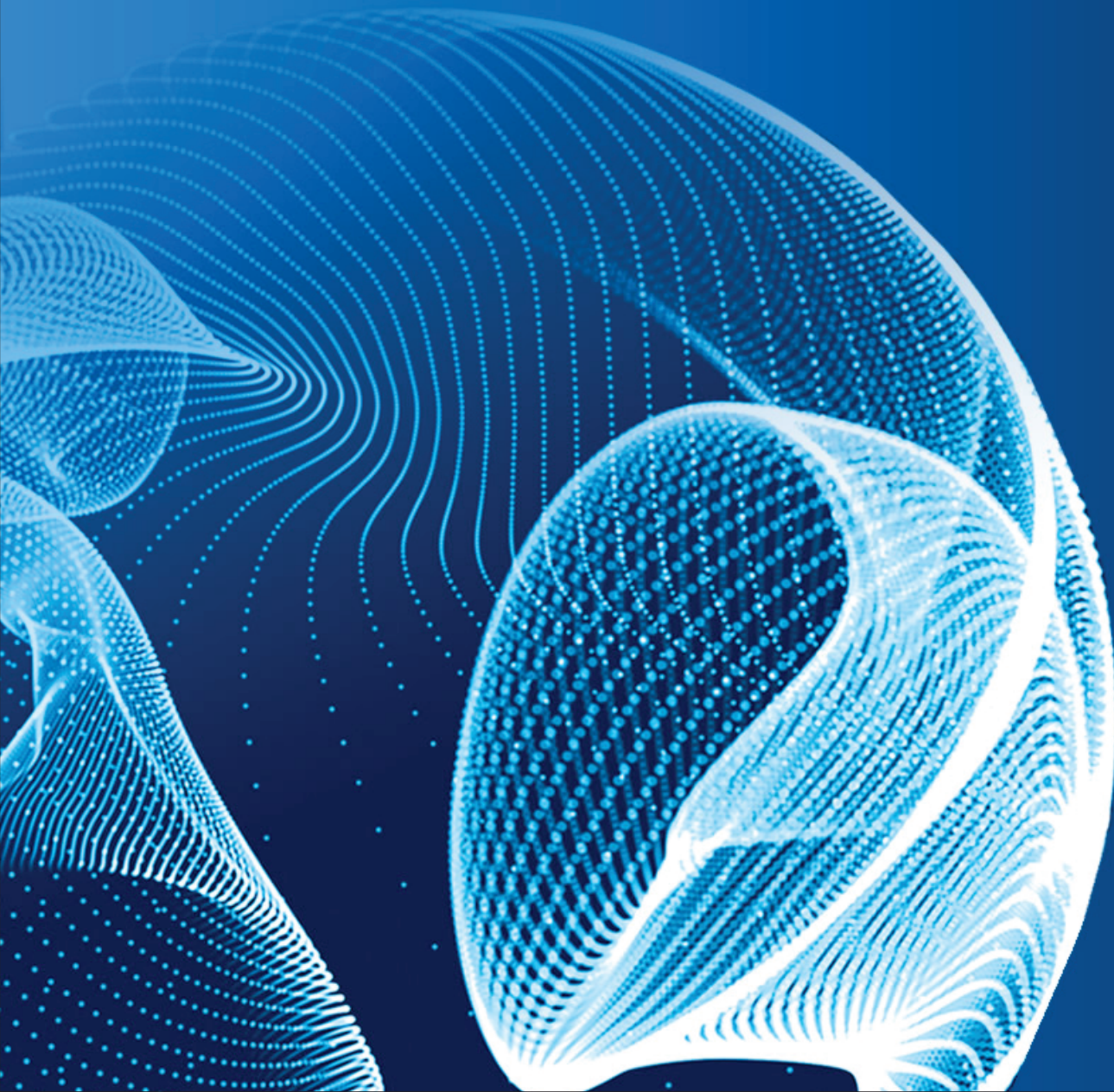


# ENGINEERING JOURNAL of Satbayev University

Volume 145 (Issue 4)  
August 2023



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



# **ENGINEERING JOURNAL OF SATBAYEV UNIVERSITY**

145 (4)

**EDITOR-IN-CHIEF**

**Alma Bekbotayeva**, PhD, associate professor, Geology and Petroleum Engineering Institute of Satbayev University, Kazakhstan

**DEPUTY EDITOR-IN-CHIEF**

**Kanai Rysbekov**, candidate of technical sciences, associate professor, Mining and Metallurgical Institute of Satbayev University, Kazakhstan

**Vasyl Lozinskyi**, PhD, associate professor, National TU Dnipro Polytechnic, Ukraine

**MANAGING EDITOR**

**Gulziya Burshukova**, PhD, associate professor, Satbayev University, Kazakhstan

**MEMBERS OF THE EDITORIAL BOARD**

**Ata Akçil**, PhD, professor, Suleyman Demirel University, Turkey

**Adilkhan Baibatsha**, doctor of geological and mineralogical sciences, professor, Geology and Petroleum Engineering Institute of Satbayev University, Kazakhstan

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

**Madina Barmenshinova**, candidate of technical sciences, associate professor, Mining and Metallurgical Institute of Satbayev University, Kazakhstan

**Omirsirik Baigenzhanov**, PhD, associate professor, Mining and Metallurgical Institute of Satbayev University, Kazakhstan

**Tatiana Chepushtanova**, PhD, associate professor, Mining and Metallurgical Institute of Satbayev University, Kazakhstan

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

**Serik Moldabaev**, doctor of technical sciences, professor, Mining and Metallurgical Institute of Satbayev University, Kazakhstan

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

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

**Reimar Seltsmann**, PhD, professor, The Earth Sciences Department, Center for Russian and Central Asian Mineral Research (CERCAMS), Great Britain

**Atsushi Shibayama**, PhD, professor, Akita University, Japan

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

**Khalidilla Yusupov**, doctor of technical sciences, professor, Mining and Metallurgical Institute of Satbayev University, Kazakhstan

## БАС ҒЫЛЫМИ РЕДАКТОР

**Алма Бекботаева**, PhD, қауымдастырылған профессор, Satbayev University Геология және мұнай-газ ісі институты, Қазақстан

## БАС ҒЫЛЫМИ РЕДАКТОРДЫҢ ОРЫНБАСАРЛАРЫ

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

**Василий Лозинский**, PhD, қауымдастырылған профессор, «Днепр политехникасы» Ұлттық техникалық университеті, Украина

## ЖАУАПТЫ ХАТШЫ

**Гулзия Буршукова**, PhD, қауымдастырылған профессор, Satbayev University, Қазақстан

## РЕДАКЦИЯЛЫҚ АЛҚА МҮШЕЛЕРІ

**Ata Akçil**, PhD, профессор, Сүлейман Демирел Университеті, Түркия

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

**Atac Bascetin**, PhD, профессор, Ыстамбұл техникалық университеті, Түркия

**Мадина Барменшинова**, т.ғ.к., қауымдастырылған профессор, Satbayev University Тау-кен-металлургия институты, Қазақстан

**Өмірсерік Байгенженов**, PhD, қауымдастырылған профессор, Satbayev University Тау-кен-металлургия институты, Қазақстан

**Татьяна Чепуштанова**, PhD, қауымдастырылған профессор, Satbayev University Тау-кен-металлургия институты, Қазақстан

**Agata Duczmal-Czernikiewicz**, PhD, хабилит.доктор, профессор, Адам Мицкевич Университеті, Польша

**Серік Молдабаев**, т.ғ.д., профессор, Satbayev University Тау-кен-металлургия институты, Қазақстан

**Brajendra Mishra**, PhD, профессор, Вустер политехникалық институты, АҚШ

**Suping Peng**, профессор, академик, Қытай тау-кен университеті, ҚХР

**Reimar Seltmann**, PhD, профессор, Жер туралы ғылымдар бөлімі, Ресей және Орта Азия минералды зерттеулер орталығы (CERCAMS), Ұлыбритания

**Atsushi Shibayama**, PhD, профессор, Akita University, Жапония

**Олена Сдвижкова**, т.ғ.д., профессор, «Днепр политехникасы» Ұлттық техникалық университеті, Украина

**Халидилла Юсупов**, т.ғ.д., профессор, Satbayev University Тау-кен-металлургия институты, Қазақстан

## ГЛАВНЫЙ НАУЧНЫЙ РЕДАКТОР

**Алма Бекботаева**, PhD, асоц.профессор, Институт геологии и нефтегазового дела Satbayev University, Казахстан

## ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО НАУЧНОГО РЕДАКТОРА

**Канай Рысбеков**, к.т.н., асоц.профессор, Горно-металлургический институт Satbayev University, Казахстан

**Василий Лозинский**, PhD, асоц.профессор, Национальный технический университет «Днепровская политехника», Украина

## ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ

**Гулзия Буршукова**, PhD, асоц.профессор, Satbayev University, Казахстан

## ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ

**Ata Akçil**, PhD, профессор, Университет Сулеймана Демиреля, Турция

**Адилхан Байбатша**, д.г-м.н., профессор, Институт геологии и нефтегазового дела Satbayev University, Казахстан

**Atac Bascetin**, PhD, профессор, Стамбульский технический университет, Турция

**Мадина Барменшинова**, к.т.н., Горно-металлургический институт Satbayev University, Казахстан

**Мирсерик Байгенженов**, PhD, асоц.профессор, Горно-металлургический институт Satbayev University, Казахстан

**Татьяна Чепуштанова**, PhD, асоц.профессор, Горно-металлургический институт Satbayev University, Казахстан

**Agata Duczmal-Czernikiewicz**, PhD, хабилит.доктор, профессор, Университет Адама Мицкевича, Польша

**Серик Молдабаев**, д.т.н., профессор, Горно-металлургический институт Satbayev University, Казахстан

**Brajendra Mishra**, PhD, профессор, Вустерский политехнический институт, США

**Suping Peng**, профессор, академик, Китайский горнопромышленный университет, КНР

**Reimar Selmann**, PhD, профессор, Отдел Наук о Земле, Центр Российских и Среднеазиатских Минеральных Исследований (CERCAMS), Великобритания

**Atsushi Shibayama**, PhD, профессор, Akita University, Япония

**Олена Сдвижкова**, д.т.н., профессор, Национальный технический университет «Днепровская политехника», Украина

**Халидилла Юсупов**, д.т.н., профессор, Горно-металлургический институт Satbayev University, Казахстан

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2023.i4.01>

## Technology of smelting complex alloys using high-ash coals and modeling of the possibilities of their application in the production of steel and ferroalloys

B.S. Kelamanov\*, D.A. Yessengaliyev, A.G. Burumbayev, S.K. Kabytkanov, E.K. Samuratov

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

\*Corresponding author: [Kelamanov-b@mail.ru](mailto:Kelamanov-b@mail.ru)

**Abstract.** The article presents the results of a study of the thermodynamic-diagram analysis of the Cr-Si-Al-C multicomponent system, where, on the basis of thermodynamic data, the boundary ternary systems of the basic four-component Cr-Si-Al-C system are constructed. As a result, the components of the condensed phases of a multicomponent system were determined. Descriptions are given for each of the defined phases, with the help of which it is possible to create an accurate model of the general system of compositions of chromium-containing melts with the calculation of their normative phase compositions.

Triangles of the Cr-Si-Al-C system have been established, modulating the compositions of the resulting compositions of metal products during the smelting of the aluminosilicochrome alloy using high-ash coals. As a result of modeling, the main components of the phase of three-component systems Al-Cr-C, Cr-Si-C, were revealed. Volumes and color integrals indicating condensed and gaseous phases are determined. The technology of obtaining silicon-aluminum alloys is based on the reduction of oxides from the ash of high-ash coal with its own carbon in ore-thermal furnaces.

**Keywords:** *high-ash coals, ferrosilicochromium, four-component system, thermodynamic-diagram, carbon, volume.*

### 1. Introduction

In solving many scientific and technical problems, the issues of studying high-temperature processes with physico-chemical transformations play a significant role.

Experimental methods of studying processes of this kind are usually expensive, and often not feasible at all.

Under these conditions, a computational experiment performed using a computer acquires special importance, which allows analyzing states and processes and drawing conclusions about the behavior of the objects under study based on model representations.

The main assumption in this case is the assumption of the existence of a local equilibrium in the system, which makes it possible to carry out calculations using the mathematical apparatus of equilibrium thermodynamics [1].

The most common methods of equilibrium thermodynamics are used in combination with the so-called ideal model, according to which the behavior of the gas phase is described by the equation of state of an ideal gas, and all solutions are ideal.

The main advantages of the ideal model are its simplicity, versatility and availability of information: if a chemically reacting heterogeneous system is being investigated, then the parameters of the model are actually only the thermodynamic properties of individual substances. However, in a situation where the forces of intermolecular interaction play an essential role (dense gases, highly ionized plasma, concentrated solutions of condensed substances), the ideal model becomes unsuitable.

