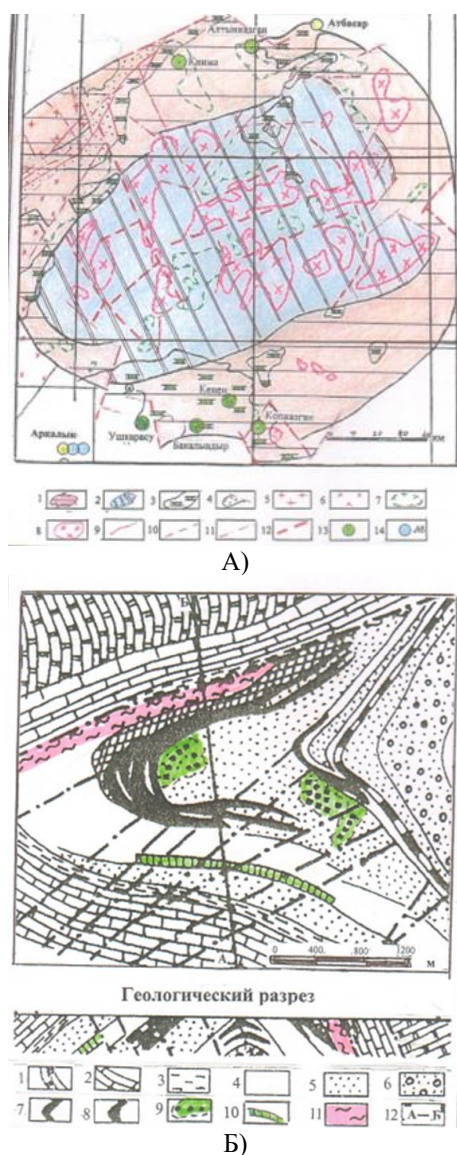


Рисунок 4. А: Схема геологического строения района медистых песчаников Тенизского срединного массива (Атбасар-Аркалыкская площадь). Составил С.А.Акылбеков на основе данных геологической карты и карты магнитного поля масштаба 1:1 000 000; 1-2-площади внешней и внутренней зон предполагаемой кольцевой структуры: 1-внешняя, 2-внутренняя, 3-6-выходы коренных пород по геологическим наблюдениям: 3-девон-карбоновых, 4-кембрий-ордовикских, 5-гранитов, 6-гранодиоритов; 7-8-предполагаемые площади развития по данным магниторазведки, перекрытых Q-N-P-скими образованиями: 7-отложений D-C-ого возраста, 8-гранодиоритов; 9-12-тектонические разрушения -9-10 – по геологическим данным: 9-установленные, 10-предполагаемые, 11-12-предполагаемые по данным магниторазведки: 11-мелкие, 12-крупные; 13-14-месторождения и рудопроявления; 13-медистых песчаников, 14-приаркалыкского района. Б: Месторождение Бакалыадыр. По Н.Н. Нуралину, С.Ш. Сейфуллину и др.: 1-2-известняки: 1-С₁₋₂, 2-Д₃; 3-8-отложения Д₃: 3-алевролиты, аргиллиты, 4-8-песчаники: 4-серые, 5-розовые и красные, 6-грубозернистые и конгломераты, 7-серые медоносные, 8-серые слабоминерализованные; 9-медное оруденение (малахит, азурит) в трещинах; 10-предполагаемые контуры «слепого» рудного тела; 11-зона смятия, 12-линия геологического разреза.

Месторождение Ушкарасу площадью около 10 кв. км состоит из пяти участков, представленных, в основном, окисленными рудами, отработывавшиеся древними карьерами. По первому участку содержание меди составляет 7.5-18.2%; по второму 0.4-0.59%; по третьему 1.24-1.38%, по четвертому 14.89%, по пятому достигает - 44.32%. Отмечается, что здесь поиски бурением положительных результатов не дали.

Месторождение Копказган разведано бурением колонковых скважин, подсчитанные запасы характеризуют его как мелкое с содержанием меди 0.88-4.75%. По мнению исследователей месторождение недооценено.

Месторождение Кенен состоит из пяти рудных участков, содержание меди в первичных рудах от 0.2 = 0.4% до 3.92%, в окисленных до 18%. Перспективы месторождения в целом не оценены.

Месторождение Бакалыадыр (рисунок 4Б) с содержанием меди от 0.26 до 18% заслуживает постановки детальных поисково-оценочных работ в пределах всех трех рудоносных горизонтов, а также оценки глубинной аномалии, выявленной методом вызванной поляризации.

Месторождение Владимировское характеризуется площадью около 20-25 кв. км и содержанием меди от 0.2 до 7.0%. По количеству рудоносных горизонтов и площади их распространения месторождение представляет перспективным.

Месторождение группы Киима состоит из собственно одноименного, а также из четырех других рудопроявлений, в пределах которых скважинами промышленного оруденения не встречены.

Месторождение Турулгур со слабой медной минерализацией в щебенках не получило окончательную оценку буровыми работами.

Месторождения и проявления медистых песчаников Мангистауского Каратау также располагаются в области аномального приближения поверхности Мохо к дневной поверхности и, в основном, представлены тремя месторождениями: Жездыбассайским, Алтанским и Долнапинским. В пределах первого выделяется оруденение жильной минерализации с многопластовым содержанием меди от 0.7 до 5.6% с незначительными запасами и много - пластовое оруденение, один из горизонтов вскрыт скважиной глубиной 300 м, который характеризуется содержанием меди в пределах 0.2-2.0% при максимуме 4%. Сделано заключение, что месторождение требует доизучения.

На Алтанском - оруденения также представлены вкрапленно-пластовыми и жильными с содержанием меди от десятых долей до процента и выше и золота в жильных рудах в количестве 0.2; 5.0; 12.0 и 32.0 г/т из отобранных 15 проб, приуроченные к вторичным ореолом рассеяния меди протяженностью около 20 км и, как следствие, здесь прогнозные ресурсы меди считаются крупными, а учитывая высокие содержания золота, месторождение рекомендовано для первоочередного и обязательного изучения.

Месторождение Долнапинское с рудной зоной медистых песчаников и медистых сланцев мощностью от 50 до 250 м протягивается на 3.5 км со средним содержанием меди 0.8%. При этих параметрах ожидаемые ресурсы составляют около 200 тыс.т.

В некоторых рудных прослоях месторождений повышенное содержание Ag, а кобальта - очень высокого от 400 г/т до 17600 г/т. По анализу материалов [22] в Горном Мангистау общая продуктивная толща с медным оруденением прослеживается только в пределах Каратауского антиклинария и прослеживается на расстоянии более 50 км и Горно-Мангистауский район рассматривается как новый медно-железо- марганцевый район.

Следует заметить, что кроме геолого-геофизических признаков оруденения медистые песчаники озаменовываются своими древними названиями как: Жездыбассай, Копказган, Алтынказган, Кенен. Десятки неизученных геофизических аномалий и ореолов рассеяния с богатыми содержаниями меди и полиметаллов имеются в районе деятельности Жезказганского комбината.

Таким образом, сегодняшний уровень изученности аномальных полей и участков, зафиксированных аэрогеологическими, аэрогеофизическими, наземными геохимическими и геофизическими методами, требуют тщательной обработки, результаты которых могут свидетельствовать, что перспективы поисков месторождений меди и сопутствующих им полезных примесей не ограничены как близповерхностных, так и средних и больших глубин, т.е. действующие и вновь создаваемые предприятия сейчас и в будущем могут быть обеспечены высокотехнологичными рудами на многие годы. Это заключение, в основном, касается меднопорфировых месторождений и месторождений медистых песчаников, а перспективы медно-никелевых, колчеданных, скарновых и магматических требуют специального изучения и специальной обработки материалов.

Железо. Балансовые показатели следующие: по высокой промышленной категории $A+B+C_1 - 10.83$ млрд.т, а с учетом категории C_2 , по которой числятся 9.1 млрд.т, всего 19.9 млрд.т на 66 объектах при среднем содержании железа - 38.7%, не лицензировано - 50.9%. Из 66 объектов эксплуатируются - 29, разведаны - 19, резервных - 18. При ежегодной добыче в 30-35 млн. т жизнедеятельность действующих предприятий более 300 лет. Но известно, что из приведенного объема запасов значительная часть представлена не востребуемыми на сегодня осадочными с недопустимыми вредными примесями, месторождения, принадлежащие к яшмоидно - и кремнисто - базальтовым формациям, а также железистые кварциты и джеспилиты, характеризующиеся трудной обогатимостью и низким качеством за исключением нескольких месторождений. В связи с этим обеспеченность высококачественными легкообогащаемыми скарновыми, скарново - магматическими, контактово - метаморфизованными, стратиформными - гематит-магнетитовыми на малых и средних глубинах не превышает 70-80 лет, а при учете месторождений, расположенных в экономически и индустриально-развитых районах, эта цифра сокращается до 40-50 лет.

