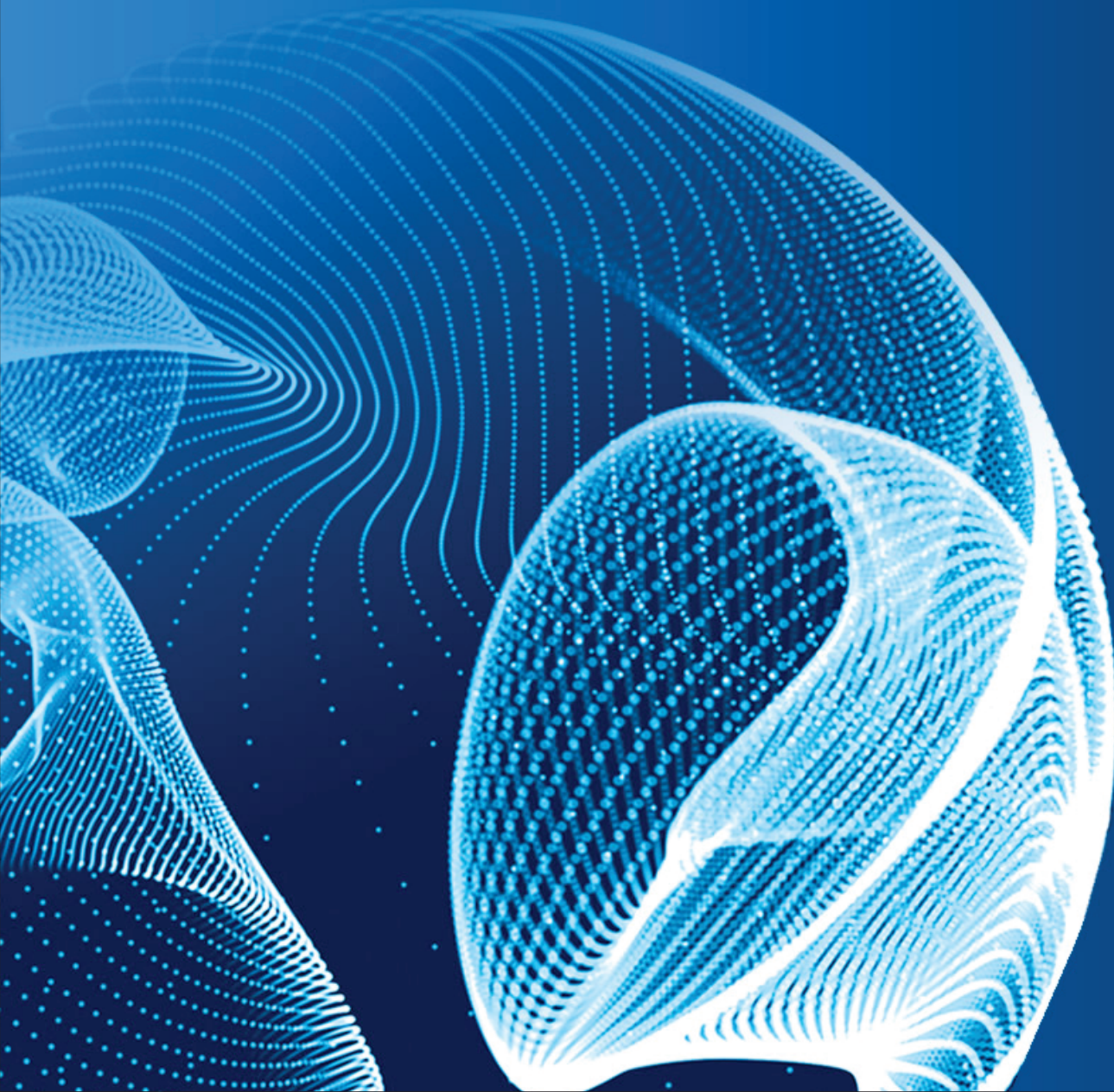


# ENGINEERING JOURNAL of Satbayev University

Volume 144 (Issue 6)  
December 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 (6)

**EDITORIAL TEAM**

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

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

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

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

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

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

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

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

**Vasily G. Lozinsky**, National TU Dnipro Polytechnic, Ukraine

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

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

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

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

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

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

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

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

***Executive secretary***

**Gulziya Burshukova**, PhD, associate professor, KazNRTU, Kazakhstan

## **РЕДАКЦИЯ АЛҚАСЫ**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## **Жауапты хатшы**

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

## **РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## **Ответственный секретарь**

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

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2022.i6.01>

## Processing of metal fraction by chlorination

G.M. Koishina<sup>1</sup>, E.E. Zholdasbay<sup>1\*</sup>, A.V. Kaplan<sup>2</sup>, N.K. Dosmukhamedov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>Arvak Tech. LLC, Rehovot, Israel

\*Corresponding author: [zhte@mail.ru](mailto:zhte@mail.ru)

**Abstract.** The growth in the capacity of enterprises for hot-dip galvanizing of steel products has led to the formation of large volumes of waste, which accumulate and store, occupying large areas. Further use and processing of ash is constrained by the increased content of Pb, Fe, Cu and other impurities in it, as well as the lack of rational processing technology. In this work, based on the thermodynamic analysis of the reactions of interaction of impurity metals with chlorinating reagents (CaCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl), the possibility of obtaining pure zinc in the process of melting the metal component of the ash is shown. It has been established that the values of the Gibbs free energy ( $\Delta G^{\circ}T$ ) of the reactions of interaction of metal-impurities with ammonium chloride in the temperature range 400...550°C are four times higher than the values of  $\Delta G^{\circ}T$  of the reactions of interaction of metal-impurities with calcium chloride. It is shown that the use of NH<sub>4</sub>Cl as a chlorinating reagent destroys the zinc oxide film covering the surface of small drops of metallic zinc and creates favorable conditions for their enlargement. This increases the yield of zinc to the liquid metal. The influence of the consumption of CaCl<sub>2</sub> and NH<sub>4</sub>Cl on the sublimation of lead and iron from a metallic liquid bath of zinc in the form of chlorides has been studied. It was found that when the metal component is melted together with a consumption of 2% NH<sub>4</sub>Cl based on the weight of the initial sample, the minimum content of lead and iron in liquid zinc is achieved: 0.06% Pb and 0.01% Fe. The optimal technological parameters for melting the metal component of the ash together with NH<sub>4</sub>Cl were determined: temperature of experiments 450°C; melting time 60 min; consumption of NH<sub>4</sub>Cl - 2.0% of the weight of the original sample.

**Keywords:** dross, zinc, zinc oxide, calcium chloride, ammonium chloride, Gibbs energy, temperature, consumption of reagents, impurities.

### 1. Введение

В настоящее время на практике широко используются пирометаллургические способы переработки изгари с получением металлического цинка [1, 2, 3]. В последние годы развиваются и гидрометаллургические способы переработки изгари [4, 5, 6].

К одному из эффективных способов переработки изгари можно отнести предварительное разделение металлической и оксидной части изгари с дальнейшей раздельной переработкой каждой из них. Так, в работе [7], металлическая часть подвергалась плавке в индукционной печи под слоем хлористого аммония и древесного угля. Получали цинк следующего состава, %: 95.9 Zn; 1.54 Pb; 0.9 Fe; 0.4 Cu. Оксидная часть изгари подвергалась обжигу при 800-900°C с получением оксида цинка, который в дальнейшем использовался для производства белил. Ввиду высокого содержания свинца (1.2 %) и железа (0.95 %) в изгари, цинковые белила получались низкого качества. Предложенный способ представляется эффективным. Тем не менее, если металлическую часть можно использовать вторично в процессе горячего цинкования изделий, то изыскание путей переработки нематаллической, оксидной части изгари, содержащей значительные количества Pb, Fe, As, Sb и других примесей, требует проведения дополнительных исследований.

Большой интерес для переработки изгари представляет использование хлорирования металлов. Такие харак-

теристики хлоридов металлов как низкая температура их плавления, высокая летучесть и растворимость в воде позволяют восстанавливать ценные металлы из различных отходов в виде их хлоридов [8, 9]. По уровню сложности формирования хлоридов металлов и различия их свойств, металлы можно селективно хлорировать и возгонять, контролируя температуру реакции и давление паров продуктов, участвующих в реакции [10, 11, 12].

В настоящей работе представлены результаты восстановления металлов-примесей (Pb, Fe и др.) из металлической части изгари путем ее плавки совместно с CaCl<sub>2</sub> и NH<sub>4</sub>Cl. Приведены результаты комплексных исследований по изучению влияния расхода хлорирующих реагентов и температуры на поведение Pb, Fe, Ni, Cu, Cd в условиях плавки.

### 2. Методы и материалы

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

Каждая полученная после опытов проба подвергалась элементному составу дважды. Конечный элементный состав определяли исходя из среднего значения, полученного по результатам двух независимых измерений.

Для лучшего понимания и уточнения механизма хлорирования металлов-примесей проведен термодинамический анализ реакций их взаимодействия с  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Основной упор сделан на изучение поведения свинца и железа при низкотемпературной плавке металлической фракции изгари совместно с хлоридом кальция и хлоридом аммония.

Оценка вероятного направления реакций проводилась по изменению термодинамических величин системы. Расчеты термодинамического анализа проводились с учетом зависимости свободной энергии Гиббса реакций от температуры.

При расчетах энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ T$ ) искомым реакцией за стандартное состояние металлов и их соединений принято чистое жидкое вещество. Для газообразных соединений, получаемых в результате реакций, за стандартное состояние приняты газы.

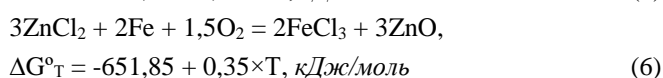
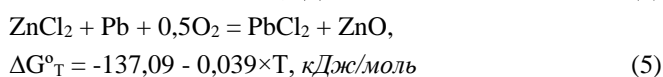
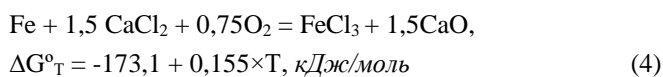
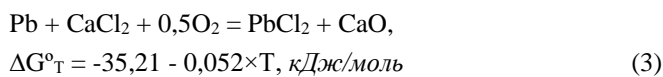
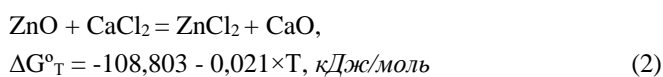
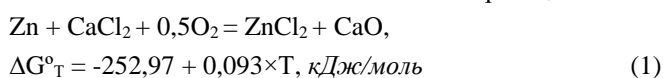
В расчетах использованы справочные данные из работ [13] и веб-сайта NIST-JANAF Thermo chemical Tables (<http://kinetics.nist.gov/janaf>).

Термодинамические расчеты проведены с использованием специальной программы, разработанной авторами работы.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Термодинамический анализ реакций взаимодействия свинца и железа с $\text{CaCl}_2$

Общий механизм плавки металлической части изгари совместно с  $\text{CaCl}_2$  описывается системой реакций:



Зависимость изменения свободной энергии Гиббса реакций (1)-(6) от температуры показана на рисунке 1.

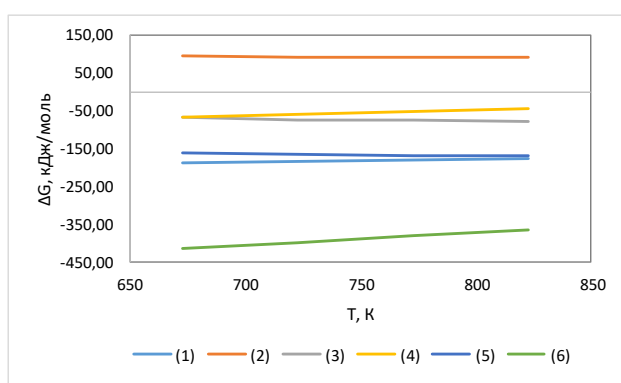


Рисунок 1. Зависимость свободной энергии Гиббса реакций (1)-(6) от температуры

Видно, что вероятность протекания реакций (1)-(6), за исключением реакции (2), во всем исследованном температурном интервале 673...823 K (400...550°C) высока, и сопровождается ростом значений свободной энергии Гиббса с повышением температуры.

Как видно на рисунке 1, в условиях окислительной атмосферы плавки металлический цинк, свинец и железо могут вступать во взаимодействие с  $\text{CaCl}_2$  по реакциям (1), (3), (4), соответственно, с образованием легколетучих хлоридов ( $\text{MeCl}_x$ ). Это подтверждается высокими значениями свободной энергии Гиббса при температуре плавки 450°C, которые составляют: для реакции (1),  $\Delta G^\circ_{(1)} = -185,73$  кДж/моль; для реакции (3),  $\Delta G^\circ_{(3)} = -72,81$  кДж/моль и для реакции (4),  $\Delta G^\circ_{(4)} = -61,04$  кДж/моль. Значения свободной энергии Гиббса реакции (1) в температурном интервале 400...550°C имеют более отрицательные значения, чем для реакций (3) и (4), что свидетельствует о предпочтительности протекания реакции (1).

Образующийся по реакции (1) хлорид цинка может вступать в активное взаимодействие со свинцом и железом по реакциям (5) и (6). Вероятность их протекания значительно выше, чем прямое взаимодействие свинца и железа с хлоридом кальция (реакции (3), (4), соответственно). Значения свободной энергии Гиббса реакций (5), (6) в условиях плавки (450°C) составляют:  $\Delta G^\circ_{(5)} = -165,29$  кДж/моль и  $\Delta G^\circ_{(6)} = -398,8$  кДж/моль, соответственно, что почти в два раза больше значения свободной энергии Гиббса реакции (3) и в шесть раз (по абсолютной величине) больше значений реакции (4).

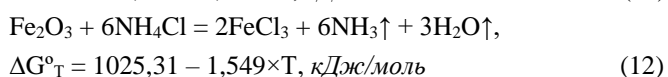
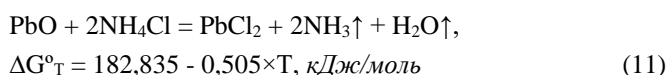
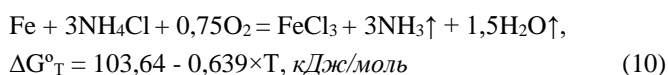
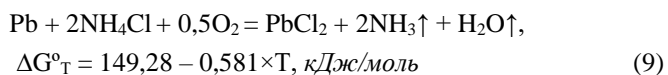
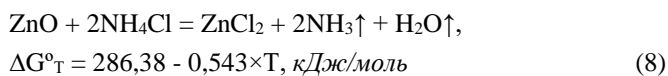
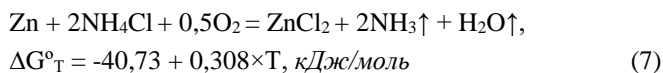
Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что при плавке металлической части изгари с добавлением хлорида кальция механизм процесса хлорирования вначале включает формирование хлорида цинка по реакции (1), и, далее, возгонку хлоридов свинца и железа, образующихся в результате протекания реакций (5) и (6). Установленный механизм показывает возможность рафинирования металлического цинка от свинца и железа с использованием хлорида кальция.

С практической точки зрения при организации плавки металлической части изгари совместно с хлоридом кальция необходимо следить за подбором оптимального расхода  $\text{CaCl}_2$ , который, в первую очередь, должен определяться в зависимости от содержания металлов-примесей. Большой расход  $\text{CaCl}_2$  приведет к образованию избыточного количества хлорида цинка, рост содержания которого окажет существенное влияние в сторону снижения извлечения цинка в металл и качество получаемого слитка. Кроме того, на снижение выхода цинка в жидкий металл существенное влияние окажет дополнительно образующийся в результате протекания реакций (1), (3) и (4) оксид кальция, который будет накапливаться в металлической ванне цинка. Перечисленные недостатки сужают возможность использования хлорида кальция в качестве реагента для рафинирования цинка от свинца и железа.

#### 3.2. Термодинамический анализ поведения свинца и железа при плавке металлической части изгари совместно с $\text{NH}_4\text{Cl}$

Для описания общего механизма плавки металлической части изгари совместно с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  изучена система

реакций, описывающая взаимодействие цинка и металлов-примесей с хлоридом аммония.



Зависимость убыли свободной энергии Гиббса реакций (7)-(12) от температуры показана на рисунке 2.

Как видно на рисунке 2, вероятность протекания реакций (7)-(12) во всем исследованном температурном интервале 673...823 К (400...550°C) высока, и сопровождается ростом значений свободной энергии Гиббса с повышением температуры. Отрицательные значения свободной энергии Гиббса для реакций (7), (9), (10) намного превышают аналогичные значения свободной энергии Гиббса, установленные для случая взаимодействия цинка и металлов-примесей с  $\text{CaCl}_2$  по реакциям (1), (3), (4). Это указывает на высокую эффективность рафинирования цинка от свинца и железа хлоридом аммония.

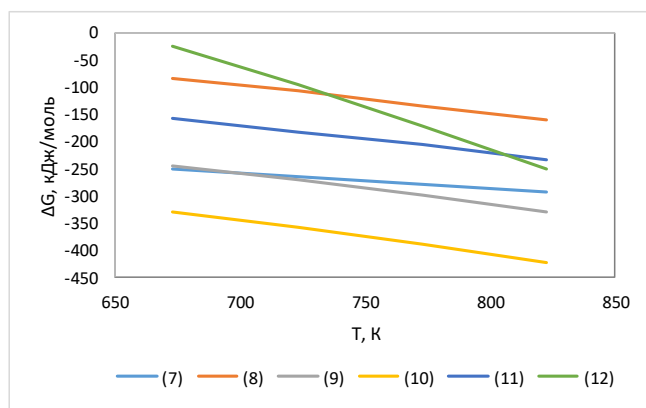


Рисунок 2. Зависимость свободной энергии Гиббса реакций (7)-(12) от температуры

Высокие отрицательные значения свободной энергии Гиббса реакций (9), (10), составляющие в условиях плавки,  $\Delta G^\circ_{(9)} = -270,78$  кДж/моль,  $\Delta G^\circ_{(10)} = -358,36$  кДж/моль, свидетельствуют о возможности глубокой возгонки свинца и железа в виде хлоридов из ванны расплавленного цинка.

Характерной особенностью рассматриваемой системы является большая вероятность протекания реакций (8), (11), (12) – взаимодействия оксидов цинка, свинца и железа с хлоридом аммония, чего не было установлено в условиях плавки совместно с  $\text{CaCl}_2$ , в силу положительных значений свободной энергии Гиббса для аналогичных реакций. Значения свободной энергии Гиббса для реакций (8), (11), (12) в условиях ведения плавки (450°C)

составляют:  $\Delta G^\circ_{(8)} = -106,21$  кДж/моль,  $\Delta G^\circ_{(11)} = -181,76$  кДж/моль,  $\Delta G^\circ_{(12)} = -94,62$  кДж/моль.

Особого внимания заслуживает возможность протекания реакции (8). В условиях плавки мелкие капли металлического цинка покрываются оксидной пленкой, которая затрудняет коалесценцию мелких капель металла и тем самым снижает эффективность формирования металлической фазы цинка. В результате протекания реакции (8) происходит разрушение оксидной пленки, что повышает скорость укрупнения мелких капель и образование жидкой металлической фазы цинка высокого качества. Образующийся по реакции (8) хлорид цинка, также как и в случае с хлоридом кальция, вступая во взаимодействие со свинцом и железом по реакциям (5), (6), будет способствовать более глубокой очистке цинковой ванны за счет дополнительной возгонки свинца и железа.

Исходя из результатов термодинамического анализа, можно заключить, что использование хлорида аммония в условиях плавки металлической части изгари более предпочтительно, чем применение хлорида кальция. В условиях плавки металлической части изгари совместно с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  следует ожидать повышения скорости реакций взаимодействия металлов-примесей с хлоридом аммония, что усилит эффект рафинирования расплавленной металлической ванны цинка от свинца и железа. При этом для каждого конкретного случая плавки необходимо экспериментальным путем устанавливать оптимальный расход хлорида аммония.

### 3.3. Исследование влияния расхода $\text{CaCl}_2$ и $\text{NH}_4\text{Cl}$ на поведение Pb, Fe при плавке

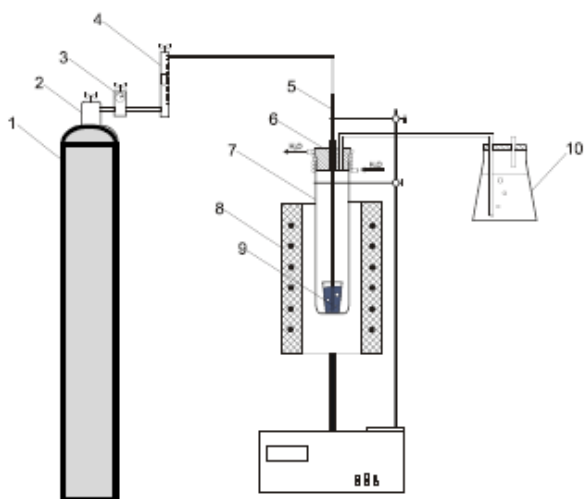
Для технологических опытов в качестве исходного материала использована усредненная проба металлической составляющей, выделенной из изгари в количестве 50 г, с содержанием 0.8% Pb и 0.22 %Fe. В проведенных опытах изучено влияние расхода хлорирующих реагентов ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) на поведение примесей при плавке.

Установка для плавки металлической фракции изгари с получением металлического слитка цинка смонтирована на базе универсальной трубчатой печи Nabertherm RT 50-250/13, показанном на рисунке 3.

Металлическая фракция, предварительно выделенная из изгари, в количестве 50 г смешивалась с различным расходом хлорирующих реагентов ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), и подвергалась плавке в лабораторной муфельной электропечи Nabertherm RT 50-250/13. Скорость нагрева печи - 10°C/мин. Расход реагентов менялся от 0.5 до 3% от веса исходной навески. Температура плавки во всех опытах была постоянной 450°C, продолжительность опытов 60 мин. Для создания окислительной атмосферы в печь подавали воздушное дутье. По истечении заданного времени плавки тигель с материалом вынимали из печи, охлаждали и отделяли металлический цинк.

Методика проведенных опытов заключалась в следующем. В алундовый тигель загружали исходную навеску, состоящую из металлической фракции изгари и хлорирующего реагента. Далее тигель с навеской (9) загружали в кварцевый реактор (7), который помещали в электропечь (8). Кварцевый реактор затыкался резиновой пробкой (6), снабженной двумя отверстиями: один – для подачи воздушного дутья, второй – для отвода отходящих газов из зоны реакции.

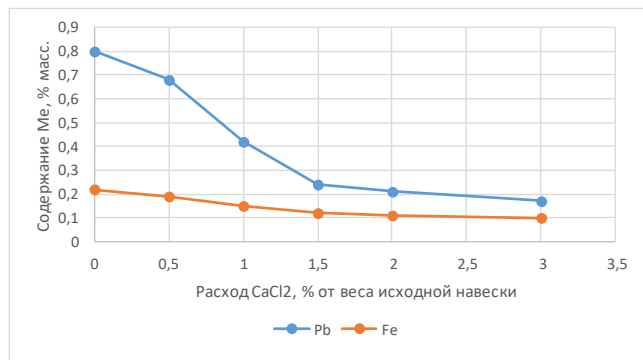




**Рисунок 3.** Схема установки для плавки металлической фракции изгари совместно с  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ : 1 – баллон с воздухом; 2 – газовый вентиль; 3 – газовый редуктор; 4 – ротаметр РМ-ГС/0.04; 5 – алундовая трубка для подачи газа; 6 – пробка с водяным охлаждением; 7 – кварцевый реактор; 8 – печь Nabertherm RT 50-250/13; 9 – тигель с навеской; 10 – сосуд для поглощения газов

С момента включения печи открывался газовый вентиль (2) и редуктор (3) баллона с воздухом (1). Далее через алундовую трубочку диаметром 6 мм (5) началась подача воздуха в кварцевый реактор с постоянным его расходом 100 мл/мин. Контроль расхода кислорода осуществляли с помощью ротаметра РМ-ГС/0.04 (4). Отходящие газы улавливали в специальном сосуде поглощения (10).

Зависимость изменения содержания свинца и железа от расхода  $\text{CaCl}_2$  показана на рисунке 4.



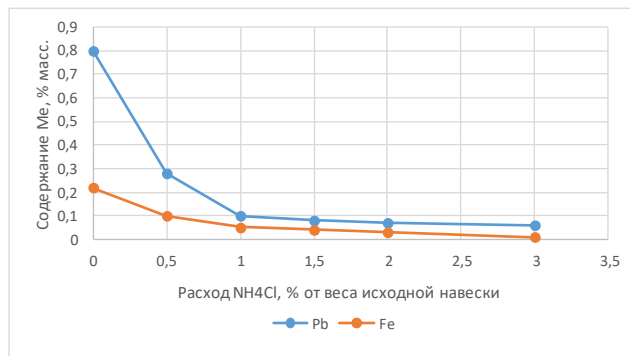
**Рисунок 4.** Влияние расхода  $\text{CaCl}_2$  на содержание свинца и железа в жидком цинке

Установлено, что увеличение расхода  $\text{CaCl}_2$  ведет к снижению содержания свинца и железа в жидком металле. Наименьшее содержание свинца (0.19% масс.) и железа (0.1% масс.) достигается в условиях расхода  $\text{CaCl}_2 = 3\%$  от веса исходной навески. При этом характер кривой изменения содержания свинца в интервале роста расхода  $\text{CaCl}_2$  от 0.5 до 1.5% от веса исходной навески выражен более круто. Дальнейший рост расхода  $\text{CaCl}_2$  на содержание свинца оказывает лишь незначительное влияние (рисунок 4).

В случае с железом в интервале роста расхода  $\text{CaCl}_2$  от 0.5 до 1.0% от веса исходной навески наблюдается

резкое снижение, и далее, уровень содержания железа в жидком металле практически остается неизменным и составляет  $\sim 0.1\%$  масс.

Полученные результаты и установленные закономерности хорошо согласуются с выводами термодинамического анализа. В условиях ведения плавки ( $450^\circ\text{C}$ ) в интервале роста расхода  $\text{CaCl}_2$  от 0.5 до 1.5% от веса исходной навески, в первую очередь, начинается интенсивное взаимодействие жидкого цинка с хлоридом кальция по реакции (1), о чем свидетельствует высокое отрицательное значение свободной энергии Гиббса,  $\Delta G^\circ_{(1)} = -185.73$  кДж/моль. Прямое взаимодействие свинца и железа с  $\text{CaCl}_2$  по реакциям (3), (4) затруднены, ввиду низких значений их свободной энергии Гиббса, чем у реакции (1). При этом следует ожидать усиления протекания реакций (5), (6), о чем свидетельствуют большие отрицательные значения свободной энергии Гиббса этих реакций при температуре плавки:  $\Delta G^\circ_{(5)} = -185.73$  кДж/моль;  $\Delta G^\circ_{(6)} = -185.73$  кДж/моль. В результате основное снижение содержания свинца и железа приходится на начальный период добавления и роста расхода  $\text{CaCl}_2$  до 1.5% от веса исходной навески. Дальнейший рост расхода  $\text{CaCl}_2$  на снижение содержания свинца и железа влияния не оказывает, ввиду малого остаточного их содержания в жидком цинке и спада скорости протекания реакций (5) и (6). При этом большой избыток  $\text{CaCl}_2$  (рост более чем 2% от веса исходной навески) лишь увеличит содержание хлорида цинка, что снизит выход цинка в жидкий металл. Несколько иная картина наблюдается в случае плавки металлической составляющей с хлоридом аммония (рисунок 5).



**Рисунок 5.** Влияние расхода  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на содержание свинца и железа в жидком цинке

Как видно на рисунок 5, наибольший эффект снижения содержания свинца и железа наблюдается уже при низких расходах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (от 0.5 до 1% от веса исходной навески). В этом участке характер кривой изменения содержания свинца и железа в зависимости от расхода  $\text{NH}_4\text{Cl}$  выражен более ярко, чем в случае с добавлением  $\text{CaCl}_2$ . Нетрудно видеть и более резкое снижение содержания свинца и железа по сравнению с их содержаниями, полученными при плавке с  $\text{CaCl}_2$ . При расходе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  равном 0.5% от веса исходной навески содержание свинца и железа снижается с 0.8 до 0.3% и с 0.2 до 0.1%, соответственно. При аналогичных условиях расхода  $\text{CaCl}_2$  снижение составляет: с 0.8 до 0.7% и с 0.2 до 0.18%. Полученный результат подтверждает выводы термодинамического анализа и свидетельствует о более эффективной очистке цинка от свинца и железа хлоридом аммония.

В условиях ведения плавки вероятность протекания реакций между растворенным в жидком цинке свинцом, железом и их оксидами, а также металлического цинка и его оксида с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  очень высока, о чем свидетельствуют большие отрицательные значения свободной энергии Гиббса реакций (7)-(12). Высокая вероятность взаимодействия оксидов свинца, железа с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  усиливает эффект их возгонки в виде хлоридов. Протекание реакции (8) способствует разрушению оксидной пленки цинка, покрывающей поверхность мелких капель металлического цинка, и создает благоприятные условия для их укрупнения. Это увеличивает выход цинка в жидкий металл.

Увеличение расхода  $\text{NH}_4\text{Cl}$  более 2% от веса исходной навески существенного влияния на снижение содержания свинца и железа не оказывает. Минимальные значения содержания свинца и железа в металлическом цинке, равные 0.06% Pb и 0.01% Fe, достигаются при расходе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  = 1.5% от веса исходной навески. Дальнейшее увеличение расхода  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на снижение содержания свинца и железа существенного влияния не оказывает. Исходя из результатов опытов оптимальный расход  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , необходимый для глубокой возгонки свинца и железа в виде их хлоридов, составляет 2% от веса исходной навески.

#### 4. Выводы

1. Проведены лабораторные опыты плавки металлической составляющей, полученной путем предварительного отделения его из отходов цинкования, совместно с хлорирующими реагентами ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

2. Изучено влияние расхода  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на возгонку свинца и железа из металлической жидкой ванны цинка в виде хлоридов. Показано, что использование  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в качестве хлорирующего реагента более эффективно, чем применение  $\text{CaCl}_2$ . Полученные результаты хорошо согласуются и трактуются исходя из выводов термодинамического анализа реакций взаимодействия цинка, свинца и железа с хлоридом кальция и хлоридом аммония. Установлено, что при плавке металлической составляющей совместно с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  вероятность протекания реакций хлорирования свинца и железа очень высока, о чем свидетельствуют большие отрицательные значения свободной энергии Гиббса реакций их хлорирования: для свинца,  $\Delta G^{\circ}_{(450^{\circ}\text{C})} = -270.78$  кДж/моль, для железа,  $\Delta G^{\circ}_{(450^{\circ}\text{C})} = -358.36$  кДж/моль.

3. Показано, что использование  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в качестве хлорирующего реагента разрушает оксидную пленку цинка, покрывающей поверхность мелких капель металлического цинка, и создает благоприятные условия для их укрупнения. Это увеличивает выход цинка в жидкий металл.

4. Установлено, что при плавке металлической составляющей с добавлением 2%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  от веса исходной навески, достигаются минимальные содержания свинца и железа в жидком цинке: 0.06% Pb и 0.01% Fe.

5. В результате проведенных опытов установлены оптимальные технологические параметры плавки металлической составляющей изгари совместно с  $\text{NH}_4\text{Cl}$ : температура опытов -  $450^{\circ}\text{C}$ ; продолжительность плавки - 60 мин; расход  $\text{NH}_4\text{Cl}$  - 2.0% от веса исходной навески.