As an example, high-temperature processes, combustion of fuel, energy materials in a closed volume, processes at the detonation wave front, metallurgical, chemical-technological, geochemical processes can be cited [2].

In many cases, the ideal model allows us to adequately describe the process or phenomenon under study.

In order to increase production efficiency, improve technology and improve technical and economic indicators in the ferrous metallurgy, it is necessary to expand the production and use of complex ferroalloys. In order to expand the range of alloys currently used in the production of steel and ferroalloys, it is necessary to search for new high-quality types of complex alloys. The most acceptable is the selection of complex alloys characterized by an optimal chemical composition and a single-stage method of obtaining from high-ash coals, which is the cheapest method for smelting similar types of alloys [3].

In connection with the intensification of steel smelting processes, the practice of deoxidation and alloying of metal in a ladle is becoming increasingly widespread. In the production of stainless-steel grades, a relatively refractory ferrochrome alloy is added to the bucket. The use of ferrochrome is associated with certain difficulties; therefore, it is preferable to use complex alloys with lower melting points. An additional decrease in the melting point of chromium-containing ferroalloys can be achieved by introducing some amounts of aluminum into the alloy. Considering all the advantages of complex alloys over standard ferroalloys, the analysis of the technologies developed to date for their smelting and application in the production of steel and ferroalloys was made.

## 2. Materials and methods

Thermodynamic modeling is a kind of mathematical modeling. Its main stages are

1. Creation of a thermodynamic model;
2. Development of a mathematical model;
3. Algorithm development and software implementation;
4. Preparation of initial data;
5. Carrying out the calculation;
6. Analysis of the results of calculations.

The main task of modeling thermodynamic equilibrium is to determine the phase and chemical composition, as well as the values of the thermodynamic parameters of the system under study [4].

The object of thermodynamic analysis is a thermodynamic system – a conditionally isolated material region whose interaction with the environment is reduced to the exchange of matter and energy.

As a rule, it is assumed that the influence of gravitational and electromagnetic fields, as well as the action of surface tension forces, can be neglected, and the only kind of work that the system can perform is expansion work.

Thermodynamic equilibrium is the limiting state to which a thermodynamic system isolated from external influences tends, i.e., thermal, mechanical and chemical equilibrium is established at each point of the system (temperature and pressure equalize, and all kinds of chemical reactions proceed to the end).

In practice, the isolation condition means that the processes of establishing equilibrium proceed much faster than changes occur at the boundaries of the system (i.e., changes in conditions external to the system) and the system exchanges matter and energy with the environment [5].

And so on, let's consider modeling the production of a complex alloy based on Cr-Si-Al-C using the «Terra» software package.

The «Terra» program is designed to calculate the composition of phases, thermodynamic and transport properties of arbitrary systems with chemical and phase transformations.

It allows you to model extremely equilibrium states using an ideal gas model. Condensed phases can be described in the approximation of immiscible single-component phases, ideal or regular solutions. The «Terra» program is designed to simulate extremely equilibrium states of complex systems.

The calculation method used does not allow finding the «place» of transition to the equilibrium state.

Therefore, as the initial data determining the chemical composition of the system, it is sufficient to specify only the mass content of chemical elements.

The method and algorithm for calculating the composition of phases in complex multi-element systems implemented in the Terra program allows you to perform a series of calculations with a change in the content of primary substances. Multiple calculations for all possible relationships make it possible to represent a region with the same set of single-component condensed phases.

The main complexity of such an approach to thermodynamic modeling consists in the labor intensity of creating visual graphic images. The «Triangle» program allows you to simplify the process of performing serial calculations and building three-phase diagrams. As the three primary substances, there can be both individual chemical elements and arbitrary compounds.

In the practice of a comprehensive theoretical study of multicomponent systems, the method of thermodynamic modeling is known, which much simplifies the study of the features of Phase turns in multicomponent systems by dividing them into thermodynamically resistant simple subsystems by the size of the main system. A graphical method was used to determine the phase composition of a metal system based on Al-Cr-Si-C. During the calculation, a tetrahedron of a multicomponent system was constructed and the component phases were determined using coordinate lattices in this tetrahedron [6].

The complex program «Triangle» makes it possible to simplify the process of constructing three-phase diagrams. In addition, to calculate the equilibrium phase composition, it can be carried out in two modes. That is, firstly, for the isothermal case, when the equilibrium of the system is given by the values of temperature (T, K) and pressure (p, MPa). And secondly, for the cases of changes in the adiabatic equilibrium (gorenje), expressed at each point of calculation by the values of pressure (p, MPa) and enthalpy (enthalpy of formation of the starting materials) (I, kJ / kg). Aluminum-Chromium-silicon alloy. The technology of smelting this chromium-containing alloy is based on the complex processing of poor chromium ores and the use of high-ash coals instead of a relatively expensive reducing agent - metallurgical coke. Experimental tests for the production of alloys of this type using poor chrome ores of the «Don deposit» and high-ash «Ekibastuz» coal have been carried out repeatedly. The alloy was smelted in a continuous slag-free way to obtain an alloy of silicon, aluminum and chromium.

Aluminum-chromium-silicon alloys have been tested as a reducing agent of chromium ore oxides during the smelting of refined ferrochrome. Experimental melting was carried out in a two-electrode electric furnace with a capacity of 80 kW. As a result, ferrochrome was obtained with a content, %: chromium - 65-68; silicon - 0.4-0.6; phosphorus - 0.02-0.05; carbon - 1-3.5; sulfur - 0.003-0.008.

## 3. Results and discussion

After analyzing the above technologies for the production of complex alloys, the following positive points can be identified:

1. In the smelting process, the complex use of substandard, cheap and easily accessible raw materials is ensured with the production of highly efficient complex alloys with a wide range of content of the main deoxidizing and alloying elements. They are an alternative replacement for traditional types of ferroalloys, such as ferrosilicochrome, ferrosilicon and aluminum.

2. When using low-grade high-ash coals as a reducing agent, the cost of alloys is noticeably reduced by excluding the use of expensive coke from the technological chain and subsequently predetermines a reduction in the cost of deoxidized steel.

3. When using complex alloys in the production of standard ferroalloys, in particular refined ferrochrome grades, a number of technological problems associated with the scattering of slag into fine dust are solved.

4. When deoxidizing steel with complex alloys, there is no need to use significant amounts of ferrosilicon, as well as scarce and expensive ingot aluminum [7].

In all the considered and industrially implemented methods, ferrosilicochrome is widely used as a reducing agent in the smelting of refined ferrochrome.

With the help of the Triangle software package, the data obtained from the phase state diagram of the triple Al-Cr-C system was determined and presented. The state of thermodynamic changes in the temperature range 1673-1873 of the specified triple metal system is investigated [8-9]. Thermodynamic modeling of the triple Al-Cr-C system in the temperature range of 1673, 1873K revealed the main phases of the system and their molar fractions. Stable atmospheric pressure and a temperature scale of 1673, 1873K were taken as initial data.

3)Al(c);Cr(c); 4)Al(c);Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(c);C<sub>6</sub>Cr<sub>23</sub>(c); 5)Al(c); Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(c); 6)Al(c);Cr(c);C<sub>6</sub>Cr<sub>23</sub>(c); 7)Al(c); Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(c); 8)C(c); Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(c); Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(c); 9)Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(c); Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(c); Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(c); 10)Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(c); Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(c); Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(c); 15)Cr(c);C<sub>6</sub>Cr<sub>23</sub>(c); 16)Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(c);C<sub>6</sub>Cr<sub>23</sub>(c); 17)Cr(c). Al-Cr-C 50% of the triple system C(c); Cr(c); C<sub>6</sub>Cr<sub>23</sub>(c); Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(c); 30% of the triple system Al(c);Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(c); the remaining 20% make up the remaining compounds of the triple system.

The Cr(c) phase consists of Al-0%, Cr-100%, C-0% percentage and a mole fraction of 5.4392 mol/kg. Phase C(c) consists of Al-0%, Cr-0%, C-100% percentage and a Mole fraction of 35.6045 mol/kg. It was found that the Al(c) phase consists of Al-100%, Cr-0%, C-0% in percentage composition and with a mole fraction of 17.9057 mol/kg.

The system under consideration has phases that undergo special changes. It is established that the Cr(c), Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(c) phase is formed at a temperature of 1573K and when the temperature reaches 1673K, the phase persists, in the future the temperature scale increases, and the indicators when the temperature reaches 1773, 1873K destroy the specified phase composition [10]. At temperature of 1873K, a new phase Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(c); Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(c); Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(c) is formed in the triple Al-Cr-C system. In an amount of about 1%, the Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(c) phase; Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(c) occurs at a temperature of 1773-1873K. The phase that changes the following composition due to an increase in temperature is Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(c), Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(c), C<sub>6</sub>Cr<sub>23</sub>(c). It is known that this phase at a temperature of 1873 K spreads in the composition of the system in question in an amount of about 7%. Further, it was proved that Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(c) Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(c);C<sub>6</sub>Cr<sub>23</sub>(c) are destroyed by increasing the temperature scale of 1973K. When studying thermodynamic changes at a temperature of 1873K in the Al-Cr-C metal system, it was found that the Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(c) phase spreads in an amount of about 1% and eliminates the composition of the phase with increasing temperature.

In Figure 2(a) at a temperature of 1673K, the Cr-Si-C triple system shows that it forms 26 compounds:

1)Cr(c); 2)Cr(c);C<sub>6</sub>Cr<sub>23</sub>(c); 3)Cr(c);C<sub>6</sub>Cr<sub>23</sub>(c);Cr<sub>3</sub>Si(c); 4)Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(c);C<sub>6</sub>Cr<sub>23</sub>(c);Cr<sub>3</sub>Si(c); 5)Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(c);Cr<sub>3</sub>Si(c);Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(c); 6)SiC(c);Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(c);Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(c);7)C(c);SiC(c);Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(c) 8)Cr<sub>3</sub>Si(c); Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(c);Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(c); 9)C(c);Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(c); 10)C(c);SiC(c); 11)SiC(c);Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(c); 12)Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(c);C<sub>6</sub>Cr<sub>23</sub>(c); 13)SiC(c); 14)SiC(c);CrSi(c);CrSi<sub>2</sub>(c); 15)Si(c);SiC(c);CrSi<sub>2</sub>(c); 16)SiC(c);CrSi<sub>2</sub>(c); CrSi<sub>2</sub>(c); 17)SiC(c);CrSi(c); 18)SiC(c);CrSi(c);Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(c); 19)Si(c);SiC(c); 20)Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(c);Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(c); 21)Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(c);Cr<sub>3</sub>Si(c); 22)Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(c);Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(c); 23)Cr(c);Cr<sub>3</sub>Si(c); 24)Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(c);Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(c); 25)Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(c);Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(c); 26)C(c). 90% of this triple system Cr-Si-C belongs to compounds such a Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(c);Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(c); Cr<sub>3</sub>Si(c); 7% is C<sub>6</sub>Cr<sub>23</sub>(c);CrSi(c);CrSi<sub>2</sub>(c);C(c), the remaining 3% is the remaining compounds.

In Figure 2(b) at a temperature of 1873K, the Cr-Si-C triple system shows that it forms 23 compounds: 1)Cr(c); 2)Cr(c);C<sub>6</sub>Cr<sub>23</sub>(c); 3)Cr(c);C<sub>6</sub>Cr<sub>23</sub>(c);Cr<sub>3</sub>Si(c); 4)Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(c); C<sub>6</sub>Cr<sub>23</sub>(c); Cr<sub>3</sub>Si(c); 5)Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(c);Cr<sub>3</sub>Si(c);Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(c); 6)SiC(c); Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(c);Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(c); 7)C(c);SiC(c);Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(c) 8)Cr<sub>3</sub>Si(c); Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(c);Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(c); 9)C(c);Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(c); 10)C(c);SiC(c); 11)SiC(c); Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(c); 12)SiC(c);Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(c); 13)SiC(c); 14)SiC(c); CrSi(c);CrSi<sub>2</sub>(c); 15)Si(c);SiC(c);CrSi<sub>2</sub>(c); 16)SiC(c);CrSi<sub>2</sub>(c); 17)SiC(c);CrSi(c); 18)SiC(c);CrSi(c);Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(c); 19)Si(c); SiC(c); 20)Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(c);Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(c); 21)Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(c);Cr<sub>3</sub>Si(c); 22)Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(c); Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(c); 23)Cr(c);Cr<sub>3</sub>Si(c). 66% of this triple system of Cr-Si-C is SiC(c); Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(c); Cr<sub>3</sub>Si(c); 21% C<sub>6</sub>Cr<sub>23</sub>(c);CrSi(c);CrSi<sub>2</sub>(c);C(c), the remaining 13% make up the remaining compounds.