Приведенные данные с определенной надежностью свидетельствуют, что крупные горнорудные предприятия на краткосрочный период, т.е. на 10-15 лет обеспечены собственной рудной базой. Однако реальная ситуация такова, что в настоящее время практически все недропользователи, в т.ч. крупные, в поисках высокотехнологичных и легкоосваиваемых руд, расположенных вблизи дневной поверхности. Таких объектов достаточно много во всех рудных районах Казахстана, их значительная часть, в пределах которых в той или иной степени проведены магниторазведочные, поисковые и поисково-оценочные работы, содержится в изданных справочных материалах по твердым

полезным ископаемым и в геолого - геофизических отчетах. Но многие из них нуждаются в полной переоценке прежде всего на глубину, т.к. некоторые пересеченные объекты полностью и окончательно не объясняют природу зафиксированных магнитных аномалий, очевидно, из-за недоизученности физических свойств, из-за искажающего влияния направления намагничивающего поля, присутствием возможно и других глубинных рудных или нерудных объектов. В связи с этим включение в комплекс исследования дополнительных видов поисково-геофизических работ: гравиразведки, скважинной геофизики и методов, позволяющих изучить межскважинное пространство с увязкой рудных тел в плане и пространстве, является обязательным.

Для примера, месторождение Кузган [7], расположенное в 30 км от высоковольтной линии электропередач, железнодорожной магистрали, соединяющих этот регион Соколово-Сарыбайским горно-обогатительным комбинатом. Район характеризуется также выгодной транспортной логистикой до крупнейших металлургических заводов и комбинатов Челябинского и Магнитогорского в Российской Федерации и Темиртауского в Казахстане. Выявленные в таких обстановках даже небольшие по запасам близповерхностные, легкообогащаемые месторождения являются весьма важными для этих градообразующих горнорудных комбинатов, которые на их базе могут создать автономные предприятия с высоким уровнем производительности труда, это обеспечит им динамизм и гибкость в работе.

Месторождение Кузган в геологическом отношении находится в пределах Степняк-Кендыктасского минерагенического комплекса энсиалических островных дуг с зоной субдукции, в этой связи перспективных на поиски месторождений железных, медных руд и золота. Именно к энсиалической системе островных дуг относится и Валерьяновская минерагеническая зона, вмещающая уникальные запасы как скарново-магнетитовых, так и оолитовых руд, и других металлов. Предполагается, что и в Степняк-Кендыктасской зоне имеются реальные предпосылки для поисков железорудных, медно-железорудных и золото-рудных месторождений. Запасы, согласно справочным данным, по Центральной залежи - 15 млн. т с содержанием 35-45%. Юго-восточный участок не изучен. Руды магнетитовые, элементы примеси в рудах Ti, Mn, Ni, Cu, Zn, V, As. По данным последних поисково-оценочных исследований запасы его по категории C_2 при борте 20% - 13.6 млн.т и по категории ?1 - 15 млн. т. Всего около 30 млн. т. Технологичными исследованиями по схеме сухой и магнитной сепарации получены 74.5% концентрат с $Fe_{06ш.} - 69.7\%$ и товарный магнетитовый концентрат с $Fe_{06ш.} - 68.8\%$.

Предварительные данные, указывающие на перспективы района, следующие:

1. Вблизи месторождения известны близповерхностные объекты: рудопоявления Жарсор с залежами магнетитовых руд, зафиксированные магнитными аномалиями интенсивностью в 3000 нТл; скарново-рудная зона Мамай, рудопоявления Приозерное, Ушбулак, Пахотный (5000 нТл), Карамурун, Красный Горняк, Надежда, а также Черная Пика с ресурсами от первых сотен тысяч до одного-двух и более млн. т., не изученные ни геофизическими, ни бурением поисково-оценочных и разведочных скважин. Все однозначно приурочены к эндо - и экзоконтактовым частям интрузивных массивов с осадочными и

вулканогенно-осадочными отложениями, указывая по всей видимости на их скарновую природу.

2. По месторождению Черная Пика балансовые запасы 574 тыс. т, при содержании $Fe_{общ.}$ - 56% при бортовом 50%. Прогнозные ресурсы по категории Р1-1.0 млн. т, балансовые запасы соответствуют мартеновским сортам руд, не требующих обогащения. На карте изодинам ΔTa , кроме аномалии самого месторождения, выделены еще 5 групп аномалий с интенсивностью в эпицентре 1300-1800 и более нТл, природа которых объяснена вулканитами основного состава, что совершенно не корректно до количественных расчетов и бурения скважин.

3. По карте регионального аномального магнитного поля ΔTa , составленной с использованием материалов масштаба 1:200 000 - 1:50 000, общая протяженность локальных аномалий в районе рудопроявлений Черная Пика и Жарсор превышает более 40-50 км, далее простираясь еще на 40-50 км до месторождения Атансор с запасами около 50 млн. т и Тлеген с запасами балансовых магнетитовых и мартитовых руд - 12 млн. т, и забалансовых - 5.8 млн. т. По Атансору запасы кобальта 13.9 тыс. т при среднем содержании 230 г/т, а по Тлегену содержание кобальта до 160 г/т.

Мощное аномальное поле при общей протяженности 40 км и при ширине от 5-7 до 10-12 км зафиксировано в узле Ушбулак-Кузган-Шортанды-Акколь, где ресурсы могут быть более значительными. Реальность этих предположений подтвердится лишь после исключительно тщательного изучения и правильного определения морфоструктурно-объемную модель очевидно многостадийных, многофазных интрузивных массивов, возможно, штоком или штоками соединяющихся с глубинной батолитной интрузией, эндо- и экзоконтактовые части которых будут благоприятными для поисков скарноворудных месторождений. Этот вопрос решаемый, требует проведения высокоточных гравиразведочных, выполнения «тончайших» количественных расчетов с использованием высокотехнологичных методов распознавания и диагностики природы геофизических аномалий, имея при этом кроме наблюдаемых полей величины реальной плотности и магнитной восприимчивости (в т.ч. остаточной) рудных тел, направления индуцированного намагничивающего поля, мощности низкоплотностей рыхлых отложений и др.

По расширению перспектив месторождений Кузан и Черная Пика можно сказать следующее: в районе месторождения Кузган, кроме группы аномалий, фиксирующих рудные участки, выявлена параллельная к ним аномалия интенсивностью около 1000 нТл протяженностью до 6 км при ширине от 100-200 до 500 м. Кроме этой аномалии северо-восточнее месторождения зафиксировано более мощное аномальное поле протяженностью 7-8 км при ширине 2-2.5 км с локальными аномалиями протяженностью более 4 км и напряженностью в самом эпицентре более 2000 нТл. Что касается самого месторождения, то оконтуренные в плане и пространстве рудные тела, в основном, объясняют природу выявленных аномалий. В тоже время, исходя из структуры магнитного поля, с некоторой долей вероятности можно предположить, что локальная высокоградиентная часть обусловлена вскрытыми балансовыми рудами, а низкоградиентная - более масштабным, расположенным ниже по разрезу объектом, имеющим межпластовую и относительно простую форму.

Необходимо оценить природу отрицательной локальной магнитной аномалии, которая наряду с другими причи-

нами может быть объяснена отрицательно намагниченным рудным телом.

Одним из ценных факторов является присутствие в актинолит и диопсид магнетитовых рудах аномально повышенных содержаний кобальта, присутствующие в количестве от 60-80 до 250 г/т. Мощность кобальтсодержащих руд в некоторых скважинах достигает до 23 м.

Известные объекты Степняк-Кендыктасской минерагенической зоны в связи с благоприятными геолого-экономическими условиями могут быть отработаны в краткосрочный период. При подтверждении рудной природы других аномальных полей, а также выявления рудных залежей на средних и глубоких горизонтах, они могут относиться к ресурсам средние - и долгосрочной деятельности предприятий.

Крупной минерально-сырьевой базой железорудной промышленности могут служить известные месторождения и объекты перспективных геофизических аномалий Пришымкентского рудного района, в пределах которых прогнозируются не менее 2-3 млрд. т железных руд преимущественно скарново-магнетитовых и идущих без обогащения окисленных сидеритовых руд [17]. Предполагаются перспективными для поисков новых месторождений железомарганцевых и барит-полиметаллических руд атаусуйского типа слабоинтенсивные линейно вытянутые магнитные аномалии, расположенные от Шуского срединного массива до Малого Каратау в пределах Шу-Сарысуской депрессии площадью более 150 тыс. кв. км, приуроченные к изолированным выходам девон-карбоновых наложенных структур. Общее количество их составляет более 50, возмущающие объекты которых по данным предварительных расчетов находятся на глубинах не более 100-200 м. По данным же геологической карты масштаба 1:1 000 000, составленной по материалам геологического доизучения масштаба 1:200 000, поверхность домезозойского фундамента залегает на этих же глубинах, что свидетельствует о доступности малоглубинными скважинами после проведения крупномасштабных геологогеофизических работ [1].

Значительное количество перспективных магнитных аномалий рудной природы и неизученных поисково-оценочными работами имеется и в Прибалхашье, и Еременту-Булаттауской, и Шингиз-Тарбагатайской минерагенических зонах, некоторые из которых фиксируются аномалиями напряженностью от 5-10 до 20-30 тыс. нТл и освещены в опубликованных материалах [3].