#### Финансирование

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

#### Литература / References

- [1] Najiba, S. (2009). Recovery of Zinc from Ash of Galvanizing Plant by Hydrometallurgical Route (Master's dissertation). *Bangladesh University of Engineering and Technology*
  - [2] Saramak, D., Krawczykowski, D. & Gawenda, T. (2018). Investigations of zinc recovery from metallurgical waste. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 427(1)
  - [3] Trpcevska, J. (2018). Leaching of Zinc Ash with Hydrochloric Acid Solutions. *Polish Journal of Environmental Studies*, 27(4), 1785-1771. <https://doi.org/10.15244/pjoes/78039>
  - [4] Stubbe, G., Hillmann, C. & Wolf, C. (2016). Zinc and Iron Recovery from Filter Dust by Melt Bath Injection into an Induction Furnace. *Erzmetall*, 69(3), 5-12
  - [5] Konstantinov, V.M., Gegenya, D.V. & Bogdanchik, M.I. (2014). Market overview of zinc and zinc waste. Foundry processes. *MSTU*
  - [6] Takáčová, Z., Hluchánová, B. & Trpcevska, J. (2010). Leaching of zinc from zinc ash originating from hot-dip galvanizing. *Metall*, 64 (12), 600-602
  - [7] Tarasov, A.V. (1989). Recycling of hot-dip galvanized waste. *Steel*, (6), 57-58
  - [8] Wang, H., Feng, Y., Li, H. & Kang, J. (2019). The separation of gold and vanadium in carbonaceous gold ore by one-step roasting method. *Powder Technology*, 355, 191-200. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.07.037>
  - [9] Wang, H., Feng, Y., Li, H. & Kang, J. (2020). Simultaneous extraction of gold and zinc from refractory carbonaceous gold ore by chlorination roasting process. *Transactions Nonferrous Metals Society of China*, 30(4), 1111-1123. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65282-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65282-7)
  - [10] Guo, X., Zhang, B., Wang, Q., Li, Z. & Tian, Q. (2021). Recovery of Zinc and Lead from Copper Smelting Slags by Chlorination Roasting. *JOM*, 73, 1861-1870. <https://doi.org/10.1007/s11837-021-04680-4>
  - [11] Bai, S., Bi, Y., Ding, Z., Li, C. & Wen, S. (2020). Innovative methodology for the utilization of low-grade pyrite cinder containing heavy metals via hydrothermal alkali melting followed by chlorination roasting. *Journal of Alloys and Compounds*, (840), 155722. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155722>
  - [12] Qin, H., Guo, X., Tian, Q. & Zhang, L. (2020). Pyrite enhanced chlorination roasting and its efficacy in gold and silver recovery from gold tailing. *Separation and Purification Technology*, (250), 117168. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117168>
- Turkdogan, E.T. (1980). Physical Chemistry of High Temperature Technology. *Academic Press*

## Металл фракциясын хлорлау арқылы өңдеу

Г.М. Койшина<sup>1</sup>, Е.Е. Жолдасбай<sup>1\*</sup>, А.В. Каплан<sup>2</sup>, Н.К. Досмухамедов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Satbayev University, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>Arvak Tech. LLC, Реховот, Израиль

\*Корреспонденция үшін автор: [zhte@mail.ru](mailto:zhte@mail.ru)

**Аңдатпа.** Болат өнімдерін ыстықтай мырыштау кәсіпорындарының қуаттылығының өсуі күйінділердің мөлшерінің артуына, үлкен аумақтарда жинақталып және сақталуына әкелді. Күйіндіні одан әрі пайдалану және өңдеу оның құрамындағы Pb, Fe, Cu және басқа қоспалардың көптігімен, сондай-ақ өңдеудің ұтымды технологиясының болмауымен шектеледі. Бұл жұмыста қоспа металдардың хлорлаушы реагенттермен ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) өзара әрекеттесу реакцияларының термодинамикалық талдауы негізінде күйіндінің металдық бөлігін балқыту процесінде таза мырыш алу мүмкіндігі көрсетілген. Гиббстің еркін энергиясы мәні ( $\Delta G^\circ T$ ) қоспа металдардың аммоний хлоридімен өзара әрекеттесу реакциялары  $400\text{...}550^\circ\text{C}$  температура аралығында, қоспа металдардың кальций хлоридімен өзара әрекеттесу реакцияларының  $\Delta G^\circ T$  мәндерінен төрт есе жоғары екендігі анықталды.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -ді хлорлаушы реагент ретінде қолдану мырыш оксидінің пленкасын бұзып, мырыш металының ұсақ тамшыларының бетін жауып, олардың іріленуіне қолайлы жағдай туғызатыны көрсетілген. Бұл мырыштың сұйық металға шығымын арттырады. Сұйық металдық мырыш ваннасынан қорғасын мен темірдің хлоридтер түріндегі ұшуына  $\text{CaCl}_2$  және  $\text{NH}_4\text{Cl}$  шығыны әсері зерттелді. Бастапқы өлшенді салмағынан 2%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  шығынымен металл бөлігін бірлесіп балқыту кезінде сұйық мырышта қорғасын мен темірдің ең аз мөлшері: 0.06% Pb және 0.01% Fe жететіні анықталды.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -мен бірге күйіндінің металдық бөлігін балқытудың оңтайлы технологиялық параметрлері белгіленді: тәжірибе температурасы –  $450^\circ\text{C}$ ; балқыту ұзақтығы – 60 мин;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  шығыны – бастапқы өлшенді салмағынан 2.0%.

**Негізгі сөздер:** күйінді, мырыш, мырыш оксиді, кальций хлориді, аммоний хлориді, Гиббс энергиясы, температура, реагенттер шығыны, қоспалар.

## Переработка металлической фракции изгари хлорированием

Г.М. Койшина<sup>1</sup>, Е.Е. Жолдасбай<sup>1\*</sup>, А.В. Каплан<sup>2</sup>, Н.К. Досмухамедов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Satbayev University, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Arvak Tech. LLC, Реховот, Израиль

\*Автор для корреспонденции: [zhte@mail.ru](mailto:zhte@mail.ru)

**Аннотация.** Рост мощностей предприятий горячего цинкования стальных изделий привело к образованию больших объемов изгари, которые накапливаются и складываются, занимая большие территории. Дальнейшее использование и переработка изгари сдерживается повышенным содержанием в ней Pb, Fe, Cu и других примесей, а также отсутствием рациональной технологии переработки. В настоящей работе на основании термодинамического анализа реакций взаимодействия металлов-примесей с хлорирующими реагентами ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) показана возможность получения чистого цинка в процессе плавки металлической составляющей изгари. Установлено, что значения свободной энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ T$ ) реакций взаимодействия металлов-примесей с хлоридом аммония в интервале температур  $400\text{...}550^\circ\text{C}$ , в четыре раза превышают значения  $\Delta G^\circ T$  реакций взаимодействия металлов-примесей с хлоридом кальция. Показано, что использование  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в качестве хлорирующего реагента разрушает оксидную пленку цинка, покрывающей поверхность мелких капель металлического цинка, и создает благоприятные условия для их укрупнения. Это увеличивает выход цинка в жидкий металл. Изучено влияние расхода  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на возгонку свинца и железа из металлической жидкой ванны цинка в виде хлоридов. Установлено, что при совместной плавке металлической составляющей с расходом 2%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  от веса исходной навески, достигаются минимальные содержания свинца и железа в жидком цинке: 0.06% Pb и 0.01% Fe. Установлены оптимальные технологические параметры плавки металлической составляющей изгари совместно с  $\text{NH}_4\text{Cl}$ : температура опытов –  $450^\circ\text{C}$ ; продолжительность плавки – 60 мин; расход  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 2.0% от веса исходной навески.

**Ключевые слова:** изгарь, цинк, оксид цинка, хлорид кальция, хлорид аммония, энергия Гиббса, температура, расход реагентов, примеси.

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2022.i6.02>

## Thermodynamic and experimental simulation of the selting process of high-carbon ferrochrome with the use of high-ash coal «Saryadyr»

Ye.Zh. Shabanov<sup>1</sup>, Ye.K. Kuatbay<sup>2\*</sup>, Ye.N. Makhambetov<sup>1</sup>, R.T. Toleukadyr<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Zh. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan

<sup>2</sup>Karaganda Industrial University, Temirtau, Kazakhstan

\*Corresponding author: [kazakh\\_84@mail.ru](mailto:kazakh_84@mail.ru)

**Abstract.** The paper presents the results of scientific research, which are the basis for the development of technology for producing high-carbon ferrochrome using a qualitatively new reducing agent in the charge - high-ash coal from the Saryadyr deposit. To analyze the carbothermal reduction of chromium, the method of full thermodynamic modeling (TTM) of metallurgical processes was used, implemented in a computer system using the HSC Chemistry 6 software package, in the temperature range of 600-2800 K. The thermodynamic calculation showed that sharp technological deviations in the smelting of carbonaceous ferrochromium is not observed using high-ash coal, the process proceeds evenly, with complete reduction of chromium and iron. According to the content of silicon oxide and aluminum in coal ash, it was found that it can successfully replace quartzite in the charge mixture. On the basis of thermodynamic data, experimental studies of the technological process of smelting carbonaceous ferrochromium using high-ash coal Saryadyr in the Tamman high-temperature laboratory furnace were carried out. The Tammann Resistance Furnace is a research facility designed to simulate metallurgical processes at high temperatures. In laboratory studies, prototypes of carbon ferrochrome were obtained, which meets the requirements of the Fh800 brand.

**Keywords:** high-carbon ferrochrome, chromium ore, coke, high-ash coal, quartzite, thermodynamic modeling, experimental modeling.

### 1. Кіріспе

Кокстың қымбатшылығы мен тапшылығының артуы салдарынан ферроқорытпа кәсіпорындарын кокспен қамтамасыз етудің күрделілігі артуда. Осыған байланысты шикізаттың құнын төмендету арқылы экономикалық көрсеткіштерді жақсартумен қатар ферроқорытпаларды балқытудың технологиялық талаптарын қанағаттандыруға қабілетті табиғи көміртекті тотықсыздандырғыштарды іздеу мәселесі шиеленісуде. Ферроқорытпаларды, оның ішінде хромды ферроқорытпаларды өндіруге жарамды тотықсыздандырғыштарды іздеу қажеттілігі ферроқорытпалар номенклатурасының кеңеюіне байланысты күрделене түседі.

Жоғары көміртекті феррохромды балқыту технологиясы қатаң регламенттелген металлургиялық өндіріс болып табылады, бұл хром-кен шикізатының практикалық тұрақтылығынан туындайды. Бұл технологияға қойылатын аса маңызды талаптар кентермиялық пеш ваннасындағы «кен қабатын» қамтамасыз ету және өндірісті жетілдіру бойынша технологиялық іс-шараларды ұйымдастыру есебінен процестің соңғы қожының құрамдастарының оңтайлы арақатынасына қол жеткізу болып табылады.

Ферроқорытпаларды балқыту үшін дәстүрлі түрде қолданылатын кокс жоғары кеуектілікке ие, бұл кокс көміртегісінің шикіқұрам материалдардың компоненттерімен әрекеттесу реакцияларының қажетті

термокинетикалық параметрлерін, сондай-ақ тотықсыздану процестерінің температурасында төмен графиттелуін қамтамасыз етеді. Алайда, кокстың жоғары құны мен тапшылығы металлургтерді басқа тотықсыздандырғыштарды қолдануға мәжбүр етеді. Осы себепті, өндіріс жағдайында басқа көміртекті тотықсыздандырғыштар қолданылады, бұл құрамында зиянды элементтердің (күкірт, фосфор) мөлшері төмен ферроқорытпалар маркаларын шығаруды қамтамасыз ету тәрізді нақты мәселелерді шешуге мүмкіндік береді.

Осы мақсаттар үшін тотықсыздандырғыштарды таңдаудағы бағыттардың бірі - кокспен салыстырғанда құны төмен, кең ауқымды қасиеттерге ие төмен күлді көмірлерді пайдалану. Осыған байланысты оларды ферроқорытпаларды балқыту үшін қолдану әрекеттері өте көп. Кейбір зерттеушілер шикіқұрамда төмен күкіртті арық (тоший) көмірлер мен жартылай кокстарды қолдануды ұсынды, алайда бұл тотықсыздандырғыштар да тапшы [1, 2].

Кешенді қорытпаларды қожсыз процеспен балқыту кезінде жоғары күлді көмірлерді қолдану тәжірибесі зерттеу нысаны ретінде «Сарыардыр» кен орнының фракцияланған көмірін жоғары көміртекті феррохромды балқытуда кокстың бір бөлігін ұтымды алмастырғыш ретінде таңдауға мүмкіндік берді. Ферроқорытпалар өндірісі тәжірибесінде тотықсыздандырғыш ретінде әртүрлі жоғары күлді көмірлерді пайдалану жағдайлары кеңінен белгілі. Пайдалы қазбалардың кен орындарын игерудің ең арзан әдісі болып табылатын ашық әдісімен

өндірілетін және күлінің тұрақты химиялық құрамымен сипатталатын тас көмірлерді таңдау өте қолайлы. Жоғары күлді көмірлер кокстан бірнеше есе арзан болғандықтан, оларды ферроқорытпа өндірісінде қолдану айтарлықтай экономикалық әсер етуі мүмкін, бұл өнімнің өзіндік құнының төмендеуінен көрінеді.

Сарыадыр көмірінің салыстырмалы түрде күлінің жоғарылығын келесілер растай алады. Кокс күлінде белгілі бір нақты металлургиялық процесс үшін зиянды және қажетсіз қоспалардың мөлшері өте төмен болуы керек деп саналады. Көміртекті тотықсыздандырғыштардың минералды бөлігінде кездесетін бірқатар элементтердің тотықтары оттегі мен көмірқышқыл газына қатысты көміртекті материалдардың реакциялық қабілетінің белсенділігінің артуына (Fe, Ca, Mn, сілтілік элементтер) немесе бәсеңдеуіне (Si, Al) әсер етеді. Минералды қоспалар электр өткізгіштікке, көміртекті тотықсыздандырғыштардың құрылысы мен кеуекті құрылымының өзгеру сипатына, сондай-ақ күл тотықтары тікелей қатысатын электр пешіндегі реакциялық балқымалардың құрамы мен қасиеттеріне әсер етеді. Күлді тотықсыздандырғышпен енетін керексіз ретінде қарастыруға болмайды, себебі оның енуі процестің физика-химиялық табиғатын анықтайды. Жоғары көміртекті феррохром балқытуға арналған шикіқұрам материалдарының фракциялық құрамына қатаң талаптар қойылады. Шикіқұрамда қолданылатын материалдарды фракциялау жоғары көміртекті феррохромды балқытудың маңызды талабы болып табылады. Сондықтан көміртекті тотықсыздандырғыштарды, соның ішінде Сарыадыр көмірін де фракцияланған түрде қолдану керек, бұл көмірдегі күкірттің көп мөлшерінің ұсақ фракцияға түсуі себебінен кемуіне алып келеді.

Жоғарыда аталған талаптарға сүйене отырып, физика-химиялық және механикалық қасиеттердің кең ауқымына ие жоғары күлді көмірлерді пайдалану ең перспективалы екенін көруге болады. Жоғары көміртекті феррохромды балқыту кезінде тотықсыздандырғыш ретінде «Сарыадыр» кен орнының жоғары күлді көмірінің металлургиялық жарамдылығын алдын-ала бағалау үшін оны тотықсыздандырғыш ретінде пайдалану бойынша эксперименттік және теориялық жұмыстар жүргізу қажет. Зертханалық зерттеулердің деректері белгілі бір химиялық өзара әрекеттесулердің ықтимал мүмкіндігін бағалау үшін маңызды. Жоғары көміртекті феррохромды балқытуға арналған бастапқы материалдардың қоспасы көп компонентті (кең, кварцит, кокс, көмір). Қорытпадағы хром, темір, кремний, алюминийдің бірлескен карботермиялық тотықсыздану механизмін құру және қож түзілу процесін зерттеу үшін Cr-Fe-Si-Al-Mg-C-O жүйесіндегі негізгі реакцияларды зерттеу қажет [3].

## 2. Зерттеу әдістері мен материалдар

Технологиялық процестерді теориялық модельдеу үшін шикіқұрам материалдарын жоғары температурада өңдеу кезінде термодинамикалық модельдеу әдісі сәтті қолданылады. Еркін көп компонентті жүйелерді термодинамикалық модельдеу барлық тепе-теңдік параметрлерін, термодинамикалық қасиеттерді, сондай-

ақ алынған компоненттердің химиялық және фазалық құрамын анықтаудан тұрады. Температураның жоғарылауы кезінде кез-келген күй өзгерістері фазалық, полиморфтық және химиялық түрлендірулермен бірге жүрсе, бұл тапсырма қалыпты жағдайлар үшін есептеулер жүргізілетін классикалық термодинамиканы анықтауға қарағанда өте күрделі. Алайда, іргелі термодинамикалық заңдар кез-келген жүйеге әділ болғандықтан, оларды дұрыс қолдану жалпы жағдайда термодинамикалық тепе-теңдікті есептеу мәселесін шешуге мүмкіндік береді. Бірыңғай тәсіл шеңберінде айтарлықтай ерекшеленетін процестер мен күйлерді қарастыру зерттелетін объектілердің модельдік сипаттамасын белгілі рәсімдеу кезінде ғана мүмкін болады. Қарастырылып отырған кез-келген термодинамикалық жүйе ондағы химиялық элементтердің (моль/кг) салыстырмалы және абсолютті мөлшерімен сипатталады. Шарт бойынша ол еркін күйден тепе-теңдік орнатылған кезде өзгеріссіз қалады және жүйені материалдық объект ретінде сипаттауға жеткілікті.

Хромның карботермиялық тотықсыздануын талдау үшін компьютерлік жүйеде «HSC Chemistry 6» бағдарламалық кешені көмегімен жүзеге асырылған металлургиялық процестерді толық термодинамикалық модельдеу (TDM) әдісі қолданылды. Қолданылған әдіс жүйенің тепе-теңдікке жету жолына қарамастан кез-келген тепе-теңдік жүйесі үшін термодинамиканың екінші бастамасына сәйкес келетін максималды энтропия принципіне негізделген. «HSC Chemistry 6» кешенді бағдарламасының дерекқоры «Scientific Group Thermodata Europe» дерекқорына негізделеді және жаңартылады. «HSC Chemistry 6» бағдарламалық кешеніндегі есептеулердегі қателік 5%-дан аспайды, бұл өте қолайлы көрсеткіш [4-6]. Процесті термодинамикалық модельдеу үшін Equilibrium Composition модулі қолданылды. Модуль технологиялық процестерге қатысатын байланыс фазаларының тепе-теңдік құрамдарын есептеуге арналған. Шынында да, металлургиядағы кез-келген технологиялық процесті кем дегенде екі фазаның - мақсатты және жанама өнімнің түзілу процесі ретінде қарастыруға болады. Нақты процестерде фазалар саны екіден көп болуы мүмкін, мысалы, хром кендерін көміртекті тотықсыздандырғышпен тотықсыздандырып балқыту кезінде мақсатты өнім - феррохром, сондай-ақ жанама өнімдер – қож бен газдар шығарылады. Өнімдер арасындағы металдың (немесе бірнеше металдардың) бөлінуі байланыс фазаларындағы заттар арасындағы қайтымды химиялық реакциялардың тепе-теңдік шарттарымен анықталады. Мұндай реакциялар тотығу, тотықсыздану және басқалары болуы мүмкін.

Жоғары температуралы зертханалық Тамман пешінде жоғары күлді көмірді пайдаланып жоғары көміртекті феррохром балқыту процесіне эксперименттік зерттеулер жүргізілді. Тамман кедергі пеші - жоғары температурада металлургиялық процестерді модельдеуге арналған зерттеу қондырғысы. Бұл жоғары температуралы қондырғы қыздырғышпен жабдықталған, оның жұмыс кеңістігі графит түтігі болып табылады. Пештегі температураны реттеу тиристорлық кернеу реттегішінің көмегімен біркелкі жүзеге асырылады. Тиристорлық кернеу реттегіші қуат трансформаторының

бастапқы орамына қосылғандықтан төмен кернеуде (0.5-тен 15 В-қа дейін) шығыс шиналарында бірнеше мың ампер тоқ алуға мүмкіндік береді. Тигельдегі температура корунд қаптамадағы вольфрам-рений ВР-5/20 термопарасымен өлшенді.

### 3. Зерттеу бөлімі

Шикіқұрам қоспасы құрамындағы жоғары күлді көмірдің үлесін арттыра отырып, жоғары көміртекті феррохромды балқыту процесін термодинамикалық модельдеу үшін Cr-Fe-Si-Al-Mg-C-O жүйесінің термодинамикалық модельдеуінің негізін құрайтын принциптер тұжырымдалды:

1. Температура. Термодинамикалық талдау 298-2700 К температуралық аралығында жүргізілді. Төменгі шегі стандартты күйді сипаттайды, 600 К температураға дейін өзгерістер айтарлықтай емес, жоғарғы шегі - соңғы күй, компоненттердің балку температурасы, реакцияның соңғы өнімдерінің түзілуі, яғни жүйенің бастапқы және соңғы тепе-теңдік күйлері.

2. Барлық есептеулерде 0.1 МПа тең қысым таңдалды, шамамен 1 атм. қысымға сәйкес келеді. Бұл көптеген металлургиялық процестерге, соның ішінде қатты фазалы көміртегі термиялық өзара әрекеттесу процестеріне тән.

2-кесте. Жоғары көміртекті феррохромы балқытуға арналған жұмысшы денелердің құрамы

Шикіқұрам қоспасы құрамының нұсқалары	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C
1	1153.4	249.00	315.33	194.70	447.22	21.26	80.19	459.25
2	1063.1	229.87	291.11	191.73	412.16	19.97	74.26	529.93
3	1063.1	230.61	253.15	208.50	411.93	18.91	75.11	456.36

«Тепе-теңдік құрамдары» (Equilibrium Composition) бағдарламасының модулін пайдалана отырып, модельдеу 200 К қадаммен 600-2700 К температура аралығындағы орындалды. Хромның кокс және жоғары күлді көмірдің көміртегісімен карботермиялық тотықсыздануын есептеу үшін келесі фазалар алынды: газ – CO<sub>2</sub>(g), SiO(g), Al(g), Fe(g), CrO<sub>3</sub>(g), MgO(g), CrO(g); конденсацияланған - MgCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr, C, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, MgO, Fe, SiC, FeO, Cr<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>, MgSiO<sub>3</sub>, FeSi, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, CrSi, Cr<sub>4</sub>C, 2FeO·SiO<sub>2</sub>, (CaMg)<sub>0.5</sub>SiO<sub>3</sub>, CrSi<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>C, CaSiO<sub>3</sub>, CaO·MgO·SiO<sub>2</sub>, CaMgSiO<sub>4</sub>, MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub>, CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CaFe(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, FeSi<sub>2</sub>, 2CaO·MgO·2SiO<sub>2</sub>, 2CaO·SiO<sub>2</sub>, CaO, CaFeSiO<sub>4</sub>, FeO·SiO<sub>2</sub>, Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Al<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>, 3CaO·2SiO<sub>2</sub>, CaO·MgO, CaAl<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>, CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>, CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>, Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 3CaO·MgO·2SiO<sub>2</sub>, CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ca<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>, CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CaFe<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, 2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mg<sub>7</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>4</sub>·Al<sub>9</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>36</sub>, 4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

«Сарыадыр» жоғары күлді көмірді пайдалана отырып, жоғары көміртекті феррохромды балқытуды модельдеу нәтижесінде 2800 К температураға дейін элементтердің түзілуі және олардың газ және конденсацияланған фазаға ауысуымен кейбір өзгерістер байқалғаны анықталды. 1-3 суреттерде температураға байланысты жеке негізгі фазалар құрамының өзгерісі туралы деректер келтірілген.

3. Көлем. Көлем жүйенің термодинамикалық күйімен анықталады.

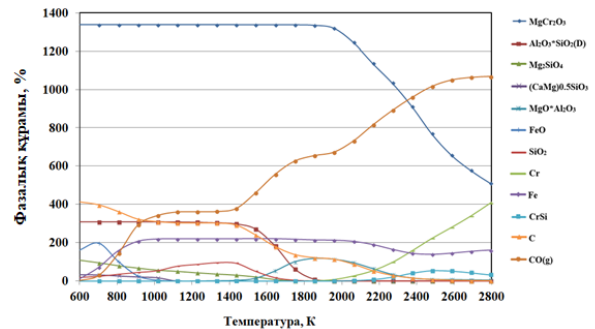
4. Жабық жүйе, қоршаған ортамен алмасу орын алмайды.

Карботермиялық процестің жүруінің оңтайлы режимін анықтау мақсатында 1 тонна жоғары көміртекті феррохром балқытуға арналған шикіқұрамның үш нақты құрамы үшін толық термодинамикалық талдау жүргізілді (1-кесте).

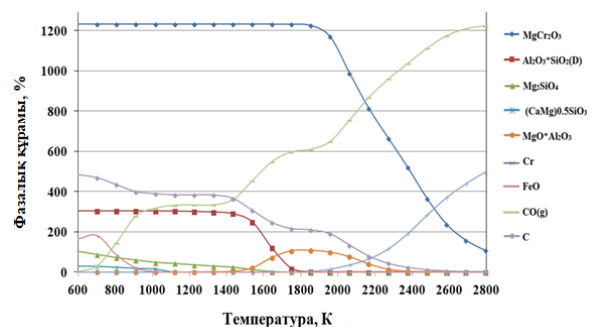
1-кесте. Жоғары көміртекті феррохром балқытуға арналған шикіқұрам қоспасының құрамы

Шикіқұрам қоспасы құрамының нұсқалары	Материалдар, кг			
	Хром кені	Кокс	Кварцит	Көмір
1	2300	510	100	60
2	2120	560	70	130
3	2120	380	-	330

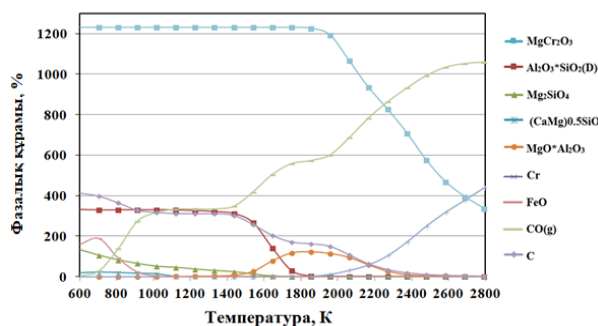
Шикіқұрам қоспасының үш нұсқасының құрамына сүйене отырып, термодинамикалық тепе-теңдік параметрлерін анықтау үшін «Сарыадыр» кен орнының жоғары күлді көмірін пайдаланып жоғары көміртекті феррохром балқыту үшін жұмысшы денелердің құрамы есептелді (2-кесте).



1-сурет. №1 шикіқұрам қоспасының негізгі фазалар құрамының өзгерісінің температураға тәуелділігі



2-сурет. №2 шикіқұрам қоспасының негізгі фазалар құрамының өзгерісінің температураға тәуелділігі



3-сурет. №3 шикікұрам қоспасының негізгі фазалар құрамының өзгерісінің температураға тәуелділігі

Жоғары көміртекті хромды ферроқорытпаны балқыту процесін термодинамикалық модельдеу нәтижелері фазалар құрамының өзгерісінің температураға тәуелділігі ретінде келтірілген. Барлық графиктерді шартты түрде үш аймаққа бөлуге болады, бұл 1600 К-ге дейін, 1600-1800 К аралығы және 2200 К-нен жоғары.

1500-1600 К температураға дейін фазалар құрамы бойынша күрт өзгерістер байқалмайды, бір мезгілде мынадай фазалар болады: магний хромиті -  $MgCr_2O_4$ , алюминий силикаты -  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ , форстерит -  $Mg_2SiO_4$ , магний-кальций метасиликаты -  $(CaMg)_{0.5}SiO_3$ ,  $MgO \cdot Al_2O_3$ , хром - Cr, темір монототығы - FeO, көміртегі тотығы-CO(g), қатты көміртекті Ств. 1400 К температурадан бастап қатты көміртегі мен тотықты қосылыстардың мөлшері айтарлықтай төмендейді, 2000 К температурада ол минималды мәндерге жетеді. Қатты көміртегі төмендеген сайын заңды түрде көміртегі тотығының CO(g) мөлшері артады. 1700-1800 К температура аралығында  $MgCr_2O_4$  мөлшерінің айтарлықтай күрт төмендеуі байқалады, хромның тотықсыздану процесі жүреді, ал магний тотығы қажетті фазаға өтеді.

«HSC Chemistry 6» бағдарламасын қолдана отырып, термодинамикалық зерттеулер арқылы жоғары көміртекті феррохромды балқыту кезінде зерттелетін шикікұрам қоспаларында болатын негізгі конденсацияланған және газ тәрізді фазалар құрамының мүмкін болатын өзгеріс динамикасы зерттелді. Термодинамикалық есептеу көрсеткендей, жоғары көміртекті феррохромды жоғары күлді көмірді пайдаланып балқыту кезінде күрт технологиялық ауытқулар байқалмайды, процесс хром мен темірдің

толық тотықсыздануымен біркелкі жүреді. Көмір күліндегі кремний мен алюминий тотығының мөлшерінің жоғары болуына байланысты шикікұрам қоспасындағы кварцитті сәтті алмастыра алатындығы анықталды.

Жалпы, процесс жоғары температурада жүреді және тотықсыздандыру реакцияларының күрделі сипатына ие. Сондықтан термодинамикалық деректер мен температуралық аралықты біле отырып, процестің сипаттамасын толық растауға болмайды. Жоғарыда зерттелген шикікұрам материалдарының теориялық мәліметтері мен физика-химиялық қасиеттерін негізге ала отырып, процестің температуралық режимін орнату және қорытпаның тәжірибелік үлгілерін алу үшін Тамман пешінде бірқатар зертханалық эксперименттер жүргізу қажет.

Жоғары көміртекті феррохром балқыту процесін термодинамикалық модельдеуге нәтижесінде қорытпаны алудың негізгі мүмкіндігі анықталды. Сондықтан, тотықсыздану реакцияларының жүруінің нақты жағдайларына жақын технологиялық және температуралық режимдер мен техникалық параметрлерді орнату мақсатында әр түрлі шикікұрам материалдарымен бірқатар тәжірибелік эксперименттер жүргізілді.

Зертханалық зерттеулер жүргізуде қолданылатын шикікұрам материалдарының физика-химиялық сипаттамаларын зерттеу үшін хром кендері, кокс, кварцит және жоғары күлді көмір сынамаларын іріктеу және дайындау жүргізілді. Феррохром балқыту үшін тотықсыздандырғыш ретінде кокс және оның «Сарыадыр» кен орнының жоғары күлді көмірімен қоспасы пайдаланылды. Барлық шикікұрам материалдары орташаландырылды және химиялық талдаудан өткізілілді. Шикікұрам материалдарының химиялық құрамы, сондай-ақ кокс пен жоғары күлді көмірдің техникалық құрамы анықталды. Жоғары көміртекті феррохром балқытуға арналған шикікұрам материалдарының құрамын есептеу берілген құрамдағы феррохром маркасын, атап айтқанда ФХ800 өндіруді қамтамасыз ететін шикікұрам компоненттері арасындағы қатынасты анықтаудан тұрады. Жоғары көміртекті феррохром балқыту процесін реттеу үшін флюс материалы ретінде кварцит пайдаланылды. Шикікұрам материалдарының сапалық сипаттамалары 3, 4-кестелерде келтірілген [7-10].