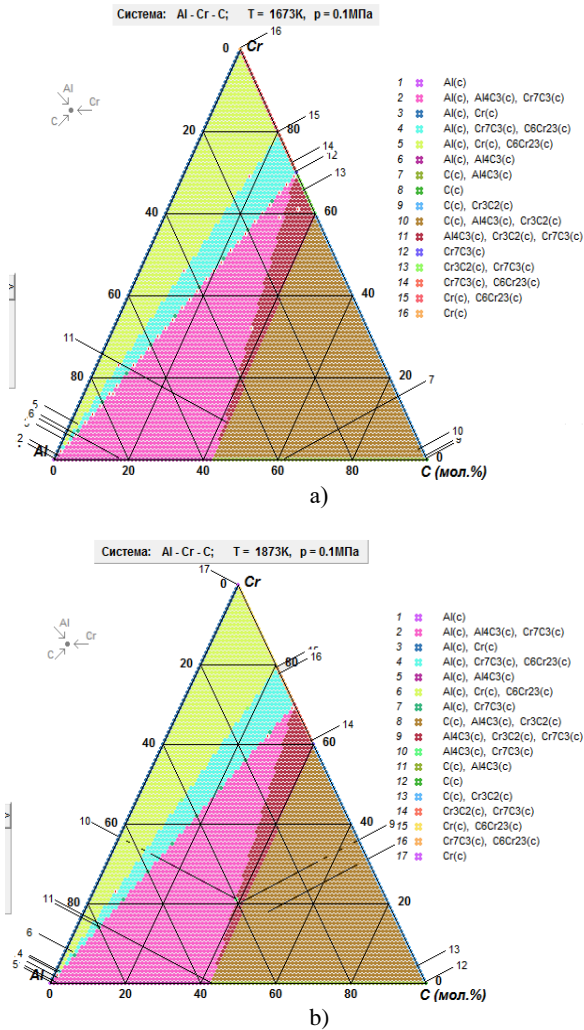


Figure 1. Diagram of the phase composition of the triple system Al-Cr-C at temperatures 1673K(a), 1873K(b)

In Figure 1(a) Al-Cr-C triple system forms 16 compounds at a temperature of 1673K: 1)Al(c); 2)Al(c);Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(c);Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(c); 3)Al(c);Cr(c); 4)Al(c);Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(c);C<sub>6</sub>Cr<sub>23</sub>(c); 5)Al(c);Cr(c); C<sub>6</sub>Cr<sub>23</sub>(c); 6)Al(c); Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(c); 7)C(c); Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(c); 8)C(c); 9)C(c); Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(c); 10)C(c); Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(c); Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(c); 11)Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(c); Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(c); Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(c); 12)Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(c); 13)Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(c); Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(c); 14)Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(c); C<sub>6</sub>Cr<sub>23</sub>(c); 15)Cr(c);C<sub>6</sub>Cr<sub>23</sub>(c); 16)Cr(c). Al-Cr-C 50% of the triple system C(c); Cr(c); C<sub>6</sub>Cr<sub>23</sub>(c); Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(c); 30% of the triple system Al(c);Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(c); the remaining 20% make up the remaining compounds of the triple system.

In Figure 1(b) Al-Cr-C triple system forms 17 compounds at a temperature of 1873K: 1)Al(c); 2)Al(c);Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(c);Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(c);



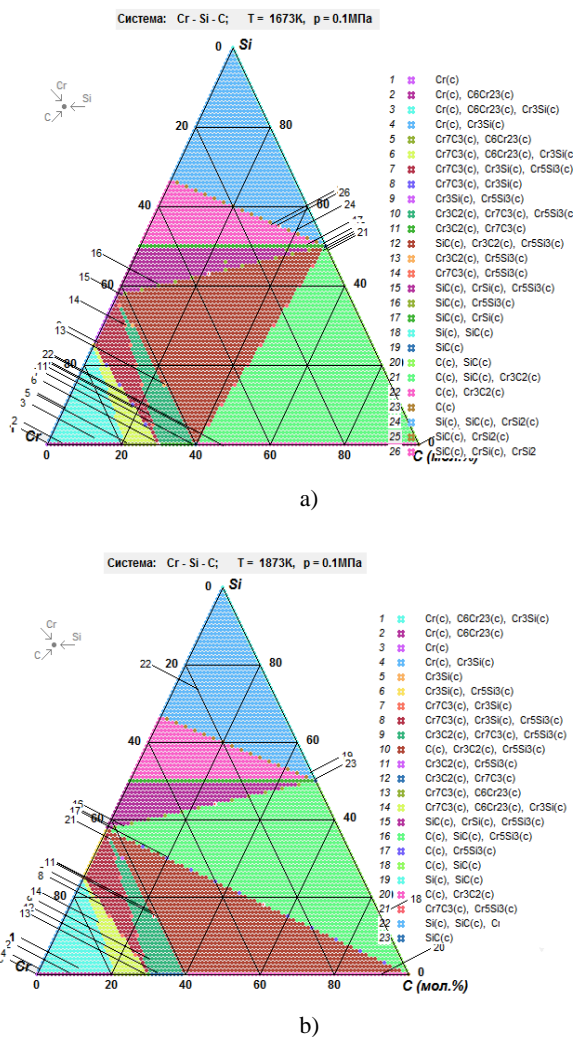


Figure 2. Diagram of the phase composition of the triple system Cr-Si-C at temperatures 1673K(a), 1873K(b)

Components of the triple system Cr-Si-C the Cr(c) phase consists of Si-0%, Cr-100%, C-0% percentage and a mole fraction of 3.5458 mol/kg. Phase C(c) consists of Si -0%, Cr-0%, C-100% percentage and a mole fraction of 27.5134 mol/kg. It was found that the Si(c) phase consists of Si-100%, Cr-0%, C-0% in percentage composition and with a mole fraction of 15.3576 mol/kg.

With the help of the «Triangle» program, «Al-Cr-C», «Cr-Si-C», the triple component system and the chemical compounds included in them were studied at temperature intervals of 1673-1873K.

4. Conclusions

To study the formation and change of compounds, it is important to study thermodynamic changes that allow using a software package and determine the composition of a ferro-silicochrome alloy.

In accordance with the tasks set, phase transformations in chromium-based metal systems and the establishment of composition regions in complex metal melts are determined, theoretical studies on the determination of phase-structural features in the Cr-Si-Al-C metal system are relevant in this work.

In accordance with the purpose of the work, the following tasks were solved:

- Determination of phase-structural features in the Cr-Si-Al-C metal system by thermodynamic-diagram analysis;
- Determination of molar fractions and percentages of the main components of the compounds of the metal system Cr-Si-Al-C using the integrated program «Triangle».

Based on the data obtained, graphs of the temperature dependence of the composition of the phases were compiled. Using the complex program «Triangle», the mole proportions and percentages of the main constituent phases of the Cr-Si-Al-C metallic system were determined and it was proved that the phase-forming compounds have the dynamics of changes in accordance with the previous chapters.

In the course of the analysis of the results obtained, it was found that the triple systems Al-Cr-Si and Si-Cr-C, which are the main components of the studied metallic system Al-Cr-Si-C, undergo large-scale changes in the composition and number of phases. Although the decline in quality and impoverishment of ores and raw materials is a serious problem, it is known that the demand and requirements for metallurgical charge materials are growing. Therefore, the ways to fully study the materials involved in metallurgical production and expand the possibilities of obtaining the necessary alloys are relevant. The results of the work presented in the article do not allow the processes of melting the initial products without preliminary research. The computer program used allows you to choose the right charge materials to assess the composition and quality of the products being smelted. The presented simulation results correctly and accurately reflect the phases that form the basis of the Aluminium-chromium-silicon alloy when using high-ash coals. the number and volumes of condensed phases and the processes of obtaining alloys in accordance with state standards are determined.

References

- [1] Belov, G.V., Trusov, B.G. (2013). Thermodynamic modeling of chemically reacting systems. Moscow: Bauman Moscow State Technical University
- [2] Akberdin, A.A. (1995). Balance method for calculating the equilibrium phase composition of multicomponent systems. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a*, 3, 92-93
- [3] Kasenov, B.K., Aldabergenov, M.K., Pashinkin, A.S., Kasenova, Sh.B., Balakireva, G.T. & Adekenov S.M. (2008). Methods of applied thermodynamics in chemistry and metallurgy. *Karaganda: «Glasi»*
- [4] Nurumgaliev, A.Kh. (2007). Modeling and analysis in the Al-O-C system. *Technology of production of metals and secondary materials*, 2(12), 67-72
- [5] Glushko, V.P. (1971). Thermodynamic constants of substances. Moscow: Academy of Sciences of the USSR
- [6] Morachevsky, A.S., Sladkov, I.V. (1985). Thermodynamic calculations in metallurgy. Moscow: Metallurgy
- [7] Berezhnoy, A.S. (1970). Multicomponent systems of oxides. Kyiv: Scientific thought
- [8] Akberdin, A.A., Kim, A.S. & Sultangaziev, R.B. (2018). Experiment Planning in the Simulation of Industrial Processes. *Steel in Translation*, 48(9), 573-577. <https://doi.org/10.3103/S0967091218090024>
- [9] Akberdin, A., Kim, A., Sultangaziyev, R. & Karbayev M. (2020). Thermodynamic modeling of the borbarium ferroalloy smelting technological process. *Metalurgija*, 59(3), 333-336
- [10] Baisanov, S. (2020). Phase equilibrium thermodynamics in binary systems. *Proceedings of INFACON XIII - 13th International Ferroalloys Congress: Efficient Technologies in Ferroalloy Industry*

## Күлі жоғары көмірді пайдалана отырып кешенді қорытпаларды балқыту технологиясы және олардың болат және ферроқорытпалар өндірісінде қолданылуы мүмкіндіктерін модельдеу

Б.С. Келаманов\*, Д.А. Есенғалиев, А.Г. Бурумбаев, С.К. Кабылканов, Е.К. Самуратов

Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, Ақтөбе, Қазақстан

\*Корреспонденция үшін автор: [Kelamanov-b@mail.ru](mailto:Kelamanov-b@mail.ru)

**Андатпа.** Мақалада көп компонентті Cr-Si-Al-C жүйесінің термодинамикалық диаграммаларын талдаудың зерттеу нәтижелері келтірілген, мұнда термодинамикалық мәліметтер негізінде негізгі төрт компонентті Cr-Si-Al-C жүйесінің шекаралық үштік жүйелері салынған. Белгілі бір фазалардың әрқайсысы үшін сипаттамалар берілген, олардың көмегімен хром бар балқымалар құрамдарының жалпы жүйесінің нақты моделін олардың нормативтік фазалық құрамдарын есептей отырып жасауға болады.

Cr-Si-Al-C жүйесінің үшбұрыштары орнатылды, олар күлі жоғары көмірді қолдана отырып, алюминий силикохром қорытпасын балқыту кезінде алынған металл бұйымдарының құрамдарын модуляциялады. Модельдеу нәтижесінде Al-Cr-C, Cr-Si-C, үш компонентті жүйелерінің фазаларының негізгі компоненттері анықталды. Конденсацияланған және газ тәрізді фазаларды көрсететін көлемдер мен түс интегралдары анықталады. Кремний алюминий қорытпаларын өндіру технологиясы жоғары күл көмірінің күлінен оксидтерді кен термиялық пештердегі өз көміртегімен тотықсыздандыруға негізделген.

**Негізгі сөздер:** жоғары күлді көмір, ферросиликохром, төрт компонентті жүйе, термодинамикалық диаграмма, көміртек, көлем.

## Технология выплавки комплексных сплавов с использованием высокозольных углей и моделирование возможностей их применения в производстве стали и ферросплавов

Б.С. Келаманов\*, Д.А. Есенғалиев, А.Г. Бурумбаев, С.К. Кабылканов, Е.К. Самуратов

Актюбинский региональный университет имени К. Жубанова, Актөбе, Казахстан

\*Автор для корреспонденции: [Kelamanov-b@mail.ru](mailto:Kelamanov-b@mail.ru)

**Аннотация.** В статье представлены результаты исследования анализа термодинамических диаграмм многокомпонентной системы Cr-Si-Al-C, где на основе термодинамических данных построены граничные тройные системы базовой четырехкомпонентной системы Cr-Si-Al-C. В результате были определены компоненты конденсированных фаз многокомпонентной системы. Даны описания для каждой из определенных фаз, с помощью которых можно создать точную модель общей системы составов хромсодержащих расплавов с расчетом их нормативных фазовых составов.

Были установлены треугольные системы Cr-Si-Al-C, модулирующие составы получаемых композиций металлических изделий при выплавке алюмосиликохромового сплава с использованием высокозольных углей. В результате моделирования были выявлены основные составляющие фазы трехкомпонентных систем Al-Cr-C, Cr-Si-C. Определяются объемы и цветовые интегралы, указывающие на конденсированную и газообразную фазы. Технология получения кремнийалюминиевых сплавов основана на восстановлении оксидов из золы высокозольного угля собственным углеродом в руднотермических печах.