3. Выводы

Основной задачей данного подраздела является показать, что территория Республики имеет огромный потенциал для поисков новых месторождений железных руд как близповерхностных, так и средних и больших глубин различных генетических типов; на примере Степняк-Кендыктасской минерагенической зоны необходимость детального изучения природы всех аномалиеобразующих объектов, в районе издавна известных и железорудных месторождений, с целью выявления дополнительных минерально-сырьевых ресурсов в процессе всестороннего изучения накопленных материалов - бесценных источников для исследователей с привлечением дополнительных поисковых работ и новейших методов качественной и количественной их обработки. Они бесценны даже по одной причине, что детально закоординированы. Анализ, обобщение и переинтерпретация современными высокотехнологичными методами аномальных полей с учетом геодинамики

земной коры, современных и палеохарактеристик около земного поля радикально могут изменить наше понимание о глубинных процессах и глубинных аномалиеобразующих объектах, возможно разноуровневых. Вне всякого сомнения, здесь весьма сложным положением является выявление объективной причины условий возникновения и формирования рудных объектов в глубинных слоях земной коры. Эти вопросы должны быть определены многовариантными количественными расчетами, которые в конечном счете предскажут их глубинное положение - аллохтонное или автохтонное (покров, надвиг, неотектоника), предполагается, что они могут привести к неожиданным, существенным положительным, геологическим результатам. Т.е. решение этих вопросов - серьезный и существенный потенциал для открытия новых месторождений, что приведет к эффективному развитию минерально-сырьевой базы Республики в краткосрочные и долгосрочные периоды добычи полезных ископаемых и займет достойное место в базе Программы Цифровой Казахстан.

Литература / References

- [1] Akylbekov, S.A., Kunaev, M.S., Mazurov, A.K. & Uzhkenov, B.S. (2017). Perspektivy Juzhnogo Kazahstana na poiski mestorozhdenij medistyh peschanikov i medistyh slancev na primere rajona Shuskogo sredinnogo massiva. *Geologija i okrainy nedr*, 3(64), 20-31
- [2] Akylbekov, S.A., Vocalevskij, Je.S. & Miroshnichenko, L.A. (2007). Mineragenicheskaja karta Kazahstana masshtaba 1:1.000 000. *Almaty: Institut geologicheskikh nauk*
- [3] Uzhkenov, B.S., Akylbekov, S.A. & Mazurov, A.K. (2004). Karta anomal'nogo magnitnogo polja Kazahstana masshtaba 1:1.000 000. *Kokshetau*
- [4] Tokmacheva, S.G. Ob'jasnitel'naja zapiska k Gosudarstvennoj geologicheskoy karte po listu L-42-HHH masshtaba 1:200 000
- [5] Sulejmenov, K.D. (1984). Rudonosnost' dokembrijskikh metomorficheskikh kompleksov Ulutauskogo megaantilinaraja. *Trudy Sh Kazahstanskogo petrograficheskogo soveshhanija. Alma-Ata*
- [6] Gol'dshmidt, V.I. (1970). K voprosu o metodike postroenija poverhnosti Mohorovichicha. *Sov.Geologija*
- [7] Miroshnichenko, L.A., Tilepov, Z.T., Guljaeva, N.A., Zhukov, N.M. & Akylbekov, S.A. (2005). Mestorozhdenija zheleza Kazahstana. *Spravochnik. Almaty*
- [8] Laumulin, T.M., Gubajdulin, F.G., Sheptura, V.I., Akylbekov, S.A. & Darbadaev, A.B. (1988). *Spravochnik redkih metallov i redkih zemel' Kazahstana. Almaty*
- [9] Akylbekov, S.A. (1997). *Geologo-geofizicheskie kriterii i metody prognoznnoj ocenki endogenno go rudnenenija na primere Atasu-Agadyrskogo rudnogo rajona v Central'nom Kazahstane (doctoral dissertation). Almaty*
- [10] Antonjuk, R.M., Grankin, M.S. (1996). *Geologicheskaja karta Kazahstana masshtaba 1:1 000 000. Almaty: KazIMS*
- [11] Bekzhanov, G.R., Koshkin, Ja., Nikitenko, I.I. (2000). *Geologicheskoe stroenie Kazahstana. Almaty: Akademija Mineral'nyh resursov RK*
- [12] Uvarova, O.S. (2005). *Geologicheskoe doizuchenie masshtaba 1:200 000 na territorii listov L-44-H, HTU za 2000-2005 g.g. Fondy RCGI "Kazgeoinform"*
- [13] Bespalov, V.F. (1976). *Tektonicheskaja karta Kazahskoj SSR i prilegajushhih territorii sojunznych Respublik, masshtab 1:1 500 000. Alma-Ata: Nauka*
- [14] Sejfullin, S.I. (1976). *Stratiforinye mestorozhdenija medi zapadnoj chasti Central'nogo Kazahstana. Alma-Ata*
- [15] Zhukov, N.M., Kolesnikov, V.V. & Miroshnichenko, L.A. (1997). *Mestorozhdenija medi Kazahstana. Almaty*
- [16] Kiselev, A.L., Kazancev, M.M. & Guljaeva, N.A. (1998). *Mestorozhdenija hroma, nikelja, kopal'ta i vanadija Kazahstana. Almaty*
- [17] Akylbekov, S.A., Bitimbaev, M.Zh. (2013). O vozmozhnosti organizacii chernoj metallurgii v Juzhnom Kazahstane. *Gornyj zhurnal Kazahstana*, 4(96), 4-11
- [18] Fazlullin, M.I. (2008). O perspektivah poluchenija glinozema metodom skvazhinnogo podzemnogo vyshhelachivaniya. *Simpozium "Nedelja gornjaka - 2008"*
- [19] Nurlybaev, A.N. (1973). *Shhelochnye porody Kazahstana i ih poleznye iskopaemye. Alma-Ata : Nauka KazSSR*
- [20] Akylbekov, S.A., Mohov, V.A. & Kuantayev, N. (1994). *Investicionnaja programma 2030 po nedropol'zovaniju. Almaty*
- [21] Akylbekov, S.A., Bespaev, H.L. & Vocalevskij, Je.S. (1996). *Mineral'nye resursy Kazahstana. Ob'jasnitel'naja zapiska k atlasu kart. Almaty*
- [22] Akylbekov, S.A., Uzhkenov, B.S. & Shhelchikov, E.M. (2008). *Rezervy razvitija mineral'no-syr'evoj bazy tverdyh poleznyh iskopaemyh. Almaty: Geologija Kazahstana*
- [23] Akylbekov, S.A., Alnijazov, G.U., Nadyrbaev, A.A., Uzhkenov, B.S. (2019). *Perspektivy Priaktjubinskoj chasti Valer'janovskoj mineragicheskoy zony. Geologija i ohrana nedr*, 3(72), 20-40
- [24] Akylbekov, S.A. (2017). *Perspektivy vyjavlenija krupnyh mestorozhdenij redkih i drugih metallov v Zhongaro — Balhashskoj mineragenicheskoy zone v Juzhnom Kazahstane. Izvestiya NAN RK, Serija geologii i tehniceskikh nauk*, (6)

Ірі тау-кен өндіруші кәсіпорындардың олардың қызметінің қысқа және ұзақ мерзімді кезеңдеріндегі минералдық-шикізат ресурстарын игеру перспективалары. I бөлім: мыс, темір

С.А. Акылбеков^{1*}, Б.С. Ужкенов²

¹«Еуразиялық топ» ЖШС, Астана, Қазақстан

²ҚР Минералдық ресурстар академиясы, Алматы, Қазақстан

*Корреспонденция үшін автор: amr_rk@mail.ru

Андатпа. Қор және жарияланған материалдар негізінде мақалада жер бетіндегі кен орындарын қайта бағалау және қайта бағалау және орта және үлкен тереңдіктердің жаңа кен орындарын іздеу арқылы жұмыс істеп тұрған тау-кен

кәсіпорындарының минералдық-шикізат базасын кеңейту мүмкіндігін көрсете отырып, Республиканың жер интерьерінің кейбір әлеуеті ашылады. Келешекте Қазақстанның кейбір кенді аймақтарында бекітілген қорлар мен болжамды минералдық ресурстар негізінде жаңа аумақтық өндірістік кешендердің құрылуы да жоққа шығарылмайды. Мыналар атап өтіледі: мыс үшін порфирлі мыстан басқа мыс құмтастары мен тақтатастарын анықтаудың үлкен болашағы бар; темір бағалауы бойынша шағын, орташа және үлкен тереңдіктегі кен орындарын іздеу перспективалары бар көптеген геологиялық-геофизикалық аномалиялар жеткіліксіз немесе мүлдем зерттелмеген; хромды әдіспен кен денелерінің, шөгінділердің және кен ошақтарының үлкен санының ауданы бойынша материалдарды қайта интерпретациялауды орындау және оларды не терең кен орындарын, не шұңқырларды іздеу критерийлері ретінде қарастыру ұсынылады; боксит шикізаты үшін белгілі кен орындары мен кен орындарының аймақтарында елеулі қорлар болжанады, тау-кен және тау-кен-химиялық шикізат кен орындарында белгілі бір қорлар анықталуы мүмкін және ең бастысы көмір кен орындары бар ойпаңдардағы материалдарды талдау, олардың астында ірі және супер-ірі (бірегей) Al_2O_3 ресурстары, сондай-ақ бокситтік емес алюминий шикізатына ерекше назар аударыңыз, мұнда зерттеушілер миллиардтаған Al_2O_3 қорын болжады. Жұмыс істеп тұрған және жаңадан құрылған кәсіпорындар ұзақ жылдар бойы шикізатпен қамтамасыз етіледі деген қорытынды жасалған.