3-кесте. Жоғары көміртекті феррохром балқытуға арналған бастапқы шикікұрам материалдарының химиялық құрамы

Материал	Компоненттер, %								
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	P
Хром кені	50.15	10.82	7.38	7.28	19.41	0.78	3.44	0.018	0.01
Кокс күлі	-	-	48.9	20.17	-	3.37	-	0.088	0.006
Кварцит	-	-	96.72	0.84	0.77	0.89	0.67	-	-
Сарыадыр көмірі күлі	-	-	63.6	34.0	0.03	0.04	2.0	0.19	0.005

4-кесте. Көміртекті тотықсыздандырғыштардың техникалық құрамы

Материал	Ас, %	W <sub>p</sub> , %	V <sub>л</sub> , %	Ств, %
Сарыадыр көмірі	42.3	2.04	17.37	38.2
Кокс	15.92	2.50	0.19	81.36

Есептеу шикікұрам қоспасының тотық бөлігінің толық тотықсыздануына жүргізілді, сонымен қатар органың тотығу атмосферасы ескерілді. Қатты көміртегінің артық мөлшері стехиометриядан 5-10% артық есептелінді. Кен қоспасы 3-5 мм фракцияға дейін ұнтақталынды. Тотықсыздандырғыштың мұндай ұнтақталуы олардың меншікті бетінің көрсеткіштерін жақындатуға және тотықсыздандырғыштың химиялық

белсенділігінің кеннің тотықсыздану процестеріне әсерін анықтауға деген ұмтылыстан туындайды. Содан кейін араластырылған шикіқұрам қоспасы графит тигельге салынып, Тамман пешіне орнатылды. Шикіқұрамның құрамын есептеу кезінде 5-кестеге сәйкес элементтердің таралуы қабылданды [7-10].

**5-кесте. Жоғары көміртекті феррохром балқыту кезіндегі элементтердің таралуы**

Балқыту өнімдері	Элементтердің таралуы, %				
	Cr	Si	Fe	P	S
Қорытпа	94	5	97	80	10
Қож	6	95	3	10	30
Ұшпа	0	0	0	10	60

Пеш кеңістігіндегі температураны өлшеумен қатар тигельдегі шикіқұрам қоспасының қызуы да өлшенді. Қыздыру минутына 10°C жылдамдықпен жүргізілді. Эксперимент барысында шикіқұрам қоспасы массасының жоғалуы үздіксіз тіркелді. Ұстау температурасы теориялық температурадан 50-60°C жоғары орнатылды, бұл қыздыру жанама түрде жүргізілгендігімен түсіндіріледі. Тамман пешінің зертханалық қондырғысының техникалық шектелу мүмкіндігіне байланысты температура 1700-1800°C аралығында болды. Тамман зертханалық пешіндегі тәжірибелік эксперименттердің нәтижелері 6-кестеде келтірілген.

**6-кесте. ФХ800 маркалы феррохромының тәжірибелік зертханалық балқымаларының нәтижелері [9, 10]**

Көрсеткіштер	Нұсқалар		
	1	2	3
Шикіқұрам құрамы, г.:			
Хром кені	100.0	100.0	100.0
Кокс	23.35	21.03	18.6
Көмір	-	9.89	19.79
Кварцит	7.77	5.05	2.33
Металл массасы, г.	183.0	168.1	177.1
Металдың орташа химиялық құрамы, %			
Cr	70.69	69.8	69.7
Fe	17.89	18.02	18.41
Si	0.74	0.87	1.03
S	8.02	7.89	7.96
P	0.028	0.021	0.027
S	0.01	0.008	0.007
Қождың орташа химиялық құрамы, %			
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.29	6.21	6.12
FeO	0.69	0.68	0.6
SiO <sub>2</sub>	35.27	35.28	36.01
CaO	1.91	1.87	1.78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.31	15.9	16.35
MgO	40.51	40.02	39.13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.005	0.006	0.005
Қож массасы, г.	197.64	184.24	196.23
Қож еселігі	1.08	1.096	1.108

200°C температурада бастапқы газдың бөлінуі жоғары күлді көмірге тән ұшпа заттардың жойылуына сәйкес келеді. 400°C температураға дейін массаның төмендеуі тіркелді, бұл қож бен көмірдің ұшпа заттарының жоғалуына байланысты болуы мүмкін. 400-600°C температура аралығындағы массаның жоғарылауы

металдың төменгі тотықтарының тотығуына байланысты болуы мүмкін. Деректерден көрініп тұрғандай, тотықсыздану кинетикасын зерттеу кезінде үздіксіз өлшеу әдісінің айтарлықтай кемшілігі бар, атап айтқанда, түзілетін өнімдердің химиялық құрамын сандық бағалауда қиындық тудырады.

Көміртегінің тотығуы 1000°C жоғары температурада басталады, көміртегі ауаның бос оттегісімен СО-ға дейін тотығады да реакция аймағынан шығады. Мұндай құбылыс кен мен күлдің негізгі тотықтарының тотықсыздануына теріс әсер етеді. Тәжірибе барысында массаның азаюы көміртегі монототығы мен SiO газының газ фазасындағы жалпы салмақ жоғалтуын сипаттайды, ал аталған өнімдердің түзілу жылдамдығы мен оның өзгеріс сипаты әртүрлі, бұл алынған деректерді кинетикалық модельдер бойынша өңдеуді қиындатады.

Тәжірибе соңында ФХ800 маркасына сай келетін көміртекті феррохромның тәжірибелік үлгілері алынды (6-кесте).

#### 4. Қорытынды

Осылайша, «HSC Chemistry 6» бағдарламалық кешенінде толық термодинамикалық талдау және Тамман пешінде жоғары көміртекті феррохромды зертханалық тәжірибелік балқыту жүргізілді. Зерттеулер барысында мыналар анықталды:

- металлургиялық коксты жоғары күлді көмірге алмастыру бойынша шектер белгіленді, жоғары көміртекті феррохромды балқыту үшін ең оңтайлы жағдай 55/45. Балқытуды тотықтың қатты көміртегіге қатынасы 1.04-1.74 болған кезде тотықсыздандырығыштың артық мөлшерін ескере отырып жүргізу қажет. Бұл тотықсыздану процестерінен кейін іс жүзінде тотық фазасы (хром) болмайтындығына байланысты, бірақ нақты жағдайда көміртегінің аз мөлшері колошникте жанып кетеді, бұл қатты көміртегі бойынша процесті оңтайлы режимге теңестіреді;

- шикіқұрам графитті тигельге салынды, негізгі реакциялардың жүру ортасы тотықтырығыш болды, сондықтан шикіқұрамды есептеу қатты көміртегінің 1.04-1.74-ке артық етіп жүргізілуі керек. Өйткені тигель бетіндегі көміртегінің бір бөлігі ауа оттегісімен тотығуына байланысты жанып кетеді.

- массаның өте көп жоғалуымен жүреді, сондықтан газ тәрізді тотықтар түріндегі металдың жоғалуын азайту үшін шикіқұрам үнемі колошниктің астында болуы керек. Қарқынды газдың бөлінуі субтотықтар түріндегі кремний мен алюминийдің жоғалуына әкелді;

- Тамман пешінің жұмыс температурасы шамамен 2000-2100 К аралығында болды. Тәжірибе жүргізу барысында бұл температура жеткіліксіз екендігі анықталды, сондықтан күрделі тотықтардан хромды тотықсыздандырудың қалыпты жүруі үшін жылудың жоғары концентрациясын қамтамасыз ету қажет, өйткені негізгі тотықсыздану реакциялары ~ 2000 К температурада жүреді;

- тотықсыздану процестеріне дейінгі қож фазасы негізінен күрделі тотықтар түрінде болады: MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, (CaMg)<sub>0.5</sub>SiO<sub>3</sub>, MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Қорытпаның қажетті маркасына сай тәжірибелік үлгілер алынды. Сондай-ақ, эксперимент нәтижелері бойынша жоғары күлді көмірді пайдаланып жоғары көміртекті



феррохромды кен-термиялық пештерде балқыту кезінде көмір күліндегі жоғары меншікті электр кедергісі мен кремний тотығы процестің технологиялық параметрлеріне оң әсер етеді деген қорытынды жасауға болады.

Осылайша, хромды толық тотықсыздандыра отырып, жоғары көміртекті феррохром балқытудың қалыпты процесі жүру үшін кен-термиялық пешінде жүзеге асырылатын технологиялық режимге оңтайлы талаптар қойылды. Термодинамикалық және зертханалық зерттеулер бойынша алынған мәліметтер негізінде жоғары көміртекті феррохром балқыту қуаттылығы 200 кВА кен-термиялық пешінде алдын ала ірі-зертханалық тәжірибелер жүргізілді.

### Қаржыландыру

Мақала ҚР ҒЖБ министрлігі ғылыми зерттеулерді гранттық қаржыландыру жобасын орындау шеңберінде жарияланды (AP 14871610).

### Әдебиеттер / References

- [1] Akuov, A.M., Tolymbekov, M.Z., Izbembetov, D.D. & Almagambetov, M.S. (2012). Possibility of application of aluminosilicochrome in the metallurgy of refined ferrochrome. *Russian Metallurgy (Metally)*, (12), 1041-1044
- [2] Mukashev, N.Z., Kosdauletov, N.Y. & Suleimen, B.T. (2020). Comparison of iron and chromium reduction from chrome ore concentrates by solid carbon and carbon monoxide. *Solid State Phenomena*, (299), 1152-1157. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.299.1152>
- [3] Akuov, A., Samuratov, Y., Kelamanov, B., Zhumagaliev, Y., & Taizhigitova, M. (2020). Development of an alternative technology for the production of refined ferrochrome. *Metalurgija*, 59(4), 529-532.
- [4] Umezawa Osamu, Nakamoto Munefumi, Osawa Yoshiaki, Suzuki Kenta & Kumai Shinji. (2005). Microstructural Refinement of Hyper-Eutectic Al-Si-Fe-Mn Cast Alloys to Produce a Recyclable Wrought Material. *Materials Transactions*, 46(12), 2609-2615
- [5] Mukhambetgaliev, Ye.K., Zhuniskaliyev, T.T., Smagulov, A.K. & Smailov, S.A. (2021). Thermodynamic modeling of the complex alloy melting from high-active AL-MN-CA-SI elements. *Engineering Journal of Satbayev University*, 143(6), 64-70. <https://doi.org/10.51301/vest.su.2021.i6.09>
- [6] Shevko, V., Afimin, Y., Karataeva, G., Badikova, A. & Ibrayev, T. (2021). Theory and technology of manufacturing a ferroalloy from carbon ferrochrome dusts. *Acta Metallurgica Slovaca*, 27(1), 23-37. <https://doi.org/10.36547/ams.27.1.745>
- [7] Sariev, O., Kelamanov, B., Zhumagaliev, Y., Kim, S., Abdirashit, A. & Almagambetov, M. (2020). Remelting the high-carbon ferrochrome dust in a direct current arc furnace (DCF). *Metalurgija*, 59(4), 533-536
- [8] Baisanov, S, Shabanov, Ye.Zh, Grigorovich, K.V., Toleukadyr, R.T. & Inkarbekova, I.S. (2022). Smelting options for carbon ferrochrome based on re raw materials, middlings and their technological evaluation. *Complex Use of Mineral Resources*, 320(1), 51-59. <https://doi.org/10.31643/2022/6445.06>
- [9] Kuatbay, Y., Nurumgaliev, A., Zhuniskaliyev, T., Smailov, S., Yerzhanov, A. & Bulekova, G. (2022). Development of carbon ferrochrome smelting technology using high-ash coal. *Metalurgija*, 61(3-4), 764-766
- [10] Kuatbay, Y., Nurumgaliev, A., Shabanov, Y., Zayakin, O., Gabdullin, S. & Zhuniskaliyev, T. (2022). Melting of high-carbon ferrochrome using coal of the Saryadyr deposit. *Metalurgija*, 61(2), 367-370.

## Жоғары күлді «Сарыадыр» көмірін пайдалана отырып, жоғары көміртекті феррохром балқыту процесін термодинамикалық және эксперименттік модельдеу

Е.Ж. Шабанов<sup>1</sup>, Е.Қ. Қуатбай<sup>2\*</sup>, Е.Н. Махамбетов<sup>1</sup>, Р.Т. Толеукадыр<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды, Қазақстан

<sup>2</sup>Қарағанды индустриялық университеті, Теміртау, Қазақстан

\*Корреспонденция үшін автор: [kazakh\\_84@mail.ru](mailto:kazakh_84@mail.ru)

**Андатпа.** Жұмыста шикіқұрам құрамында сапалы жаңа тотықсыздандырғыш – «Сарыадыр» кен орнының жоғары күлді тас көмірін пайдалана отырып, жоғары көміртекті феррохром алу технологиясын әзірлеу үшін негіз болып табылатын ғылыми зерттеулер нәтижелері келтірілді. Хромның карботермиялық тотықсыздандыру талдау үшін компьютерлік жүйеде «HSC Chemistry 6» бағдарламалық кешенінің көмегімен 600-2800 К температура аралығында жүзеге асырылған металлургиялық процестерді толық термодинамикалық модельдеу (ТТМ) әдісі қолданылды. Термодинамикалық есептеу көрсеткендей, жоғары көміртекті феррохромды жоғары күлді көмірді пайдаланып балқыту кезінде күрт технологиялық ауытқулар байқалмайды, процесс хром мен темірдің толық тотықсыздандырумен біркелкі жүреді. Көмір күліндегі кремний мен алюминий тотығының мөлшерінің жоғары болуына байланысты шикіқұрам қоспасындағы кварцитті сәтті алмастыра алатындығы көз жеткіздік. Термодинамикалық деректер негізінде жоғары температуралы зертханалық тамман пешінде Сарыадыр жоғары күлді көмірін пайдалана отырып, жоғары көміртекті феррохромды балқытудың технологиялық процесіне эксперименттік зерттеулер жүргізілді. Тамман кедергі пеші - жоғары температурада металлургиялық процестерді модельдеуге арналған зерттеу қондырғысы болып табылады. Зертханалық зерттеулерде феррохром ФХ800 маркасына сай келетін көміртекті феррохромның тәжірибелік үлгілері алынды.

**Негізгі сөздер:** жоғары көміртекті феррохромды, хром кені, кокс, жоғары күлді көмір, кварцит, термодинамикалық модельдеу, эксперименттік модельдеу.

## Термодинамическое и экспериментальное моделирование процесса выплавки высокоуглеродистого феррохрома с использованием высокозольного угля «Сарыадыр»

Е.Ж. Шабанов<sup>1</sup>, Е.Қ. Қуатбай<sup>2\*</sup>, Е.Н. Махамбетов<sup>1</sup>, Р.Т. Толеукадыр<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан

<sup>2</sup>Карагандинский индустриальный университет, Темиртау, Казахстан

\*Автор для корреспонденции: [kazakh\\_84@mail.ru](mailto:kazakh_84@mail.ru)

**Аннотация.** В работе изложены результаты научных исследований, являющихся основой для разработки технологии получения высокоуглеродистого феррохрома с использованием в шихте качественно нового восстановителя - высокозольного каменного угля месторождения «Сарыадыр». Для анализа карботермического восстановления хрома был использован метод полного термодинамического моделирования (ПТМ) металлургических процессов, реализованного в компьютерной системе с помощью программного комплекса «HSC Chemistry 6», в интервале температуры 600-2800 К. Термодинамический расчет показал, что резких технологических отклонений при выплавке углеродистого феррохрома с использованием высокозольного угля не наблюдается, процесс протекает равномерно, с полным восстановлением хрома и железа. По содержанию оксида кремния и алюминия в золе угля, установили, что он может успешно заменить кварцит в шихтовой смеси. На основе термодинамических данных были проведены экспериментальные исследования технологического процесса выплавки углеродистого феррохрома с использованием высокозольного угля Сарыадыр в высокотемпературной лабораторной печи Таммана. Печь сопротивления Таммана представляет собой исследовательскую установку, предназначенную для моделирования металлургических процессов при высоких температурах. В лабораторных исследованиях были получены опытные образцы углеродистого феррохрома, который соответствует марки ФХ800.

**Ключевые слова:** высокоуглеродистый феррохром, хромовая руда, кокс, высокозольный уголь, кварцит, термодинамическое моделирование, экспериментальное моделирование.

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2022.i6.03>

## Preparation, purification and dissolution of molybdenum oxychloride compounds in water

P.A. Osipov\*, R.A. Shayakhmetova, A.B. Sagyndykov

National Center for Integrated Processing of Mineral Raw Materials, Almaty, Kazakhstan

\*Corresponding author: [osipovapi@mail.ru](mailto:osipovapi@mail.ru)

**Abstract.** Expansion of the fields of application of molybdenum and its compounds of high purity requires the study of their various purification methods. The paper considers low-temperature chlorination of technical molybdenum dioxide, purification of the gas mixture from impurities in the filter system, condensation and dissolution of purified molybdenum oxychloride compounds in water. On filters made of tableted sodium chloride, gaseous molybdenum dioxide is purified from aluminum, iron, chromium and nickel with the formation of low-volatile compounds. The capture of silicon by this filter was not detected. Purification of tungsten on filters of granular molybdenum oxide practically does not occur. Purified molybdenum oxychloride compounds are desublimated in the form of compact and fluffy products with an underestimated chlorine content relative to the stoichiometric composition of molybdenum dioxide. Compact molybdenum oxychloride compounds dissolve in distilled water with little or no precipitation. When dissolving fluffy compounds of molybdenum, a tangible precipitate is formed, into which a significant part of the impurities passes.

**Keywords:** molybdenum, oxychloride compounds, sublimation, condensation, dissolution, polymolybdic acids.

### 1. Introduction

In modern technology, the role of molybdenum is quite significant. Traditionally, it has been used mainly in the creation of heat-resistant alloys [1-2]. However recently, molybdenum has begun to be used in such important industries as: powder metallurgy, electro-vacuum technology, semiconductor electronics, nuclear power [3-4]. With the discovery of new technologies for the production of high-purity molybdenum compounds, the areas of their research and use have significantly expanded [5-8].

Usually molybdenum is extracted from concentrates at pyrometallurgical and hydrometallurgical processing plants. Hydrometallurgical conversion is multi-stage and requires cumbersome and complex hardware design of the process, since solutions must be cleaned in different ways from a large number of different impurities in it [9]. Considering the high elasticity of vapors of molybdenum and tungsten chlorides and oxychlorides, pyrometallurgical processes of chlorination of compounds of these metals are widely used in metallurgy for the production of the pure products [10, 11]. On the issues of chlorination of molybdenum raw materials and the production of molybdenum oxychlorides, a large number of works were carried out by Glukhov with employees [12, 13].

In order to obtain pure molybdenum compounds, a highly technological scheme is implemented in this work, including low-temperature chlorination of technical molybdenum dioxide, purification of the gas mixture from impurities in the filter system, condensation and dissolution of purified molybdenum oxychloride compound in water by the production of molybdenum acids.

### 2. Materials and methods

The mechanism for the production of molybdenum oxychloride consists of a nickel chlorinator, a block of active filters and a condenser of purified molybdenum oxychlorides. Low-temperature chlorination is carried out at a temperature of 190-220°C and consisted in supplying chlorine gas to a chlorinator in which the initial molybdenum dioxide concentrate was already heated to the required temperature. To purify the products of the chlorination reaction from impurities, a gas stream containing a mixture of chlorine derivatives of molybdenum, tungsten, aluminum, iron and other impurity chlorides was passed sequentially through heated to 200-250°C with two filter nozzles.

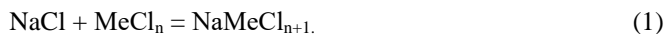
The first contained tableted sodium chlorides, the second - granular molybdenum trioxide. The purified gas stream from the filter system enters the condenser, in which it is desublimated. This chlorination method is highly selective with a deep degree of molybdenum extraction from technical raw materials [14]. The low temperature of the chlorination reaction makes it possible to manufacture equipment from relatively inexpensive structural materials, and especially-nickel.

### 3. Results and discussion

According to the used technology, the main part of the impurities is removed at the chlorination stage. The impurities contained in the initial molybdenum oxide, with the exception of iron, aluminum and tungsten, either do not react with chlorine at temperatures up to 220°C, or form non-volatile chlorides at this temperature. The resulting molybdenum dioxide is sublimated at a temperature of 157°C and flies away from the reaction zone. Iron and aluminum create

chlorides with boiling and ignition temperatures of 315 and 183°C, respectively, and tungsten forms a mixture of oxychlorides, of which only tungsten oxytetrachloride has a high vapor pressure (Temperature of boiling = 224°C) [11].

During the purification of molybdenum vapor-gas dioxodichloride, the accompanying impurities in the form of aluminum, iron, nickel and chromium chlorides bind to alkali metal chlorides into low-volatile, low-melting compounds of the NAECN type by reaction:



Silicon, which is in a vapor-gas mixture, usually in the form of chlorosilane, forms a non-volatile compound of  $\text{Na}_2\text{SiCl}_6$  when interacting with sodium chloride:



The complex chlorides formed by reaction (1), (2) at a temperature of 220°C have low vapor pressure and high thermal resistance, therefore it is assumed that the degree of purification of the gas stream from iron and aluminum will be high.

Figures 1 and 2 show the type of particles of spent filters made of tableted sodium chloride and molybdenum trioxide, as well as their characteristic spectrograms obtained on a scanning electron microscope (SEM) at different magnifications.

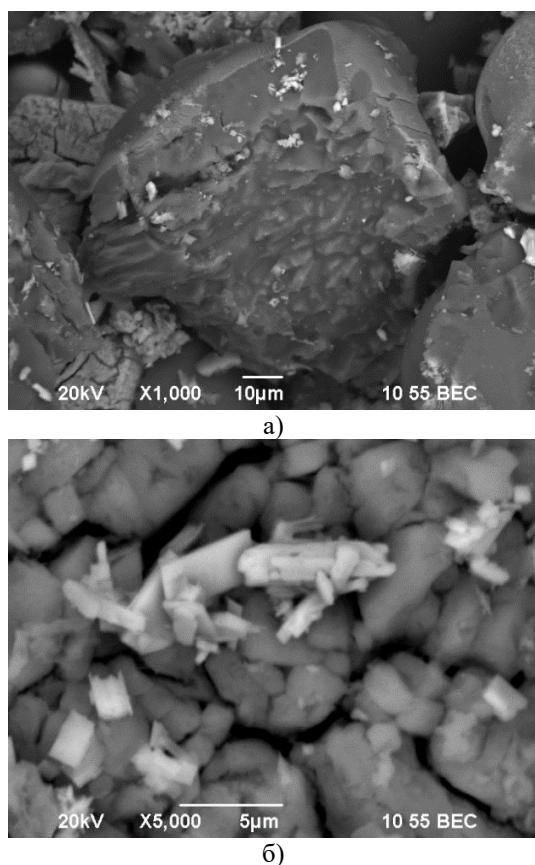


Figure 1. View of the filter particles from tableted sodium chloride (a) and molybdenum trioxide (b) obtained on SEM at different magnification

The obtained data shows that the filter of sodium chloride tablets is cleaned of iron, nickel and chromium. The capture of aluminum and tungsten is very insignificant, and silicon chloride compounds are practically not captured by this filter at all.

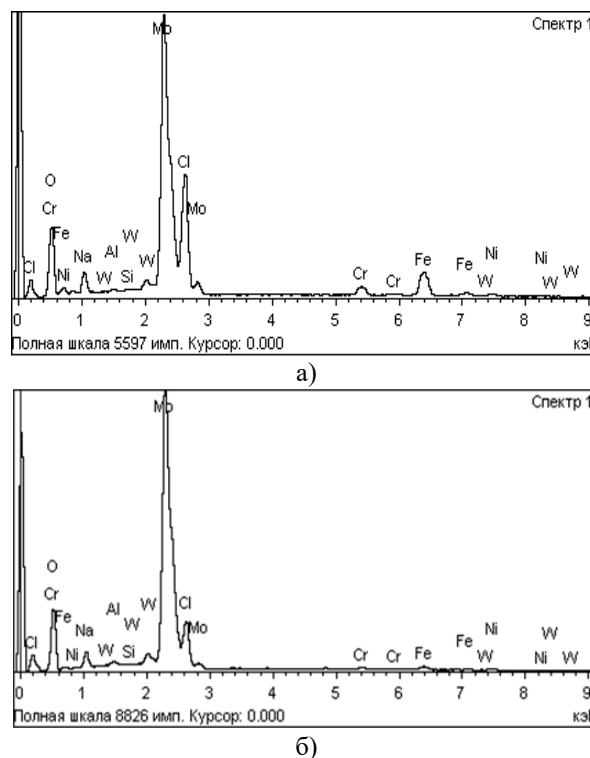


Figure 2. Characteristic spectrograms of filter particles from tableted sodium chloride (a) and molybdenum trioxide (b) obtained on SEM

The compositions of the filter particles from tableted sodium chloride obtained on SEM are shown in table 1.

Table 1. Composition of filter particles from tableted sodium chloride, % of the mass

Chemical element	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3
O	16.77	17.73	22.86
Al	0.15	0.19	0.22
Si	0	0.1	0
Cl	43.25	40.87	41.12
Cr	0.95	1.04	0.37
Fe	1.25	1.1	0.45
Ni	0.33	0.26	0.34
Na	32.31	35.12	29.63
Mo	5.13	3.62	4.66
W	0.17	0.13	0.31

Tungsten is the most undesirable and difficult-to-remove impurity in a molybdenum product. For purification from volatile tungsten compounds in the vapor-gas phase, a filter containing granular molybdenum trioxide was used, which also served to purify the vapor-gas stream from other molybdenum compounds. The process of purification from tungsten is described by the equation:



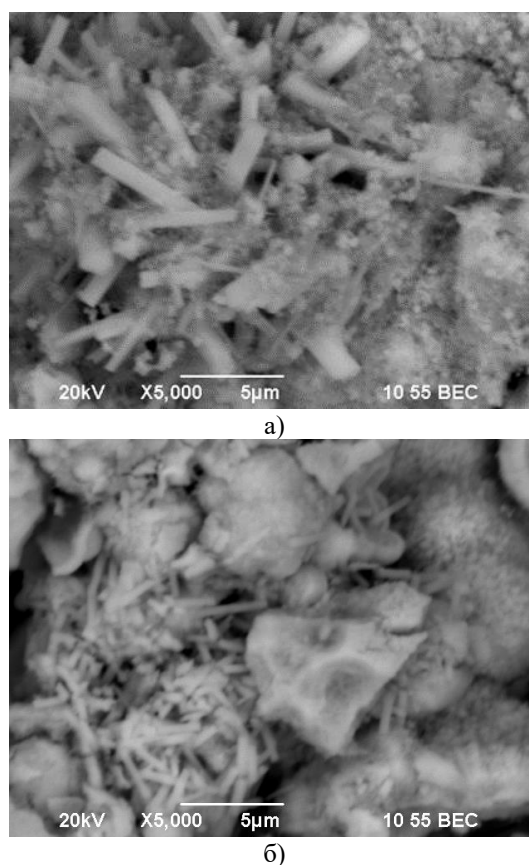
As can be seen, as a result of the reaction (3), tungsten trioxide should be formed, which has an insignificant vapor pressure at a temperature of 220°C and gaseous molybdenum dioxide, which is the main product of chlorination. The element composition of the spent filter particles from molybdenum trioxide obtained after the chlorination and purification process is shown in table 2.

**Table 2. Composition of molybdenum trioxide filter particles obtained by SEM, % of the mass**

Chemical element	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3
O	30.04	32.65	31.17
Al	0.05	0.10	0.12
Si	0.09	0.08	0.12
Cl	0.37	0.59	0.80
Cr	0	0	0
Fe	0.10	0.34	0.25
Ni	0.09	0.26	0.00
Mo	69.15	65.76	67.16
W	0.18	0.10	0.51

By analyzing the composition of the particles from the molybdenum trioxide filter, it can be noted that the purification of the vapor-gas mixture from aluminum, iron and nickel continues on it, but it is significantly less than on the previous sodium chloride filter. It is also possible to note a slight purification from silicon. Chromium capture by this filter is not detected within the error of the analytical equipment. It is worth noting that the purification from tungsten on the molybdenum trioxide filter is insignificant, probably the reaction (3) with these parameters goes at a very low speed.

The purified gas stream from the filter system enters the condenser, in which it is desublimated. In the process of condensation, two types of molybdenum product were obtained: the first, formed on the walls of the condenser and representing a relatively compact yellow-green product, the second in the form of a loose powder consisting of fluff-like particles. The type of samples of desublimated molybdenum dioxychloride obtained on SEM at different magnification is shown in Figure 3, and the composition of their various fragments in table 3.



**Figure 3. Electronic photos of compact (a) and spider-like (b) particles of molybdenum dioxide, obtained on SEM, at different magnification**

**Table 3. Composition of compact and fluff-like particles of molybdenum dioxychloride obtained by SEM**

Chemical element	Content, %					
	Compact particles			Fluff-like particles		
	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3
O	33.53	18.11	22.32	31.60	28.51	26.83
Cl	0.65	26.69	23.21	0	11.02	10.05
Al	0	0.1	0	0	0	0
Cr	0	0	0	0	0	0.05
Si	0.1	0	0	0.1	0	0
Fe	0.10	0.21	0.12	0	0.10	0
Ni	0.05	0	0.1	0	0	0
Mo	64.49	50.51	53.21	68.40	59.62	61.17
W	1.13	0.40	0.95	0.40	0.30	0.25

In all the samples studied, it is possible to note an insignificant content of iron and tungsten. Moreover, unlike compact ones, the content of iron and tungsten in fluff-like samples is less, which can be explained by higher desublimation temperatures of iron trichloride and tungsten oxytetrachloride, which are easily deposited on the hotter walls of the condenser.

The presence of iron and tungsten in almost all fragments of the samples suggests that the reaction (1) of the formation of non-volatile iron compounds on tableted sodium chloride and the reaction (3) of the formation of non-volatile tungsten trioxide compounds on granular molybdenum trioxide, with these parameters, has limited application and does not pro-

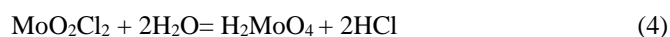
vide high selectivity of the process. It is possible to note only a slight capture of tungsten on filters made of both tableted sodium chloride and filters made of granular molybdenum trioxide.

Aluminum, nickel, chromium and other elements in both samples were not detected within the detection error, which gives reason to believe that with these parameters, reaction (1) can be used to purify molybdenum chloroxide compounds from these elements. The absence of silicon in desublimated samples of molybdenum oxychloride compounds suggests that the reaction (2) can be quite workable.

Analyzing the stoichiometric composition of compact and downy samples of molybdenum dioxide, it can be noted that

they do not correspond to the stoichiometric formula  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ , but are much closer to the formulas  $\text{MoO}(2.25-2.4)\text{Cl}(1-0.8)$  for compact and  $\text{MoO}(2.6-2.8)\text{Cl}(0.2-0.1)$  for downy samples. This behavior is explained by the fact that atmospheric oxygen easily displaces chlorine from molybdenum dioxide, and since the bulk density of freshly prepared fluff-like samples of molybdenum dioxide is usually about  $50 \text{ kg/m}^3$ , and they have a very large free surface, even in freshly prepared samples there is a noticeable shortage of chlorine.