**Ключевые слова:** высокозольные угли, ферросиликохром, четырехкомпонентная система, термодинамическая диаграмма, углерод, объем.

Received: 26 May 2023

Accepted: 15 August 2023

Available online: 31 August 2023

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2023.i4.02>

## Processing of low-quality manganese-containing raw materials to obtain pellets for production ferromanganese alloys. Review

A.Ye. Tastanova, Ye.I. Kuldeyev, S.S. Temirova\*, G.Zh. Abdykirova, A.A. Biryukova

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

\*Corresponding author: [s.temirova@satbayev.university](mailto:s.temirova@satbayev.university)

**Abstract.** Substandard ores and technogenic wastes can be considered as an additional source of raw materials due to the limited resources of mineral raw materials with a high content of manganese. The article presents an overview of studies intended to process low-quality manganese-containing raw materials by beneficiation of them with the production of manganese concentrates, agglomeration of manganese fines with the formation of pellets, and smelting of agglomerates into ferromanganese alloys. The main raw material sources of manganese are characterized. Manganese ores are divided into three main types - oxide, siliceous and carbonate ones. The method to beneficiate the raw material is chosen depending on the raw material type. The application areas of manganese alloys are described - they are used in the form of ferromanganese and ferrosilicomanganese to produce steel and cast iron in ferrous metallurgy; as an alloying metal in bronze, brass, most aluminum and magnesium alloys in non-ferrous metallurgy. The beneficiation processes for low-quality manganese-containing raw materials - substandard ores and technogenic wastes are considered. A promising direction in the beneficiation of ferromanganese ores is magnetic separation. The extraction of manganese from technogenic sources - ore fines, sludge tailings of processing plants is of great ecological and practical importance. Methods for agglomeration of manganese fines with the production of pellets, briquettes, the influence of the content of acidic and basic oxides, the composition of binder materials on the properties of pellets are described. Data on the influence of various factors on the manganese ferroalloy smelting process, the reduction of manganese ore pellets, and the phase transformations occurring during the process are specified.

**Keywords:** *manganese-containing industrial waste, beneficiation, pellets, smelting, alloys.*

### 1. Введение

Спрос на марганцевые сплавы в различных отраслях промышленности определяет развитие технологий переработки марганцесодержащего сырья.

Крупнейшими резервами марганцевого сырья обладают ЮАР, Австралия, Бразилия и Украина. В 2019 году мировая добыча марганцевой руды достигла 65.4 млн тонн сырой руды. Основными производителями товарной марганцевой руды и концентратов являются ЮАР, Китай, Австралия, Гана и Габон [1, 2].

Мировые ресурсы марганца подразделяются на три основные категории: оксидные, кремнистые и карбонатные руды [3]. Методы гравитационного разделения применяются для кремнистых руд и используются в промышленной практике в Индии и Бразилии. Минералы железа всегда встречаются как примесь во всех видах марганцевых руд, их удаляют с помощью различных процессов магнитной сепарации. Карбонатные руды, добываемые в Украине, Китае и Южной Африке, обогащаются, в основном, с помощью процессов гравитационной и магнитной сепарации.

При извлечении Mn и Fe из железомарганцевых руд установлено, что увеличение разницы в магнетизме, растворимости или плавкости имеет решающее значение для разделения металлов [4].

Предложена классификация, согласно которой марганцевые руды подразделяются на богатые ( $> 3\%$  Mn, отношение Mn/Fe  $> 3$ ), руды со средним содержанием

Mn ( $15\% < \text{Mn} < 30\%$ , отношение Mn/Fe  $< 3$ ) и бедные ( $< 15\%$  Mn).

Выбор процесса обогащения марганцевых руд зависит от природы руды: кремнистая, карбонатная или оксидная [3]. Для окисленных руд требуется обеспечить необходимое соотношение Mn/Fe, поскольку железистые руды с соотношением Mn/Fe ниже 1.5 не подходят для металлургической переработки. Основные заводы по обогащению марганцевой руды, такие как GEMCO в Австралии (Groote Eylandt Mining Company часть группы South 32) и COMILOG в Габоне (часть группы Eramet), используют методы гравитационного разделения, такие, как методы плотной среды и отсадка.

При производстве марганцевых ферросплавов от руды до готовых сплавов теряется порядка 50% марганца, образуется большое количество побочных продуктов: шлаки, отсеvy мелких фракций рудного сырья и готовой продукции, шламы, пыли и ряд других материалов [5]. Так, с отвальными шламами процессов обогащения марганцевых руд теряется до 20% марганца, содержащего в руде.

Переработка отходов марганцевого производства имеет большое практическое и экологическое значение, так они представляют важный сырьевой источник марганца.

### 2. Применение ферромарганцевых сплавов

Марганец в основном используется в черной металлургии: в виде ферромарганца и ферросиликомарганца его

добавляют в сталь, чтобы повысить ее технические характеристики: ковкость, прочность, износоустойчивость [6]. Марганец необходим для процессов легирования, десульфурации, раскисления сталей. В цветной металлургии марганец используется как легирующий металл в составе бронзы, латуни, большинства алюминиевых и магниевых сплавов для улучшения их прочности и устойчивости к коррозии; при изготовлении сплава из марганца, меди и никеля, отличающегося высоким сопротивлением и востребованного в электротехнике. Силикомарганец (SiMn) применяется в основном в производстве стали в качестве источника кремния и марганца. Силикомарганец обычно содержит не менее 4% железа, более 30% марганца, более 8% кремния и не более 3% фосфора.

Мировое производство SiMn в 2019 году составляло 18.2 млн тонн. Крупнейшими странами-производителями являлись Китай, Индия, Украина [2]. Производство высокоуглеродистого ферромарганца в мире в 2019 году находилось на уровне 4.4 млн тонн. Лидирующие позиции занимали Китай, Индия и Япония.

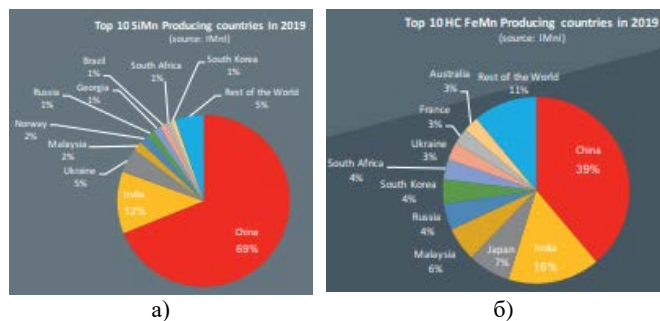


Рисунок 1. Страны-лидеры по производству силикомарганца (а) и высокоуглеродистого ферромарганца (б) [2]

Низкоуглеродистый силикомарганец представляет собой ферросплав следующего состава: не менее 55% марганца, 27% кремния, 4% железа, не более 0.1% фосфора, 0.1% углерода и 0.05% серы [6]. Низкоуглеродистый силикомарганец используется в производстве нержавеющей стали и специальных сортов углеродистой стали, таких, как сталь для ламинирования двигателей, содержание углерода в которых должно быть очень низким.

Таким образом, наибольшее применение среди марганцевых сплавов находит ферросиликомарганец. Потребление рафинированного ферромарганца определяется увеличением спроса на высокопрочную и специальную стальную продукцию, а также на использование его как заменителя металлического марганца.

### 3. Обогащение низкокачественного марганецсодержащего сырья

Растущий промышленный спрос на марганец делает актуальной разработку процессов извлечения марганца из низкосортных марганцевых руд и техногенных отходов [7-14].

Значительные различия в вещественном составе низкосортных марганецсодержащих руд и их минералогических характеристиках требуют выбора соответствующего процесса обогащения.

Ресурсы марганцевой руды с высоким содержанием железа становятся основным сырьевым источником марганца из-за сокращения запасов высокосортных марганце-

вых руд. Магнитная сепарация является перспективным направлением в обогащении железомарганцевых руд.

Для переработки низкосортной железосодержащей марганцевой руды с комплексным извлечением железа и марганца использована технология суспензионно-восстановительного обжига и магнитной сепарации (SRMS) [13]. Фазовые превращения минералов в процессе обжига исследовались с помощью рентгеноструктурного анализатора (XRD) и просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения (HRTEM). При оптимальных условиях восстановления: температура восстановления 680°C, время восстановления 30 мин, концентрация CO 20% и размер частиц -0.9 мм получен концентрат железа с содержанием железа 67.38% при извлечении 87.14% и марганцевый концентрат с содержанием марганца 30.51% при извлечении 87.02%.

Магнетит FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, преобразованный из гематита Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обогащался в концентрат магнитной сепарации, а манганозит MnO, трансформированный из пиролюзита MnO<sub>2</sub> и браунита Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·MnSiO<sub>3</sub>, – в хвосты магнитной сепарации. Предложенный процесс может обеспечить полную утилизацию компонентов железосодержащей марганцевой руды.

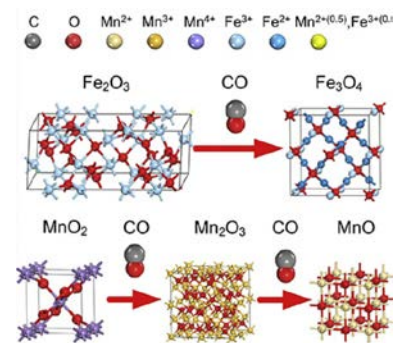


Рисунок 2. Реакция восстановления минералов [13]

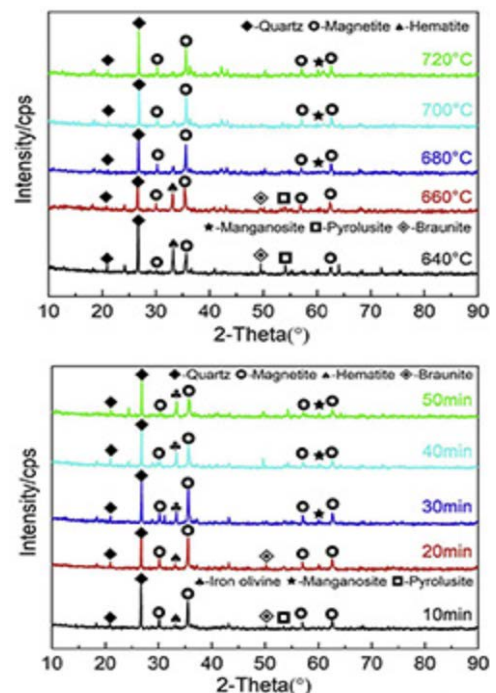


Рисунок 3. Фазовые превращения минералов железа и марганца [13]

Получены результаты по обогащению рудного сырья месторождения Чарагах (Иран), содержащего 17% пиролюзита, 78% кальцита и 4% кварца [16]. Посредством отсадочной машины получен пиролюзитовый концентрат с содержанием оксида марганца 20%, при последующей магнитной сепарации высокой интенсивности удалось повысить содержание MnO до 44.3% при извлечении 61.3%.

С применением магнитной сепарации после предварительного обжига марганцевой руды получен концентрат с достаточно высоким содержанием Mn ( $> 44\%$  Mn) и соотношением Mn/Fe ( $> 7.5$ ) [17]. Установлена корреляция между минералогией, содержанием Mn и Fe в руде и качеством полученного концентрата.

Предложен способ селективного восстановления низкосортной марганцевой руды с последующей магнитной сепарацией для получения марганцевого концентрата [18]. Оптимальные параметры: температура обжига  $1050^{\circ}\text{C}$ , время обжига 6 ч, крупность марганцевой руды 8-13 мм, отношение связанного углерода в угле к восстанавливаемому кислороду железа и марганца в марганцевой руде 2.5. При напряженности магнитного поля 100 мГл коэффициенты извлечения Mn (RMn), Fe (RFe) и общее содержание Mn (TMn) в немагнитном продукте достигают значений 71.00%, 93.60% и 56.20 масс. %, соответственно. Отношение Mn к Fe составляет до 10.85, что соответствует требованиям выплавки ферромарганцевых сплавов.

Обогащение двух видов индонезийских марганцевых руд с низким содержанием марганца было выполнено путем гравитационного разделения и восстановительно-обжигового процесса с последующей магнитной сепарацией для улучшения соотношения Mn/Fe [9]. Исследовано влияние размера частиц и температуры восстановительного обжига на процесс обогащения. Полученные продукты охарактеризованы с применением рентгенофлуоресцентного и рентгенодифракционного анализа. Установлено, что оксид марганца в форме пиролюзита ( $\text{MnO}_2$ ) обогащается легче, чем в форме пироксмангита ( $\text{MnSiO}_3$ ) и марганцевого гроссуляра ( $\text{Ca}_{1.3}\text{Mg}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ ). Оптимальные результаты получены в результате восстановительного обжига низкосортной марганцевой руды в  $-40+6^{\circ}\text{C}$  меш при температуре  $700^{\circ}\text{C}$  с последующим процессом магнитной сепарации, соотношение Mn/Fe в низкосортной марганцевой руде повысилось с 1.39 до 4.0.