Негізгі сөздер: кен орындары, мыс, темір, хром, алюминий, талдау, қайта түсіндіру, «терең» аномалиялар, хромиттік шөгінділер, Төменгі Іле бассейні, жаңа аумақтық кешендер: Атамекен, Талдықорған, Ақмола.

Перспективы развития минерально-сырьевых ресурсов крупнейших горнорудных предприятий в кратко-и долгосрочные периоды их деятельности. Часть I: медь, железо

С.А. Акылбеков^{1*}, Б.С. Ужкенов²

¹ТОО «Евразийская группа», Астана, Казахстан

²Академия минеральных ресурсов РК, Алматы, Казахстан

*Автор для корреспонденции: amr_rk@mail.ru

Аннотация. В статье на основе фондовых и опубликованных материалов раскрывается некоторый потенциал земных недр Республики, показывающий возможность расширения минерально-сырьевой базы действующих горнорудных предприятий переоценкой и дооценкой близповерхностных и поисков новых месторождений средних и больших глубин. В перспективе не исключается создание новых территориальных промышленных комплексов в некоторых рудных районах Казахстана на основе утвержденных запасов и прогнозируемых ресурсов полезных ископаемых. Отмечено, что: по меди, кроме медно-порфировых, имеются большие перспективы выявления медистых песчаников и сланцев; по железу-оценкой недостаточно или вообще не изученных многочисленных геолого-геофизических аномалий, имеющие перспективы на поиски месторождений как малых, так средних и больших глубин; по-хрому рекомендовано выполнить переинтерпретацию материалов по площади большого количества выходов рудных тел, развалов и рудопроявлений и рассмотреть их как критерии поисков либо глубинных месторождений, либо поисков россыпей; по бокситовому сырью-значительные запасы прогнозируются в районах известных месторождений и рудопроявлений, определенные запасы могут быть выявлены в месторождениях горнорудного и горнохимического сырья и, главное, выполнить анализ материалов по депрессиям с угольными месторождениями, под которыми могут быть сосредоточены крупные и сверхкрупные(уникальные) ресурсы Al_2O_3 , а также обратить особое внимание на небокситовое алюминиевое сырье, где исследователями прогнозировались миллиардные запасы Al_2O_3 . Сделан вывод, что действующие и вновь создаваемые предприятия будут обеспечены сырьевыми ресурсами на многие годы.

Ключевые слова: месторождения, медь, железо, хром, алюминий, анализ, переинтерпретация, глубокозалегающие аномалии, хромитовые россыпи, Нижнеилийский бассейн, новые территориальные комплексы, Атамекенский, Талдыкурганский, Акмолинский.

Estimation of recoverable reserves of carbonate reservoirs at the early development stage

G.B. Duzbayeva, R.N. Uteev, V.Z. Khazhitov, A.S. Mardanov

Atyrau branch LLP «KMGE», Atyrau, Kazakhstan

*Corresponding author: duzbayeva.G@llpcmq.kz

Abstract. Nowadays the boundary parameters of reservoir identification are expanding due to the scientific and technological progress which cause in the improvement of field development technologies and the creating of new EOR (enhanced oil recovery) methods. Usually new oil fields are presented by low-permeable rock with complex geological structure which results in demand of updated analytical tools, because existing methods of oil displacement characteristics construction annually loses its relevance. The aim of this article is to present new methodology of operational evaluation of recoverable oil reserves both for terrigenous and carbonate reservoirs, which considers the difference and features of poroperm properties of reservoirs. This methodology is based on special core analysis and relative permeability curves which are less time-consuming comparing to 3D simulational model. The fractional flow curve was used as a basic tool which operates current water saturation as reserves recovery and phase permeability, as equivalent to water cut. Modifying these parameters makes it possible to predict the flow process and reserves recovery. The comparison of obtained results with the results of applying traditional methods shows a high level of forecasting reliability, since the retrospective forecast was fully confirmed by historical development data.

Keywords: carbonate reservoirs, operational reserve evaluation, displacement characteristics, fractional flow, analytical model, numerical model, technological production data, statistics, adaptation.

1. Введение

По мере развития научно-технического прогресса, совершенствования технологий разработки месторождений и появления новых методов повышения нефтеотдачи граничные параметры выделения коллекторов расширяются все более, а новые вводимые в разработку месторождения все чаще характеризуются сложным геологическим строением и ухудшенными фильтрационными свойствами, что неизбежно влечет за собой необходимость эволюции инструментов аналитического моделирования, так как проверенные временем существующие методики построения характеристик вытеснения ежегодно теряют свою актуальность и не способны отвечать все более нарастающим запросам достоверности прогнозирования.

Как известно, примерно 15-20 лет назад, основная часть всех запасов нефти, около 75%, приходилась на долю терригенных коллекторов, и лишь оставшиеся 25% на все остальные, включающие в себя карбонатные, магматические, вулканогенные и кремнистые биогенные толщи. В наше же время, карбонатные коллектора, являющиеся удивительным и в то же время противоречивым творением природы, служат резервуарами для более чем 50% мировых запасов углеводородов, что бесспорно подтверждает их растущую значимость [1]. Данный фактор обуславливает необходимость продолжения всестороннего научного изучения карбонатных залежей, понимания их природы и выработки максимально эффективной технологии их освоения. Однако, основная цель каждого недропользователя при вводе месторождения в промышленную разработку заключается все же не в создании

наиболее эффективной системы, и не в достижении максимальной нефтеотдачи, которые, несмотря на всю значимость научно-технической составляющей, уступают основной приоритет получению максимальной прибыли и экономической привлекательности проекта.

В условиях максимального приоритета размера чистой прибыли, под вопросом остается судьба месторождений с трудноизвлекаемыми запасами, в том числе залежей сложенных карбонатными коллекторами и характеризующихся в большей степени низкой проницаемостью и неоднородностью геологического строения, так как они не только обладают более низкими уровнями добычи углеводородов, но и требуют значительно больших капитальных вложений, окупаемость которых является труднодостижимой целью. Учитывая вышеизложенное, высокую значимость обретает объективная предварительная оценка извлекаемых запасов нефти, от достоверности которой зависит технико-экономический потенциал проекта и готовность недропользователя на значительные капитальные вложения в технологии повышения нефтеотдачи и интенсификации добычи, разработка подобных месторождений без которых физически невозможна.

Еще одной сложностью в оценке извлекаемых запасов нефти месторождений с карбонатными коллекторами является отсутствие широкого спектра методик, количество которых даже близко нельзя сравнить с числом традиционных характеристик вытеснения, показывающих весьма высокую достоверность на терригенных коллекторах при водонапорном режиме разработки. Наиболее распространенным выходом из данной ситуации является

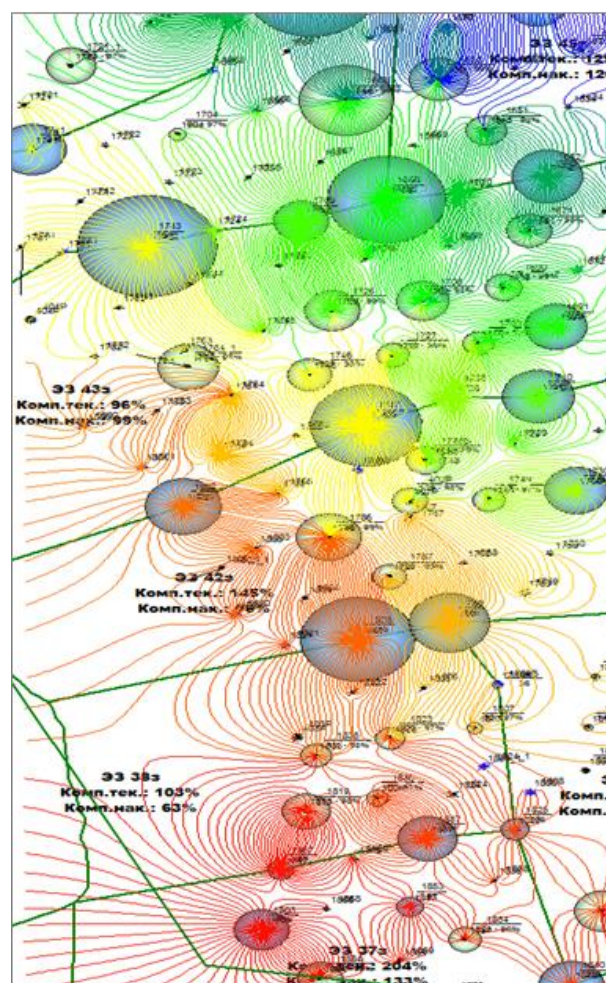
решение проблемы посредством использования коэффициентов нефтеотдачи месторождений-аналогов, или полноценное трехмерное моделирование. Оба этих подхода являются двумя крайностями одной сущности, где в одном случае теряется вся значимость геолого-промысловой информации, получаемой в процессе изучения месторождения, так как КИН (коэффициент извлечения нефти) и продуктивность скважин совершенно не рассчитываются и принимаются по аналогии; а во-втором случае требуемый объем геолого-физической информации и необходимые для цифрового моделирования затраты не позволяют говорить ни о какой оперативности или прогнозировании на этапе разведки и освоения.