Many works have been devoted to the problem of studying the dissolution of molybdenum-containing products [15, 16]. In our case, the dissolution of the molybdenum product was carried out in distilled water by reaction:



According to equation (4), during hydrolysis, molybdenum and hydrochloric acids are formed. The reaction is exothermic, the dissolution takes place with the release of heat (the temperature of the solution increases by  $20^\circ\text{C}$ ). At

the same time, depending on the parameters of the experiment, the place of removal of the desublimates and the method of dissolution, solutions of different colors and with different amounts of sediment are formed.

The dissolution of compact samples of molybdenum oxochloride compounds in water at any temperature occurs almost completely with the formation of an insignificant, less than 0.5%, precipitate. The resulting productive solution has a blue color due to the presence in the solution of paramolybdate ions  $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$ , formed during the hydrolysis of various oxochloride compounds of molybdenum [17].

When the fluff-like samples of molybdenum compounds are dissolved in water, a pulp is formed, probably due to the formation of metamolybdate ions  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{2-}$  in solution, which have low solubility. The filtration rate of such pulp is good, the filtrate is transparent, about 30% of molybdenum acids pass into the precipitate. The element composition of molybdenum products: pulp, filtrate and cake are shown in Table 4.

**Table 4. Element composition of the dissolution products of fluff-like samples of molybdenum oxochloride compounds**

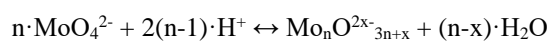
Product	Content, ppm							
	Li	Na	Mg	Al	Si	P	S	K
pulp	0.237	40.02	10.43	44.60	150.53	0.02	0.01	13.42
filtrate	0.11	31.00	3.93	4.07	18.46	0.01	0.01	3.99
кек	0.41	108.52	22.73	141.88	194.23	0.03	0.03	33.05
Product	Content, ppm							
	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co
pulp	85.73	0.11	5.60	6.38	38.81	4.16	180.66	0.72
filtrate	14.97	0.17	0.58	0.54	26.36	2.25	107.43	0.54
кек	247.87	0.23	17.68	21.05	43.64	6.39	256.35	0.86
Product	Content, ppm							
	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Rb
pulp	27.88	3.92	5.71	0.13	0.08	2.35	1.85	0.22
filtrate	19.30	0.84	0.49	0.01	0.04	0.02	0.01	0.03
кек	30.03	10.93	18.55	0.34	0.09	8.23	6.15	0.18
Product	Content, ppm							
	Sr	Zr	Nb	Ag	Cd	Sn	Sb	Te
pulp	3.02	3.84	0.06	22.17	2.41	0.38	1.26	0.07
filtrate	0.15	0.02	0.02	0.35	1.28	0.08	0.63	0.04
кек	10.10	13.24	0.18	76.84	2.69	1.20	2.06	0.22
Product	Content, ppm							
	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Pb
pulp	0.07	11.25	0.03	0.30	0.09	0.24	0.41	1.49
filtrate	0.01	1.71	0.01	0.19	0.05	0.20	0.14	0.27
кек	0.09	33.55	0.16	0.45	0.88	0.62	0.45	4.23

For almost all impurity elements, a significant decrease in their content occurs during the transition from pulp to filtrate. For 3d metals such as iron, chromium, manganese, cobalt, copper, the reduction is one and a half to two times. For alkaline and alkaline earth elements, such as calcium, magnesium, potassium, it is three to five times, and for many elements, such as aluminum, silicon, zinc, silver and others, it is a decrease of more than ten times, that is, almost an order of magnitude. The mechanism of formation and formation of this sediment can be represented as follows.

Molybdenum acid is able to attach a different number of  $\text{MoO}_3$  molecules to form polyacids, the derivatives of which are polymolybdates. Unlike normal molybdates, polymolybdates have a molar ratio of  $\text{Me}_2\text{O} : \text{MoO}_3$  (where  $\text{Me}^- \text{Na}^+$ ,

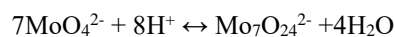
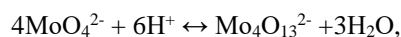
$\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) less than one and varies widely. For the most part, they are isolated from solutions in the form of crystalline hydrates with a different number of water molecules [17, 18].

Polymolybdates are obtained by neutralizing acidic solutions of polymolybdenic acids with alkali metal or ammonium ions in a certain range of pH values. At the same time,  $\text{MoO}_4^{2-}$  ions transform into polymer anions by attaching protons to polyions to form water molecules according to a simplified scheme [19]:



In our case, when an oxochloride product with a significant deficiency of chlorine ions is dissolved, a large number of  $\text{MoO}_3$  molecules are formed. For example, when dissolv-

ing compact samples of molybdenum oxychloride compounds with a formula close to  $\kappa \text{MoO}(2.25-2.4)\text{Cl}(1-0.8)$ , the formation of the paramolybdate ion  $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$  occurs, and for fluff-like ones with the formula  $\text{MoO}(2.6-2.8)\text{Cl}(0.2-0.1)$  less soluble metamolybdate-ion  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{2-}$ . Their formation can be represented by the following reactions:



In equilibrium with these polyanions in solution, there may also be anions of the type  $\text{HMo}_4\text{O}_{13}^-$ ,  $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^-$  or others formed as a result of the addition of protons to polyions [20]. The area of existence of various polymer forms in equilibrium with the  $\text{MoO}_4^{2-}$  ions at which polyions are formed varies widely and depends on the pH value and the concentration of molybdenum in solution, which complicates the predictive power of the results obtained.

Thus, low-temperature chlorination of technical molybdenum dioxide, purification of the gas mixture from impurities in the filter system, condensation and dissolution of purified molybdenum oxychloride compounds in water are considered.

It has been shown that low-temperature chlorination of molybdenum oxide compounds is a selective process. It was revealed that the filter of granular sodium chloride purifies the gas stream of molybdenum dioxide from the accompanying impurities of aluminum, iron, chromium and nickel, which bind to it in low-volatile fusible compounds. Silicon and tungsten are almost not captured by this filter and the filter of granular molybdenum oxide.

It is noted that the condensation of molybdenum dioxide dichloride occurs with the formation of compact and downy products, the chlorine content of which is close to the formulas  $\text{MoO}(2.25-2.4)\text{Cl}(1-0.8)$  for compact and  $\text{MoO}(2.6-2.8)\text{Cl}(0.2-0.1)$  for downy samples.

It was found that the newly obtained molybdenum desublimite is well soluble in water with the formation of molybdenum and various polymolybdenic acids. The dissolution of the compact product occurs with the formation of paramolybdates with almost no sediment, and when the downy purge is dissolved, metamolybdates are formed with the formation of a precipitate, into which a significant part of the impurities passes.

## Acknowledgements

The work was carried out within the framework of the scientific and technical program "Creation of new composite materials with high performance properties based on rare and rare earth elements" funded by the Committee for Industrial Development of the Ministry of Investment and Development of the Republic of Kazakhstan.

## References

[1] Hyoung, Y.J., Jongwon, G.K. (2021). Effects of molybdenum addition on microstructure and mechanical properties of Fe-B-C sintered alloys. *Materials Characterization*, (173), 110915. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.110915>

[2] Volkov, A.I. (2020). The state and prospects of the use of rare metals in ferrous metallurgy. *Exploration and protection of mineral resources*, (3), 11-17

[3] Bolshakova, A.N., Efimochkin, I.Yu., Dmitrieva, V.V. & Barkovskaya, N.P. (2018). Dispersed-hardened composite materials based on molybdenum (review). *Materials Science news: science and technology*, 3-4(30), 15-28

[4] Khludnev, A.A., Batiykov, R.V., Bolshakova, A.N. & Dvoretzky, R.M. (2022). Investigation of the features of consolidation of powder dispersed-hardened composite materials based on molybdenum using spark plasma sintering. *Works of VAIM*, 3(109), 64-74

[5] Dunlop M.J., Bissessur, R. (2020). Nanocomposites based on graphene analogous materials and conducting polymers: a review. *Journal of Material Science*, (55), 6721-6753

[6] Singh, E., Singh, S., Kim, S. (2019). Flexible Molybdenum Disulfide ( $\text{MoS}_2$ ) Atomic Layers for Wearable, Electronics and Optoelectronics. *ACS Appl Mater Interfaces*, 11(12), 11061-11105. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b19859>

[7] Li, L., Qin, Zh., Ries, L. (2019). Role of Sulfur Vacancies and Undercoordinated Mo Regions in  $\text{MoS}_2$  Nanosheets toward the Evolution of Hydrogen. *ACS Nano*, 13(6), 6824-6834. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.9b01583>

[8] Wang, H., Zhou, H., Hu, L. (2022). Photo enhanced electrocatalytic hydrogen evolution based on multiwalled carbon nanotubes modified  $\text{MoS}_2$ - $\text{MoO}_3$  heterostructure. *Journal of Alloys and Compounds*, (891), 161875. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161875>

[9] Eshkurbonov, F.B., Jalilov, A.T., Chorjeva, N.B., Abdualieva, M.Zh. & Eshkurbonova, M.B. (2018). Investigation of the process of sorption of molybdenum ions by synthesized complexing ionite. *Universum: chemistry and biology*, 7(49)

[10] Basitova, S.M., Davydovskaya, R.M. & Bekhtle, G.A. (1957). Determination of the elasticity of molybdenum dioxide chloride vapor. *Izv. of the Academy of Sciences of the Tajik SSR*, (23)

[11] Furman, A.A. (1980). Inorganic chlorides. *M.: Chemistry*

[12] Glukhov, I.A., Eliseev, S.S. (1961). To the method of obtaining molybdenum pentachloride and dioxychloride. *Dokl. AN Taj.SSR*, IV(2), 21-24

[13] Glukhov, I.A., Tikhomirov, L.A. (1960). On the method of obtaining molybdenum nitrate  $\text{MoOS}_4$ . *Dokl. A.N. of the Tajik SSR*, 3(2), 15-18

[14] Konev, A.A., Ten, R.K., Tarakanov, B.M. & Khaydarov, V.V. (2013). Method of obtaining high-purity molybdenum trioxide. *Eurasian Patent 201201076, bulletin §12*

[15] Karov, Z.G., Mokhosoev, M.V. (1993). Solubility and properties of solutions of molybdenum and tungsten compounds. Guide. *Novosibirsk: VO Nauka*

[16] Osipov, P.A., Shayakhmetova, R.A., Mukhametzhanova, A.A. & Stepanenko, A.S. (2019). Precipitation of molybdenum acids from hydrochloric acid solutions. *Bulletin of the Kyrgyz-Russian Slavic University*, 19(8), 78-83

[17] Voldman, G.M., Zelikman, A.N. (2003). Theory of hydrometallurgical processes. *M.: Intermet Engineering*

[18] Osipov, P.A., Shayakhmetova, R.A., Mukhametzhanova, A.A. & Stepanenko, A.S. Dehydration of precipitated molybdic acid. *International Scientific and Practical Conference «Innovations in the field of natural sciences as the*

- basis of export-oriented industrialization of Kazakhstan», Almaty, 536-539
- [19] Sillen, L.G. (1964). On polyanions in solutions. *Bulletin of LSU ser physics and Chemistry*, 1(4), 82-86
- [20] Shapiro, K.Ya. Kulakova, V.V., Evstigneeva, E.D. & Zuev, V.N. (1970). On the issue of stepwise polymerization and depolymerization of molybdate ions. *Journal of inorganic chemistry*, 15(8), 2238-2242

## Молибденнің оксихлоридті қосылыстарын суда алу, тазарту және еріту

П.А. Осипов\*, Р.А. Шаяхметова, А.Б. Сагындыков

Минералдық шикізатты кеуенді қайта өңдеу жөніндегі ұлттық орталығы, Алматы, Қазақстан

\*Корреспонденция үшін автор: [osipovapi@mail.ru](mailto:osipovapi@mail.ru)

**Аңдатпа.** Молибденнің және оның жоғары тазалықтағы қосылыстарының қолдану өрістерін кеңейту оларды әртүрлі тазарту әдістерін зерттеуді талап етеді. Жұмыста техникалық молибден диоксидін төмен температурада хлорлау, газ қоспасын сүзгі жүйесіндегі қоспалардан тазарту, тазартылған молибден оксихлоридінің қосылыстарының суда конденсациялануы және еруі қарастырылған. Таблеткаланған натрий хлоридінен жасалған сүзгілерде газ тәріздес молибден диоксиді алюминийден, темірден, хромнан және никельден төмен ұшқыш қосылыстар түзе отырып тазартылады. Бұл сүзгі арқылы кремнийді ұстау анықталмады. Түйіршікті молибден оксидінің сүзгілерінде вольфрамнан тазарту іс жүзінде жоқ. Тазартылған молибден оксихлоридінің қосылыстары молибден диоксидінің стехиометриялық құрамына қатысты хлор мөлшері төмен бағаланған ықшам және үлпілдек өнімдер түрінде десублимацияланады. Ықшам молибден оксихлоридті қосылыстар дистилденген суда аз немесе жауын-шашынсыз ериді. Молибденнің үлпілдек қосылыстарын еріткен кезде қоспалардың едәуір бөлігі өтетін нақты тұнба пайда болады.

**Негізгі сөздер:** молибден, оксихлоридті қосылыстар, сублимация, конденсация, еріту, полимолиб қышқылдар.

## Получение, очистка и растворение оксихлоридных соединений молибдена в воде

П.А. Осипов\*, Р.А. Шаяхметова, А.Б. Сагындыков

Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья, Алматы, Казахстан

\*Автор для корреспонденции: [osipovapi@mail.ru](mailto:osipovapi@mail.ru)

**Аннотация.** Расширение областей применения молибдена и его соединений повышенной чистоты требует изучения их различных способов очистки. В работе рассмотрено низкотемпературное хлорирование технического диоксида молибдена, очистка газовой смеси от примеси в системе фильтров, конденсация и растворение в воде очищенных оксихлоридных соединений молибдена. На фильтрах из таблетированного хлорида натрия происходит очистка газообразного диоксидхлорида молибдена от алюминия, железа, хрома и никеля с образованием в малолетучих соединений. Захвата кремния этим фильтром не обнаружено. Очистки от вольфрама фильтрами из гранулированного оксида молибдена практически не происходит. Очищенные оксихлоридные соединения молибдена десублимируются в виде компактных и пухообразных продуктов, имеющих заниженное содержание хлора относительно стехиометрического состава диоксидхлорида молибдена. Компактные оксихлоридные соединения молибдена растворяются в дистиллированной воде практически без осадка. При растворении пухообразных соединений молибдена образуется осядочный осадок, в который переходит значительная часть примесей.

**Ключевые слова:** молибден, оксихлоридные соединения, сублимация, конденсация, растворение, полимолибденовые кислоты.



<https://doi.org/10.51301/ejsu.2022.i6.04>

## Study of the influence of large shear strains and vortex flow of metal on the formation of an equiaxed ultrafine-grained structure of the E110 zirconium alloy by X-ray diffraction analysis

N. Lutchenko<sup>1</sup>, A. Arbutz<sup>1\*</sup>, A. Kawalek<sup>2</sup>, K. Ozhmegov<sup>2</sup>, Ye. Panin<sup>3</sup>, M. Magzhanov<sup>4</sup>, F. Popov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Nazarbayev University, Astana, Kazakhstan

<sup>2</sup>Częstochowa University of Technology, Częstochowa, Poland

<sup>3</sup>Karaganda Industrial University, Temirtau, Kazakhstan

<sup>4</sup>A.Saginov Karaganda Technical University, Karaganda, Kazakhstan

\*Corresponding author: [alexandr.arbutz@nu.edu.kz](mailto:alexandr.arbutz@nu.edu.kz)

**Abstract.** In this work, the task was to investigate the processes of microstructure change occurring in relatively large bulk bars under the action of large plastic deformations. Such large levels of deformation are usually achievable in high pressure twisting of small flat disks, but are difficult to achieve in large bulk bars. The method of radial shear rolling makes it possible to achieve comparable ultrahigh degrees of deformation (~ 45 mm/mm) in combination with the vortex flow of the metal. Sequential rolling of the E110 zirconium alloy was carried out under extreme conditions on 2 radial shear rolling mills with a total reduction in diameter  $\varepsilon = 185\%$  and a maximum accumulated deformation = 46 mm/mm. To assess the level of deformation and its distribution over the section, FEM modeling was carried out in Deform-3D. The resulting structure was studied by electron microscopy (TEM/SEM). A detailed cross-sectional study of the EBSD structure was performed with a resolution of 1  $\mu\text{m}$ . A gradient structure with a predominance of an equiaxed ultrafine-grained structure was found, which was not very pronounced compared to the use of smaller deformations.

**Keywords:** radial shear rolling, ultrafine-grained structure, zirconium alloy, gradient structure, severe plastic deformation, large deformations, computer simulation.

### 1. Введение

Сплавы на основе циркония являются одним из основных материалов ядерной энергетики и используются для изготовления оболочек и заглушек тепловыделяющих элементов реакторов на тепловых нейтронах (PWR, WWER) [1]. При относительно невысокой повреждаемости структуры циркония нейтронным потоком, материал конструктивных элементов сильно повреждается осколками деления ядер урана. Защита поверхности оболочек и повышение их механических свойств является одной из наиболее актуальных задач современной ядерной энергетики.

Радикально повысить механические свойства металла можно путем преобразования его структуры в ультрамелкозернистое и наноструктурное состояние [2-3]. Также наличие большого количества межзеренных границ в объеме материала будет служить поверхностями стока для непрерывно образующихся радиационных дефектов, таким образом улучшая радиационную стойкость детали [4-5].

Для формирования ультрамелкозернистой структуры (УМЗ), металл необходимо подвергнуть большим величинам интенсивной пластической деформации ( $\varepsilon > 6-8$ ) при условии всестороннего сжатия 1 ГПа и выше при невысоких температурах [3, 6]. Существенную роль здесь будет играть немонокотность течения металла. Реализация этих условий легка в дискретных процессах

интенсивной пластической деформации вроде прессования [7-9],ковки [10], кручения под высоким давлением [6, 11], но сложна для производства длинномерных изделий с неизбежными растягивающими напряжениями, где применяется прокатка [12] или волочение [13]. Наилучший эффект улучшения может дать реализация вихревого течения металла в условиях всестороннего гидростатического сжатия [14]. Для получения длинномерных изделий, это достижимо методом радиально-сдвиговой прокатки [15-16]. Такая схема позволит добиться очень больших деформаций за счет траекторно-скоростного сдвига слоев деформируемого металла относительно друг друга [17]. Наиболее подробно механика процесса описана в работе [18]. Этот способ получения УМЗ структуры не так широко исследован, как уже упомянутые РКУП, КВД или всесторонняя ковка и поэтому исследование различных специфических и предельных случаев этого процесса для разных, в том числе и редких материалов имеет научный интерес.

Последние годы способ приобретает все большую популярность для существенного измельчения структуры стали [16, 19-24], титана [25-26], алюминиевых и магниевых сплавов [27-29], меди [16], циркония [30] и других сплавов [31-35]. Однако во многих случаях используется деформация на одной установке, и суммарная деформация по диаметру не превышает  $\varepsilon = 50\%$ . При этом развивались существенные сдвиговые накопленные деформации до

35 мм/мм в периферийных частях образца и формировалась градиентная структура с равноосной УМЗ периферией и вытянутой текстурой в осевой части.

Основной целью данной работы является экспериментальная реализация существенно больших накопленных деформаций чем в известных ранее работах по методу радиально-сдвиговой прокатки и изучение их влияния на изменения структуры и свойств деформируемого металла на примере сплава Э110.

## 2. Методы и материалы

### 2.1. Оборудование

Для реализации больших деформаций была использована последовательная теплая прокатка с диаметра 37 мм до диаметра 13 мм на двух прокатных станах радиально-сдвиговой прокатки с разными характеристиками. Это предельные размеры входящего прутка для большего стана и исходящего прутка для меньшего стана. В работе были использованы станы РСП-14/40 (большой) в Ченстоховском Политехническом Университете (Польша) и РСП 10/30 (меньший) в Карагандинском Индустриальном Университете (Казахстан). Диапазоны их рабочих диаметров перекрываются. Первый стан фактически обеспечивает деформацию с 37 мм до 20 мм, а второй стан с 30 мм до 13 мм. Станы показаны на рисунке 1.



а)



б)

**Рисунок 1. Использование радиально-сдвиговых станков: а) РСП 14/40 (ЧУТ, г. Ченстохова, Польша); б) РСП 10/30 (КГИУ, г. Темиртау, Казахстан)**

Нагрев и контроль температуры образцов проводился в трубчатой печи Nabertherm R170/750/12.

Для оценки реализуемого напряженно-деформируемого состояния в процессе и конечного уровня накопленной деформации после прокатки на двух станах был использовано численное моделирование методом конечных элементов (МКЭ) через программный комплекс Deform-3D (SFTC).

Для изучения микроструктурных изменений применялись методы электронной микроскопии. Карты кристаллографической ориентации зерен и зерненной структуры в целом были сняты методом электронной дифракции обратно отраженных электронов (Electron Backscatter Diffraction – EBSD) на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения (СЭМ) Crossbeam-540 (Carl Zeiss) с EBSD приставкой NordlysNano (Oxford Instruments). Распознавание паттернов дифракции и построение карт было сделано в HKL Channel-5 Tango software (Oxford Instruments). Тонкая структура была изучена на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-1400PLUS (JEOL) в режимах светлого поля (БФ) и дифракции выбранной области (САЕД).

Пробоподготовка образцов циркония к обоим методам электронной микроскопии велась методом электролитической полировки на установках фирмы Struers - TenuPol-5 для ТЕМ и LectroPol-5 для СЭМ/EBSD. В обоих случаях были использованы рекомендованные производителем электролиты А3 (хлорная кислота - 78 мл, дистиллированная вода - 90 мл, этанол - 730 мл, буюксиэтанол - 100 мл). В обоих случаях применялось принудительное охлаждение электролита с помощью дополнительно встроенных в установки Struers криостатов Julabo 600F. Охлаждение электролита обычно отдельно не описывается в протоколах пробоподготовки, но оно дает очень сильный положительный эффект, особенно для ПЭМ-образца. На основе работ [36-37] был проведен собственный мини-НИОКР с поиском оптимального сочетания температуры электролита, напряжения и скорость потока электролита, омывающего образец. Путем варьирования указанных параметров, изучения вида вольтамперной характеристики и качества получаемого образца были установлены следующие оптимальные значения. Для ПЭМ-образца: температура –  $-20^{\circ}\text{C}$ ; напряжение – 37V; скорость потока – 32. Для EBSD/СЭМ образца – температура –  $+5^{\circ}\text{C}$ ; 30 секунд, напряжение – 10V, скорость потока – 13 для этапа полировки и 40 секунд, напряжение – 8V, скорость потока – 13 для этапа травления. Эти протоколы, а также работу [36] можно рекомендовать для приготовления образцов из сильнодеформированного, упрочненного и насыщенного дислокациями сплава М5 и Э110.

Разрезка образцов для всех видов последующей пробоподготовки выполнялась на прецизионной отрезной машине Бриллиант-220 (QATM) с интенсивным водяным охлаждением и скоростью реза 5 мкм/сек для минимизации деформационно-температурного повреждения структуры. Были использованы отрезные диски для твердых материалов со скоростью вращения 700 об.мин. Для электролитического полирования ПЭМ-образцов из центральной части прутка были вырезаны продольные пластинки толщиной 0.3 мм и из них инструментом Disc Punch (Gatan) были выбиты 3 мм диски. Для СЭМ/ EBSD оттуда же были вырезаны более толстые пластины толщиной 2 мм. Подробно схема разрезки показана в экспериментальной части.

### 2.2. Математическое моделирование

Основной целью компьютерного моделирования было оценить насколько возрастает уровень накопленной деформации в процессе последовательной тепловой прокатки циркониевого сплава на 2 станах радиально-сдвиговой прокатки в technically предельных условиях. Знание предельных доступных значений и распределения

уровня накопленной деформации по сечению прутка необходимо для изучения влияния очень больших сдвиговых деформаций с вихревым течением металла по слоям на изменение структуры и свойств металла, что является основной целью работы. Это референс для интерпретации полученной структуры.

Поскольку сплав Э110 весьма специфический, его реологические свойства необходимые для создания компьютерной модели отсутствуют в базах данных популярных пакетов для МКЭ моделирования. Работа по получению реологической базы данных была проведена совместно с профессором Г. Дья, профессором А. Кавалек и доктором К. Ожмеговым в Польше в Ченстоховском Политехническом Университете и доступна для диапазона температур 20-650°C и скоростей деформаций 0.5-15 s-1 доступны онлайн по адресу: <http://dx.doi.org/10.17632/pg9wfwdxmz.1> [38].

Для модели прокатки с радиальным сдвигом использовались параметры двух станов: прокатный стан РСП 14/40 (рисунок 2а) в Ченстаховском Университете Технологии - для прокатки от 37 мм до 20 мм; прокатный стан РСП-10/30 (рисунок 2б) в Карагандинском Индустриальном Университете - для прокатки от 20 мм до 13 мм мм. Валки имеют разные размер и разный конструкцию, но основные углы расположения оси валков одинаковы, также, как и влияние на особенности текучести металла и напряженно-деформированное состояние.

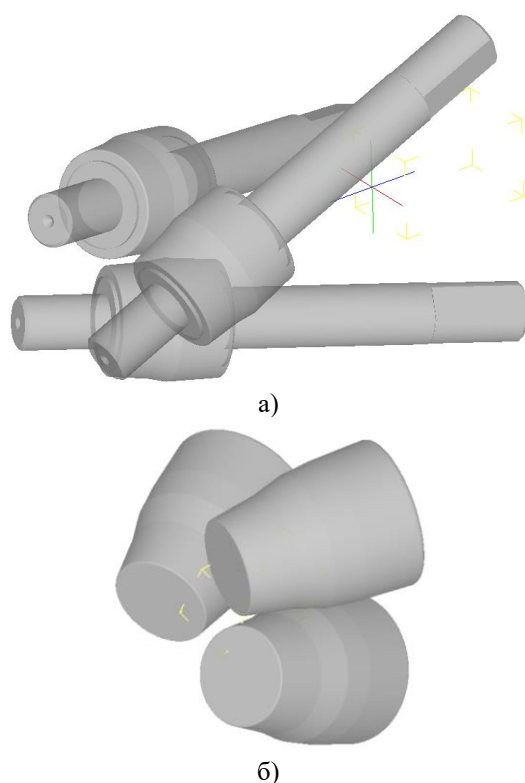


Рисунок 2. Модели радиально-сдвиговых станов: а – стан РСП 14-40; б – стан РСП 10-30

Исходная заготовка диаметром 37 мм и длиной 150 мм была прокатана на обоих станах с ускоренными обжатиями. Маршрут прокатки был следующим: 37-36.5-34-32-30-28-26-23-20 мм на первом стане и 20-17-13 мм на втором стане.

Температура нагрева 530°C для прокатки была выбрана в соответствии с результатами работы [30]; скорость вращения валков была равна 100 об/мин. Коэффициент трения при контакте заготовки и валков был принят равным 0.7 в качестве рекомендуемого значения для горячей прокатки в Deform3D. При прокатке валки принимались как абсолютно жесткие тела, а материал заготовки как эластично-пластичный.

Для анализа уровня проработки металла во время деформации обычно используется параметр "эквивалентная деформация". Поскольку прокатка с радиальным сдвигом является поперечным типом прокатки, целесообразно изучить эквивалентную деформацию в поперечном сечении заготовки - это позволяет оценить не только численные значения параметра, но и характер его распределения по поперечному сечению при деформации.

При анализе эквивалентной деформации (рисунок 3) было обнаружено, что распределение этого параметра имеет кольцевой вид – во всех поперечных сечениях имеются четкие кольцевые зоны развития деформации. При первых проходах, когда обжатие составляло 1.5 мм за проход, разница значений деформации между центром и поверхностью высока - поверхностные слои обрабатываются до 6.5, в то время как центральные слои остаются почти необработанными (уровень деформации 1.8÷2.0).

После серии обжатий на 2 мм (проходы 3-6) в осевой зоне уровень деформации плавно растет примерно с 6 до 9.5, в то время как в поверхностной зоне, где наблюдается максимальный эффект сдвиговой деформации, уровень деформации изменяется примерно с 11 до 22.

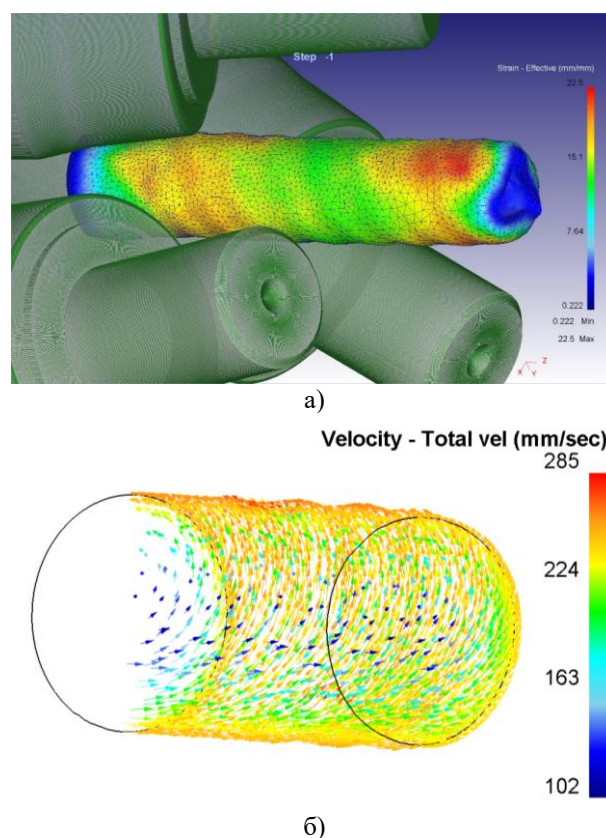


Рисунок 3. Общий вид образца с эквивалентной деформацией и сеткой (а), векторы вихревого течения металла (б) в зоне деформации после радиально-сдвиговой прокатки 37-30 мм на стане РСП-14/40

Когда значение обжатия было увеличено до 3 мм за проход, это привело к увеличению разницы в уровне деформации между центром и поверхностью. После 2 проходов (проходы 7-8) в осевой зоне уровень деформации составил приблизительно 14, в поверхностной зоне уровень деформации составил приблизительно 29.

После 8-го прохода пуля деформировалась на станке РСП-10/30. Новая конфигурация валков и меньший размер заготовки привели к интенсификации формирования деформации сдвига по поперечному сечению. После 9-го прохода с обжатием 3 мм центральные слои были обработаны до 23 уровней деформации, в то время как поверхностные слои были обработаны приблизительно до 35. После 10-го прохода с обжатием 4 мм центральные слои были обработаны до 25-го уровня деформации, в то время как поверхностные слои были обработаны примерно до 46.

Из моделирования видно, что прокатка на втором станке РСП-10/30 (9 и 10 проход) существенно повышает степень накопленной деформации в центральной зоне, что позволяет ожидать существенного изменения структуры.