При добыче высококачественного марганцевого сырья, содержащего пиролюзит, образуются отходы – хвосты пиролюзита, которые представляют собой важный вторичный ресурс для извлечения марганца [19]. Разработан метод эффективного извлечения марганца из пиролюзитовых хвостов путем их обжига с отходом титанового производства – копперас ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), являющимся восстановителем и сульфатирующим агентом, с последующим выщелачиванием водой. Результаты показали, что 89.8% Mn может быть извлечено при оптимальных условиях процесса: размер частиц 200-300 меш, температура обжига  $650^{\circ}\text{C}$ , соотношение меди и пиролюзитовых хвостов 3:1.

Таким образом, выбор способа обогащения марганцевого сырья зависит от типа руды, минералогического и вещественного состава, дисперсности и структуры материала.

#### 4. Способы агломерации марганцевой мелочи

При добыче, дроблении, обогащении и транспортировке богатых марганцевых руд около 30% сырья превращается в марганцевую рудную мелочь ( $-10$  мм) с низким содержанием марганца [5].

Мелкие частицы марганцевой руды, образующиеся на различных этапах переработки марганцевых руд, не могут непосредственно использоваться в печах при производстве ферросплавов, так как они могут нарушить поток CO- и CO<sub>2</sub>-газов через шихту, что приводит к снижению степени предварительного восстановления марганцевых соединений. Поэтому мелкие фракции должны быть агломерированы в более крупные куски, чтобы обеспечить равномерный поток газа. Это может быть достигнуто с помощью различных процессов.

Мелкие марганцевые руды (концентраты) и шламовые отходы подвергают окусковыванию с получением агломератов, брикетов и окатышей. Для получения окатышей обычно используют некондиционный концентрат мелкой фракции, в состав шихты также вводят некоторое количество различных видов связующих компонентов.

Исследованы плавящиеся и восстановительные свойства агломерата и окатышей, а также эффект добавления таких флюсов, как доломит и кварц [20]. Установлено, что повышенное содержание кислотных оксидов снижает температуру плавления и впоследствии увеличивает скорость восстановительных процессов.

Проведен сравнительный анализ основных геометаллургических характеристик кусковой руды из рудника Азул (Бразилия) и окатышей, изготовленных из мелких частиц, образующихся при обогащении этой кусковой руды [21]. Отмечено, что в окатышах содержание оксидов марганца больше, чем в кусковой руде. В окатышах явления дезинтеграции горячих и холодных частиц минимальны по сравнению с явлениями, обнаруженными в кусковой руде. Кусковая руда может быть эффективно восстановлена в твердом состоянии, в то время как большая часть марганцевых минералов в окатышах уже восстановлена до MnO. Сделан вывод, что окатыши могут использоваться в качестве источника марганца и действовать как агенты, способствующие увеличению проницаемости руды.

Получены окатыши класса до 6.4 мм, который подвергали восстановительному магнетизирующему обжигу при  $820-850^{\circ}\text{C}$ , доизмельчали до крупности  $-0.147$  мм и проводили магнитную сепарацию, затем окомковывали в тарельчатом грануляторе с добавкой в качестве связующего бентонита. Окатыши сушили, обжигали при температуре  $1300^{\circ}\text{C}$  и охлаждали. После отсева мелочи на плавку направляли окатыши класса 6.4-19.0 мм, которые по физическим свойствам удовлетворяли требованиям ферросплавного производства.

Описаны консолидационные свойства агломератов высокожелезистых марганцевых руд с естественной основностью [22]. Установлено, что для спекания руды с высоким содержанием Fe и Mn требуется высокая дозировка коксовой мелочи (около 9.9 масс. %). Методами рентгенофазового анализа (XRD) и сканирующей электронной микроскопии с элементами полуколичественного анализа (SEM-EDS) показано, что основные минеральные фазы в агломератах включают оксиды Fe-Mn ( $\text{Fe}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ), ферротейфрайт ( $\text{Fe, Mn}_2\text{SiO}_4$ ), Ca-, Al-, Mn-,

железосодержащие силикатные расплавы, небольшое количество гаусманнита ( $Mn_3O_4$ ) и свободного кварца ( $SiO_2$ ). Оптическая микроструктура и СЭМ-изображения показали, что оксиды Fe-Mn и силикатные расплавы, содержащие Ca, Al, Mn, Fe, и частицы ферротейфрита тесно взаимосвязаны друг с другом. Образование оксидов Fe-Mn и ферротейфрита способствует повышению прочности спекания.

Характеристики и поведение при прокаливании низкосортной марганцевой руды были изучены с помощью методов рентгенофлуоресцентного анализа (XRF), ex-situ XRD, in-situ XRD и SEM-EDS [23]. Эксперименты по прокаливанию проводились при температуре не выше  $900^\circ C$  в атмосфере воздуха и аргона. Доминирующими механизмами прокаливания являются термическое разложение и реактивная диффузия. Атмосфера и присутствие других элементов сильно влияют на реакции прокаливания Mn сырья. Биксбиит и гематит реагируют с гаусманнитом, магнетитом и более сложными фазами.

Исследованы превращения низкосортной марганцевой руды при обжиге на воздухе при температурах до  $1200^\circ C$  с применением методов XRD и TGA-DTA [24]. Выявлено, что  $MnO_2$  превращается в низший оксид  $Mn_5O_8$  при  $500^\circ C$ , а затем в биксбиит ( $Mn_2O_3$ ) при  $600^\circ C$ . Далее биксбиит переходит в гаусманнит ( $Mn_3O_4$ ) при  $800^\circ C$ . Повышение температуры обжига до  $900^\circ C$  индуцирует реакцию между гематитом и гаусманнитом и приводит к образованию небольшого количества твердого раствора ферритной шпинели  $MnFe_2O_4$ . При повышении температуры до  $1000^\circ C$  происходит образование твердого раствора браунита ( $Mn_7SiO_{12}$ ), который разлагается до родонита ( $MnSiO_3$ ) при  $1200^\circ C$ .

Установлено влияние основности (отношение  $CaO/SiO_2$ ) и содержания MgO на металлургические характеристики окатышей бразильского спекулярита [25]. Гранулы с различной основностью (от 0.12 до 1.20) и содержанием MgO (от 0.08% до 3.0%) подвергали испытаниям на RI (индекс восстанавливаемости) и RSI (индекс уменьшения набухания). С увеличением основности или содержания MgO значения RI и RSI улучшались. В диапазоне основности ниже 0.20 или выше 0.80 гранулы демонстрировали низкие значения RSI. В диапазоне основности от 0.20 до 0.80 происходило аномальное набухание, RSI превышал 20%, что объясняется появлением большего количества шлаков с низкой температурой плавления. При производстве окатышей с использованием бразильского спекулярита рекомендовано исключить для композиций основность от 0.20 до 0.80.

Проведено сравнение различных образцов мелкозернистой марганцевой руды для последующего производства агломератов способом спекания [26]. Анализ физико-химических свойств образцов марганцевой руды из Боснии (1) и Герцеговины (2) показали, что гранулометрия образцов влияет на их химический состав. Марганцевый агломерат 1 подходит для дальнейшего использования в производстве  $FeSiMn$  с точки зрения низкого содержания фосфора и подходящего фазового состава, агломерат 2 из-за высокого содержания  $SiO_2$  не соответствует по прочностным характеристикам.

При агломерации мелочи марганцевого сырья расходуется значительное количество кокса. Для уменьшения расхода кокса рекомендуется частичная замена его на углеводородсодержащие материалы [27, 28]. Проведены

исследования по агломерации марганцесодержащего сырья при соотношении кокса и нефтебитуминозной породы 1:1 и 1:2.

Агломераты, как спеченные, так и брикеты, часто используются в качестве сырья в печи с погруженной дугой, производящей ферромарганец. Известно положительное влияние агломератов на структуру потока газа, а также как охлаждающих агентов.

Таким образом, окатыши в качестве шихты доменной печи обладают следующими преимуществами: однородный размер и физическая прочность. Металлургические характеристики окатышей играют важную роль в снижении расхода кокса и удельного расхода электроэнергии, повышении производительности доменной печи и извлечении марганца. На качество окатышей влияет природа руды или концентрата, связанная с ними пустая порода, тип и количество добавляемых флюсов, и их последующая обработка. Эти факторы приводят к изменению физико-химических свойств сосуществующих фаз и их распределения при отверждении гранул. В технологии производства ферромарганца и силикомарганца применяют также предварительный подогрев шихтовых материалов, что обеспечивает условия для эффективного восстановления марганца и улучшает экономические показатели процесса.

## 5. Процесс плавки агломератов

Тонкодисперсное марганцевое сырье невозможно плавить непосредственно в печи с погруженной дугой, так как мелкие частицы будут препятствовать равномерному прохождению газа через шихту. Низкая газопроницаемость шихты приведет к снижению степени предварительного восстановления руды и увеличению углеродоемкости и энергоемкости процесса. Для использования мелочи марганцевой руды ее агломерируют в агломераты, окатыши или брикеты.

Исследованы плавящиеся и восстановительные свойства агломерата и окатышей, эффект добавления флюсов, таких, как доломит и кварц [20]. Установлено, что добавление кварца снижает температуру плавления из-за образования легкоплавких силикатов марганца. Высокое содержание кварца также приводит к снижению энергии активации процессов плавления и восстановления.

Доломит оказывает противоположный эффект, повышая температуру плавления. Энергия активации повышается с увеличением содержания доломита, что приводит к более медленному восстановлению. Гранулы с естественным высоким содержанием CaO и MgO также имеют низкую скорость плавления/восстановления. Агломерат с высоким содержанием  $SiO_2$  имеет самую высокую скорость плавления и восстановления среди исследованных сырьевых материалов.

Высокое содержание кислотных оксидов приводит к снижению температуры плавления и увеличению количества жидкой фазы, доступной для восстановления. Наличие легкоплавких силикатных и алломинатных фаз в сырье приводит к снижению температуры плавления и повышению скорости восстановления соединений марганца в большей степени, чем  $SiO_2$ , добавляемый в шихту.

С использованием высокотемпературной углеродной трубчатой печи исследовано восстановление окатышей марганцевой руды, содержащих углерод [29]. Результаты

экспериментов показали, что процесс восстановления металлов происходит в две стадии: скорость взаимодействия на первой стадии определялась химическими реакциями между FeO, MnO и углеродным восстановителем, энергия активации составляла 28.85 кДж/моль. На второй стадии, когда углеродный восстановитель заменялся CO, скорость реакции регулировалась диффузией CO в твердые продукты, и соответствующая энергия активации составляла 86.56 кДж/моль. Скорость реакции второй стадии была меньше, чем первой.

Высокая пористость угольных окатышей влияет на механическую прочность и степень предварительного восстановления, в то время как форма и размер углеродистых окатышей оказывают сильное влияние на сегрегацию и газопроницаемость при восстановлении руды.

Изучена реакционная способность египетских марганцевых руд для использования в производстве ферромарганцевых сплавов в электродуговой печи с погруженным [30]. Установлено, что основными минералогическими фазами трех руд являются пиролюзит  $MnO_2$  и гематит  $Fe_2O_3$ . Определена пористость выбранных марганцевых руд. Реакционная способность руд определялась путем их предварительного восстановления смесью газов CO и  $CO_2$  при 900°C и 1100°C с использованием термовесов. Восстановленные руды исследовали с помощью рентгенофазового анализа и сканирующего электронного микроскопа. Результаты показали, что пиролюзит в рудах с высоким и средним содержанием марганца полностью превращается в MnO при 1100°C, в рудах с низким содержанием марганца формируются MnO и  $Mn_3O_4$ . Следовательно, руды с высоким и средним содержанием  $MnO_2$ , как более реакционноспособные, востребованы в производстве высокоуглеродистого ферромарганца.

Железистые марганцевые руды содержат высокие концентрации железа и имеют низкое соотношение Mn/Fe и не подходят для производства силикомарганца стандартного качества [31]. Термохимическое моделирование процесса плавки силикомарганца с использованием рудной смеси из железомарганцевой руды (60 мас. %) и шлака производства высокоуглеродистого ферромарганца (40 мас. %) успешно предсказало химический состав шлака и его влияние на распределение Mn и Si между шлаком и сплавом.