Основная идея данной статьи заключается в переходе от строго числовых статистических моделей характеристик вытеснения к построению кривой фракционного потока, способной выдерживать баланс в комбинировании исторических показателей добычи и результатов лабораторно-исследовательских работ, в которой теоретическая и фактическая кривая адаптируются друг под друга.

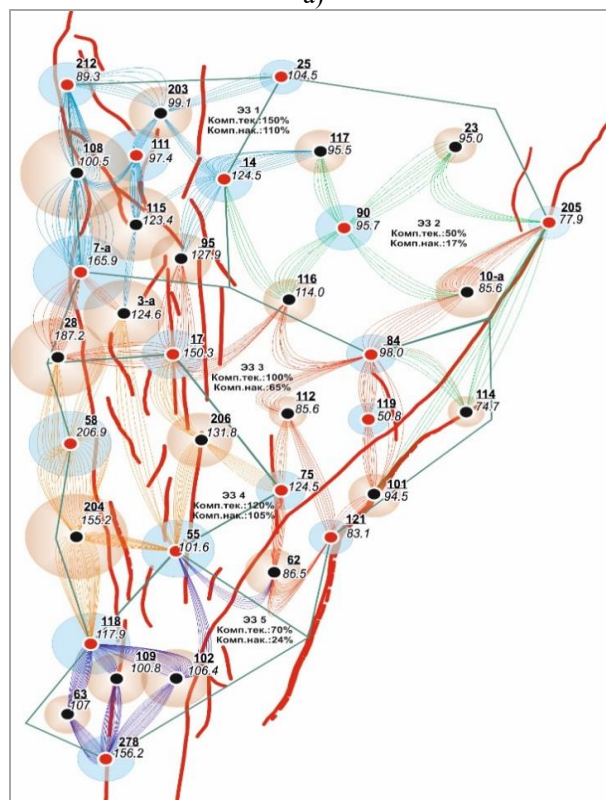
2. Основная часть

Принципиальные отличия терригенных и карбонатных коллекторов заключаются в индивидуальном строении пустотного пространства, если первые, в основном, представлены песками, алевролитами, песчаниками, алевролитами и некоторыми глинистыми породами, фильтрационно-емкостные свойства которых сформированы первичной пористостью (поровая матрица), то вторые сложены карбонатными породами, подверженными влиянию таких процессов как: тектонические движения, вымывание и растворение пород, просадка под давлением горных и пластовых сил, являющихся источником вторичной пористости, при формировании которой в пласте образуются трещины, каналы и каверны.

Именно система совместного функционирования матрицы и трещин оказывает максимальное влияние на характер эксплуатации карбонатных залежей, а их синергия является основной целью инженера. На рисунке 1 приведены карты фильтрационных потоков для терригенного и карбонатного месторождений, из которых видно, что при поровом строении коллектора процессом вытеснения охвачена вся залежь, а линии потоков флюидов равномерно распространяются во всех направлениях; в то же время коэффициент охвата залежи с карбонатным коллектором процессом вытеснения значительно ниже, а основными направлениями фильтрационных потоков становятся разломы, крупные трещины, высокопроницаемые каналы, зоны плотного распространения трещин, проницаемость которых многократно превышает фильтрационные свойства матрицы. Данная отличительная особенность охвата процессом вытеснения залежей с карбонатными коллекторами сказывается не только на процессах внутрипластовой фильтрации, но и на принципах и подходах к проектированию разработки и системы заводнения в целом. При выделении элементов заводнения базовый принцип оконтуривания границ ячейки заводнения заключается в максимальной замкнутости и отсутствии перетоков между элементами, что достаточно легко воплотимо при работе с поровым коллектором, как видно из рисунка 1, терригенная залежь разбита на элементы заводнения, представляющие из себя почти ровные прямоугольные ячейки;



а)



б)

Рисунок 1. Карты фильтрационных линий тока для терригенных (а) и карбонатных (б) коллекторов

В то же время элементы заводнения, выделенные в пределах карбонатной залежи с трещинным типом коллектора, отличаются неправильной многоугольной формой и неравномерными размерами элементов, а цветовое распределение направлений фильтрационных потоков указывает на наличие значительного количества перетоков между ячейками, при чем на достаточно протяженные расстояния [4].

В корне различающиеся механизмы фильтрации приводят к тому, что жизненные циклы терригенных и карбонатных месторождений, значительно различаются между собой: высокая проводимость трещинных каналов на начальной стадии освоения месторождения способна обеспечить весьма высокие годовые уровни добычи, и при этом добычи безводной нефти, так как весь процесс вытеснения на данном этапе осуществляется непосредственно в трещинах. Ввиду данного фактора при единовременном вводе в разработку двух аналогичных месторождений, различающихся только типом коллектора, проектная эффективность и потенциальные извлекаемые запасы нефти карбонатного коллектора окажутся как минимум в 1,5 раза выше. Однако, после прокачивания 20-25% подвижного порового объема картина меняется кардинальным образом, так как промытые закачиваемой водой трещины становятся каналами циркуляции. Значительная протяженность трещин на начальной стадии также обуславливает высокий коэффициент охвата залежи процессом разработки, что при истощении запасов нефти в трещинах также начинает проявлять свой негативный характер, заключающийся в том, что ввиду отсутствия фронта вытеснения, мы получаем неравномерно выработанную залежь, разбитую на множество зон остаточных невовлеченных в разработку запасов [6].

Представленные особенности и отличия разработки трещинных коллекторов и являются причинами неприменимости существующих методик определения вовлеченных запасов: числовых и статистических моделей для карбонатных месторождений, так как разрабатывались, тестировались и адаптировались они еще в прошлом веке с оглядкой, преимущественно, на характер фильтрации традиционных терригенных коллекторов и совершенствовались также в одном направлении, исключая вариант иного характера продвижения флюида в коллекторе [7]. Разрабатываемые новые методики, адаптации характеристик вытеснения, учитывающих особенности пустотного пространства, требуют продолжительного опыта разработки месторождения, так как базируются на характере вытеснения нефти водой, и могут быть применимы только на поздней стадии разработки [6].

По мере накопления исторических данных и опыта в разработке месторождений, продуктивные залежи которых представлены карбонатными толщами, все более очевидным становится факт недостоверной оценки начальных извлекаемых запасов, рассчитанных, зачастую, посредством использования традиционных методов оперативной оценки вовлеченных запасов, подтверждающийся крепко укоренившейся практикой утверждения завышенного значения КИН (коэффициент извлечения нефти) на раннем этапе освоения, который впоследствии с каждым новым пересчетом запасов становится все меньше и меньше. Не исключение и рассматриваемое в данной статье месторождение, где в период с 1984г по 2020г КИН снизился в 2 раза. А ведь

за этими небольшими цифрами стоят сотни тысяч тонн извлекаемых запасов нефти и изменение КИН на 0.2 д.ед. может полностью лишить его экономической привлекательности или даже похоронить полностью. Все это обуславливает значимость достоверной оценки КИН карбонатных залежей на начальной стадии и в условиях ограниченной изученности месторождения.

Таким образом, основной идеей вступительной части статьи является обоснование ограниченности применения существующих статистических моделей и характеристик вытеснения, несмотря на все их преимущества, к моделированию разработки и оценке извлекаемых запасов месторождений, имеющих трещиноватую структуру. Также следует задаться вопросом: в чем заключается роль проведения программы исследовательских работ и изучения залежей, если ключевой движущей силой выполнения расчетов прогнозных технологических показателей разработки и оценки запасов являются статистические данные эксплуатации скважин, без привязки к результатам лабораторных исследований. Аналогичной числовой моделью может явиться методика построения фракционного потока, которая также не требует значительных трудозатрат, характеризуется простотой выполнения, при этом позволяющая компенсировать все недостатки рассмотренных выше аналитических моделей расчетов. Далее по статье представлено описание алгоритма построения фракционного потока и его основные характеристики.

Теория фракционного потока разработана в 1941г Левереттом, основываясь на законе сохранения масс, применяемого к одномерному течению двухфазного потока. Основной принцип данной теории прост и выражается в постоянстве суммы насыщенности фаз на всем протяжении пласта. Методика построения фракционного потока, аналогично статистическому расчету и характеристикам вытеснения, относится к числовым аналитическим моделям, что является достоинством, так как обеспечивает доступность, простоту применения, оперативность выполнения расчетов и отсутствие необходимости в значительных трудозатратах. Главным отличием данной методики является ее научная составляющая, базирующаяся на результатах научно-исследовательских работ и геолого-физических характеристиках месторождения. Применимо к инжинирингу в нефтегазовой отрасли основное уравнение фракционного потока можно выразить следующей формулой [3,8]:

$$f_g = \frac{1 + \frac{k_{он} k_{он}}{\mu_c \mu_n} \left[\frac{\partial P_k}{\partial L} + (\rho_n - \rho_g) g \sin a \right]}{1 + \frac{\mu_g k_n}{\mu_n k_g}}$$

С учетом пренебрежения капиллярных сил, для горизонтального потока уравнение фракционного потока имеет вид:

$$f_g = \frac{1}{1 + \frac{\mu_g k_n}{\mu_n k_g}} = \frac{1}{1 + \frac{\mu_g k_n}{\mu_n k_g}}$$

где f_g - доля воды в суммарном потоке жидкостей в любой точке пористой среды; k – проницаемость пласта; $k_{он}$ – относительная проницаемость для нефти; k_n – эф-

фективная проницаемость для нефти; k_b – эффективная проницаемость для воды; μ_b – вязкость воды; μ_v – вязкость нефти; μ_c – суммарная вязкость потока; P_k – капиллярное давление ($P_n - P_v$ давление в нефтяной фазе минус давление в водонефтяной фазе); L – координата по направлению движения; g – ускорение силы тяжести; $(\rho_n - \rho_v)$ – разность плотностей воды и нефти; α – угол падения пласта.