### 2.3. Эксперимент

Эксперимент был проведен путем последовательной прокатки по маршруту, описанному в предыдущем разделе по моделированию на рисунке 4. Исходная заготовка нагревалась в течение 37 минут до 530°C, затем последовательно, с одного нагрева прокатывалась на стане РСП-14/40 8 проходов до достижения диаметра 20 мм. Процесс перенастройки стана происходил максимально быстро и время между проходами составляло 1-2 минуты. На это время, для предотвращения потерь тепла, заготовка помещалась обратно в печь. Прокатка происходила на воздухе, без охлаждения деформационной зоны валков водой или суспензией. После достижения финального диаметра, заготовка интенсивно остужалась водой.

Дальнейшая прокатка полученной 20 мм заготовки на стане РСП-10/30 также проводилась после её нагрева в течение 20 минут до 530°C. Прокатка до финального диаметра 13 мм была произведена с одного нагрева за 2 прохода с максимально допустимыми обжатиями 4 мм. Образцы после прокатки показаны на рисунке 6.

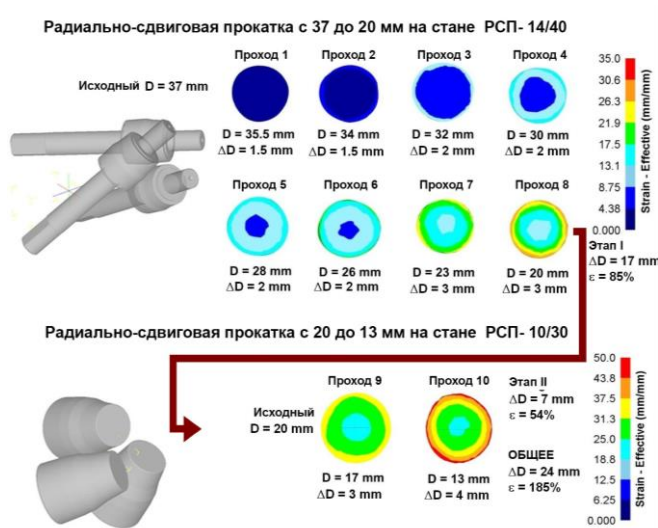


Рисунок 4. Эквивалентная деформация после 10 проходов радиально-сдвиговой прокатки на прокатных станах РСП-14/40 и РСП-10/30

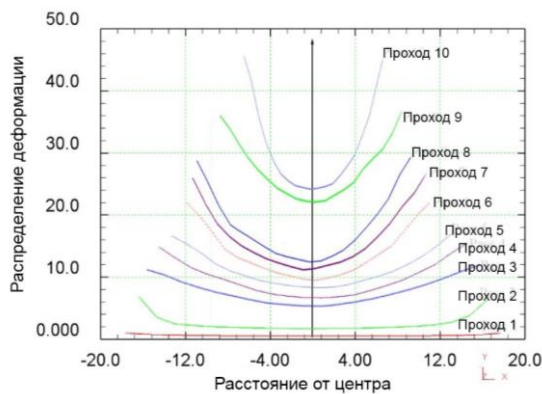


Рисунок 5. Графики распределения эквивалентной деформации по поперечному сечению заготовки



Рисунок 6. Образцы сплава Э110 по стадиям обработки

Все единичные обжатия в ходе обеих обработок были определены по моделированию как максимально возможные в данных условиях и практический эксперимент подтвердил это. В ходе нескольких начальных проходов происходило забуривание прутка и его застревание. Извлечение и перезапуск занимали не много времени, но это явно указывало на действительно предельные условия обработки на данном оборудовании. Также визуальное сравнение формоизменения переднего и заднего концов прутка с компьютерными моделями имеет большое сходство. Это подтверждает корректность полученной ранее базы данных материала [38] и адекватность построения моделей.

После прокатки прутки были разрезаны для исследования согласно схеме, показанной на рисунке 7. Из прутка вырезается бочонок длиной 20 мм, который распиливается пополам вдоль оси. Из обеих половин сечения вырезаются по пластинке – одна для приготовления ПЭМ-образцов для характеристики тонкой структуры центральной зоны и периферийной зоны образца. Другой образец используется для электролитической полировки образца для подробного EBSD-анализа сечения образца.

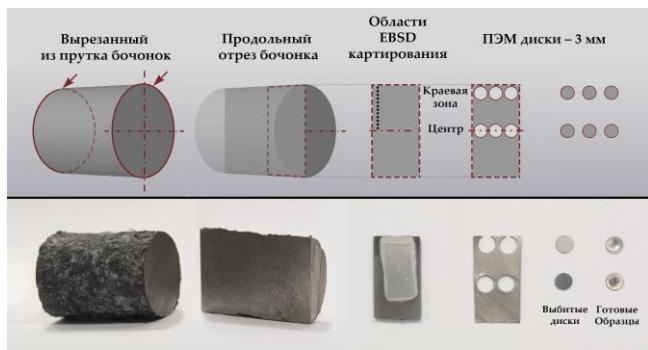


Рисунок 7. Схема разрезки образца для характеристики различными методами

### 3. Результаты и обсуждение

Из графиков распределения накопленных деформаций по проходам на рисунке 5, видна большая разница между центральной зоной и периферией. Также, на графике заметно выделяются последние 2 прохода (9 и 10) выполненные на стане РСР-10/30. Они позволяют существенно поднять степень деформации центральной зоне и изменить характер её распределения. Известно, что деформация подобная получаемой в проходах 1-8 приводит к формированию градиентной структуры с УМЗ на периферии и получением текстуры в центральной зоне [30]. Существенное приращение накопленной деформации в этой зоне может изменить структуру. Чтобы прояснить происходящее внутри металла требуется более детальное исследование сечения прутка, чем известные ранее работы с характеристикой в 3-х точках сечения.

Основным методом характеристики микроструктуры выбран EBSD поскольку позволяет выполнять самое точное позиционирование поля зрения для изучения изменения структуры по всему сечению прутка с достаточным разрешением. Также EBSD дает кристаллографическую информацию об ориентации зерен и автоматически распознает, и позволяет анализировать структуру с набором статистики. ПЭМ также был использован, но как вспомогательный метод для характеристики элементов тонкой структуры.

EBSD карты были сняты по радиусу прутка с шагом в 1 мм на продольном сечении после финальной деформации согласно рисунку 7. Карты были статистически обработаны и получена информация о среднем диаметра зерна и среднем соотношении наибольшего и наименьшего размера зерна. И то, и другое является важнейшей числовой характеристикой микроструктуры. Использовать только размер зерна нельзя, потому что речь идет о возможной трансформации градиентной структуры с элементами текстуры.

Каждая карта имела не менее 60 измеренных зерен, числовые значения показаны на в виде графиков рисунке 8. Типичный вид структур в соответствующих зонах показан в миниатюрах над графиком. Явно заметен определенный градиент удлинения зерен к центру прутка (уменьшение значения соотношения размеров). Средний размер при этом остается примерно одинаковым на всем сечении с резким провалом самого крайнего значения. Также, заметен градиент по ориентациям с явным увеличением преобладания к оси прутка ориентаций соосно направлению прокатки. При этом вид зерен существенно отличается от описанных ранее в

осевой зоне после такого процесса [30]. И больше напоминает переходную зону. Полноразмерная EBSD карта осевой зоны показана на рисунке 8. ПЭМ-исследование тонкой структуры периферийной зоны показаны на рисунках 9 и 10.

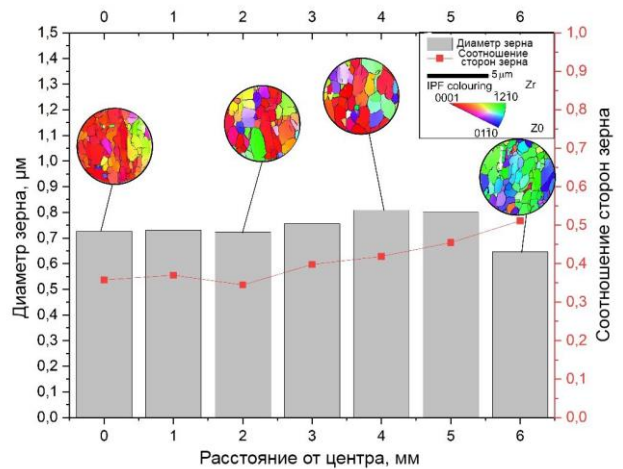


Рисунок 7. EBSD исследования структуры конечного образца по сечению

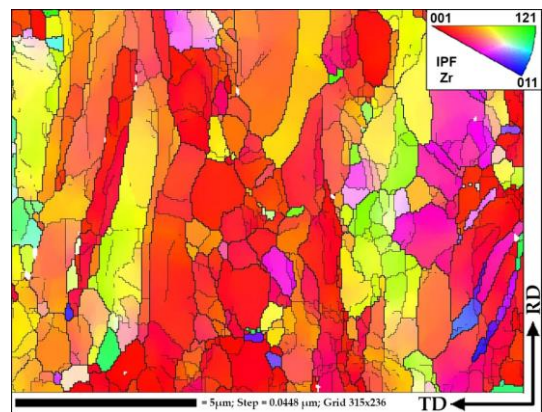


Рисунок 8. EBSD карта центральной области конечного образца

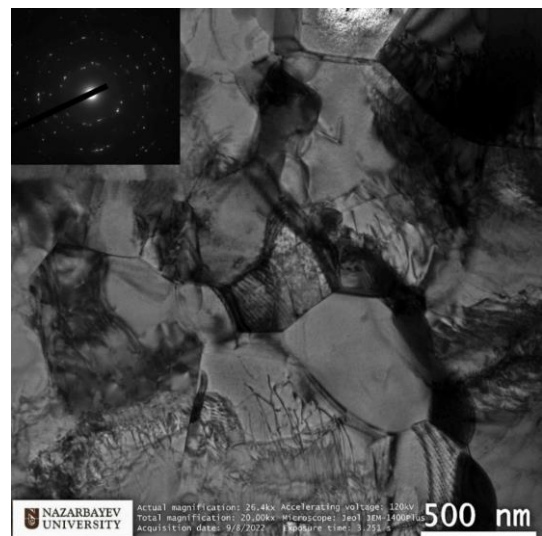


Рисунок 9. ПЭМ-характеризация структуры периферийной области конечного образца

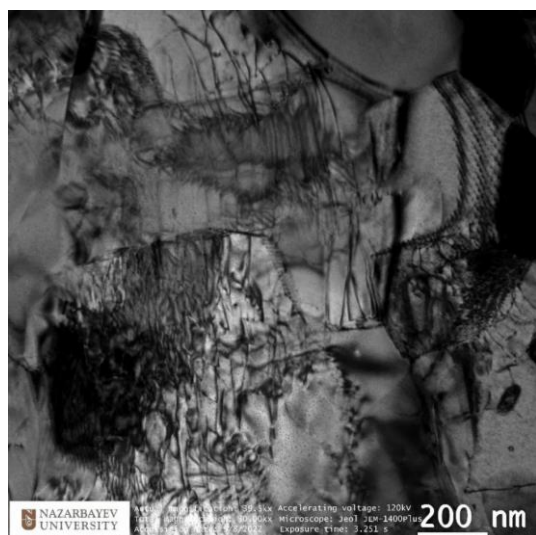


Рисунок 10. ПЭМ-характеризация особенностей тонкой структуры периферийной области конечного образца

#### 4. Заключение

В работе была поставлена задача исследовать процессы изменения микроструктуры, происходящие в сравнительно больших объемных прутках под действием больших пластических деформаций. Такие большие уровни деформации обычно достижимы в процессе кручения маленьких дисков под высоким давлением, но сложно достижимы в больших объемных прутках, а поэтому мало исследованы. С этой целью была проведена последовательная обработка сплава Э110 на 2х станах радиально-сдвиговой прокатки используя все их возможности для достижения максимальной степени накопленной деформации.

1. На основании МКЭ-моделирования были построены графики накопленной деформации по проходам. 8 проходов на одном стане и 2 прохода на другом стане. После прокатки с 37 мм до 13 мм ( $\epsilon = 185\%$ ), распределение накопленной деформации во всех случаях имеет градиентный характер с конечным максимумом (46 мм/мм) в периферийных областях и минимумом (25 мм/мм) в осевой. Такой уровень связан с преобладанием сдвиговых деформаций вследствие вихревого течения металла, что хорошо видно при моделировании. Применение второго стана позволяет существенно повысить уровень деформации.

2. После натурального эксперимента теплой прокатки (530°C) по смоделированному маршруту, сечение образцов было исследовано методами ЕБСД с высоким разрешением 1 мкм. Картирование показало наличие небольшого градиента от периферии к центру по размеру и по вытянутости зерен.

3. В периферийной зоне была получена очень качественная равноосная ультрамелкозернистая структура с большеугловыми границами, что кроме EBSD было подтверждено ПЭМ высокого разрешения. Тонкая структура зерен очень насыщена дислокациями, однако при этом, размер зерен соответствует полученному при меньших деформациях и зерна периферии не дробятся сильнее известных из литературы значений для этого и других способов.

4. Зерна осевой зоны представляют собой переходной тип структуры существенно отличаясь от известных из

источников по данному процессу. Вместо прокатной текстуры с длинными вытянутыми зернами и ножевыми границами, центральная зона представляет собой кластерные колонии мелких и ультрамелких зерен (0.3-1 мкм) с редкими большими зернами (до 2-3 мкм). Зерна внутри кластеров между собой имеют малоугловые границы, в то время как границы между кластерами большеугловые.

По результатам можно сделать следующее заключение.

- под действием больших теплых деформаций не происходит дополнительного измельчения уже измельченной до размера 300-600 нм области.

- вытянутая прокатная текстура центральной части прутка при существенном повышении накопленной деформации начинает преобразовываться в более равноосный вариант.

- текущего значения деформаций недостаточно для получения полностью гомогенного сечения, либо значительная роль процессов динамической рекристаллизации и деформационного разогрева.

- получена равноосная УМЗ структура в относительно большом объеме образца со сниженным градиентом к центру относительно известных работ.

#### Благодарность

Авторы выражают благодарность сотрудникам Лаборатории Электронной Микроскопии Офиса Коллективного Пользования Назарбаев Университета – Даниевой Нургуль и Рахиме Шаменовой, за помощь и содействие в проведении данной работы.

Работа выполнена в рамках финансируемой из государственного бюджета темы № AP08052429 “Разработка технологии получения и исследование перспектив применения ультрамелкозернистого циркония с улучшенными механическими свойствами и повышенной радиационной стойкостью в ядерной энергетике” программы “Грантовое финансирование молодых ученых по научным и (или) научно-техническим проектам на 2020-2022 годы” (Заказчик - Министерство Образования и науки Республики Казахстан).

#### Литература / References

- [1] Zinkle, S.J. & Was, G.S. (2013). Materials challenges in nuclear energy. *Acta Materialia*, 61(3), 735–758. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.11.004>
- [2] Valiev, R.Z., Alexandrov, I.V., Zhu, Y.T. & Lowe, T.C. (2002). Paradox of Strength and Ductility in Metals Processed Bysevere Plastic Deformation. *Journal of Materials Research*, 17(1), 5–8. <https://doi.org/10.1557/JMR.2002.0002>
- [3] Edalati, K., Bachmaier, A., Beloshenko, V.A., Beygelzimer, Y., Blank, V.D., Botta, W.J., Bryła, K., Čížek, J., Divinski, S., Enikeev, N.A., Estrin, Y., Faraji, G., Figueiredo, R.B., Fuji, M., Furuta, T., Grosdidier, T., Gubicza, J., Hohenwarter, A., Horita, Z., ... Zhu, X. (2022). Nanomaterials by severe plastic deformation: Review of historical developments and recent advances. *Materials Research Letters*, 10(4), 163–256. <https://doi.org/10.1080/21663831.2022.2029779>
- [4] Nita, N., Schaeublin, R. & Victoria, M. (2004). Impact of irradiation on the microstructure of nanocrystalline mate-

- rials. *Journal of Nuclear Materials*, 329–333, 953–957. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.04.058>
- [5] Etienne, A., Radiguet, B., Cunningham, N.J., Odette, G. R., Valiev, R. & Pareige, P. (2011). Comparison of radiation-induced segregation in ultrafine-grained and conventional 316 austenitic stainless steels. *Ultramicroscopy*, 111(6), 659–663. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2010.12.026>
- [6] Valiev, R.Z., Islamgaliev, R.K. & Alexandrov, I.V. (2000). Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. *Progress in Materials Science*, 45(2), 103–189. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00007-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00007-9)
- [7] Prithivirajan, S., Naik, G.M., Narendranath, S. & Desai, V. (2023). Recent progress in equal channel angular pressing of magnesium alloys starting from Segal’s idea to advancements till date – A review. *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*, 6(1), 82–107. <https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2022.08.001>
- [8] Valiev, R.Z. & Langdon, T.G. (2006). Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement. *Progress in Materials Science*, 51(7), 881–981. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.02.003>
- [9] Cimiorek, M., Chromiński, W., Jasiński, C., & Lewandowska, M. (2022). Microstructural changes and formability of Al–Mg ultrafine-grained aluminum plates processed by multi-turn ECAP and upsetting. *Materials Science and Engineering: A*, 831, 142202. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142202>
- [10] Tolkushkin, A.O., Lezhnev, S.N. & Naizabekov, A.B. (2019). Development and Research of the Billet Forging Technology in the Newly Designed Step-Wedge Dies. *Materials Science Forum*, 946, 750–754. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.946.750>
- [11] Li, Z., Ding, H., Huang, Y. & Langdon, T.G. (2022). An Evaluation of the Mechanical Properties, Microstructures, and Strengthening Mechanisms of Pure Mg Processed by High-Pressure Torsion at Different Temperatures. *Advanced Engineering Materials*, 24(10), 2200799. <https://doi.org/10.1002/adem.202200799>
- [12] Jiang, L. (2008). Texture, microstructure and mechanical properties of equiaxed ultrafine-grained Zr fabricated by accumulative roll bonding. *Acta Materialia*, 56(6), 1228–1242. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.11.017>
- [13] Naizabekov, A.B., Volokitina, I.E., Volokitin, A.V. & Panin, E.A. (2019). Structure and Mechanical Properties of Steel in the Process “Pressing–Drawing”. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 28(3), 1762–1771
- [14] Shahbaz, M., Pardis, N., Ebrahimi, R. & Talebanpour, B. (2011). A novel single pass severe plastic deformation technique: Vortex extrusion. *Materials Science and Engineering: A*, 530, 469–472. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.09.114>
- [15] Diez, M., Kim, H.-E., Serebryany, V., Dobatkin, S. & Estrin, Y. (2014). Improving the mechanical properties of pure magnesium by three-roll planetary milling. *Materials Science and Engineering: A*, 612, 287–292. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.06.061>
- [16] Naizabekov, A.B., Lezhnev, S.N., Dyja, H., Gusseyonov, N. & Nemkaeva, R. (2017). The Effect of Cross Rolling on the Microstructure of Ferrous and Non-Ferrous Metals and Alloys. *Metallurgija*, 56(1–2), 199–202
- [17] Galkin, S.P. (2004). Regulating radial-shear and screw rolling on the basis of the metal trajectory Galkin. *Steel in Translation*, 34(7), 57–60
- [18] Galkin, S.P. (2014). Radial shear rolling as an optimal technology for lean production. *Steel in Translation*, 44, 61–64
- [19] Gordienko, A.I., Pochivalov, Yu.I., Vlasov, I.V. & Mishin, I.P. (2022). Structure Formation and Mechanical Properties of Low-Carbon Steel After Lengthwise and Cross Rolling. *Russian Physics Journal*, 64(10), 1899–1906. <https://doi.org/10.1007/s11182-022-02539-y>
- [20] Surikova, N.S., Vlasov, I.V., Derevyagina, L.S., Gordienko, A.I., & Narkevich, N.A. (2021). Influence of cross-screw rolling modes on mechanical properties and fracture toughness of pipe steel. *Izvestiya: Ferrous Metallurgy*, 64(1), 28–37. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-1-28-37>
- [21] Skripalenko, M.M., Romantsev, B.A., Galkin, S.P., Kaputkina, L.M., Skripalenko, M.N., Danilin, A.V. & Rogachev, S.O. (2020). Forming Features at Screw Rolling of Austenitic Stainless-Steel Billets. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 29(6), 3889–3894. <https://doi.org/10.1007/s11665-020-04831-9>
- [22] Panin, S., Vlasov, I., Moiseenko, D., Maksimov, P., Maruschak, P., Yakovlev, A., Gomorova, J., Mishin, I. & Schmauder, S. (2021). Increasing Low-Temperature Toughness of 09Mn2Si Steel through Lamellar Structuring by Helical Rolling. *Metals*, 11(2), 352. <https://doi.org/10.3390/met11020352>
- [23] Panin, S., Vlasov, I., Maksimov, P., Moiseenko, D., Maruschak, P., Yakovlev, A., Schmauder, S. & Berto, F. (2020). Increasing Fatigue Life of 09Mn2Si Steel by Helical Rolling: Theoretical–Experimental Study on Governing Role of Grain Boundaries. *Materials*, 13(20), 4531. <https://doi.org/10.3390/ma13204531>
- [24] Naizabekov, A.B., Lezhnev, S.N. & Panin, E.A. (2021). Formation of a gradient structure in austenitic stainless steel aisi 321 by radial-shear rolling. *Solid State Phenomena*, 316 SSP, 246–251
- [25] Skripalenko, M.M., Karpov, B.V., Skripalenko, M.N., Romantsev, B.A., Galkin, S.P., Kaputkina, L.M., Yusupov, V.S., & Cheverikin, V.V. (2021). Radial-Shear Rolling of Titanium Alloy Billets with Flat and Profiled Ends. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2021(13), 1681–1684. <https://doi.org/10.1134/S0036029521130279>
- [26] Ta Dinh Xuan, Sheremetyev, V. A., Kudryashova, A. A., Galkin, S. P., Andreev, V. A., Prokoshkin, S. D., & Brailovski, V. (2020). Influence of the Combined Radial Shear Rolling and Rotary Forging on the Deformation Mode of the Small-Diameter Rod Billet Made of Titanium Alloys. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 61(3), 271–279. <https://doi.org/10.3103/S1067821220030165>
- [27] Stefanik, A., Szota, P., Mróz, S. & Wachowski, M. (2022). Changes in the Properties in Bimodal Mg Alloy Bars Obtained for Various Deformation Patterns in the RSR Rolling Process. *Materials*, 15(3), 954. <https://doi.org/10.3390/ma15030954>
- [28] Dobatkin, S., Galkin, S., Estrin, Y., Serebryany, V., Diez, M., Martynenko, N., Lukyanova, E. & Perezhogin, V. (2019). Grain refinement, texture, and mechanical properties of a magnesium alloy after radial-shear rolling. *Jour-*

- nal of Alloys and Compounds, 774, 969–979. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.065>
- [29] Akopyan, T.K., Gamin, Y.V., Galkin, S.P., Prosviryakov, A.S., Aleshchenko, A.S., Noshin, M.A., Koshmin, A.N. & Fomin, A.V. (2020). Radial-shear rolling of high-strength aluminum alloys: Finite element simulation and analysis of microstructure and mechanical properties. *Materials Science and Engineering: A*, 786, 139424. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139424>
- [30] Arbuz, A., Kawalek, A., Ozhmegov, K., Dyja, H., Panin, E., Lepsibayev, A., Sultanbekov, S. & Shamenova, R. (2020). Using of Radial-Shear Rolling to Improve the Structure and Radiation Resistance of Zirconium-Based Alloys. *Materials*, 13(19), 4306. <https://doi.org/10.3390/ma13194306>
- [31] Gamin, Yu.V., Galkin, S.P., Nguyen, X.D. & Akopyan, T.K. (2022). Analysis of Temperature-Deformation Conditions for Rolling Aluminum Alloy Al–Mg–Sc Based on FEM Modeling. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 63(4), 417–425. <https://doi.org/10.3103/S1067821222040071>
- [32] Sheremetyev, V., Kudryashova, A., Cheverikin, V., Korotitskiy, A., Galkin, S., Prokoshkin, S. & Brailovski, V. (2019). Hot radial shear rolling and rotary forging of metastable beta Ti-18Zr-14Nb (at. %) alloy for bone implants: Microstructure, texture and functional properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 800, 320–326. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.041>
- [33] Gamin, Yu.V., Muñoz Bolaños, J.A., Aleschenko, A.S., Komissarov, A.A., Bunits, N.S., Nikolaev, D.A., Fomin, A.V. & Cheverikin, V.V. (2021). Influence of the radial-shear rolling (RSR) process on the microstructure, electrical conductivity and mechanical properties of a Cu–Ni–Cr–Si alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 822, 141676. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141676>
- [34] Bikmukhametova, A., Galieva, E., Valeev, I., Klassman, E., Musabirov, I. & Valitov, V. (2021). The influence of radial shear rolling on the structure and properties of 58Ni–Cr–Mo–B–Al–Cu superalloy. *Letters on Materials*, 11(4s), 566–570. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2021-4-566-570>
- [35] Galkin, S.P., Gamin, Y.V. & Kin, T.Yu. (2022). Analysis of Temperature Influence on Strain–Speed Parameters of Radial-Shear Rolling of Al–Zn–Mg–Ni–Fe Alloy. *Materials*, 15(20), 7202. <https://doi.org/10.3390/ma15207202>
- [36] Ünlü, N. (2008). Preparation of high-quality Al TEM specimens via a double-jet electropolishing technique. *Materials Characterization*, 59(5), 547–553. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2007.04.003>
- [37] Voort, G.V., Geertruyden, W.V., Dillon, S. & Manilova, E. (2006). Metallographic Preparation for Electron Backscattered Diffraction. *Microscopy and Microanalysis*, 12(S02), 1610–1611. <https://doi.org/10.1017/S1431927606069327>
- [38] Panin, E. (2020). ZIRCONIUM\_Zr-1%Nb. Mendeley Data, V1. <https://doi.org/10.17632/PG9WFWDXMZ.1>

## РСП әдісімен Э110 цирконий қорытпасының тең осьті ультра ұсақ түйіршікті құрылымын қалыптастыруға металдың үлкен ығысу деформациялары мен құйынды ағынының әсерін зерттеу

Н. Лутченко<sup>1</sup>, А. Арбуз<sup>1\*</sup>, А. Кавалек<sup>2</sup>, К. Ожмегов<sup>2</sup>, Е. Панин<sup>3</sup>, М. Магжанов<sup>4</sup>, Ф. Попов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Назарбаев университеті, Астана, Қазақстан

<sup>2</sup>Ченстохова технология университеті, Ченстохова, Польша

<sup>3</sup>Қарағанды индустриялық университеті, Теміртау, Қазақстан

<sup>4</sup>Ө. Сағынов атындағы Қарағанды техникалық университеті, Қарағанды, Қазақстан

\*Корреспонденция үшін автор: [alexandr.arbuz@nu.edu.kz](mailto:alexandr.arbuz@nu.edu.kz)

**Андатпа.** Жұмыста үлкен пластикалық деформациялардың әсерінен салыстырмалы түрде үлкен көлемді шыбықтарда болатын микроқұрылымның өзгеру процестерін зерттеу міндеті қойылды. Мұндай үлкен деформация деңгейлеріне әдетте жоғары қысымды шағын жалпақ дискілерді бұрау процесінде қол жеткізуге болады, бірақ үлкен көлемді штангаларда қол жеткізу қиын. Радиалды сдысу әдісі металдың құйынды ағынымен үйлескенде салыстырмалы ультра жоғары деформация дәрежесіне (~45 мм/мм) қол жеткізуге мүмкіндік береді. Э110 цирконий қорытпасын экстремалды жағдайларда 2 радиалдыығысу илемдеу станында сериялық илемдеу жүргізілді, жалпы диаметрі  $\varepsilon = 185\%$  және максималды жинақталған деформация = 46 мм/мм. деформация деңгейін бағалау және оның көлденең қимасы бойынша таралуы үшін Deform-3D форматында МКЭ-модельдеу жүргізілді. алынған құрылым электронды микроскопия әдістерімен зерттелді (ПАМ/СЭМ). Ebsd-де 1 мм ажыратымдылықтағы құрылымды егжей-тегжейлі зерттеу жүргізілді. Тең осьті ультра ұсақ түйіршікті құрылым басым болатын кішігірім деформацияларды қолданумен салыстырғанда айтарлықтай айқын емес градиент құрылымы табылды.

**Негізгі сөздер:** радиалды ығысу илемдеу, ультра ұсақ түйіршікті құрылым, цирконий қорытпасы, градиент құрылымы, қарқынды пластикалық деформация, үлкен деформациялар, компьютерлік модельдеу.



## Изучение влияния больших сдвиговых деформаций и вихревого течения металла на формирование равноосной ультрамелкозернистой структуры циркониевого сплава Э110 методом РСП

Н. Лутченко<sup>1</sup>, А. Арбуз<sup>1\*</sup>, А. Кавалек<sup>2</sup>, К. Ожмегов<sup>2</sup>, Е. Панин<sup>3</sup>, М. Магжанов<sup>4</sup>, Ф. Попов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Назарбаев Университет, Астана, Казахстан

<sup>2</sup>Ченстоховский Университет Технологии, Ченстохова, Польша

<sup>3</sup>Карагандинский Индустриальный Университет, Темиртау, Казахстан

<sup>4</sup>Карагандинский Технический Университет им. А.Сагинова, Караганда, Казахстан

\*Автор для корреспонденции: [alexandr.arbuz@nu.edu.kz](mailto:alexandr.arbuz@nu.edu.kz)

**Аннотация.** В работе была поставлена задача исследовать процессы изменения микроструктуры, происходящие в сравнительно больших объемных прутках под действием больших пластических деформаций. Такие большие уровни деформации обычно достижимы в процессе кручения маленьких плоских дисков под высоким давлением, но сложно достижимы в больших объемных прутках. Способ радиально-сдвиговой прокатки позволяет достичь сопоставимых сверхвысоких степеней деформации (~45 мм/мм) в комбинации с вихревым течением металла. Была проведена последовательная прокатка циркониевого сплава Э110 в экстремальных условиях на 2х станах радиально-сдвиговой прокатки с общим обжатием по диаметру  $\varepsilon = 185\%$  и максимальной накопленной деформацией = 46 мм/мм. Для оценки уровня деформации и распределения её по сечению было проведено МКЭ-моделирование в Deform-3D. Полученная структура исследована методами электронной микроскопии (ПЭМ/СЭМ). Было выполнено детализированное исследование структуры на EBSD по сечению с разрешением 1 мкм. Была обнаружена не сильно выраженная по сравнению с применением меньших деформаций градиентная структура с преобладанием равноосной ультрамелкозернистой структуры.

**Ключевые слова:** радиально-сдвиговая прокатка, ультрамелкозернистая структура, циркониевый сплав, градиентная структура, интенсивная пластическая деформация, большие деформации, компьютерное моделирование.

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2022.i6.05>

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

## Part II. Chrome, bauxites

S.A. Akylbekov<sup>1\*</sup>, B.S. Uzhkenov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Eurasian Group LLP, Astana, Kazakhstan

<sup>2</sup>Academy of Mineral resources of Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan

\*Corresponding author: [amr\\_rk@mail.ru](mailto:amr_rk@mail.ru)

**Abstract.** Based on 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 re-evaluating and re-evaluating near-surface and searching for new deposits of medium and deep depths. In the future, the creation of new territorial industrial complexes in some ore regions of Kazakhstan on the basis of approved reserves and predicted mineral resources is not ruled out. It is noted that: for copper, in addition to porphyry copper, there are great prospects for identifying cuprous sandstones and shales; according to the iron-estimation, numerous geological and geophysical anomalies are insufficiently or not studied at all, which have prospects for the search for deposits of both small, medium and large depths; in a chrome way, it is recommended to perform a reinterpretation of materials on the area of a large number of outcrops of ore bodies, collapses and ore occurrences and consider them as criteria for prospecting for either deep deposits or placers; for bauxite raw materials, significant reserves are predicted in areas of known deposits and ore occurrences, certain reserves can be identified in deposits of mining and mining and chemical raw materials and, most importantly, analyze materials on depressions with coal deposits, under which large and super-large (unique)  $Al_2O_3$  resources, as well as pay special attention to non-bauxite aluminum raw materials, where the researchers predicted billions of  $Al_2O_3$  reserves. 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" anomalies, chromite placers, Nizhne-Ili basin, new territorial complexes, Atameken, Taldykurgan, Akmola.