Сплав силикомарганца SiMn является наиболее востребованным среди марганцевых сплавов. Силикомарганец получают путем совместного плавления в погружной электродуговой печи источников кремния, марганца, железа и углеродсодержащего восстановителя, обычно угля и кокса [6]. Основными источниками марганца являются марганцевая руда и железомарганцевый шлак, являющийся побочным продуктом производства ферромарганца. Источниками кремния являются природный кварц (речной гравий) или шлак, закупаемый у производителей ферросилиция. Сырье объединяется в шихту (которая может также включать древесную щепу, доломит и флюс) и вводится в печь, где система электрического трансформатора подает сильноточный низковольтный ток в шихту через углеродные электроды. Заряд нагревается до температуры 1300-1400°C. Примеси из руды или других источников марганца высвобождаются и образуют шлак, который поднимается вверх печи и плавает поверх расплавленного силикомарганца.

После плавки расплавленный силикомарганец и шлак удаляют («выпускают») из печи. Расплавленный силикомарганец заливают в большие формы (так называемые «отливы»), где он охлаждается и затвердевает. После того, как сплав затвердеет, кокилы опорожняют, а сплав измельчают на мелкие кусочки и просеивают до достаточно однородных размеров. На рисунке 4 представлен основной процесс производства силикомарганца и ферромарганца на заводе Eramet Marietta.

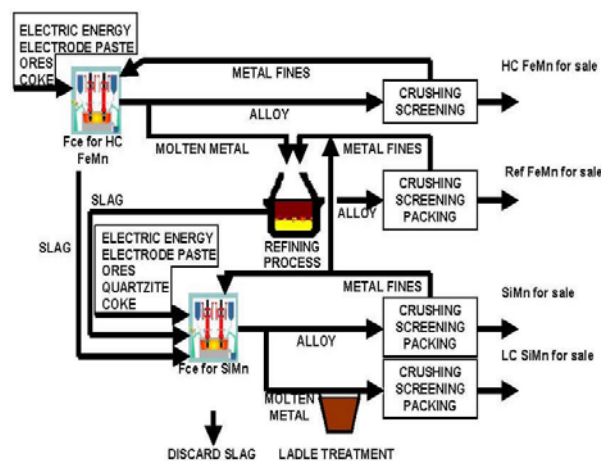


Рисунок 4. Технологическая схема [6]

Силикаты марганца, образующиеся в процессе предварительной обработки марганцевых руд, являются основными соединениями для получения SiMn [32]. Предполагается, что марганец и кремний в силикатах восстанавливаются углеродом до  $Mn_7C_3$  и SiC, соответственно, а затем карбиды взаимодействуют с образованием сплава. Синтезирован  $MnSiO_3$ , а затем с применением методов рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии и термодинамического анализа исследована реакция взаимодействия силиката марганца с углеродом и предложен механизм восстановления  $MnSiO_3$ . Показано, что  $MnSiO_3$  сначала был восстановлен до карбидов марганца и  $SiO_2$ , а затем  $SiO_2$  был восстановлен карбидами с образованием сплава SiMn. Промежуточный продукт  $Mn_7C_3$  играет решающую роль, поскольку  $SiO_2$  легче восстанавливается расплавленным  $Mn_7C_3$ , чем углеродом. Кроме того, выявлено разложение сплава SiMn до керамики SiC при 1700°C, что свидетельствует о хрупкости промышленного продукта из сплава SiMn.

Изучено каталитическое действие  $Na_2CO_3$  на восстановление железомарганцевой шпинели ( $MnFe_2O_4$ ) с использованием биоугля в качестве восстановителя [33]. Термодинамический анализ показал, что  $MnFe_2O_4$  можно восстановить до MnO и Fe при 500-700°C. Экспериментально установлено, что железомарганцевая шпинель подвергалась ступенчатому восстановлению при 1050°C в течение 30 мин. Эффективность восстановления была значительно улучшена при добавлении 5 мас. %  $Na_2CO_3$ , о чем свидетельствует более высокая степень металлизации железа. Добавление  $Na_2CO_3$  также привело к снижению начальной температуры реакции восстановления примерно на 200°C. Расчеты показали, что в результате реакции между  $Na_2CO_3$  и кластером  $C_4$  из биоугля на поверхности  $Na_2CO_3$  образуются кислородные вакансии.

Затем эти вакансии заполняются атомами кислорода  $\text{CO}_2$ , образуя  $\text{CO}$ , который десорбировался с поверхности  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до того, как он участвовал в восстановлении. Создавая кислородные вакансии в результате реакции с углеродом,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  играет каталитическую роль в процессе восстановления.

Рассмотрены особенности технологии выплавки силикомарганца в шахтной рудно-термической печи, распределение токов, температурный и шлаковый режимы [34]. Предложен механизм восстановления марганца и кремния, в котором ведущую роль играют образующиеся в коксовом слое комплексы, состоящие из капель высокоуглеродистого расплава  $\text{Fe-C-Mn}$  и заключенных внутри них мелких частиц углеродистого восстановителя. Показано, что при прохождении таких капель-комплексов через слой шлакового расплава осуществляется довосстановление марганца и кремния из шлака. Проведены промышленные испытания полукокса при выплавке ферросиликомарганца в печах РКО-25 на Таразском металлургическом заводе (Казахстан) и заводе Geoferrmetal (Грузия), которые показали высокую технико-экономическую эффективность применения полукокса взамен 50% коксового орешка.

В промышленной практике для плавки ферросплавов, в основном, применяют доменный кокс и отходы, образующиеся при его сортировке. Одним из таких отходов является коксовый орех, который применяется в качестве восстановителя [35]. Исследована возможность замены коксового орешка высокозольным коксом из углей Куу-чекского месторождения для выплавки ферросиликомарганца. Зола куучекского кокса содержит более 60% диоксида кремния, что позволяет снизить расход кварцита, используемого при промышленной выплавке ферросиликомарганца. Содержание глинозема более 20% в золе кокса приводит к повышению температуры начала шлакообразования и образованию относительно тугоплавких глиноземистых шлаков. Это способствует интенсификации электротермического процесса выплавки ферросиликомарганца. Получена опытная партия ферросиликомарганца состава, в масс. %:  $\text{Mn} - 69.59$ ;  $\text{Si} - 18.09$ ;  $\text{P} - 0.11$ ;  $\text{S} - 0.018$ ;  $\text{C} - 2.2$ . Этот состав соответствует ферросиликомарганцу марки  $\text{MnSi}_{17}$  по ГОСТ 4756-91. Коэффициенты извлечения марганца и кремния составили 87.2% и 38.9%, соответственно.

Осуществлена выплавка рафинированных марок ферромарганца с применением кремнийалюминиевого восстановителя [36]. Установлена возможность получения среднеуглеродистого ферромарганца марки  $\text{FeMn-80C20LP}$  (ИСО 5446-80). Степень извлечения и эффективного использования основных элементов достигает 51.1-51.2% марганца, 54.5-59.8% кремния и 82.5-89.5% алюминия. В связи с тем, что содержание марганца в ферромарганце зависит от его содержания в восстановителе, необходимо использовать алюмосиликомарганец с содержанием марганца не менее 40-45% и высокозольные угли с зольностью менее 42%.

Одним из возможных способов использования побочных продуктов металлургического производства, таких, как металлический лом, шлак, колошниковая пыль и другие отходы, является их использование в качестве сырья для производства промышленных металлов или сплавов. Проведены эксперименты по получению ферросиликомарганцевого сплава с использованием в

качестве сырья марганцевой руды и медеплавильного шлака [37]. Марганцевую руду, медеплавильный шлак и уголь смешивали в различных пропорциях. Смеси прессовали в брикеты на гидравлическом прессе, фотографии брикета до и после восстановления, металлопродукции и шлака представлены на рисунке 5.

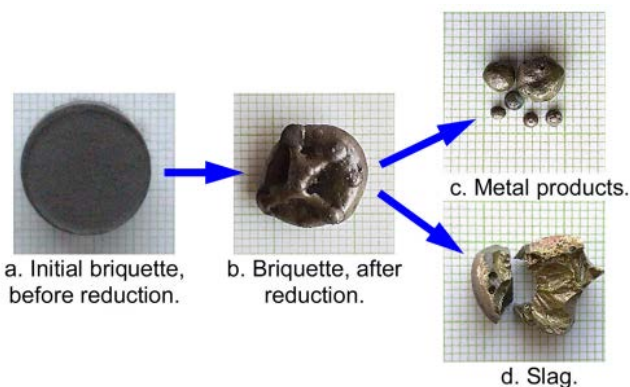


Рисунок 5. Типичный брикет до и после восстановления, 1550°C [37]

Брикеты были восстановлены битуминозным углем при температурах выдержки 1450, 1500 и 1550°C. Установлено, что при добавке меди в плавку до 60% содержание и извлечение марганца и кремния в металлическом продукте увеличиваются с повышением температуры, а железа и меди уменьшаются.

Проведены эксперименты по плавке силикомарганца с использованием рудной смеси, состоящей из железисто-марганцевой руды и шлака высокоуглеродистого ферромарганца, на основе моделирования термодинамического равновесия [31].

Эксперименты по плавке проводились в погружной дуговой печи, состоящей из графитового тигля и графитового электрода, стойки держателя электрода, опорной плиты и огнеупорной оболочки. Во время работы электрод и базовая углеродная пластина были подключены к фазовой точке и нейтральной точке источника переменного тока соответственно (рисунок 6).

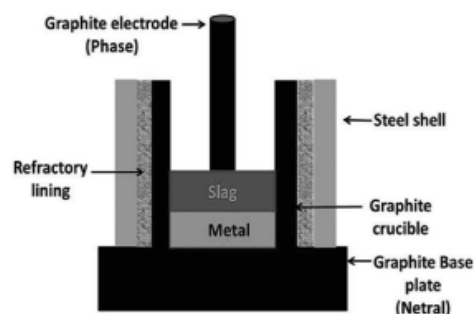


Рисунок 6. Схема экспериментальной установки для исследования плавки [31]

Термодинамические расчеты, основанные на доступных базах данных термодинамики, были использованы для прогнозирования теоретической основности входной шихты и входного значения  $R$  ( $\text{CaO} + \text{MgO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ , в масс. %) для оптимального извлечения сплава. Термодинамическое моделирование процесса успешно предсказало химический состав шлака и его влияние на распределе-



ние Mn и Si между шлаком и сплавом. Этот метод может быть распространен на другие процессы плавки ферросплавов на основе кремния.

Изучено влияние содержания Mg на микроструктуру и механические свойства сплава Al-xMg-2.0Si-0.6Mn [38]. Микроструктуру, фазовый состав и морфологию излома сплава определяли методами сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Установлено, что с увеличением содержания Mg увеличивается количество упрочняющих фаз. При содержании 5% Mg сплав имеет максимальный предел прочности при растяжении и предел текучести 227.22 МПа и 136.55 МПа, соответственно. Кроме того, выявлено, что точечная фаза Mg<sub>2</sub>Si существует в сплаве и сосуществует с точечной  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>(Fe, Mn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>. Из фазовой диаграммы следует, что фаза  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>(Fe, Mn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> является вероятным субстратом для зарождения фазы Mg<sub>2</sub>Si.

Синтезирован марганцевый агломерат из шлака производства FeSiMn и марганцевых концентратов, полученных из низкосортных марганцевых руд, с размером частиц 0-2 мм [5]. Конечный марганцевый агломерат, содержащий 32.3% Mn и 28.3% SiO<sub>2</sub>, был добавлен как часть загрузки при производстве FeSiMn.

Исследована кинетика селективного окисления сплавов железо-марганец-кремний с различным содержанием кремния при температуре 700°C и парциальном давлении кислорода 2.9·10<sup>-22</sup> бар в течение до 2 часов [39]. Установлен линейный прирост массы с течением времени. Предполагается, что поглощение кислорода является стадией, контролирующей скорость реакции. Глубина окисления, особенно вдоль границ зерен, значительно возрастает с увеличением содержания кремния. Выявлены различия в микроструктуре и приповерхностной химии сплавов в зависимости от содержания кремния. Результаты указывают на решающую роль тонкого оксидного слоя, твердого раствора между FeO и MnO, в процессе окисления.

Наиболее широко используемым методом производства металлического марганца является пирометаллургический способ плавления марганцевых концентратов в рудно-термической печи. Исследования, проведенные по электроплавке агломератов и окатышей, полученных из рудной мелочи и шламов, показали эффективность их использования для производства ферромарганцевых сплавов. Проведено термохимическое моделирование процесса плавки для расчета химического состава шлака и распределения основных элементов между шлаком и сплавом. Показано, что процесс восстановления марганца зависит от ряда факторов: конструкции печи, температурного и шлакового режимов, плавящихся и восстановительных свойств марганцевого сырья, природы восстановителей и флюсовых материалов.

## 6. Выводы

Накопление твердых промышленных отходов создает серьезные экологические проблемы, такие, как загрязнение почвы, грунтовых вод и воздушной среды, оказывает вредное воздействие на здоровье человека. В связи с этим переработка и извлечение ценных компонентов из техногенных источников – рудной мелочи, шламовых хвостов обогатительных фабрик, горных отвалов представляет актуальную экологическую и технологическую задачу.