На рисунке 2 схематично представлена интерпретация результатов специальных исследований на керне, а также влияние изменения ОФП нефти и воды на процесс разработки по мере выработки запасов, на основе которой удобнее всего описать принцип построения фракционного потока. Представленное на рисунке 2 влияние лабораторных исследований ОФП нефти и воды на микроуровне на процесс выработки запасов и обводненности продукции месторождения в целом на макроуровне, позволяют проследить четкую зависимость качества выработки запасов от соотношения проницаемостей фаз нефти и воды, показатели которых и формируют характер обводнения резервуара и добываемой продукции, ввиду чего результаты лабораторных исследований по определению ОФП в двухфазной системе и являются приоритетными в построении кривой, достоверно описывающей тенденцию фракционного потока.

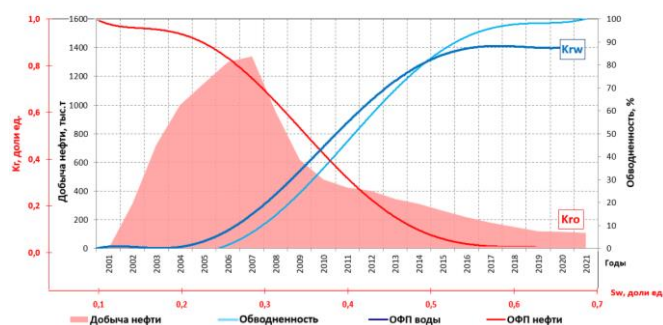


Рисунок 2. Проекция кривых ОФП нефти и воды на исторический график разработки месторождения

Использование при расчетах в числовой модели относительных проницаемостей, помимо выражения темпов обводнения продукции, также позволяет более достоверно определить темпы отборов, так как, хотя и считается, что параметры проницаемости и продуктивности относятся к свойствам пласта и поэтому неизменны, в действительности по мере выработки запасов и изменения водонасыщенности коллекторов изменяется не только соотношение подвижности фаз нефти и воды относительно друг друга, но изменения претерпевает также и общая подвижность системы, степень вариации которой зависит от смачиваемости пород и конечных значений ОФП воды.

Построение фракционного потока базируется как на основе геолого-промысловых данных по добыче нефти и воды, так и опираясь на результаты проведения лабораторных исследований на керне. Для построения достоверной кривой необходимы результаты специальных исследований керна по определению относительных фазовых проницаемостей. Кривая фракционного потока представляет собой зависимость обводненности резервуара от выработки запасов нефти, которая выражается в

показателе водонасыщенности. Именно фундаментальная значимость результатов лабораторных исследований на керне способна объяснить принципиальные различия процесса фильтрации в трещинах и матрице, так как характер поведения и взаимное расположение кривых ОФП для порового и трещинного коллекторов разительно не похожи друг на друга, если не сказать противоположны друг другу. Различие свойств ОФП трещиноватого и порового коллекторов, а также соответствующие им кривые фракционного потока наглядно представлены на рисунке 3 и 4 [2].

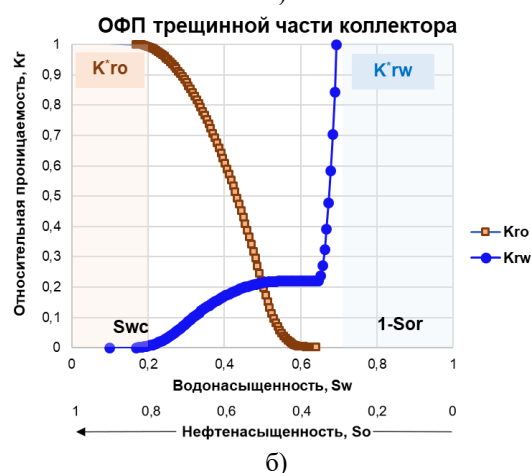
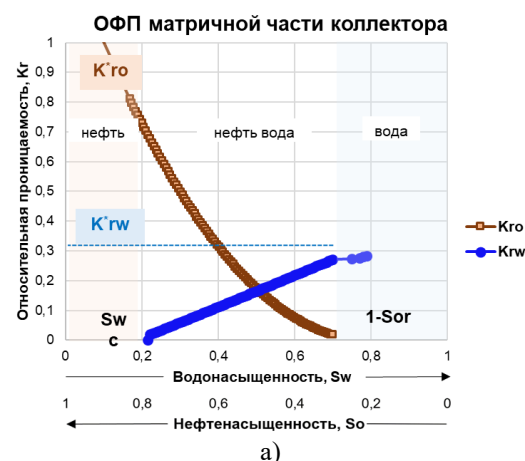


Рисунок 3. Сравнение кривых ОФП для поровых (а) и трещинных (б) коллекторов

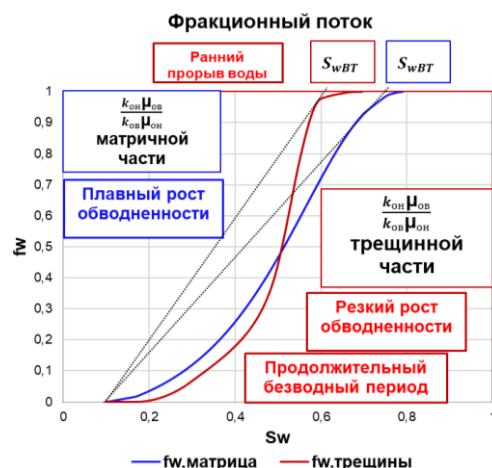


Рисунок 4. Сравнение кривых фракционного потока для поровых и трещинных коллекторов

Исследованные образцы керна, результаты которых приведены на рисунке 3, отобраны из одной и той же скважины, и приурочены к трещинной и поровой частям коллектора, чем и объясняется их принципиально различающийся характер подвижности вытесняющей и вытесняемой фаз: если в матричной части порового коллектора можно наблюдать почти поршневое вытеснение с однородным ростом подвижности водной фазы, то в изобилующем микротрещинами образце керна фильтрация носит совершенно отличный характер, своеобразными особенностями которого являются скачкообразные изменения подвижности фаз, в зависимости от насыщенности трещин нефтью или водой.

Таким образом имея дело с карбонатными залежами разработку месторождения с позиции фильтрационной теории можно разделить на 2 этапа (рисунок 5):

1. На I этапе в процессе разработки участвуют только запасы нефти, сосредоточенные в трещинах и кавернах, благодаря чему данный этап разработки характеризуется высокими темпами отборов и продолжительным безводным периодом;

2. Переход на II этап происходит по мере истощения запасов нефти в трещинах, в результате чего в процесс разработки вовлекаются поровые матричные коллектора. Отличительной особенностью данного этапа разработки является интенсивный рост обводненности по причине прорыва закачиваемых или пластовых вод по выработанным трещинам и каналам.

Подобная фильтрационная стадийность разработки присуща исключительно для месторождений с карбонатными трещинными коллекторами, чем и обусловлена необходимость принципиально различного подхода к построению характеристик вытеснения для поровых и трещинных коллекторов.

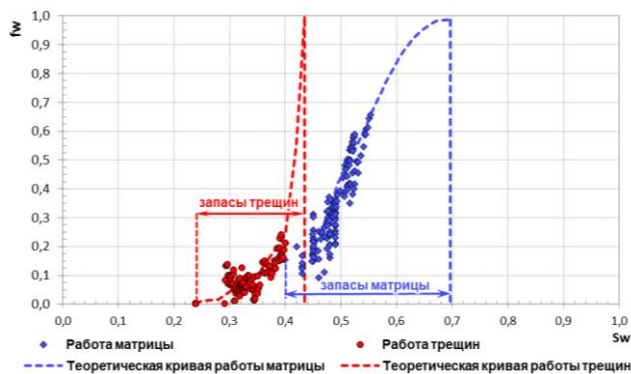


Рисунок 5. Этапность выработки запасов трещинной и матричной частей коллектора

Построение кривой фракционного потока сопровождается следующими действиями:

1. Обеспечение качества данных по отборам и компенсации

В виду замкнутости аналитической модели фракционного потока, ограниченной размерами залежи, пористостью и насыщенностью, в процессе осуществления процессов вытеснения соблюдается закон сохранения масс, подразумевающий как невозможность добычи объема воды, превышающего имеющийся в пласте, так и закачки большего количества рабочего агента, чем может позволить себе коллектор.