### 1. Введение

#### 1.1. Хром

Балансовые запасы хромитовых руд по категорий  $A+B+C_1+C_2$  - 345 млн.т, из них по категории  $C_2$  - около 100 млн.т. Ежегодная добыча составляет 5200 тыс.т, примечательно, что из них около 400 тыс.т добыты из руд, числящихся по категории  $C_2$ . Хотя балансовые запасы до  $C_1$  достаточны на долгие годы освоения. Любая компания нуждается в богатых по содержанию объектах как при поверхностных, так и глубинных, планируемых для отработки в долгосрочных перспективах.

Самые крупные и промышленные запасы сосредоточены в Кемпирсай-Даульском рудном поясе. Многочисленные проявления, известные во многих рудных районах Казахстана, представлены небольшими по размерам объектами, некоторые из которых с богатыми содержаниями  $Cr_2O_3$  отработаны старательскими артелями. В целом, согласно геологическим исследованиям, и небольшой объем горно-опробовательских и буровых работ, представляются не перспективными.

Все же следует обратить внимание на то, что основные балансовые запасы крупных месторождений Кемпирсайской группы сосредоточены на средних (300-500) и больших (> 500-1000 м) глубинах. При этом некоторые

из них, к примеру Миллионное, Алмаз-Жемчужина и др. [16], представлены многочисленными линзовидными рудными телами небольших размеров, выходящих на дневную поверхность или залегающих на небольшой глубине. В связи с этим заметим, что только сам Кемпирсайский массив площадью около 400 кв.км, расположенный вблизи Сакмарской зоны Мугоджар характеризуется многочисленными рудопроявлениями, выходами хромитовых руд и разного масштаба месторождениями, общее количество которых составляет около 150. По данным минерагенических исследований Кемпирсай-Даульский пояс относится к единственной в Казахстане зоне аккреционных призм, в связи с этим, по-видимому, определяются ее уникальная перспективность на хромитовые руды, когда все небольшие по масштабам рудопроявления хромитов относятся к сутурной минерагенической зоне. На сегодня, на этапе региональной геодинамической изученности Республики эти выводы не вызывают возражения и не противоречит существующим концепциям [2]. Все же можно допустить, если небольшие рудопроявления сутурных зон являются верхней частью едва вскрытой эрозионным срезом крупных объектов, как в случае аккреционных призм, то как следствие, необходимо проведение целенаправленных поисковых работ с целью их выявления и оконтуривания в

нижнем полупространстве. Если же эти небольшие объекты являются корневой частью месторождения, то можно допустить, что основная часть его оказалась в россыпях и в коре выветривания. В том или ином случае участки выхода мелких рудных тел требуют детального изучения на глубину: прежде всего, магниторазведкой для оказания помощи при геологическом картировании; металлометрической съемкой и глубинными геохимическими исследованиями для определения уровня эрозионного среза, привлекая для решения этой задачи сопутствующих как полезных, так и вредных примесей, а для непосредственных поисков высокоточной гравитразведки в сопровождении картировочного бурения, а учитывая опыт поисков хромитовых месторождений в Кемпирсайском рудном районе и вариометрическую съемку в эпицентрах геолого-геофизических и геохимических аномальных полей также в сопровождении картировочного бурения, но детально по пунктам наблюдений.

Основные небольшие рудопроявления, представленные на дневной поверхности, жило - и линзообразными телами, а также элювиально-делювиальными развалами хромитовых руд, освещены в справочнике [16], а их намного больше в геологических отчетах.

Целенаправленные комплексные исследования по поискам россыпных месторождений на сегодняшний день не проводились. В связи с этим, рекомендации по этому направлению следует считать новыми, возможно, при положительных результатах значительно расширяющим балансовые запасы хромитовых руд. Интересными для поисков являются Тектурмасский гипербазитовый пояс, где в пределах задернованных площадей выявлены шлиховые ореолы с содержанием хромипинелидов 60-70%, в Восточном Казахстане рудопроявления Косагашское, которое представлено элювиально-делювиальной россыпью, сложенной скоплением обломков щебнистой размерности со сплошными среднезернистыми хромитовыми рудами. Площадь развала очень внушительна и, согласно справочнику [16], составляет около 20 кв.км. При таких размерах Косагашское рудопроявление представляет несомненно большой поисковый интерес. Рудопроявление приурочено к небольшому массиву апогарцбургитовых серпентинитов длиной всего 1.5 км при ширине до 400 м, расположенного в пределах Бокко-Кокпектинского хромитного пояса площадью 75 кв.км.

Одним из привлекательных, совершенно не изученных являются проявления Пстанской группы, расположенные в Караобинском рудном районе, приуроченные к одноименному гипербазитовому массиву, сложенному апоперидотитовыми и апогарцбургитовыми серпентинитами площадью 67 кв.км. По сравнению с другими рудопроявлениями здесь размеры выхода массивных хромитовых руд более значительные. На собственном рудопроявлении Пстан протяженность 55 м при мощности от 4 до 12 м и площадью 360 кв.м. Содержание оксида хрома 38.5-41.5%. Здесь прогнозные ресурсы на глубину 2-3 м оценены в количестве 4-5 тыс.т.

Рудопроявление Западный Пстан сложено двумя маломощными телами размером 20x0.8, 42x1.2 и 3x1.8 м совершенно неизученные горно-опробовательскими работами. Не известны также содержания оксидов хрома.

По данным геолого-геофизических исследований, выполненных б. Агадырской геофизической экспедицией, рудопроявления приурочены к коре выветривания

лаколитообразного интрузива. Кора имеет полный керолит-нонтронит охристый профиль, мощность которой в пределах полного разреза достигает 60-70 м. По данным литохимической съемки ореолы никеля общей протяженностью более 35 км при ширине от 500-1000 м до 3000 м, кобальта, площадью несколько меньше, чем ореолы хрома, общей протяженностью более 20 км при ширине от 50 м до 2000-2500 м не оконтуренные на юго-востоке от Пстанского рудопроявления. Все они приурочены к древней коре выветривания серпентинитов (нижние зоны), представленные дезинтегрированными, выщелоченными и слабо нонтронитизированными серпентинитами. Особое внимание при исследованиях было обращено на никель и кобальт, максимальные содержания которых в ореолах составляли 0.3% и 0.03%, а в штучных пробах, отобранных из бирбиритов указывали на содержания никеля до 0.8% и очень высоким для кобальта до 0.1% (до 1 кг/т).

Для этих металлов произведен подсчет прогнозных ресурсов на мощность коры выветривания 20 и 30 м при полученных расчетным путем площадной продуктивности: для никеля – 556000 кв.м % и для кобальта – 44000 кв.м %. Ресурсы никеля при этом на 20 м составляют – 278000 т и на 30 м – 417000 т; кобальта на 20 м – 22000 т и на 30 м – 33000 т.

Полученные литохимическими исследованиями данные подтверждают о необходимости доизучения Пстанского гипербазитового массива горно-опробовательскими и буровыми работами после выполнения полного комплекса крупномасштабных геолого-геофизических работ с картировочным бурением.

Вообще Караобинский рудный район [8,9] в целом имеет значительные перспективы не только на поиски редкометальных месторождений, но и на другие металлы, в частности, на медь, свинец, золото, никель кобальт, хром. Кроме Пстанского здесь имеются близко расположенные к нему и между собой Кызылтасский и Акдалинские ультраосновные массивы, перспективы которых совершенно не изучены. К примеру, в пределах одного из участков, расположенного в пределах последнего массива, только в центральной части выявленных вторичных ореолов рассеяния подсчитанные ресурсы никеля при среднем содержании его в 0.8% - 67200 т и кобальта при среднем 0.03% - 300 г/т (по Республике среднее 0.015% - 150 г/т) – 2520 т. На этом участке интересные и заслуживающие внимания получены геоэлектрические разрезы, показывающие морфологию коры выветривания и связи их с тектоническими нарушениями. Доизучения поисково-разведочными работами аномальных узлов этого рудного района, очевидно, что приведет к выявлению дополнительных минерально-сырьевых ресурсов горнодобывающим предприятиям на редкие металлы, никель кобальт, хром, медь, свинец, золото, ртуть, редкоземельные элементы и на железные руды с крупными запасами, представленные железистыми кварцитами.

Для получения положительных геологических результатов очевидно, что необходимо новое нестандартное геологическое осмысление всех материалов, подключив известные теории по рудообразованию и формированию месторождений на базе геодинамики и других процессов в сопровождении машинной обработки, в том числе количественными расчетами как региональных, так и крупномасштабных материалов геологического содержания.

## 1.2. Бокситы

Балансовые запасы бокситов, учтенных государством в 27 месторождениях, составляют около 315 млн.т, из них в эксплуатации находится 51% (29 объектов), разведываются - 28% (19 объектов) и незалицензировано - 21% (28 объектов) при среднем содержании бокситов по республике 42.51%. При ежегодной добыче около 5-6 млн.т руды обеспеченность горнорудных предприятий сырьем составляет 50-60 лет, учитывая запасы резервных месторождений, гарантийный срок жизнедеятельности Павлодарского алюминиевого завода, ведущий переработку бокситов на глинозем, будет более 70 лет. Выплавка алюминия из них производится на заводах России. Россия же (по данным интернет источников), занимая по разведанным запасам 7-ое место в мире, сможет обеспечить работу горнодобывающих предприятий на 240 лет, а эксплуатирующие месторождения обеспечивают работу предприятий на 79 лет. Для российских месторождений характерны низкое качество бокситов и сложные горногеологические условия. В последние 15 лет Россия испытывает устойчивый дефицит в бокситах и нефелинах, и поэтому ежегодно для нужд промышленности импортирует 3 млн.т глинозема. Потребность предприятий обеспечена на 50% (по данным интернет источников). Как было указано выше, многие казахстанские предприятия как по алюминию, так и по другим, нуждаются в отработке даже небольших по запасам месторождений, характеризующихся высокими содержаниями металлов, расположенных вблизи дневной поверхности и в экономически освоенных районах с хорошей логистикой.

Таких объектов в достаточном количестве с общими ресурсами, превышающими или намного превышающими, числящихся в государственном балансе. К примеру, в срединной части Валерьяновской металлогенической зоны в пределах только Карачулак-Кировской рудной зоны протяженностью более 40 км, не оконтуренный на юге при ширине от нескольких сотен метров до двух и более километров довольно хорошо регистрируемой магнитной съемкой, прогнозируются около 100 млн.т бокситовой руды. Внутри этой зоны отмечены рудопроявления №58, №60, №86, а восточнее - в целом крупной Карачулак-Талдыкской перспективной площади, включающей Карачулак-Кировскую зону и указанные рудопроявления, геологическими исследованиями выделены Западно-Дуансайские участки, а западнее - Талдык-Ащысайское месторождение, Каиндинское, Южно-Каиндинское рудопроявления, а также проявления бокситовых руд №43, №59, №64. Талдык-Ащисай - Каиндинская зона, как Карачулак-Талдыкская, не оконтурена на юге. Общая протяженность по данным магниторазведки превышает более 40 км. Прогнозные ресурсы алюминиевых руд в пределах перечисленных участков 100-150 млн.т. Все они достоверно не исследованы, на их площади не проведены глубинные геохимические съемки, крупномасштабные магниторазведочные, гравитационные и электроразведочные исследования, позволяющие более эффективно и относительно надежно определить и глубинное строение, и рудную массу. Отрицательным моментом является расположение их вдали от железнодорожной магистрали и линии электропередач. Но, в этом районе поблизости расположены железоруд-

ные месторождения, ресурсы которых по паспортным данным только по одной зоне оцениваются более 1 млрд т, здесь же рудопроявления никель-кобальтовых руд, марганца, титан-циркониевых россыпей, то есть можно считать одним из перспективных полиметаллических рудных районов. При подтверждениях прогнозных ресурсов, учитывая, что имеются водные ресурсы, автодорожные магистрали, соединяющие этот регион с Донским комбинатом и Российской Федерацией, здесь не исключается создание горнорудных предприятий по добыче бокситов, железных руд, титан-циркониевых россыпей и других металлов, имея ввиду выявленные многочисленные вторичные ореолы рассеяния редких металлов, меди и цинка.

В Валерьяновской зоне, близко расположенными к железнодорожной магистрали, являются проявления бокситов Актасты и Жанадаурское месторождения, зафиксированные в юго-западной и северо-восточной частях отрицательной остаточной аномалии силы тяжести, позволяющей предполагать, что они находятся в единой тектонической зоне протяженностью более 15 км, очевидно, контролирующей размещение бокситовых проявлений. Прогнозные ресурсы по этим двум объектам более 20 млн.т. При рудной природе аномалии Δg запасы их значительно увеличатся. Предполагается, эта зона прослеживается в северо-восточном направлении до рудопроявлений Батпактинской группы.

В экономически и индустриально развитом районе с превосходной логистикой располагается Акмолинская группа алюминиевых месторождений, состоящая из Северной и Южной площадей. В пределах первой расположено одно известное Суворовское месторождение и пять рудопроявлений, а в пределах второй - месторождения: Софиевское, Семеновское, Сарыобинское и 20 рудопроявлений. Месторождения и рудопроявления считаются мелкими, состоящие из многочисленных рудных тел. Руды высококачественные, к примеру, содержание  $Al_2O_3$  в Софиевском месторождении колеблется от 37 до 52% при среднем 39.7% и при кремниевом модуле 3.65; а в пределах месторождений Майбалык-Кайнарлинской группы  $Al_2O_3$  от 37 до 53.4% при среднем 42.2%, кремниевом модуле 2.73 и содержании  $Fe_2O_3$  - 18%. Все они близповерхностные, с верхней кромкой, расположенной на глубинах от единицы до 40 метров. Для окончательной оценки перспектив необходим анализ и обобщение материалов с проведением дополнительных объемов геолого-геофизических и геохимических методов исследований в масштабе 1:10000-1:5000 с бурением картировочных и поисково-разведочных скважин.

Также в экономически и индустриально развитом районе расположены бокситовые месторождения в Пришымкентском рудном районе, в основном, с глубокой залегания кровли бокситов от 1-5 до 75 м с запасами до первых и двух десятков млн.т и больше. В некоторых уже известных месторождениях содержания глинозема составляет до 70% при среднем от 42 до 55.6% и высоких значениях кремниевого модуля. Геологическим изучением выделены крупные рудные поля с прогнозными ресурсами от 20 до 53.4 млн.т. бокситов с содержанием  $Al_2O_3$  55%. Прогнозные ресурсы здесь исчисляются цифрами более 150 млн., что составляет половину государственных запасов, числящихся на балансе. При-

мечательной особенностью Пришымкентских алюминиевых руд по геологическим предположениям являются участие в разрезе нескольких месторождений полиметаллических руд с прогнозными ресурсам свинца и цинка по одному миллиону тонн при содержаниях соответственно 5-8 и 4-7%, что требует обстоятельного изучения бурением картировочных и поисковых скважин со 100% выходом керна.

Согласно сегодняшней изученности Приакмолинское и Пришымкентские месторождения бокситов могут быть использованы как дополнительные минерально-сырьевые ресурсы Павлодарского алюминиевого завода и отработаны в краткосрочный период в течении 15-20 лет.

Эти запасы долгосрочную программу развития алюминиевой промышленности Республики, очевидно, не решают. В связи с этим изучены все имеющиеся материалы, касающихся алюминий содержащих объектов, в том числе объекты, где они участвуют как сопутствующие металлы как в рудных, так и нерудных месторождениях, и минеральных образованиях, а также данные по не бокситовому алюминиевому сырью. При этом уделено основное внимание на возможность выявления бокситов с уникальными прогнозными ресурсами более 0.5 и одного млрд тонн, имея ввиду что такие запасы дают полное преимущество для интенсивного расширения мощности производства и, как следствие, потребление одного из важнейших металлов, широко применяемых в современной индустрии, считая, что это направление займет достойное место в планах экономического развития нашей республики. В связи с этим, для долгосрочной работы крупных и вновь создаваемых алюминиевых предприятий необходимы ресурсы бокситовых руд, соизмеримые в сумме балансовыми запасами республики и более, сосредоточенные в одном месторождении или в месторождениях в одном и том же горнорудном районе.

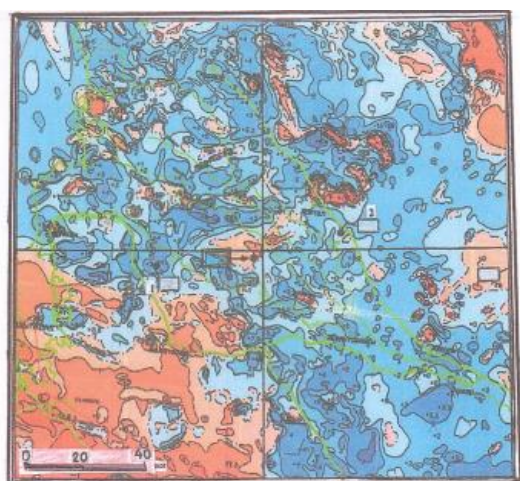
Самым крупным по бокситовому сырью является расположенное в пределах природно заповедного фонда Нижнеилийское буроугольное месторождение с крупнейшими разведанными запасами углей на глубине 150-350 м в количестве 9975 млн.т, подготовленные для освоения либо подземным, либо открытым способом. Имеются сведения [14], что оба альтернативных метода считаются равнозначными. Начало разработки его Государственным Комитетом по запасам при Совете Министров СССР от 21.01.1991 г. было запланировано на 2025 год. Месторождение и по урану, и по сопутствующим компонентам (Re, Ge, Ag, Co, Se) - крупное. Содержание токсичных элементов не превышает допустимых норм.

Каолиновая кора, залегающая непосредственно под пластом угля, состоит из каолинита и аллитов с содержанием  $Al_2O_3$  до 35-50%. Прогнозные ресурсы аллитов с содержанием глинозема более 30% оцениваются в 814 млн. т. По заключению же эксперта ГКЗ Союза ССР Н.А. Бромболова в этом месторождении сосредоточены крупные запасы алюминия, приуроченные к подстилающим угольный пласт каолиновой коре, при мощности ее 10-15 м и мощность рудного тела - первые метры. Ресурсы алюминиевого сырья в пределах месторождения им оцениваются в количестве 1.5 млрд.т. Отмечено что при изучении алюминиевых руд каолиновой коры выветривания глинозем хорошо извлекается солянокислыми растворами. При этом (сернокислотном выщелачивании)

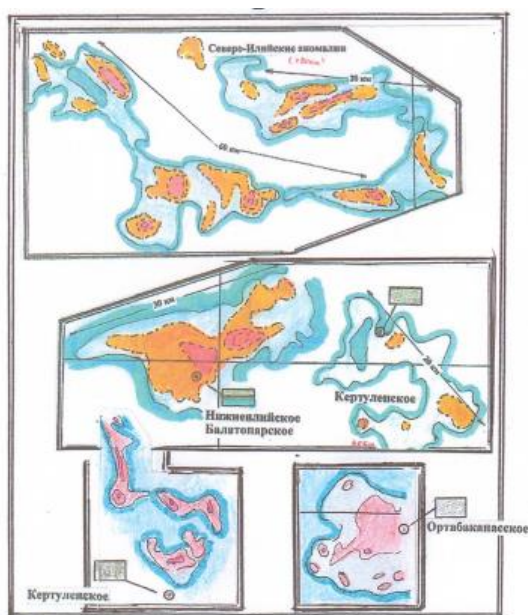
даже в низкокачественных алюминий содержащих рудах алюминий переходит четко в раствор. Экспертом, учитывая большие ресурсы алюминия в коре выветривания, развитой в пределах и за пределами месторождения, дефицит сырья и высокую стоимость алюминия, рекомендовано продолжение разведки на алюминий и изучение новых технологий, включая способ подземного выщелачивания, как одного из наиболее прогрессивных и безопасных для окружающей среды способов добычи глинозема из коры выветривания. Отмечено, что доступные глубины залегания коры выветривания (150-300 м) и непригодные для питьевых целей высокоминерализованные подземные воды горизонта позволяют отдать приоритет Нижнеилийскому месторождению для изучения и внедрения в производство новой для алюминиевой промышленности технологии добычи сырья в комплексе с другими полезными ископаемыми.

## 2. Основная часть

В этой связи следует заметить, что согласно анализу производства алюминия в России, характеризуется метод подземного выщелачивания скважинными системами на месте залегания руд, позволяющий успешно обрабатывать убогие по содержанию руды, приуроченные к проницаемым обводненным пародам (Фазлуллин и др.). Что касается попутных полезных ископаемых [14], можно отметить присутствие горючих сланцев, залегающие в почве угольного пласта, которые оцениваются в количестве 57 млн.т., из которых при полукоксовании получено 20.4% смолы, 65% полукокса, 7.5% газа. Зола сланцев отличается повышенным содержанием диоксида титана (1.31%). Как было отмечено экспертом, не исключается выявление дополнительных запасов алюминиевых руд в окрестностях Нижнеилийского месторождения. Нами предполагается, что могут быть установлены участки распространения каолиновых кор выветривания с глиноземом и под пластами углей известных месторождений Балатопарское и Кертюленское, расположенных в районе Нижнеилийского месторождения. Данные магнитной съемки, которые здесь являются единственным критерием для поисков, не противоречат этим выводам (рисунок 1). Если отрицательные аномальные поля в самом деле обусловлены зонами депрессионной просадки с увеличенной мощностью коры  $P_0$  выветривания с каолинитом и аллитом, то безусловно, в этом районе будут выявлены новые месторождения со значительными запасами алюминиевых руд, так как в районе самого Нижнеилийского месторождения протяженность аномального поля составляет около 30 км, Кертюленского-20 км, а Североилийских аномалий - более 80 км. Отрицательные магнитные аномалии выявлены и юго-восточнее Балатопарского месторождения. Все это свидетельствует о необходимости переинтерпретации имеющихся геологогеофизических материалов с целью объективного выбора наиболее перспективных участков для постановки поисковых и поисково-оценочных работ в Илийском бассейне. Первоочередной задачей является детальная разведка Нижнеилийского алюминиевого месторождения и попутных компонентов с целью добычи их новыми для компании скважинными методами подземного выщелачивания.



А)



Б)

Рисунок 1. Карта аномального магнитного поля  $\Delta T_a$  района Нижнеилийского бассейна; Б-область развития отрицательных (локальных) аномалий  $\Delta T_a$  в районе бурогоугольных месторождений, возможно обусловленных участками провалки, где предполагается локализация угольных и бокситовых объектов с сопутствующими полезными ископаемыми

Освоение Нижнеилийского бурогоугольного и алюминиевого месторождения, очевидно, что будет решаться на правительственном уровне, и, в связи с этим вопросы освоения должны войти в государственную программу развития алюминиевой промышленности в новом регионе республики - в Алматинской области. Учитывая при этом и крупные прогнозные ресурсы бурых углей этого месторождения в количестве еще 7.1 млрд.т, а также не оцененность района в целом на другие виды полезных ископаемых, в частности, на уран, германий, редкие и редкоземельные элементы, горючие сланцы, природные газы и нефть, предпосылки выявления которых существуют. Таким образом, общие запасы углей месторождения более 17 млрд.т, что в 1.75 раз превышает общие запасы всего Экибастузского бассейна (9.7 млрд.т), в 3.2 раза превышает общие запасы и Майкюбенского бурогоугольного бассейна (5.3 млрд.т), а общие запасы Илий-

ского бассейна (44.1 млрд.т) сопоставимы с запасами Карагандинского бассейна (43.1 млрд.т). Предполагается, что государством будет поставлена задача комплексного освоения Илийского бассейна в целом, возможно, с созданием Нового многопрофильного территориального промышленного комплекса. Крупнейшие запасы алюминиевого сырья в мире связаны с его небокситовыми видами. В этом отношении в Казахстане уникальным по запасам является Есильское месторождение (рисунок 2) с миллиардными запасами высокоглиноземистого сырья, расположенного в Приишимье Акмолинской области.

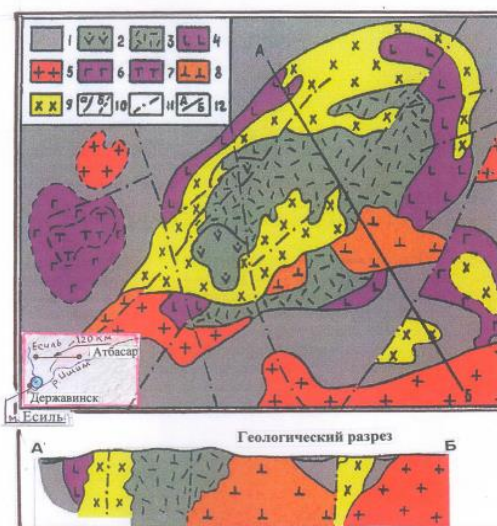


Рисунок 2. Геологическая карта и разрез через Есильский щелочной массив (по А.Н.Нурлыбаеву и А.Г.Панченко): 1-осадочные и вулканогенно-осадочные породы: известняки турнейского яруса, песчанки, алевролиты, аргиллиты, конгломераты, диабазовые порфириды нерасчлененного нижнего и среднего ордовика; 2-4, 6-9 – образования вулканогенно-плутонического комплекса; 2-субвулканический этап (эпилейцитовые и псевдолейцитовые порфиры); 3-4 – вулканический этап: 3-туфы, лавы, туфолавы эпилейцитового и трахит-эпилейцитового состава, 4-лавы, туфы лейцитовых базальтов, тефриты, авитовые порфириды; 5-кварцевые диориты, гранодиориты раннегерцинского комплекса; 6-9 – плутонический этап: 6-кенталлениты, эссекситы, 7-пикриты, пикрито-диабазы, пироксениты, 8-граносиениты, 9-сиениты щелочные, пертитовые, такситовые, нефелиновые, святоноситы, малиниты, пулакситы, либнеритовые сиениты и др.; 10-контуры геологических образований: а-достоверные, б-предполагаемые; 11-разрывные нарушения; 12-линия разреза

Открытие этого и других месторождений, и рекомендаций по ним принадлежат работникам Института геологических наук имени К.И. Сатпаева [19]. Среднее содержание глинозема на некоторых участках составляет 27%. Известно, что совместная переработка есильских нефелиновых пород с тургайскими и другими бокситами исключает использование дорогостоящих и дефицитных содопродуктов, извлекается в раствор глинозем из самих же нефелинов, доизвлекается часть окиси алюминия из красного шлама в объеме 90%, считавшегося отходом производства (справочник). Из этого следует, что небокситовым месторождениям Казахстана, по-видимому, следует относиться как к крупной резервной базе алюми-

ниевое сырьё. Количество известных объектов более десятка при необходимости их численность может быть увеличена за счет прогнозных площадей. К примеру, в пределах Коксистекского массива, что в Павлодарской области, прогнозируется сотни миллионов - первые миллиарды тонн скопления высокоглиноземистого сырья, в пределах Абаевского массива щелочно-гранитоидных пород размером 3.5x2.5 км среднее содержание его 20.4%; в Босагинском массиве - алунитовых вторичных гранитов содержание алунита достигает 50%, из которых согласно технологических исследований извлечение 90% алунита в концентрат с содержанием его 62-64%.

Для сведения следует отметить, что аналогичные крупные нефелиновые массивы известны в Монголии, США (Арканзасе), Канаде, Норвегии, Бразилии, в странах северной Африки, которые рассматривают их как потенциальные источники алюминия. Один из самых крупных массивов в России - Хибинский, где, согласно существующей кондиции, минимально (максимально) допустимыми содержаниями являются  $Al_2O_3$  не менее 22%,  $SiO_2$  не более 45%,  $Fe_2O_3$  не более 7%. При этом к первосортному относятся уртиты, где  $Al_2O_3$ -26%,  $Fe_2O_3$  7-10%; II сорт-нефелин-плагиоклазовые с  $Al_2O_3$  22-25%,  $Fe_2O_3$  7-10%; III сорт-  $Al_2O_3$  18-24%. В России в настоящее время 41% глинозема получают из нефелина, но учитывая более высокие затраты энергоресурсов, чем при переработке бокситов, а также низкое качество сырья перспективы наращивания производства считаются проблематичными. Рекомендуются выполнить анализ и обобщение материалов, касающихся небокситового сырья по месторождениям Казахстана и зарубежных стран с неизменным участием сотрудников ИГН им. К.И.Сатпаева, так как они являются первопроходцами и только ими, в основном, проводились исследования по нефелину, щелочно-основным и другим породам, содержащим высокоглиноземистые минералы.

### 3. Выводы

Таким образом, в результате анализа и обобщения, даже небольшого объема доступных материалов становится ясным, что имеется возможность выявления перспективных ореоло-аномальных зон, а в случае подтверждения рудной природы которых могут быть выявлены высокотехнологичные руды с достаточно крупными запасами, что предполагаются из геологических ситуации. Интенсивности и размеров аномальных участков, геохимических и геофизических полей.

Не вызывает сомнения, что материалы очень большого количества таких объектов хранятся в недрах геологических отчетов: - по изучению геологического строения и составлению попланшетных геологических карт масштаба 1:200 000 по результатам геолого-съёмочных работ в советское время; - геологическому доизучению масштаба 1:200 000 в сопровождении геофизических, геохимических и аэрологических методов исследований, выполненных в советское и постсоветское время; - по геологической съёмке и геологическому доизучению по перспективным рудным районам в масштабе 1:50.000; - по специализированным крупномасштабным поисковым работам, выполненных экспедициями, отрядами и другими подразделениями бывших геологических управлений и институтов Министерства геологии, а также ин-

ститутов Министерства образований; - по рекогносцировочным и 23 ревизионным работам, выполненным в конце XIX и в первой половине XX веков и др. В советский период почти всеми геологическими экспедициями по заданию Министерства самостоятельно или в сотрудничестве с научно-исследовательскими организациями Казахстана и России выполнялись тематические исследования практически по всем видам твердых полезных ископаемых с использованием всех научных достижений и результаты их являются уникальным трудом, содержащим большое количество перспективных объектов. В процессе камеральной обработки всего комплекса материалов исполнителями работ широко применялись «ручные» и «машинные» способы количественных расчетов с удалением искажающих влияний, обусловленных теми или иными неоднородностями геологической среды.

Таким образом, с целью однозначного и окончательного геологического изучения перспектив недр, в конечной стадии обобщающих работ, необходимо составить перечень аномальных полей, представляющий поисковый интерес на полезные ископаемые, ранжировать их по количеству аномальных признаков, по глубине залегания, избыточных масс, геометрических параметров и, при необходимости экспертизы привлечь другие прогрессивные виды и методы геологического изучения недр, учитывающие геодинамические условия развития территории Казахстана с учетом дрейфа в разные геологические эпохи, палеомагнетизм и другие факторы, указывающие на формирование месторождений. На базе результатов такого анализа, обобщения и прогнозирования будет создана Единая система учета аномальных участков по степени перспективности.