Вовлечение в промышленную переработку техногенных отходов позволит повысить эффективность марганцевого производства. Доизвлечение марганца из рудной мелочи, шламов гравитационного обогащения марганцевых руд, шламов производства марганцевых сплавов и совершенствование технологических процессов выплавки марганцевых ферросплавов обеспечит повышение сквозного извлечения марганца из минерального сырья.

## Финансирование

Исследование финансировалось Комитетом по науке Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP09258880).

## Литература / References

- [1] U.S. Geological Survey. (2022). Mineral commodity summaries. Retrieved from (accessed on 12 April 2023): <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022-manganese.pdf>
- [2] International Manganese Institute. (2019). [Mn] Annual Review. Retrieved from (accessed on 12 April 2023): [https://www.manganese.org/wp-content/uploads/2021/04/IMnI-2019-Annual-Review\\_ENG.pdf](https://www.manganese.org/wp-content/uploads/2021/04/IMnI-2019-Annual-Review_ENG.pdf)
- [3] Singh, V., Chakraborty, T. & Tripathy, S.K. (2020). A Review of Low-Grade Manganese Ore Upgradation Processes. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 41(6), 417-438. <https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1634567>
- [4] Liu, B., Zhang, Y., Lu, M., Su, Z., Li, G. & Jiang T. (2019). Extraction and separation of manganese and iron from ferruginous manganese ores. A review. *Minerals Engineering*, 131, 286-303. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.016>
- [5] Dashevskii, V.Ya., Aleksandrov, A.A., Zhuchkov, V.I. & Leont'ev, L.I. (2020). Problem of manganese in russian metallurgy. *Izvestiya VUZov. Ferrous Metallurgy*, 63(8), 579-590. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-8-579-590>
- [6] United States International Trade Commission. (2019). Silico-manganese from India, Kazakhstan, and Venezuela Investigation § Nos. 731-TA-929-931 (Third Review). Retrieved from (accessed on 12 April 2023): [https://www.usitc.gov/publications/701\\_731/pub4881.pdf](https://www.usitc.gov/publications/701_731/pub4881.pdf)
- [7] Shekhar, S., Sinha, S., Mishra, D., Agrawal, A. & Sahu, K.K. (2021). Extraction of manganese through baking-leaching technique from high iron containing manganese sludge. *Materials Today: Proceedings*, 46(3), 1499-1504. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.637>
- [8] Singh, V., Biswas, A. (2017). Physicochemical processing of low-grade ferruginous manganese ores. *International Journal of Mineral Processing*, 158, 35-44. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.11.013>
- [9] Nurjaman, F., Amarella, S., Noegroho, A., Ferdian, D. & Suharno B. (2017). Beneficiation of two different low-grade Indonesian manganese ores to improve the Mn/Fe ratio. *AIP Conference Proceedings*, 1823(1), 020021. <https://doi.org/10.1063/1.4978094>
- [10] Kenzhaliyev, B.K. (2019). Innovative technologies providing enhancement of nonferrous, precious, rare and rare earth metals extraction. *Complex Use of Mineral Resources*, 310(3), 64-75. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.30>
- [11] Yessengaliyev, D.A., Baisanov, A.S., Dossekenov, M.S., Kelamanov, B.S. & Almabekov, D.M. (2022). Thermophysical properties of synthetic slags of the FeO – MnO – CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> system. *Complex Use of Mineral Resources*, 323(4), 38-45. <https://doi.org/10.31643/2022/6445.38>
- [12] Shevko, V.M., Aitkulov, D.K., Badikova, A.D., Tuleyev, M.A. (2021). Ferroalloy production from ferrosilicon manganese dusts. *Complex Use of Mineral Resources*, 318(3), 43-50. <https://doi.org/10.31643/2021/6445.27>

- [13] Zholdasbay, Ye.Ye., Tazhiev, Ye.B., Argyn, A.A., Kaplan, A.V., Koishina, G.M. & Dosmukhamedov N.K. (2023). Selection and justification of charge preparation based on manganese waste from ore dressing. *Engineering Journal of Satbayev University*, 145(2), 13-19. <https://doi.org/10.51301/ejsu.2023.i2.02>
- [14] Mukhambetgaliyev, 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. *Vestnik KazNRTU*, 143(6), 64-70. <https://doi.org/10.51301/vest.su.2021.i6.09>
- [15] Yuan, S., Zhou, W., Han, Y. & Li Y. (2020). An innovative technology for full component recovery of iron and manganese from low grade iron-bearing manganese ore. *Powder Technology*, 373, 73-81. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.06.032>
- [16] Mehdilo, A., Irannajad, M. & Hojjati-Rad M.R. (2013). Characterization and beneficiation of iranian low-grade manganese ore. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 49(2), 725-741. <https://doi.org/10.5277/ppmp130230>
- [17] Elliott Richard, Barati Mansoor. (2020). A review of the beneficiation of low-grade manganese ores by magnetic separation. *The Canadian Journal of Metallurgy and Materials Science*, 59(1), 1-16. <https://doi.org/10.1080/00084433.2020.1711654>
- [18] Gao Lihua, Zhenggen Liu, Mansheng Chu, Ran Wang, Zhihao Wang, Cong Feng. (2019). Upgrading of low-grade manganese ore based on reduction roasting and magnetic separation technique. *Separation Science and Technology*, 54(1), 195-206. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1504795>
- [19] Yang Chen, Duan Xinxu, Zhang Xiufeng, Rohani Sohrab, Wu Hongli, He Minyu, Gao Yuxiang, Liu Qingai, Yang Jian, Kong Ming, Liu Weizao. (2023). Acid-free extraction of manganese from pyrolusite tailings by in situ redox interaction with waste copperas. *Process Safety and Environmental Protection*, 169, 149-158. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.11.026>
- [20] Brynjulfson, T., Tangstad, M. (2013). Melting and reduction of manganese sinter and pellets. *Proceedings of the Thirteenth International Ferroalloys Congress «Efficient technologies in ferroalloy industry»*, Almaty, Kazakhstan
- [21] Faria, G.L., Tenório, J.A.S., Jannoti, Jr. N. & da S. Araújo, F.G. (2015). A geometallurgical comparison between lump ore and pellets of manganese ore. *International Journal of Mineral Processing*, 137, 59-63. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.03.003>
- [22] Zhang Yuanbo, Liu Bingbing, You Zhixiong, Su Zijian, Luo Wei, Li Guanghui. (2016). Consolidation Behavior of High-Fe Manganese Ore Sinters with Natural Basicity. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 37(5), 333-341. <https://doi.org/10.1080/08827508.2016.1218870>
- [23] Cheraghi Alireza, Becke Hanka, Eftekhari Hosna, Yoozbashizadeh Hossein, Safarian Jafar. (2020). Characterization and calcination behavior of a low-grade manganese ore. *Materials today communications*, 25, 101382. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101382>
- [24] Ali Heba, Mohamed El-Sadek, Hesham Ahmed. (2023). Investigation of transformations of low-grade manganese ore during the roasting process. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 132(1), 62-72. <https://doi.org/10.1080/25726641.2022.2161736>
- [25] Zhu, D., Chun, T., Pan, J. & Zhang J. (2013). Influence of basicity and MgO content on metallurgical performances of Brazilian specularite pellets. *International Journal of Mineral Processing*, 125, 51-60. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.09.008>
- [26] Semanová Zuzana, Legemza Jaroslav. (2014). Analysis and use of Mn ore fines. *Acta Metallurgica Slovaca*, 20(4), 402-409. <https://doi.org/10.12776/ams.v21i1.554>
- [27] Zhunusov, A., Tolymbekova, L., Abdulabekov, Ye., Zholdubayeva, Zh. & Bykov P. (2021). Agglomeration of manganese ores and manganese containing wastes of Kazakhstan. *Metallurgija*, 60(1-2), 101-103. <https://hrcak.srce.hr/file/357485>
- [28] Zhunusov, A., Bykov, P., Kenzhebekova, A., Zhunusova, A., & Rahmat, A. N. (2023). Study of the isothermal kinetics of reduction of sinter from mill scale. *Complex Use of Mineral Resource*, 328(1), 59-67. <https://doi.org/10.31643/2024/6445.07>
- [29] Zhang, Bo, Xue, Zheng-Liang. (2013). Kinetics Analyzing of Direction Reduction on Manganese Ore Pellets Containing Carbon. *International Journal of Nonferrous Metallurgy*, (2), 116-120. <https://doi.org/10.4236/ijnm.2013.23017>
- [30] Fahim, M., El Faramawy, H., Ahmed, A., Ghali, S. & Kandil, A. (2013). Characterization of Egyptian Manganese Ores for Production of High Carbon Ferromanganese. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 1(2), 68-74. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2013.12013>
- [31] Sahu Nilamadhaba, Biswas Arijit, Kapure Gajanan U, Randhawa Navneet Singh. (2019). Thermochemical analysis of smelting of ferruginous manganese ore for silicomanganese production. *Calphad*, 66, 101637. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.101637>
- [32] Zhang Li, Liu Bingbing, Zhang Yuanbo, Han Guihong, Huang Junjie, Ye Jing & Li Yuelong. (2021). New perspective on the interface reaction and morphology evolution in the reduction of manganese silicate for silicomanganese alloy production. *Applied Surface Science*, 539, 148210. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148210>
- [33] Ye Qing, Peng Zhiwei, Li Guanghui, Liu Yong, Liu Mudan, Ye Lei, Wang Liancheng, Rao Mingjun, Jiang Tao, Zhao Boxin. (2021). Catalytic role of sodium carbonate in reduction of ferromanganese spinel. *Powder Technology*, 377, 20-28. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.08.070>
- [34] Yakushevich, N.F., Strakhov, V.M., Volodin, O.N., Slepnev, V.V. & Gorbachenko I.V. (2018). Peculiarities of silicomanganese smelting technology and its efficiency increase by semi-coke application. *Ferrous metallurgy bulletin*, 11, 58-68. <https://doi.org/10.32339/0135-5910-2018-11-58-68>
- [35] Gabdullin, S., Baisanov, S., Kim, S. & Mukhtar A. (2021). Melting of ferrosilicon manganese with the use of high ash rock coal as a reducing agent. *Metallurgija*, 60(1-2), 82-84
- [36] Issagulov, A., Ospanov, N., Bayssanov, A., Makhambetov, Ye. & Issagulova D. (2016). Studying possibility of smelting refined ferromanganese grades using silicon aluminum reducer. *Metallurgija*, 55(4), 709-711
- [37] Zulhan Zulfiadi, Fauzian Irfan Muhammad, Hidayat Taufiq. (2020). Ferro-silico-manganese production from manganese ore and copper smelting slag. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(6), 13625-13634. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.09.079>
- [38] Yan Xuanjie, Sui Yudong, Zhou Hao, Sun Wenwen, Jiang Yehua, Wang Qudong. (2023). Influence of the Mg content on the microstructure and mechanical properties of Al-xMg-2.0Si-0.6Mn alloy. *Journal of Materials Research and Technology*, 23, 3880-3891. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.02.046>
- [39] Zhang Xue, da Silva, Cauê Corrê, Zhang Siyuan, Prabhakar Manoj, Lu Wenjun, Vogel Alexandra, Rohwerder Michael. (2021). Investigation of selective oxidation during cooling of hot-rolled iron-manganese-silicon alloys. *Corrosion Science*, 186, 109466. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109466>

## Құрамында төмен сапалы марганеці бар шикізаттарды өңдеу арқылы ферромарганеці қорытпа өндірісіне арналған түйіршіктер алу. Шолу

А.Е. Тастанова, Е.И. Көлдеев, С.С. Темирова\*, Г.Ж. Абдыкирова, А.А. Бирюкова

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

\*Корреспонденция үшін автор: [s.temirova@satbayev.university](mailto:s.temirova@satbayev.university)

**Андатпа.** Құрамында марганец мөлшері жоғары минералдық шикізат ресурстарының шектеулі болуына байланысты сапасыз кендер мен техногендік қалдықтарды қосымша шикізат көзі ретінде қарастыруға болады. Мақалада құрамында марганеці бар шикізаттан марганец концентраттарын алу арқылы байыту, марганец ұсақтарын агломерациялау және агломераттарды ферромарганец түйіршік қорытпаларын балқыту арқылы өңдеу бойынша зерттеулерге шолу жасалған. Марганецтің негізгі шикізат көздері сипатталған. Марганец кендері үш негізгі түрге бөлінеді: оксидті, кремнийлі және карбонатты. Шикізаттың түріне байланысты, байыту әдісінің таңдауы жүзеге асырылады. Марганец қорытпаларының қолдану аймақтары сипатталған: кара металлургияда болат пен шойын өндірісінде ферромарганец және ферросиликомарганец қолданады, түсті металлургияда қола, жез, алюминий және магний қорытпаларының көпшілігінде легирленген қосалқы металл ретінде қолданылады. Құрамында марганец бар төмен сапалы шикізатты - кондициялық емес кендер мен техногендік қалдықтарды байыту процестері қарастырылған. Темір-марганец кендерін байытудың перспективалық бағыты магниттік сепарация болып табылады. Марганеці техногендік көздерден - кенді ұсақ заттардан, байыту фабрикаларының шламды қалдықтарынан алу маңызды экологиялық және практикалық маңызы бар. Марганец ұсақ-түйектерін, брикеттерді алу арқылы агломерациялау әдістері, қышқыл және негізгі оксидтер құрамының, байланыстырушы материалдардың құрамының түйіршіктердің қасиеттеріне әсері сипатталған. Әр түрлі факторлардың марганец ферроқорытпаларын балқыту процесіне, марганец кені түйіршіктерін қалпына келтіруге және процесс барысында болатын фазалық өзгерістерге әсері туралы мәліметтер келтірілген.