Нецелевая закачка вытесняющего реагента, либо добыча воды, не участвующей в процессе вытеснения, которая не учитывается в уравнении, вызванные различными факторами, такими как: негерметичность эксплуатационной колонны, заколонные перетоки, ошибки корреляции и подбора интервалов перфорации, а также неэффективная реализация системы заводнения, не являются редкостью для многих месторождений. Идентификация такой воды и нецелевой закачки осуществимы посредством применения 2 методов:

Формирование базы перфораций путем проведения исследований по определению профиля притока и поглощения, способные обнаружить перетоки при негерметичности обсадных колонн и цементного кольца;

Сопоставление исторических данных, с результатами исследований керна, значительное расхождение которых также указывает на присутствие «лишней» воды.

Построение теоретической кривой

Фракционный поток представляет из себя зависимость обводненности резервуара от (f_w) от водонасыщенности (S_w), рассчитываемой на основе результатов специальных исследований на керне. При этом относительная фазовая проницаемость воды является эквивалентом обводненности, граничное значение которого принято на уровне 0,98-0,99 д.ед., достижение которого напрямую зависит от соотношения проницаемостей нефти и воды. Стоит отметить то, что на данном этапе, отбрасывая данные по нецелевой закачке, либо вторжения «лишней» воды, анализируется работа коллектора, исключаяющая влияние антропогенного фактора в виде качества строительства скважин, применяемого оборудования и эффективности проводимых изоляционных работ.

3. Построение фактической кривой

Фактическая кривая фракционного потока базируется на фактических данных уровней добычи и закачки. Модификация теоретической кривой в фактическую осуществляется посредством адаптации ее под исторические данные путем корректировки ОФП с помощью степенного коэффициента, рассчитываемого по уравнению Кори. При отсутствии потребности в значительной адаптации, данный коэффициент равен 2. Важно отметить, высокая степень расхождения между фактическими данными и теоретической кривой, свыше 25% свидетельствует о низком качестве данных по отборам и компенсации, в связи с чем требуется возврат на 1 этап. Завершительной стадией является построение кривой фракционного потока на основе фактических показателей добычи и закачки.

Игнорирование особенностей строения карбонатных залежей, и процессов фильтрации происходящих в них ведет к недостоверной оценке начальных извлекаемых запасов, так как высокие уровни добычи и низкая обводненность на начальном этапе обуславливают завышенные прогнозные показатели разработки, рассчитанные на основе статистики и выраженные в виде зависимости обводненности от водонасыщенности, как показано на рисунке 6 красной пунктирной линией. Уникальностью методики фракционного потока, помимо простоты, является базирование не только на исторических данных, но и учет результатов лабораторных исследований, отражающих процессы вытеснения на микроуровне. Фракционный поток, оперируя фазовой проницаемостью — аналогом дебита и обводненности, и водонасыщенностью — эквивалентом выработки запасов, где геологические

запасы нефти заменяются общей насыщенностью, извлекаемые – подвижным ее участком, минимизирует влияние антропогенного фактора и учитывает особенности двух-фазной фильтрации, а именно последовательность включения в разработку сначала трещин, а потом матрицы, как показано на рисунке 6 зеленой пунктирной линией, что позволяет более достоверно оценить КИНы месторождения, подтверждающиеся историческими данными ретропрогноза.

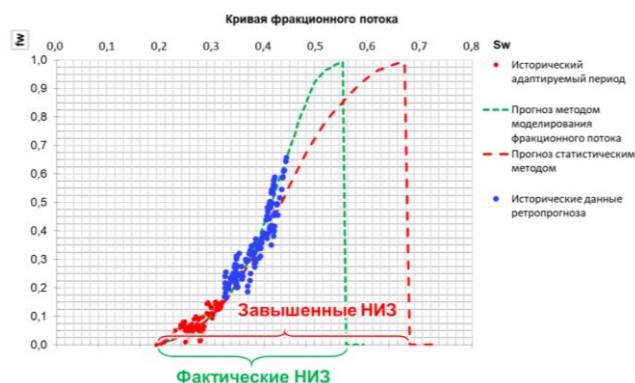


Рисунок 6. Кривая фракционного потока

Недостаточная изученность месторождения на начальном этапе и погрешность большинства методик прогнозирования начальных извлекаемых запасов и проектных показателей выражается в высоком уровне недовольства расчета, требующего систематической корректировки проектных показателей как показано на рисунке 7. Однако, учет научной составляющей: результатов лабораторных исследований, позволяющих визуализировать фильтрационные процессы в двойной трещинно-матричной среде, а также увеличить уровень достоверности прогнозирования, что подтверждается сходимостью расчетных технологических показателей по методу кривой фракционного потока с фактическими данными.

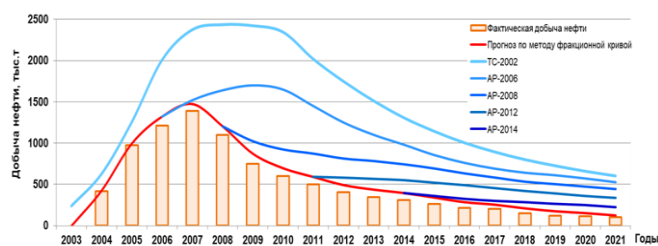


Рисунок 7. Сравнение достоверности выполненных расчетов с фактическими и проектными показателями разработки

Основные выводы данной работы заключаются в том, что по мере продвижения фронта вытеснения параметры разработки месторождений с терригенными и карбонатными коллекторами значительно разнятся между собой.

Существующие методики расчетов адаптированы под фильтрационные процессы равномерного продвижения фронта вытеснения, протекающие в матрице, и не учитывают особенности и геометрию трещин. Достижение высокого уровня достоверности прогнозирования технологических показателей разработки карбонатных залежей возможно только посредством методик, научную составляющую, а не зависящих целиком от исторической адаптации.

3. Выводы

В заключении следует отметить: целью данной статьи не является намеренное очернение и упрек существующих самых распространенных аналитических методик, основной посыл данной статьи заключается в необходимости комплексного подхода к выполняемым аналитическим работам, а также расширения спектра используемых методик и инструментов, которые в совокупности способны компенсировать свои недостатки и обеспечить высокий научный уровень выполняемых работ, что приобретает особую важность в век повышенного внимания к залежам с трудноизвлекаемыми запасами, экономическая эффективность которых полностью зависит от правильности научного подхода к процессу их разработки.

Таким образом, основной задачей данной статьи является синергия методов построения характеристик вытеснения и теории фракционного потока, способных в едином тандеме произвести методику расчета потенциальных извлекаемых запасов нефти как на начальном этапе освоения месторождения, где даже в условиях отсутствия исторической добычи основой построения будут являться результаты исследований керна, так и на поздних стадиях, так как данная методика обладает гибкостью подхода в адаптации как теоретических данных к исторической добыче, так и наоборот. Приведенный пример построения кривой фракционного потока представляет из себя ретропрогноз, выполненный в двух вариантах: по традиционной методике характеристики вытеснения, а также с применением фракционной теории, и по полученным результатам можно заметить высокую сходимость фактических показателей с прогнозными технологическими показателями рассчитанными по методу фракционной кривой.

Литература / References

- [1] Fomkin, A.V., Chernitsky, A.V. (2015). Carbonatnye treshchinovaty kolektory. Geologiya. Razrabotka. Moskva
- [2] Maydebor, V.N. (1980). Osobennosti razrabotki nephtyanyh mestorozhdeniy s treshchinovatyimi kolektorami. Moskva: Nedra
- [3] Craig, F.F. (1974). Razrabotka nephtyanyh mestorozhdeniy pri zavodnenii. Moskva: Nedra
- [4] Kostyuchenko, S.V., Zimin, S.V. (2005). Kolichestvennyi analiz effektivnosti sistem zavodneniya na osnove modeley linii toka. Neftyanoe khozyaistvo, (1), 56-60
- [5] Khazhitov, V.Z. (2020). Primeneniye fraktsionnogo potoka dlya postroyeniya kharakteristik vytesneniya i analiza vyrabotki zapasov. Sbornik nauchnyh trudov TOO «KMG Engineering», 1(19)
- [6] Nedolivko, N.M., Ezhova, A.V. (2012). Petrographicheskiye issledovaniya terrigennykh i karbonatnykh porod kolektorov. Izdatelstvo Tomskogo polytechnicheskogo universiteta
- [7] Qu, M., Hou, J., Zhao, F., Song, Z., Ma, S., Wang, Q. & Yan, M. (2017). 3-D Visual Experiments on Fluid Flow Behavior of Water Flooding and Gas Flooding in Fractured-Vuggy Carbonate Reservoir. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. <https://doi.org/10.2118/187273-MS>
- Akul'shi, A.I., Bojko V.S. (2013). Teoriya frontal'nogo vytesneniya nefi vodoj. Retrieved from: http://www.tech.nftn.ru/publ/teoriya_frontalnogo_vytesnenija_nefti_vodoj/1-1-0-16

Карбонатты коллекторлардан құралған кен орындарында алынатын мұнай қорларын алдын ала бағалау