Предполагается, что это займет достойное место в материалах Программы «Цифровой Казахстан» в разделе недропользования по всей территории республики и послужит основой после первой [20,21] разработки второй инвестиционной программы, целенаправленной на поиски месторождений разных глубин и, как результат, основой реальной стратегии по управлению и, перспективного планирования по их освоению согласно экономическим задачам республики. Не вызывает никакого сомнения, что результаты поисковых, поисково-оценочных и разведочных работ II-ой инвестиционной программы на фактическом материале будет обосновывать богатство недр Казахстана, обеспечивающее на многие годы существования действующих и вновь создаваемых горнорудных предприятия.

### 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 neдр*, 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' dokembrijskih metamorficheskikh kompleksov Ulutauskogo megaantilinarija. Trudy Sh Kazahstanskogo petrograficheskogo soveshhanija. *Alma-Ata*
- [6] Gol'dshmidt, V.I. (1970). K voprosu o metodike postroeniya poverhnosti Mohorovichicha. *Sov.Geologija*
- [7] Miroshnichenko, L.A., Tilepov, Z.T., Guljaeva, N.A., Zhukov, N.M. & Akylbekov, S.A. (2005). Mestorozhdeniya 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 prognoznoj ocenikijendogennogo orudneniya 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: Akademiya 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 sojuznyh Respublik, masshtab 1:1 500 000. *Alma-Ata: Nauka*
- [14] Sejfullin, S.I. (1976). Stratiforinye mestorozhdeniya medi zapadnoj chasti Central'nogo Kazahstana. *Alma-Ata*
- [15] Zhukov, N.M., Kolesnikov, V.V. & Miroshnichenko, L.A. (1997). Mestorozhdeniya medi Kazahstana. *Almaty*
- [16] Kiselev, A.L., Kazancev, M.M. & Guljaeva, N.A. (1998). Mestorozhdeniya hroma, nikelja, kobal'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. & Kuantaev, 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. & Shhelchkov, E.M. (2008). Rezervy razvitiya mineral'no-syr'evoy 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*
- Akylbekov, S.A. (2017). Perspektivy vyjavleniya 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. II бөлім: хром, бокситтер

С.А. АҚЫЛБЕКОВ<sup>1\*</sup>, Б.С. УЖКЕНОВ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>«Еуразиялық топ» ЖШС, Астана, Қазақстан

<sup>2</sup>ҚР Минералдық ресурстар академиясы, Алматы, Қазақстан

\*Корреспонденция үшін автор: [amr\\_rk@mail.ru](mailto:amr_rk@mail.ru)

**Андатпа.** Қор және жарияланған материалдар негізінде мақалада жер бетіндегі және үлкен тереңдіктегі жаңа кен орындарын іздеу және қайта бағалау арқылы жұмыс істеп тұрған тау-кен кәсіпорындарының минералдық-шикізат базасын кеңейту мүмкіндігін көрсете отырып, Республиканың жер интерьерінің кейбір әлеуеті ашылады. Болашақта Қазақстанның кейбір кенді өңірлерінде бекітілген қорлар мен болжамды минералдық ресурстар негізінде жаңа аумақтық өнеркәсіптік кешендерді құру жоққа шығарылмайды. Мыналар атап өтіледі: мыс үшін мыс-порфирден басқа мыс құмтастары мен тақтатастарды анықтаудың үлкен келешегі бар; темірді бағалау бойынша таяз да, орташа да, үлкен де тереңдіктердің кен орындарын іздеу перспективалары бар, жеткілікті түрде зерттелмеген немесе мүлдем зерттелмеген көптеген геологиялық-геофизикалық аномалиялар; Кен денесінің көп бөлігінің, құлауының және кеннің пайда болуының көптігіне қатысты материалдарды қайта біріктіру және оларды не тереңдетілген кен орындарын, не плаценталық перспективаларды анықтау өлшемдері ретінде қарастыру ұсынылады; боксит шикізаты үшін – белгілі кен орындары мен кендердің пайда болған аудандарында елеулі қорлар болжанады, тау-кен және тау-кен химия шикізаты кен орындарында белгілі бір қорларды анықтауға болады және ең бастысы көмір кен орындары бар депрессиялар бойынша материалдарды талдап, соған сәйкес ірі және аса ірі (бірегей)  $Al_2O_3$  ресурстарын шоғырландыруға болады, сондай-ақ бокситтік емес алюминий шикізатына ерекше назар аударады, онда зерттеушілер қоры миллиардтаған долларды болжаған  $Al_2O_3$ . Жұмыс істеп тұрған және жаңадан құрылған кәсіпорындар ұзақ жылдар бойы шикізатпен қамтамасыз етіледі деген қорытындыға келеді.

**Негізгі сөздер:** кен орындары, мыс, темір, хром, алюминий, талдау, реинтерпретация, «тереңдетілген» аномалиялар, хромит плацдармдары, Төменгі Іле алабы, жаңа аумақтық кешендер, Атамекен, Талдықорған, Ақмола.



## Перспективы развития минерально-сырьевых ресурсов крупнейших горнорудных предприятий в кратко-и долгосрочные периоды их деятельности. Часть II: хром, бокситы

С.А. Акылбеков<sup>1\*</sup>, Б.С. Ужкенов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ТОО «Евразийская группа», Астана, Казахстан

<sup>2</sup>Академия минеральных ресурсов РК, Алматы, Казахстан

\*Автор для корреспонденции: [amr\\_rk@mail.ru](mailto: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-хромю 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 горно-химического 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.

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2022.i6.06>

# New Technologies in Mining Sustainable Production. Tailings Management and Mining Chemicals

A. Bascetin\*, S. Tuylu, D. Adıguzel

Istanbul Technical University, Istanbul, Turkey

\*Corresponding author: [atac@istanbul.edu.tr](mailto:atac@istanbul.edu.tr)

**Abstract.** Million tonnes of tailings are formed in the world each year due to increasing mining activities along with the increase in need for raw materials. The tailings may cause important environmental problems. Therefore, tailings management is very important issue in mining operations. In recent years, with the developing technology, the new tailing disposal technologies such as paste and using geotextile materials have increased considerably. These methods have many advantages in terms of both environmental and cost reducing. Another important issue in terms of mining is the accidents and occupational health problems in underground coal mines. The problems can be described as spontaneous combustion, roof collapse, gases extraction from coal bed, and etc. These accidents have been significantly reduced with use of mining chemicals in underground mines. In this study, tailing management and mining chemicals which are very important in terms of mining applications are examined.

**Keywords:** *tailings, mining applications, tailing management, mining chemicals, underground mines.*

## 1. Introduction

### 1.1. Tailings Management

A significant number of tailings with a high content of cyanide or sulphur arises from the beneficiation process of metallic mines such as gold, silver, copper, and lead. The influence of these hazardous tailings on the environment may have multiple aspects. The control and configuration of this kind of environmentally dangerous tailings in terms of isolation at disposal site, construction of impermeable layers, transportation from plant, stabilization, safety, their effects on water, and soil quality are the main parameters that could be considered carefully. In this context, tailings management are very important to selection of the optimum disposal method. Also, some parameters such as physical and chemical characterization of tailings, properties of newly formed material (e.g. acid potential, stabilization, cost and applicability of the paste tailings etc.) should be evaluated. Safely disposal of mine tailings under surface conditions is of great importance in the aspect of environment [1].

There are some disposal methods which have been applied in the mining industry for a long time. These methods have some advantages and disadvantages besides environmental considerations. These methods are explained briefly below;

- Tailing dam
- Submarine tailing disposal
- Dry disposal
- Paste technology
- Tailing Disposal Method Using Geotextile Material

### 1.2. Tailing Dam

Tailing dams are used to store tailings and water together. Tailing slurry is pumped into a dam to allow the sedimenta-

tion of solid particles in water. The dam is generally impounded with a dam which is known as tailings dams. In the modern mines, between 40 and 100% of the total tailing's slurries are deposited on the mine-site surface (tailings dam).

Higher volumes of water and tailings (usually 15% solids and 85% water by weight) are sent to tailing dams making it very difficult to control the stability of the dam under conditions such as static and dynamic loads (seismic activities, vibrations caused by blasting, etc.), flooding, and seepage. Meanwhile, 138 mine tailing storage dams have significantly failed so far. Recent examples are given below (Figure 1):

In 1998, the Los Frailes mine tailings dam in Aznalcóllar, Spain, failed releasing five to seven million cubic metres of mine tailings into the Rio Agrio (Figure 1a).

In 2010, releasing of 600–700 thousand cubic metres of red mud and water caused huge devastation in Hungary (Figure 1b).

In 2011, an accident occurred in ETI Silver Company silver production plant in Kutahya, Turkey. A connection walls for four impoundments failed leading to a situation where 25 million cubic metres of water containing cyanide created a great risk to environment (Figure 1c).

In 2019, the Brazilian mining dam which collapsed in January, killing hundreds of people. One hundred and forty-two people died and 194 are still missing after the dam near Brumadinho in Minas Gerais state collapsed on 25 January (Figure 1d).

### 1.3. Submarine Tailing Disposal

In this method that is also known as submarine tailings disposal (STD) or deep-sea tailings disposal, tailings are discharged by pipelines into the sea marine environment below euphotic zone. This zone is generally considered to be environmentally safe (Figure 2).

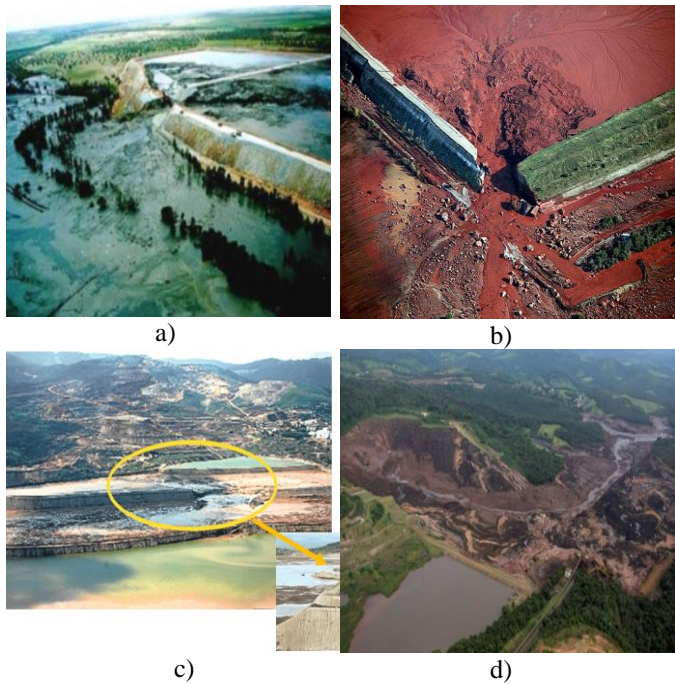


Figure 1. Examples from various tailings dam accidents around the world: a) Los Frailes mine tailings dam in Aznalcólar, Spain, 1998; b) Kolontar tailings dam failure in Hungary, 2010; c) ETI Silver Company silver production plant in Kutahya, Turkey, 2011; d) The dam was 87 m high, impounding almost 13 million cubic meters of tailings

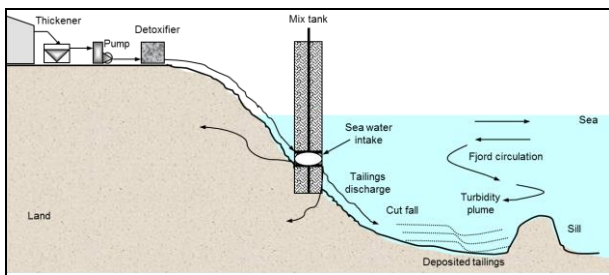


Figure 2. Submarine tailing disposal method

Today's marine disposal discharges are in deep water at final deposition in depths of 30 to 300 m in Norway and over 1000 m in Turkey, Indonesia, and Papua New Guinea. In 2013, submarine tailing disposal was used by 14 mines.

Riverine disposal is a very simple method. Tailings are discharged by pipelines into the river in this method. This technique has been practiced throughout mining history. Economics and technical feasibility factors (e.g. mountainous terrain, earthquake prone, extreme rainfall) are considered when considered this method. In 2013, riverine tailing disposal was used by four mines.

#### 1.4. Dry Disposal

In this method, the dewatering of tailings is done using vacuums and high-pressure filters which save the water and reduce the impact on the environment. Tailings are filtered to a percent solid greater than about 85%, and transferred using conveyor and truck (Figure 3).

#### 1.5. Paste Technology

Paste technology is a good alternative for waste management systems because it has many benefits in the aspects of environment, cost, and safety.



Figure 3. Dry Disposal

In particular, the tailings which include harmful chemical ingredients can be disposed without causing any environmental damage in this method. Paste backfill is a pumpable, flowable, and non-Newtonian fluid consisting generally of mine tailings and cement. The process tailings are usually used as paste backfill material in some underground minings (Figure 4), but it is not possible to apply this method in open-pit mining. For this reason, tailings can be stored above ground in the open-pit mining as surface paste disposal. Therefore, the behaviour of the paste material is different from the other applications.

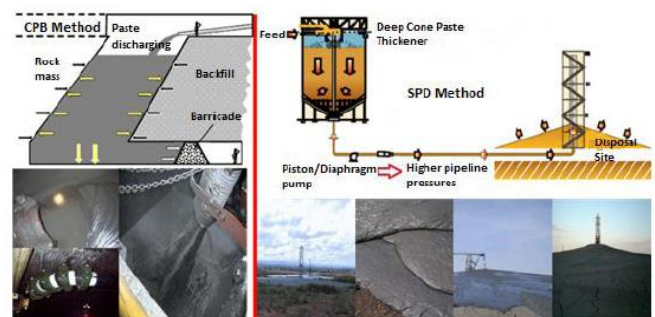


Figure 4. Underground (left) and surface (right) application of the paste technology

Paste is defined as a thickened material formed by mixing dewatered fine tailings with water and preferably binder (cement). Addition of cement into paste changes both the chemical and physical characteristics and buffers acid-producing oxidation reactions, resulting in less mobilization of metals. In order to form a flowable paste, it is required to have particles at least 15% of solid ratio and finer than 20  $\mu\text{m}$ .

#### 1.6. Tailing Disposal Method Using Geotextile Material

Geotextile material was first used in the field of dehydration in the 1970s, and then in mining in the 1980s. The tailing disposal method using geotextile material is based on the principle of pumping, dehydrating, and disposing of the tailing of the facility in a material called geotextile tube. Geotextile tubes are produced with high strength, braided or not braided, and in required dimensions. The biggest advantage of this method is not needed for any disposal area. The application of the tailing disposal using the geotextile material is shown in figure 5.



Figure 5. Geotube technology

As it is seen in figure 3, the material is pumped into geotextile tubes with the help of pumps, and the water that flows through the pores of the tube is fed once again into the facility. The disposal design with geotextile material first starts with determining which type of geotextile tube will be used. Here, the pore opening and strength of the geotextile tube are the parameters to take into consideration. Then, the type and amount of the flocculant that prevents the flocculating and getting of very fine materials off the pores of geotextile tubes should be determined. The total cost increases in case of the excess use of the flocculant material, while the fine material does not flocculate when it is used sparsely. The pump and transmission line should be designed after the selection of the flocculants and geotextile tubes.

## 2. Mining Chemicals

Since ~20 years, mining chemicals are used successfully in the coal mining industry for stabilizing coal and strata, preventing roof falls and spalling, coal spontaneous combustion prevention, and for sealing. Fast curing resins were tested in the coal mining industry. In the first attempt, epoxy resins were used. Soon they were outperformed by polyurethane foam resins, characterised by much shorter setting times. In recent years, Mining chemicals have been established as a very effective means for stabilising coal and strata in hard coal mining industry. Their main advantages are their simple application, fast action and ability to stabilise rock formations under high stress and movement. Mining sector demands more lightweight, cheaper and more efficient materials, especially in underground coal mines. Polymer based foams are remarkable with their properties such as high toughness, high impact resistance, higher thermal stability, lower electrical conductivity and thermal insulation. Because of these advantages the usage of mining chemicals such as polyethylene, poly-urethane, polyvinylchlorur, polypropylene has been increased for mining sector. Resin and foams are the most important chemicals for use in underground mining (Figure 6) [2,3,4].

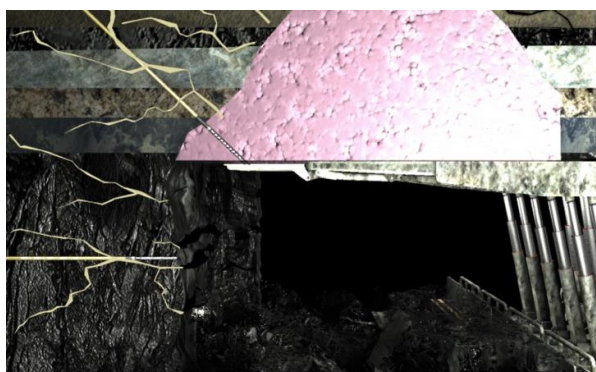


Figure 6. The use of Resin and Foams in underground mining

By employing a suitable chemical blend, the performance of the resin can be adjusted to the engineers' needs in respect of mechanical strength, setting time and other characteristics. Table 1 shows the technical properties of phenolic resins in mining chemicals and in table 2, phenolic foams.

Table 1. Technical specification of phenolic resin

Technical Specification	Values
Compressive Strenght (MPa)	~30
Bond Strenght (MPa)	3.5 -7.5 (24h, broken surfaces)
Flexural Bond Strenght (MPa)	3.5
Bending Tensile Strenght (MPa)	~7 (24 h)
Viscosity Mpa*S (A Comp./B Comp.)	250-425/150-180
Foam Expansion Factor	1
Flash Point	>200 (comp. B)
Elasticity Modulus (MPa)	250
Final Strenght Time	15 min
Flow Time (25 C°)	1' 20'' - 2 '30''
Setting Time (25 C°)	2' 35'' - 3' 45''
Border Time (Min 1MPa Flexural Bond Strenght)	<5 min

Table 2. Technical specification of phenolic foams

Technical Specification	Values
Compressive Strenght (KPa) (% 10 Deformation)	~60
Foam Expansion Factor	25
Start of Foaming	Immediately
End of Foaming	30 S
Temperature of Reaction	90 C°
Viscosity 25 C° Mpa*S (A Comp./B Comp.)	200-900/<100

## 3. Case Studies

### 3.1. The effects of cement on some physical and chemical behavior for surfacepaste disposal method [5]

Environmental impacts resulting from conventional tailings disposal such as tailings dam accidents are a common problem for base metal mines around the world. In this context, laboratory-scale researches have been carried out on the Surface Paste Disposal (SPD) method, which is one of the alternative surface storage methods. In this study, three different designs were attempted for surface paste disposal and volumetric water content, oxygen consumption and matrix suction sensors in 1st, 5th and 10th paste layers and pH-electric conductivity (EC) values were measured.

Especially, it has been determined that the amount of oxygen in the environment required for the oxidation of sulfur minerals is reduced in cemented layers of Design 3. In addition, the cement additive keeps the pH values (over 7) of the seepage in an alkaline environment so that it minimizes the risks of Acid Mine Drainage (AMD) and heavy metal mobilization at low pH values. Also, EC values started a downward trend and ion dissolution decreased in cemented layers with designs. As a result, it is understood that the cemented layers act like a barrier according to the sensor measurements (Figure 7 and 8).

The volumetric water content for layer 1 and the correspondingly calculated values in the solid content by weight (SC = Solid Content/ Total Mass of Pulp) value are given in figure 9 for design 1 and design 3 respectively.

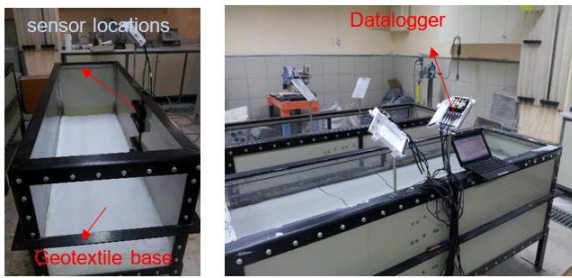


Figure 7. General view of test cabins

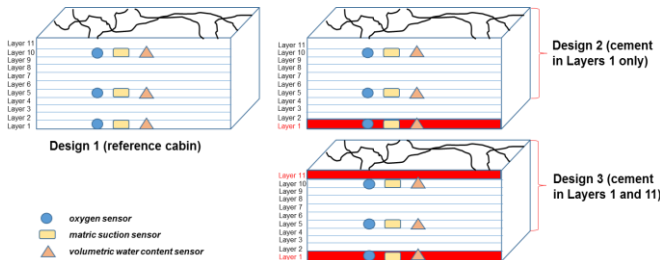


Figure 8. Test cabin designs with different configurations

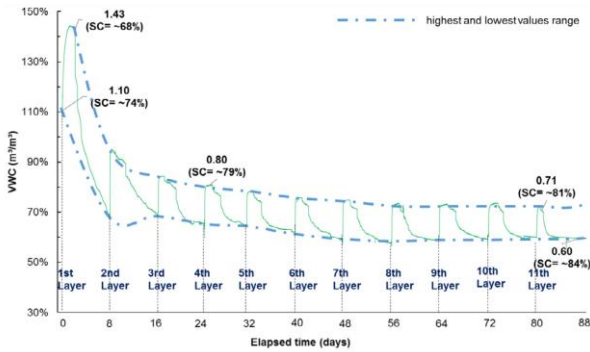


Figure 9. VWC and SC values of Layer 1 in Design 3 (cement in Layers 1 and 11)

As seen in figure 9, after the first layer is stored, an increase in volumetric water content of ~35% is observed. It was determined that design 3 remained stable between at 81%–84% of SC after the storing of the fifth layers. These results can be expressed as the paste material being consolidated with the loads upon it and reaching hydrostatic balance after a certain period of time. The pH and EC values of seepage water collected after the depositing of each layer were measured. The pH changes are shown in Fig. 10. The EC values are also given in figure 11.

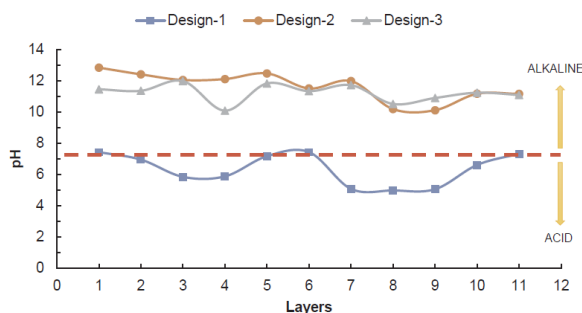


Figure 10. pH of seepage in three different designs

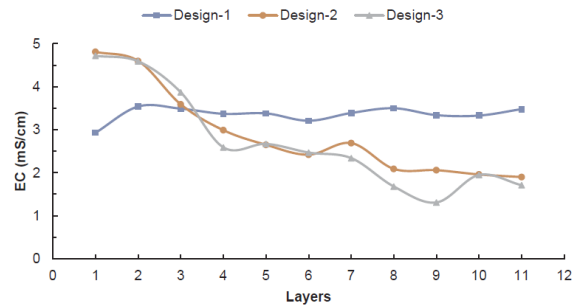


Figure 11. EC values of seepage in three different design

As seen in figure 10, the pH values in design 1 are often lower than 7. On the other hand, it is understood that the cemented layers in designs 2 and 3 do not allow the pH values to fall below 10 because they generate alkaline silica reactions in these layers after solving the alkali minerals that act as a barrier. The sulfide oxidation on seepage quality was reduced through the presence of minerals and cement that buffered pH. In figure 11, it can be seen that the EC values of design 1 are greater than 3 after the deposition of first layer, and this state continues in each subsequent deposition of other layers. In designs 2 and 3, it was determined that the EC values started a downward trend and that ion dissolution decreased according to design 1 after deposition of the first layer. As a result, the cement additive keeps the pH values of the seepage in an alkaline environment so that it minimizes the risks of AMD and heavy metals mobilization at low pH values. Furthermore, it can be said that this theory supports the decrease in the number of dissolved ions in designs with cemented layers.

### 3.2. Application of Pb-Zn tailings for surface paste disposal: geotechnical and geochemical observations [6]

Surface paste disposal (SPD) technology has been investigated recently to solve the geotechnical (tailings dam failure) and geochemical (acid mine drainage formation) problems relating to tailings disposal. The tailings dam accidents occurred in the last few years have expedited the researches to search for safer tailings disposal methods in mining industry. The aim of this study is to investigate which parameters affect the geotechnical and geochemical stability of sulphidic paste tailings as SPD. The pH, EC and crack intensity of paste tailings placed in layers were measured to observe how the parameters affect their stability. In this study, it can be seen that solid concentration of the paste material increases above ~80 wt.%, and its shear strength is above 20 kPa. In addition, the pH values reduced from 7.4 to 6.6 and the EC values increased from 2.9 to 3.3 mS/cm in seepage water of the paste layers. According to these values, it can be said that there is a very low environmental risk using the SPD. Results showed the applicability of the SPD method by obtaining geochemical and geotechnical stability.

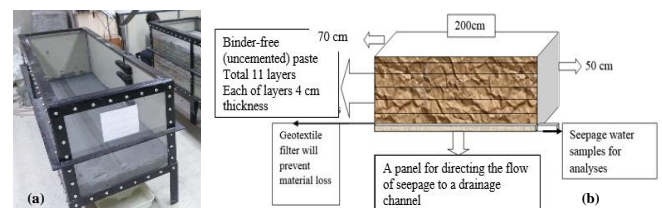


Figure 12. Test cabin design

The WVC of paste mixtures in the storage process was measured by the sensors placed in 1st, 5th and 10th layers, and the changes of the solid concentration calculated accordingly are given in figure 13.

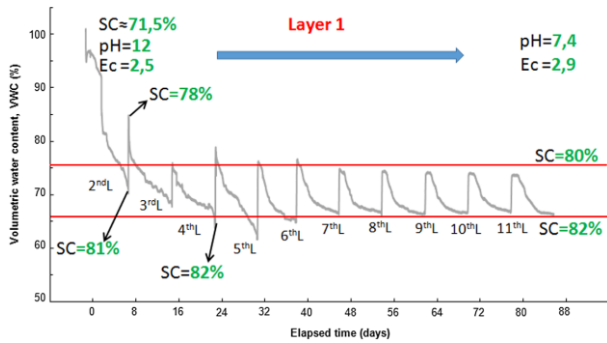


Figure 13. The volumetric water content and solid concentration of layer 1

The solid concentration of the layer 1 at the time of being casted is seen in figure 4 as 71.5% for 1st layer. Because of the effective stresses formed by the next 3 layers, layer 1 was consolidated and quickly lost its water, and 82% of solid concentration was reached at a time period of 24 days. The loss of total water consists of seepage (17 wt.%) and evaporation (83 wt.%). In the next layer casting process, it was determined that layer 1 was not affected by the effective stresses created by the cumulative 7 layers which were stored successively. After layer 4 and by seepages, and it remained constant for the next 64 days in 82% solid concentration. Therefore, it was determined that the water content value of the layer 1 with the highest risk of liquefaction is due to excessively added paste layer. According to seepage analyses performed, the seepage of layer 1 was determined to be in the value of 7.4 and 2.9 mS/cm bearing no risk in terms of pH and EC values. The crack intensity generally remained below the average up to layer 11 when going ahead to upper layers along with layer 5 (Figure 14).

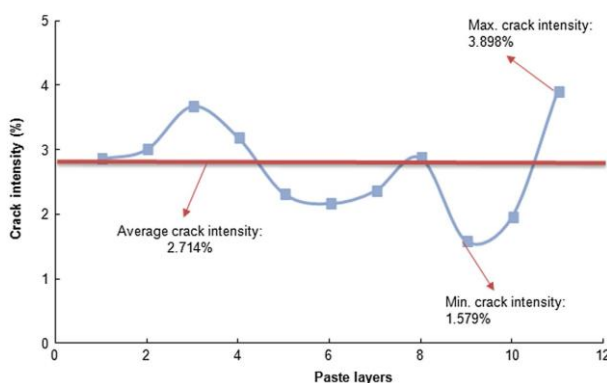


Figure 14. Crack intensity values of paste layers

These changes in the crack intensity of layers can be said to be dependent on many parameters such as evaporation-drying, precipitation and disposal conditions, fast-draining consolidation and matric suction on the formation of cracks. After the storage process was completed, samples were taken from the different cabin heights, and the paste's shear strength was determined by direct shear box test. Accordingly, cohesion and internal friction angle determined by different heights (0–15 cm, 15–30 cm, 30–44 cm) are given in

figure 15. In this context, the layers 1, 2 and 3 remained within the area of 30–44 cm, the layers 4, 5, 6 and 7 remained within the area of 15–30 cm and the layers of 8, 9, 10 and 11 remained within the area of 0–15 cm.

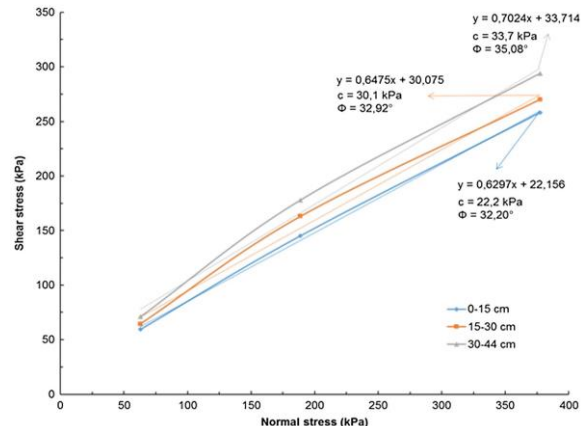


Figure 15. Graphic of normal stress-shear stress of the areas determined by different heights

As can be seen from figure 15, the gradual decrease in the spaces between the particles of the bottom layers which are consolidated of their own weight ensured a more stable structure formation. Accordingly, it was observed that the average cohesion value of first 3 layers was ~34 kPa and the angle of internal friction was 35.08°; the average cohesion of layers 4, 5, 6 and 7 was ~30 kPa and the angle of internal friction was 32.92°; the average cohesion of the top 4 layers was ~22 kPa and the angle of internal friction was 32.20°. Thus, the land stresses formed in the bottom layers more than the upper layers during the storage of the material in the field would be met with the strength of the material increasing to the bottom layers, and the paste will maintain its stability.

### 3.3. An investigation of crack formation in surface paste disposal method for pyritic Pb–Zn tailings [7]

Surface paste disposal method can be used to minimize environmental risks during storage of mine process tailings. There are some researches and industrial applications which prove success of the method. The surface paste disposal of mineral process tailings obtained from a Pb–Zn underground mine was simulated considering mine site conditions at laboratory scale in the study. The paste material was stored in the cabin/container layer by layer, and then, the cracks occurred after the paste formation of each layer were analyzed by image process. Meanwhile, leachate water collected from the bottom of the cabin was subjected to electrical conductivity (EC) analysis. Furthermore, the wetting–drying process was conducted to simulate the climatic conditions of the region. Additionally, some physical and geochemical parameters such as matric suction, volumetric water content, and oxygen consumption of the paste material were obtained using sensors displaced into different layers. The results of the crack analysis for each layer showed that the cracks intensity increased at lower layers (Figure 16). Moreover, the crack intensity and EC values of each layer showed a similar trend, and the crack intensity increased almost five times during the wetting–drying tests. The measured values of the parameters obtained from the tests indicated that the deposited paste material can be stable during the deposition over the years under the climatic conditions of the region.