Г.Б. Дүзбаева, Р.Н. Утеев, В.З. Хажитов, А.С. Марданов

«КМГ Инжиниринг» ЖШС Атырау бөлімшесі, Атырау, Қазақстан

*Корреспонденция үшін автор: duzbayeva.G@llpcmq.kz

Андатпа. Ғылыми-техникалық прогрестің дамуы, кен орындарын игеру технологияларының жетілдірілуі және мұнай өндіруді арттырудың жаңа әдістерінің пайда болуымен коллекторлар анықтамасының шекаралық параметрлері барған сайын кеңейіп келеді, ал игеруге енгізілетін жаңа кен орындары күрделі геологиялық құрылысымен және фильтрациондық қасиеттерінің нашарлануымен сипатталады, бұл сөзсіз аналитикалық модельдеу құралдарының эволюциясын қажет етеді, себебі уақытпен тексерілген мұнайды ығыстыру сипаттамаларын құрудың қолданыстағы әдістері жыл сайын өзектілігін жоғалта барады және болжаудың сенімділігінің өсіп келе жатқан сұраныстарына жауап бере алмайды. Осы баптың мақсаты тек терригендік кен орындары ғана үшін емес, сонымен қатар карбонатты коллекторларынан құрылған мұнай қорларын жедел бағалаудың жаңа әдістемесін ұсыну болып табылады, ол коллекторлардың фильтрациондық-сыйымдылық қасиеттерінің айырмашылығы мен ерекшеліктерін ескереді және кернмен жасалатын арнайы зерттеулердің нәтижелеріне және СФӨ (салыстырмалы фазалық өткізгіштік) құруға негізделеді, бұл ретте, мысалы, толық үш өлшемді ГГДМ (гидродинамикалық модел) құру секілді айтарлықтай еңбек шығындарын талап етпейді. Негізгі құрал ретінде фракциялық ағын графигі қарастырылды, ол қазіргі қорлардың қалдығына эквивалентті саналатын судың қанығуы, және суланудың аналогы табылатын фазалық өткізгіштігі сияқты параметрлермен жұмыс істейді, бұл құралдардың модификациясы тарихи мәліметтерге сәйкес қорларды фильтрация процессі және мұнай қалдықтарын өндіру болжамдауына мүмкіндік береді. Бұл болжамның дәстүрлі әдістер нәтижелерімен салыстыру кезінде болжамның сенімділігі жоғары деңгейін көрсетті, өйткені орындалған ретроболжам игерудің тарихи көрсеткіштерімен толық расталды.

Негізгі сөздер: карбонатты коллекторлар, қорларды жедел бағалау, ығыстыру сипаттамасы, фракциялық ағын, аналитикалық модель, сандық модель, дамудың технологиялық көрсеткіштері, статистика, бейімделу.

Предварительная оценка извлекаемых запасов нефти на месторождениях, сложенных карбонатными коллекторами

Г.Б. Дүзбаева, Р.Н. Утеев, В.З. Хажитов, А.С. Марданов

Атырауский филиал ТОО «КМГ Инжиниринг», Атырау, Казахстан

*Автор для корреспонденции: duzbayeva.G@llpcmq.kz

Аннотация. Цель настоящей статьи заключается в представлении новой методики оперативной оценки извлекаемых запасов нефти, приемлемой не только для терригенных залежей, но и сложенных карбонатными коллекторами, учитывающей различие и особенности фильтрационно-емкостных свойств коллекторов и базирующейся на результатах специальных исследований на керне и построения ОФП (относительная фазовая проницаемость), которая при этом не требует значительных трудозатрат, сопоставимых, например, с построением полноценной трехмерной ГГДМ (геолого - гидродинамическая модель). В качестве базисного инструмента использована кривая фракционного потока, оперирующая такими параметрами как текущая водонасыщенность, являющаяся эквивалентом выработки запасов, и фазовая проницаемость, в качестве аналога обводненности, модификация которых по историческим данным позволяет прогнозировать процесс фильтрации и выработки запасов. Проведенное сопоставление с результатами применения традиционных методик показало высокий уровень достоверности прогнозирования, так как выполненный ретропрогноз в полной степени подтвердился историческими показателями разработки.

Ключевые слова: карбонатные коллектора, оперативная оценка запасов, характеристика вытеснения, фракционный поток, аналитическая модель, числовая модель, технологические показатели разработки, статистика, адаптация.

CONTENTS

<i>Vorobkalo N.R., Makhambetov E.N., Baisanov A.S., Abdirashit A., Tazhiyev Ye.B.</i> INVESTIGATION OF THERMAL PROPERTIES OF CHARGED MATERIALS FOR FERROALLOY WITH TITANIUM BY THE CARBOTHERMAL METHOD SMELTING.....	5
<i>Amangeldieva E., Khamidolla I., Sagindikova S., Akatyev N.</i> AMINOCARBOXYLATE CORROSION INHIBITORS OF CARBON STEEL IN TAP WATER	11
<i>Allan I., Aknazarov S., Golovchenko O., Bairakova O., Ponomareva Ye., Mutushev A.</i> INFLUENCE OF FLUXING ADDITIVES ON ALUMINOTHERMIC SYNTHESIS OF ALUMINUM BORIDES.....	19
<i>Akylbekov S.A., Uzhkenov B.S.</i> PROSPECTS FOR THE DEVELOPMENT OF MINERAL RESOURCES OF THE LARGEST MINING ENTERPRISES IN THE SHORT AND LONG TERM PERIODS OF THEIR ACTIVITY. PART I. COPPER, IRON.....	26
<i>Duzbayeva G.B., Uteev R.N., Khazhitov V.Z., Mardanov A.S.</i> ESTIMATION OF RECOVERABLE RESERVES OF CARBONATE RESERVOIRS AT THE EARLY DEVELOPMENT STAGE.....	36

МАЗМҰНЫ

<i>Воробкало Н.Р., Махамбетов Е.Н., Байсанов А.С., Әбдірашит А., Тажиев Е.Б.</i> ТИТАНДЫ ФЕРРОҚОРЫТПАНЫ КАРБОТЕРМИЯЛЫҚ ӘДІСПЕН БАЛҚЫТУ ҮШІН ШИКІҚҰРАМ МАТЕРИАЛДАРЫНЫҢ ТЕРМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ.....	5
<i>Амангельдиева Э., Хамидолла И., Сагиндикова С., Акатьев Н.</i> КӨМІРТЕКТІ БОЛАТТЫҢ АҒЫНДЫ СУЛАРДАҒЫ КОРРОЗИЯ ПРОЦЕСІНЕ АМИНОКАРБОКСИЛАТТЫ ИНГИБИТОРЛАР ӘСЕРІ.....	11
<i>Аллан И., Акназаров С., Головченко О., Байракова О., Пономарева Е., Мутушев А.</i> ФЛЮСТИК ҚОСПАЛАРДЫҢ АЛЮМИНИЙ БОРИДТЕРІНІҢ АЛЮМИНОТЕРМИЯЛЫҚ СИНТЕЗІНЕ ӘСЕРІ.....	19
<i>Акылбеков С.А., Ужкенов Б.С.</i> ІРІ ТАУ-КЕН ӨНДІРУШІ КӘСПОРЫНДАРДЫҢ ОЛАРДЫҢ ҚЫЗМЕТІНІҢ ҚЫСҚА ЖӘНЕ ҰЗАҚ МЕРЗІМДІ КЕЗЕҢДЕРІНДЕГІ МИНЕРАЛДЫҚ-ШИКІЗАТ РЕСУРСТАРЫН ИГЕРУ ПЕРСПЕКТИВАЛАРЫ. І БӨЛІМ: МЫС, ТЕМІР.....	26
<i>Дұзбаева Г.Б., Утеев Р.Н., Хажитов В.З., Марданов А.С.</i> КАРБОНАТТЫ КОЛЛЕКТОРЛАРДАН ҚҰРАЛҒАН КЕН ОРЫНДАРЫНДА АЛЫНАТЫН МҰНАЙ ҚОРЛАРЫН АЛДЫН АЛА БАҒАЛАУ.....	36

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Воробкало Н.Р., Махамбетов Е.Н., Байсанов А.С., Эбдірашит А., Тажиев Е.Б.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ШИХТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВЫПЛАВКИ ФЕРРОСПЛАВА С ТИТАНОМ КАРБОТЕРМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ.....	5
<i>Амангельдиева Э., Хамидолла И., Сагиндикова С., Акатьев Н.</i> АМИНОКАРБОКСИЛАТНЫЕ ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В ВОДOPPOBODHOЙ BODE.....	11
<i>Аллан И., Акназаров С., Головченко О., Байракова О., Пономарева Е., Мутушев А.</i> BЛИЯНИЕ ФЛЮCЮЮЩИХ ДОБАВОК НА АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКИЙ CИHTEЗ БОРИДОВ АЛЮМИНИЯ.....	19
<i>Акылбеков С.А., Ужкенов Б.С.</i> ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МИНЕРАЛЬНО-CЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ КРУПНЕЙШИХ ГОРНОРУДНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ В КРАТКО-И ДОЛГОCPOЧНЫЕ ПЕРИОДЫ ИХ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ. ЧАСТЬ I: MEДЬ, ЖЕЛЕЗО.....	26
<i>Дузбаева Г.Б., Утеев Р.Н., Хажитов В.З., Марданов А.С.</i> ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ИЗВЛЕКАЕМЫХ ЗАПАСОВ НЕФТИ НА МЕСТОPOЖДЕНИЯХ, CЛОЖЕННЫХ КАРБОНАТНЫМИ КОЛЛЕКТОРАМИ.....	36

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