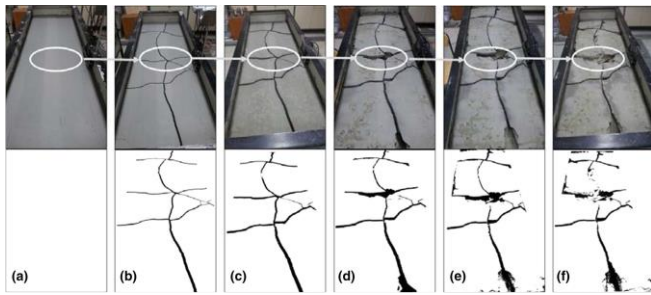


Figure 16. The results of the crack analysis for each layer

Based on the crack analysis from figure 16, the CIF values for each layer were determined along with EC values, and the results are seen in figure 17.

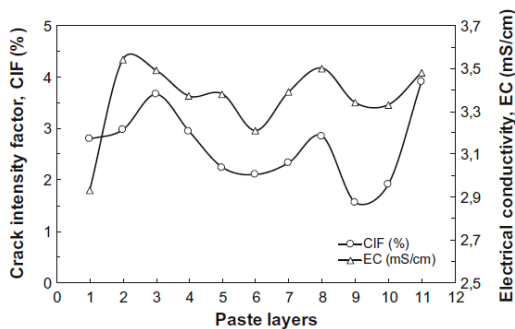


Figure 17. CIF and EC values of the each paste layer

Figure 17 shows that the crack intensity increased from the 1st layer to the 3rd layer, and the similar tendencies were observed between the 6th and 8th and 9th and 11th layers. However, particularly the crack densities of the 3rd and 11th layers are much more than those of the other layers. As seen in figure 17, while the maximum and minimum crack intensity of the layers was obtained as 3.898 and 1.579%, respectively, the average intensity was calculated as 2.714%. Figure 17 shows that the electric conductivity (EC) value also changed along with the changes in the crack densities. While the average EC value of the process or mixing water for the paste material was 1.66 mS/cm, the average EC value of the paste layer seepage water was measured as 3.36 mS/cm. An approximately double increase was observed in the EC value after the layers were poured. Besides, it was seen that the ions in the paste material dissolved at values below pH 7, and the EC value increased according to the relationship between the pH and EC values of the seepage waters of the layers. Figure 18 shows the crack intensity of 11th layer increased during the wetting–drying process.

As seen in figure 18, the crack intensity of the layer on the 8th day was obtained as 3.89%, and this value increased to 6.54% during 117 days of the drying process. Then, the layer was wetted for 1 day using 180 L of water. After the wetting process, the crack intensity of the layer increased to 9.21%. Then, the layer was kept drying for 27 days, and this process increased the crack intensity to 11.20%. Finally, the layer was wetted and dried periodically for 32 days (wetting 35 L for 1 day and drying for 7 days for four cycles).

After the drying cycle, the crack intensity of the layer reached 15.49% as seen in figure 5. These results clearly showed that the amount of water significantly affected the crack intensity occurred on the layer surface.

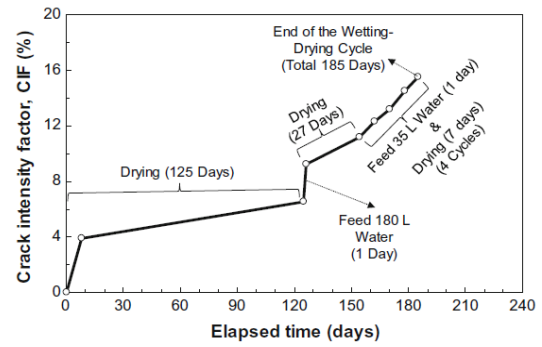


Figure 18. CIF values of 11th paste layer during wetting–drying cycles

### 3.4. New Technologies on Mine Process Tailing Disposal (Comparison of the new methods based on Cost) [8]

Tailings are formed as a result of mine processing. When these tailings are left in an environment in an inappropriate manner, they create a danger against the environment and human health. Therefore, the safe disposal of mine tailings above the ground is environmentally quite important. Today, tailing dams are generally used in the disposal of these mine tailings. However, this method has many environmental disadvantages such as acid mine drainage (AMD), heavy metal mobilization etc. For this reason, the use of alternative methods such as surface paste tailing disposal or geotextile methods are gradually increasing in the world. In this study, the advantages and disadvantages of the surface paste tailing disposal method and tailing disposal method using geotextile material compared to the traditional tailing dam method were evaluated in detail, and, the costs of these three methods for a typical Pb-Zn mine establishment were compared. The cost items for each of these tailing disposal methods are presented in table 3. The operation and capital costs of 3 methods are shown in figure 19.

Table 3. Cost items of the tailing disposal methods

Cost		Surface paste disposal	Tailing dam	Tailing disposal using geotextile material
Capital cost	Dam construction	X	X	-
	Pump	X	X	X
	Pipe	X	X	X
	Thickener	X	-	-
	Silo	X	-	-
	Mixture tank	X	-	-
	Land tax	X	X	X
Operational cost	Energy consumption	X	X	X
	Labour	X	X	X
	Maintenance	X	X	X
	Cement	X	-	-
	Flocculant	X	-	X
	Geotextile tube	-	-	X
	Land cost	X	X	X

As also seen in figure 19, total costs of the tailing dam and the surface paste disposal methods were calculated as ~14,000,000\$.

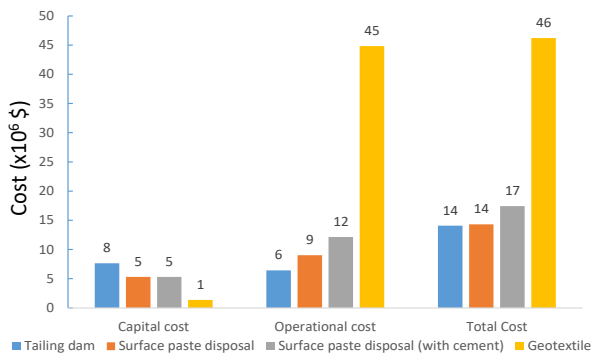


Figure 19. Operation and capital costs for the 3 methods

In the case of cement, it is used for the surface paste disposal method, the operation cost rises from ~9,000,000\$ to ~12,000,000\$, and this makes the calculated total cost of ~17,000,000\$ to be higher than the total cost of the tailing dam method. As more tailing disposal areas are needed for the tailing dam method, a higher capital cost is in question when compared to other methods. However, the operation cost is lower than in other methods. While the capital costs for the tailing disposal using the geotextile material method is lower than that of the other methods with ~1,000,000\$, the operation, and thus the total cost of this method is quite high with ~46,000,000\$ because of the high cost of the geotextile tubes.

The analysis indicated that the unit costs of the tailing dam, the surface disposal method, and the geotextile method were calculated as 2.25 \$/tonne, 2.29 \$/tonne, and 7.39 \$/tonne, respectively (Figure 20). However, the unit price of surface paste disposal method become 2.79 \$/tonne when cement was used. The higher cost of the unit price of the tailing disposal method using geotextile method was attributed to the high cost of geotextile material.

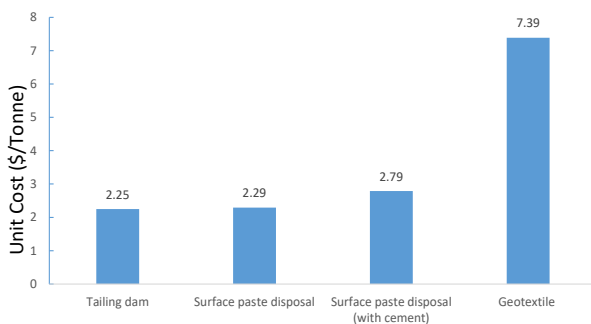


Figure 20. The results of the cost analysis

### 3.5. Field Properties and Performance of Surface Paste Disposal [1]

Recently, the detailed study about utilization of flotation tailings for the application of SPD has been carried out at Mining Engineering Department, Istanbul University, Turkey. In this study, firstly, in order to simulate the field disposal conditions and testing of the layer configurations, a unique laboratory-scale test cabin seen in figure 21 was used for the experiments. The length, width, and height of the test cabin are 200 cm, 70 cm, and 50 cm, respectively. The sides of the cabin are made of a transparent material of plexiglas to provide sufficient visibility. The bottom of the test cabin was covered with a geotextile filter to prevent material loss and to allow seepage for the sampling.

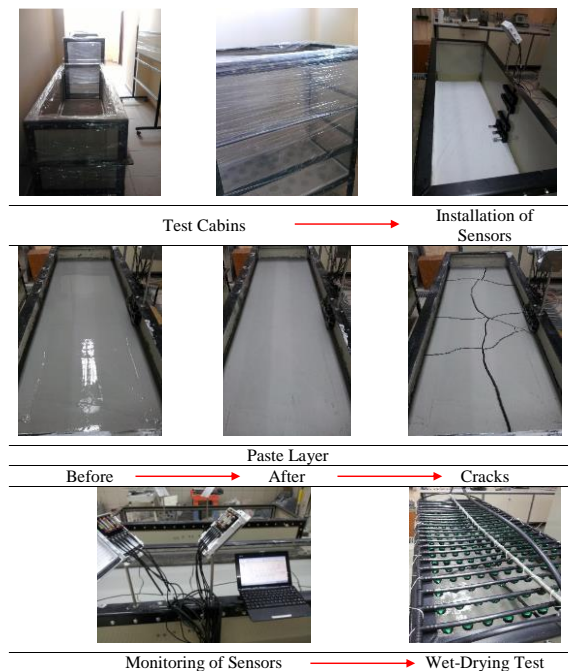


Figure 21. laboratory-scale test cabin

It was planned to apply different set-ups in the test cabins to determine the optimum design layout by testing several SPD configurations in terms of the important parameters which affect surface paste disposal method.

Set-up 1 was the test cabin consisting of completely uncemented paste tailings which poured layer by layer. This set-up was used to compare other test cabins where different configurations were tried. Set-up 2 was the test cabin where first layer consisted of cement by the weight of 2% of the amount of solid, and remaining layers consisted of the paste tailings with uncemented. The solid-water ratio of the sample for each set-up was adjusted as the slump value of 10" (250 mm). With this test configuration, it was planned to make the alkaline level of the first layer increase, and hence to prevent the mobilization of heavy metals into groundwater. Also, the cement used as a binder in this set-up increased stability of the paste materials while strengthening the bonds between the particles. The cement as a binder is one of the important parameters increasing the cost of this process. Meanwhile, how reducing the cement ratio in the binder affects the process will also be investigated. Each set-up has 11 layers with 4 cm in height of each layer. During the setting up of the layers, next layer is cast on the previous layer after the completion of the drying period of that layer. Depending on the temperature and humidity conditions in the laboratory, drying period was chosen as approximately 7 or 8 days. Also, all of the layers must have an equal drying period. Oxygen, matric suction, volumetric water content, and temperature sensors were placed on the first, fifth, and tenth layers. The sensors and their ancillary equipment are seen in figure 22.



Figure 22. Sensors and data logger (a) Decagon 5TM moisture and temperature sensor (b) Decagon MPS-1 dielectric water potential (suction) sensor (c) Apogee SO-100 & 200 Series oxygen sensor (d) Decagon Em50 Datalogger Decagon DataTrac3 Software



### 3.6. Determination of The Optimum Design Parameters of Pb-Zn Mine Tailing Dam Using 2D Modelling [9]

The most common tailing disposal methods are tailing dams. The physical stability of tailings stored in tailing dams is very important. The accidents in tailing dams are an important part of environmental events that have taken place in mining operations. It has also a cost in the mining activities of tailing dams. It is very important to plan the tailing dams economically and safely (Figure 23). In this study, appropriate numerical modeling for different scenarios for the tailing dam was carried out considering the capacity, geographical conditions, geomechanical properties and geometry of the present state of a Pb-Zn tailing dam. In the created models, the areas of the overhead sections are considered as the unit cost of the dams and evaluated together with the safety coefficients. It was observed that limit slope angle is 40 degrees for the downstream tailings dam, and it is about 38-39 degrees for the upstream tailings dam. It was seen that the volume of downstream tailing dam is ~3.5 times higher than the cross-section area of upstream tailing dam for the same safety factor Figure 24).

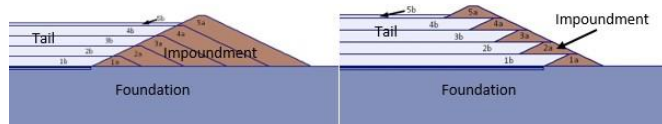


Figure 23. The design, construction steps and materials of the downstream (left) and upstream (right) dam

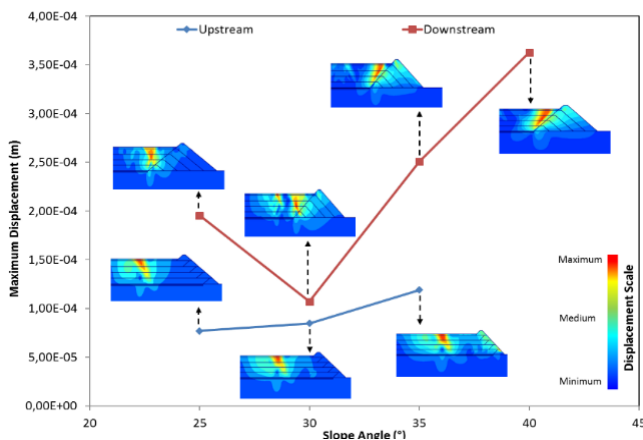


Figure 24. The relationship between slope angle and maximum displacement

### 3.7. Determination of Optimum Mixture Ratios of Paste Backfill Materials for Disposal of Mineral Processing Tailings [10]

In recent years, use of mineral processing tailings as a paste backfill has been significantly increased due to the environmental problems occurred during the disposal of the tailings in mine area. The paste material used to fill the stopes excavated is generally consisted of tailings (solid ratio: 70–85%) and cement (3-7% w/w). Meanwhile, the strength of the paste material is completely related to ratios of these materials. Cemented Paste Backfill (CPB) system is used as support depending on the roof pressure and also as an underground disposal method. Therefore, temporary strength value of the paste material gains a great importance. For example, the paste backfill material must compensate the minimum 4 MPa strength value in order to procure the per-

manent fortification, and the mixture cost must be minimal as well. For this reason, in this study, the Pb-Zn tailings were used to prepare for the paste backfill material using cement in order to perform the uniaxial compressive strength (UCS) tests. Additionally, a statistical experimental design and linear programming techniques was used to find the optimum mixture in terms of strength and cost. The pulp solid ratios (PSR) of the tailings and cement (by the solid) were varied as 75-85% and 3-8%, respectively. The results of this study; the optimum mixture is ~79.5%PSR and 6.8% cement ratio (by the solid) for 4 MPa UCS (28 day) and 16-17 cm slump value determined by this method with statistically reviewed experimental data. In this study, uniaxial compressive strength and slump tests were performed on paste materials prepared in different mixing ratios. These test results are given in table 4.

Table 4. Uniaxial compressive strength and the slump test results of the mixtures

Mix No	UCS (7th Days) MPa	UCS (28th Days) MPa	Slump
1	1.16	1.71	3
2	1.08	1.6	3
3	0.56	0.92	17
4	1.13	2.07	15
5	0.5	0.82	23
6	0.72	2.28	22.5
7	0.82	1.51	1
8	0.93	1.76	1
9	1.09	1.96	1
10	0.66	1.78	28.5
11	1.2	3.2	28
12	1.67	4.1	1
13	1.39	2.89	1
14	1.45	3.85	16
15	0.4	0.72	28.5
16	1.21	2.72	3

As can be seen from table 4, changes of the compressive strength and slump results of the paste material is prepared in different ratios are quite compatible. The mixture numbered 12 gave the maximum value in terms of compressive strength. As a result of the statistical analyses performed as part of this study, the effect of different mixing ratios on the compressive strength and slump properties of the paste material were determined, and empirical formulas were developed to be used in estimating these properties.

### 3.8. Use Of Geotextile Filtration System (Geotube® Technology) For Dewatering And Disposal Of Mineral Processing Plant Tailings [11]

The aim of this study was to investigate the use of Geotube® technology of TenCate in dewatering and disposal of mineral processing tailings obtained from the Pb-Zn flotation plant in Turkey. In this purpose, the dewatering process was performed using Geotube® Cone Test set-up. The flocculation experiments were carried out using four commercial flocculants (Drewfloc270, Amerfloc487, Praestol1857BC, and Perform Pk2325). The experiments were carried out at 20% solid ratio in pulp. The results showed that 99% of the particles were trapped in the Geotube® system, and the turbidity value of the discharged water was very low. Additionally, after the process, the solid contents of the samples were about 65%. The results also indicated that the optimum flocc-

culant type and dosage was found to be as Drewfloc 270 and 200 g/t, respectively. Based on the results obtained from this study, it can be concluded that the Geotube® technology can successfully be used for dewatering and disposal of mineral processing tailings.

The study was firstly performed using Geotube® Cone Test set-up (GCT) (Figure 25).

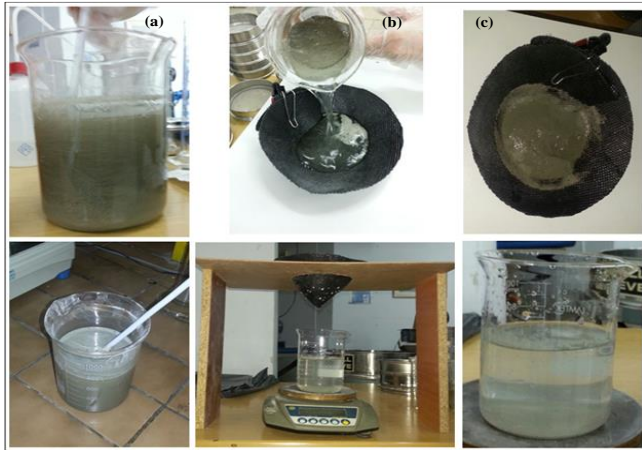


Figure 25. Geotube® Cone Test steps (a) conditioning (b) filtration (c) cake formation

The tests continued to investigate the effect of the flocculant dosage on the filtration process using the Geotube®. In this purpose, Drewfloc 270 which is the best flocculant so far was chosen for these studies. The flocculant dosages were varied between 25 g/t and 200 g/t. Table 5 shows the results of these tests. As seen from table 5, the amount of solid passed through the Geotube® filter decreased with the increase of the flocculant dosage. Figure 26 clearly shows this trend which the filtration process affected particularly at 50 g/t of the flocculant dosage.

Table 5. Results for GCT as a function of Drewfloc 270

Dosage (g/t)	Moisture (%)	Amount of solid passed through Geotube® (g)	Water Recovery (%)
No flocculant	23.20	64.7	94.1
25	32.09	17.8	88.1
50	34.46	2.6	84.1
100	35.59	0.5	84.2
200	33.28	0.1	84.6

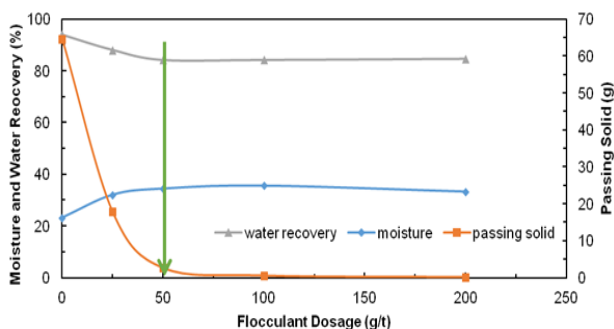


Figure 26. Results for GCT as a function of Drewfloc 270

For example, the number of solids decreased drastically after this dosage, and reached a plato which indicates that the optimum dosage must be higher than 50 g/t. Therefore, the optimum dosage was chosen as 200 g/t due to the minimum number of solids, and the size of the flocs.

## References

- [1] Başçetin, A., Tüylü, S., Adigüzel, D. & Özdemir, O. (2017). Field Properties and Performance of Surface Paste Disposal. *Springer*, (6), 145-176. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-39682-8\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-319-39682-8_6)
- [2] Cornely, W. (2001). Elastifield silicate resins and polyurethane foam resins for the stabilization of strata – a comparison. Proceedings of the 6th International Seminary Reinforcement and sealing of rock and construction at the beginning of 21 st century. *Ostrava*
- [3] Yetgin, H., Ünal, H. (2008). Polymer Based Foam Materials. *D.P.U. Institute of Science Studies*
- [4] Kocaer, I. (2000). Two Component Resin Grouting Applications in German Hardcoal Mining. *CarboTech Berg- und Tunnelbaustysteme GmbH*
- [5] Tuylu, S., Bascetin, A. & Adiguzel, D. (2019). The effects of cement on some physical and chemical behavior for surfacepaste disposal method. *Journal of Environmental Management*, (231), 33-40. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.007>
- [6] Bascetin, A., Tuylu, S. (2018). Application of Pb-Zn tailings for surface paste disposal: geotechnical and geochemical observations. *International Journal of Mining Reclamation and Environment*, (32), 312-326. <https://doi.org/10.1080/17480930.2017.1282411>
- [7] Bascetin, A., Tuylu, S., Ozdemir, O., Adiguzel, D. & Benzaazoua, M. (2018). An investigation of crack formation in surface paste disposal method for pyritic Pb–Zn tailings. *International Journal of Environmental Science And Technology*, (15), 281-288
- [8] Bascetin, A., Tuylu, S., Adiguzel, D., Ozdemir, O. (2016). New Technologies on Mine Process Tailing Disposal. *Journal of Geological Resource and Engineering*, 4(2), 63-72. <https://doi.org/10.17265/2328-2193/2016.02.002>
- [9] Başçetin, A., Adigüzel, D., Odabaş, E., Tüylü, S. & Eker, H. (2017). Determination of The Optimum Design Parameters of Pb-Zn Mine Tailing Dam Using 2D Modelling. *26th International Symposium on Mine Planning and Equipment Selection (MPES 2017)*, Lulea, Sweden
- [10] Bascetin, A., Tuylu, S., Adiguzel, D., Ozdemir, O. & Cinar U. (2016). Determination of Optimum Mixture Ratios of Paste Backfill Materials for Disposal of Mineral Processing Tailings. *SME Annual Meeting & Exhibit, Phoenix, Arizona/USA*
- [11] Bascetin, A., Ozdemir, O., Adiguzel, D., Tuylu, S., Baktarhan, Y. & Harmsel, M.T. (2015). Use of Geotextile Filtration System (Geotube® Technology) for Dewatering and Disposal of Mineral Processing Plant Tailings. *XVI Balkan Mineral Processing Congress, Belgrad, Serbia*

## Тау-кен өндірісіндегі тұрақты өндірістің жаңа технологиялары. Қалдықтарды басқару және тау-кен химиясы

А. Башетин\*, С. Туйлу, Д. Адыгузель

Истамбұл техникалық университеті, Истамбұл, Түркия

\*Корреспонденция үшін автор: [atac@istanbul.edu.tr](mailto:atac@istanbul.edu.tr)

**Андатпа.** Шикізатқа деген қажеттіліктің артуы мен тау-кен өндірісінің ұлғаюына байланысты әлемде жыл сайын миллиондаған тонна қалдықтар түзіледі. Қалдықтар маңызды экологиялық проблемаларды тудыруы мүмкін. Сондықтан қалдықтарды басқару тау-кен өндірісінде өте маңызды мәселе болып табылады. Соңғы жылдары технологияның дамуымен паста және геотекстильді материалдарды пайдалану сияқты қалдықтарды жоюдың жаңа технологиялары айтарлықтай өсті. Бұл әдістер экологиялық жағынан да, шығындарды азайту жағынан да көптеген артықшылықтарға ие. Тау-кен өнеркәсібіндегі тағы бір маңызды мәселе – жерасты көмір шахталарындағы апаттар мен кәсіби денсаулық проблемалары. Мәселелерді өздігінен жану, шатырдың құлауы, көмір қабатынан газ алу және т.б. деп сипаттауға болады. Бұл апаттар жерасты шахталарында тау-кен химикаттарын қолдану арқылы айтарлықтай төмендеді. Бұл зерттеуде тау-кен өндірісі тұрғысынан өте маңызды болып табылатын қалдық қоймасы және тау-кен химикаттары қарастырылады.

**Негізгі сөздер:** қалдық қоймалары, тау-кен өндірісі, қалдық қоймасы, тау-кен химикаттары, жерасты кеніштері.

## Новые технологии устойчивого производства в горнодобывающей промышленности. Управление хвостохранилищами и горнодобывающие химикаты

А. Башетин\*, С. Туйлу, Д. Адыгузель

Стамбульский технический университет, Стамбул, Турция

\*Автор для корреспонденции: [atac@istanbul.edu.tr](mailto:atac@istanbul.edu.tr)

**Аннотация.** Ежегодно в мире образуются миллионы тонн хвостов в связи с увеличением добычи полезных ископаемых наряду с увеличением потребности в сырье. Хвосты могут вызвать серьезные экологические проблемы. Таким образом, управление хвостохранилищами является очень важным вопросом при добыче полезных ископаемых. В последние годы, с развитием технологий, значительно расширились новые технологии удаления хвостов, такие как паста и использование геотекстильных материалов. Эти методы имеют много преимуществ с точки зрения как защиты окружающей среды, так и снижения затрат. Другой важной проблемой горнодобывающей промышленности являются несчастные случаи и проблемы со здоровьем на производстве в подземных угольных шахтах. Проблемы можно охарактеризовать как самовозгорание, обрушение кровли, выделение газов из угольного пласта и т.д. Эти аварии значительно сократились благодаря использованию горных химикатов в подземных шахтах. В этом исследовании рассматриваются управление хвостохранилищем и химические вещества для добычи полезных ископаемых, которые очень важны с точки зрения применения в горнодобывающей промышленности.

**Ключевые слова:** хвостохранилища, применение в горных работах, управление хвостохранилищами, горно-химические продукты, подземные рудники.

## CONTENTS

<i>Koishina G.M., Zholdasbay E.E., Kaplan A.V., Dosmukhamedov N.K.</i> PROCESSING OF METAL FRACTION BY CHLORINATION.....	5
<i>Shabanov Ye.Zh., Kuatbay Ye.K., Makhambetov Ye.N., Toleukadyr R.T.</i> THERMODYNAMIC AND EXPERIMENTAL SIMULATION OF THE SELTING PROCESS OF HIGH-CARBON FERROCHROME WITH THE USE OF HIGH-ASH COAL «SARYADYR».....	11
<i>Osipov P.A., Shayakhmetova R.A., Sagyndykov A.B.</i> PREPARATION, PURIFICATION AND DISSOLUTION OF MOLYBDENUM OXYCHLORIDE COMPOUNDS IN WATER.....	18
<i>Lutchenko N., Arbutz A., Kawalek A., Ozhmegov K., Panin Ye., Magzhanov M., Popov F.</i> STUDY OF THE INFLUENCE OF LARGE SHEAR STRAINS AND VORTEX FLOW OF METAL ON THE FORMATION OF AN EQUIAXED ULTRAFINE-GRAINED STRUCTURE OF THE E110 ZIRCONIUM ALLOY BY X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS.....	24
<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 II. CHROME, BAUXITES.....	33
<i>Bascetin A., Tuylu S., Adiguzel D.</i> NEW TECHNOLOGIES IN MINING SUSTAINABLE PRODUCTION. TAILINGS MANAGEMENT AND MINING CHEMICALS.....	41

## МАЗМҰНЫ

<i>Койшина Г.М., Жолдасбай Е.Е., Каплан А.В., Досмухамедов Н.К.</i> МЕТАЛЛ ФРАКЦИЯСЫН ХЛОРЛАУ АРҚЫЛЫ ӨНДЕУ.....	5
<i>Шабанов Е.Ж., Куатбай Е.Қ., Махамбетов Е.Н., Толеукадыр Р.Т.</i> ЖОҒАРЫ КҮЛДІ «САРЫАДЫР» КӨМІРІН ПАЙДАЛАНА ОТЫРЫП, ЖОҒАРЫ КӨМІРТЕКТІ ФЕРРОХРОМ БАЛҚЫТУ ПРОЦЕСІН ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ЖӘНЕ ЭКСПЕРИМЕНТТІК МОДЕЛЬДЕУ.....	11
<i>Осипов П.А., Шаяхметова Р.А., Сагындыков А.Б.</i> МОЛИБДЕННИҢ ОКСИХЛОРИДТІ ҚОСЫЛЫСТАРЫН СУДА АЛУ, ТАЗАРТУ ЖӘНЕ ЕРІТУ.....	18
<i>Лутченко Н., Арбуз А., Кавалек А., Ожмегов К., Панин Е., Магжанов М., Попов Ф.</i> РСР ӘДІСІМЕН Э110 ЦИРКОНИЙ ҚОРЫТПАСЫНЫҢ ТЕҢ ОСЫТИ УЛЬТРА ҰСАҚ ТҮЙІРШІКТІ ҚҰРЫЛЫМЫН ҚАЛЫПТАСТЫРУҒА МЕТАЛДЫҢ ҮЛКЕН ЫҒЫСУ ДЕФОРМАЦИЯЛАРЫ МЕН ҚҰЙЫНДЫ АҒЫНЫНЫҢ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ.....	24
<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. ІІ БӨЛІМ: ХРОМ, БОКСИТТЕР.....	33
<i>Башетин А., Туylу С., Адыгузель Д.</i> ТАУ-КЕН ӨНДІРІСІНДЕГІ ТҰРАҚТЫ ӨНДІРІСТІҢ ЖАҢА ТЕХНОЛОГИЯЛАРЫ. ҚАЛДЫҚТАРДЫ БАСҚАРУ ЖӘНЕ ТАУ-КЕН ХИМИЯСЫ.....	41

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Койшина Г.М., Жолдасбай Е.Е., Каплан А.В., Досмухамедов Н.К.</i> ПЕРЕРАБОТКА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФРАКЦИИ ИЗГАРИ ХЛОРИРОВАНИЕМ.....	5
<i>Шабанов Е.Ж., Қуатбай Е.Қ., Махамбетов Е.Н., Толеукадыр Р.Т.</i> ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫПЛАВКИ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОХРОМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОЗОЛЬНОГО УГЛЯ «САРЫАДЫР».....	11
<i>Осипов П.А., Шаяхметова Р.А., Сағындықов А.Б.</i> ПОЛУЧЕНИЕ, ОЧИСТКА И РАСТВОРЕНИЕ ОКСИХЛОРИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА В ВОДЕ.....	18
<i>Лутченко Н., Арбуз А., Кавалек А., Ожмегов К., Панин Е., Магжанов М., Попов Ф.</i> ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ БОЛЬШИХ СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ И ВИХРЕВОГО ТЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛА НА ФОРМИРОВАНИЕ РАВНООСНОЙ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Э110 МЕТОДОМ РСП.....	24
<i>Акылбеков С.А., Ужкенов Б.С.</i> ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ КРУПНЕЙШИХ ГОРНОРУДНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ В КРАТКО-И ДОЛГОСРОЧНЫЕ ПЕРИОДЫ ИХ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ. ЧАСТЬ II: ХРОМ, БОКСИТЫ.....	33
<i>Башетин А., Туйлу С., Адыгузель Д.</i> НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ УСТОЙЧИВОГО ПРОИЗВОДСТВА В ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ. УПРАВЛЕНИЕ ХВОСТОХРАНИЛИЩАМИ И ГОРНОДОБЫВАЮЩИЕ ХИМИКАТЫ.....	41

***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