**Негізгі сөздер:** құрамында марганец бар техногендік қалдықтар, байыту, түйіршіктер, балқыту, қорытпалары.

## Переработка низкокачественного марганецсодержащего сырья с получением окатышей для производства ферромарганцевых сплавов. Обзор

А.Е. Тастанова, Е.И. Кульдеев, С.С. Темирова\*, Г.Ж. Абдыкирова, А.А. Бирюкова

Satbayev University, Институт металлургии и обогащения, Алматы, Казахстан

\*Автор для корреспонденции: [s.temirova@satbayev.university](mailto:s.temirova@satbayev.university)

**Аннотация.** В связи с ограниченностью ресурсов минерального сырья с высоким содержанием марганца некондиционные руды и техногенные отходы могут рассматриваться в качестве дополнительного сырьевого источника. В статье представлен обзор исследований по переработке низкокачественного марганецсодержащего сырья путем его обогащения с получением марганцевых концентратов, агломерации марганцевой мелочи с формированием окатышей и плавки агломератов на ферромарганцевые сплавы. Охарактеризованы основные сырьевые источники марганца. Марганцевые руды, подразделяются на три основных типа: оксидные, кремнистые и карбонатные. В зависимости от типа сырья осуществляется выбор способа его обогащения. Описаны области применения сплавов марганца: в черной металлургии их используют в виде ферромарганца и ферросиликомарганца при производстве стали и чугуна; в цветной металлургии как легирующий металл в составе бронзы, латуни, большинства алюминиевых и магниевых сплавов. Рассмотрены процессы обогащения низкокачественного марганецсодержащего сырья – некондиционных руд и техногенных отходов. Перспективным направлением в обогащении железомарганцевых руд является магнитная сепарация. Важное экологическое и практическое значение имеет извлечение марганца из техногенных источников – рудной мелочи, шламовых хвостов обогатительных фабрик. Описаны способы агломерации марганцевой мелочи с получением окатышей, брикетов, влияние содержания кислотных и основных оксидов, состава связующих материалов на свойства окатышей. Приведены данные по влиянию различных факторов на процесс плавки марганцевых ферросплавов, восстановлению окатышей марганцевой руды и фазовым превращениям, происходящим в ходе процесса.

**Ключевые слова:** марганецсодержащие техногенные отходы, обогащение, окатыши, плавка, сплавы.

Received: 13 May 2023

Accepted: 15 August 2023

Available online: 31 August 2023

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2023.i4.03>

## Development of a method for directed modification of thin-film nitride coatings to enhance resistance to corrosion processes of steels and alloys

K.K. Kadyrzhanov<sup>1\*</sup>, A.L. Kozlovskiy<sup>1,2</sup>, D.B. Borgekov<sup>1,2</sup>, A.I. Popov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Engineering Profile Laboratory, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

<sup>2</sup>Laboratory of Solid-State Physics, The Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan

<sup>3</sup>Institute of Solid-State Physics, University of Latvia, Riga, Latvia

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

**Abstract.** In recent years, much attention has been paid to research in the field of increasing resistance to external influences, including the corrosion resistance of steels and alloys exposed to aggressive environments or high temperatures. Interest in this area is due to the need to increase the service life of steel products, which will reduce the cost of most technological processes. The most promising methods for improving the strength characteristics, as well as resistance to corrosion degradation, are the application of various protective coatings to steel, among the variety of which one can single out nitride coatings that are highly resistant to corrosion and degradation caused by exposure to aggressive media. Also, one of the ways to increase resistance to external influences is the methods of changing the dislocation density in the near-surface layer, which make it possible to create a barrier layer for the penetration of oxygen and moisture through the protective coating. Based on the proposed corrosion protection methods, this paper considers the possibilities of combining the methods of applying nitride coatings and subsequent ionic modification in order to create a barrier protective layer against corrosion of 316L stainless steel. During the studies conducted, it was found that the magnetron deposition of a nitride coating (TiN) on the surface of stainless-steel leads to a hardness growth by 10-13 %, and the subsequent ion modification, performed by the action of low-energy N<sup>2+</sup> ions on the nitride coating with different irradiation fluence, leads to an increase in strength by 50-70 % compared to the initial value. As a result of corrosion tests to maintain the stability of strength properties, it was found that the most effective influence of ion irradiation is a fluence of 5×10<sup>13</sup>-10<sup>14</sup> ion/cm<sup>2</sup>, leading not only to maximum hardening, but also to an increase in the corrosion potential, the alteration of which indicates a decrease in the degradation rate.

**Keywords:** ion modification, TiN thin films, dislocation density, stress resistance, hardness, crack resistance.

### 1. Introduction

As is known, one of the most common types of steel is 316L stainless steel, which has high mechanical strength, electrical and thermal conductivity, which allows it to be used in a wide range of various practical applications, including operation in aggressive conditions (exposure to aggressive environments, acids, alkalis, high temperatures, etc.) [1-3]. At the same time, the possibility of forming a passivating film on the surface of the steel makes it possible to use this type of steel under aggressive conditions of exposure, including interactions with acids or alkalis [4, 5]. However, the protective film that does not always form on the steel surface leads to complete protection against corrosion processes, and in most cases the degradation of the steel surface occurs through the formation of pitting, accompanied by partial destruction of the surface layer and subsequent volumetric degradation [6, 7].

One of the most promising ways to increase the resistance to degradation processes caused by environmental influences or external influences, including aggressive media, is the use of thin-film coatings based on nitrides or carbides [8, 9]. This modification method is based on a number of technological solutions aimed at applying protective thin-film coatings to metal parts of devices that are subject to corrosion or external influences that can lead to surface degradation and the appear-

ance of destructive inclusions [10, 11]. In the case of using thin-film coatings that are highly resistant to degradation when interacting with most various external factors, this technology makes it possible to increase wear resistance, as well as service life, which entails a reduction in economic costs and energy resources [12, 13].

However, despite the prospects for using thin-film coatings as anti-corrosion protective materials, a number of problems remain, the solution of which will increase the service life of materials, as well as enhance their resistance to mechanical damage and high-temperature heating. One way to solve this problem is to use the methods of ion or radiation modification using low-energy ions or electron radiation [14-16]. This modification is based on the hypothesis that, during the interaction of incident charged particles (ions) with the crystal structure of thin films, energy transfer processes, accompanied by energy transformation of kinetic energy into thermal energy, lead to structural changes in film coatings and their hardening. Hardening effects in this case are associated with changes in dislocation density and size factors, which leads to an increase in resistance to external influences, a decrease in the rate of structural degradation as a result of corrosion or high-temperature heating.

The aim of this study is to explore the prospects for the use of ion modification (low-energy irradiation with heavy ions) to

change the strength properties of nitride coatings, and to determine the effectiveness of the influence of magnetron sputtering of titanium nitride followed by ion modification to increase corrosion resistance in aggressive environments.

## 2. Materials and methods

Thin-film coatings based on titanium nitride (TiN) obtained by magnetron sputtering on the surface of steel 316L were selected as objects for research. The thickness of the deposited coatings was no more than 500 nm. The thickness determination was carried out using the ellipsometry method.

Surface modification in order to create a barrier layer in the applied coating was carried out by ion irradiation, by irradiation with low-energy  $N_2^+$  ions with an energy of 40 keV and fluences of  $10^{13}$ - $10^{15}$  ion/cm<sup>2</sup>. The choice of the irradiation fluence is due to the possibility of dislocation density formation as a result of the interaction of incident low-energy ions with the crystal structure of the deposited coating. The formation of the dislocation density in this case is due to the effects of energy transfer with subsequent transformation of the kinetic energy of the incident ions into thermal energy along the ion motion trajectory with the formation of structural changes, initialization of recrystallization processes, and grain crushing. The maximum possible projective range of ions in a film based on titanium nitride is no more than 100-150 nm, while 49% of the total incident ion energy is spent on ionization processes, which indicates that structural changes associated with the processes of electron density alteration (as a result of ionization during the interaction of incident particles with the electronic subsystem), and deformation distortions as a result of the interaction of incident particles with nuclei, leading to the formation of primary knocked-on atoms are equiprobable. In this case, the variation of the irradiation fluence can lead both to hardening processes due to structural distortions and changes in the dislocation density, and to the opposite effects associated with partial sputtering or peeling of the deposited coating at a high concentration of deformation distortions in the structure associated with ion implantation.

The hardness assessment was carried out using the indentation method. The measurements were performed on a Duroline M1 Metkon microhardness tester (Metkon, Turkey). The measurements were carried out using the Brinell hardness method at a maximum load value of 100 N. The measurements were performed in the form of series (at least 25 measurements on the sample), which made it possible to determine the average value of hardness, as well as the values of the measurement error and standard deviation. The hardening effect was calculated by comparing the hardness values of the modified coatings with the hardness value of 316L steel measured under the same conditions.

Corrosion resistance tests were carried out by measuring the corrosion potential (CP) using the corrosion potential versus corrosion current method. The experiments were carried out using a 0.1 M solution of sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). The measurements were carried out using a three-electrode cell in which the sample was used as the working electrode, the platinum electrode was used as the counter electrode, and the silver chloride electrode was used as the reference electrode.

Measurements were made using a PulmSenc 4+ galvanostat potentiostat, corrosion current was measured using a galvanostat, and corrosion potential was measured using a potentiostat. According to a number of works [17, 18], it is

known that the corrosion potential is directly proportional to the corrosion resistance, i.e. the higher the CP value, the higher the resistance to corrosion and, accordingly, the lower the rate of degradation and corrosion.

## 3. Results and discussion

One of the important factors determining the modification efficiency of 316L steel is the determination of its strength characteristics, the change of which indicates a positive effect of the proposed surface modifications. The results of this assessment are presented in Figure 1 as a dependence of the change in the hardness values of the samples before and after ion irradiation. As a comparison, the hardness value measured for uncoated 316L steel is 1.53 GPa, which is in good agreement with the data on the strength characteristics of this steel grade. During magnetron deposition of a thin TiN film with a thickness of 500 nm, an increase in hardness from  $1.53 \pm 0.05$  GPa to  $1.74 \pm 0.06$  GPa is observed, which indicates a strengthening by more than 10% compared to the original steel (see data presented in Figure 2a). Such a small increase in hardness during the deposition of a thin film can be due to the fact that the thickness of the applied coating is rather small, and the coating itself, formed by magnetron sputtering, consists of rather large grains (more than 80 nm), which does not provide high resistance to external influences. In the case of ionic modification with a fluence of  $10^{13}$  ion/cm<sup>2</sup>, a more than twofold increase in hardness is observed in comparison with the initial value for steel and by more than 13% in comparison with the applied coating.

The maximum efficiency in hardness increase is achieved by irradiating thin film samples with a fluence of  $5 \times 10^{13}$  ion/cm<sup>2</sup>, for which the hardness value is more than 2.6 GPa, which is more than 70% higher than the hardness value of the original steel and is 6 times higher than the hardness of coated samples. Such an increase in hardness can be explained by the effect of the so-called dislocation hardening associated with a rise in the dislocation density in the modified layer, as well as a decrease in grain size as a result of their crushing and recrystallization processes (see data in Figure 2b) [19, 20].

The dislocation density alteration in the case of irradiated samples is associated with the following processes that occur when the samples are irradiated. Firstly, during the interaction of low-energy ions with the crystal structure, due to the equiprobable contribution of the ionization processes and displacement of atoms, as well as the transformational transition of kinetic energy into thermal energy, the damaged layer structure undergoes large changes associated both with a change in the electron density distribution and with the displacement of atoms from the crystal lattice nodes, which leads to the accumulation of deformation distortions. In this case, the effect of the irradiation fluence or the density of interacting ions with a crystal lattice per unit area plays a very important role. When the calculated values of the diameters of the damaged areas that appear along the ion trajectory are equal to 3-5 nm, the effect of deep overlapping of these areas will be observed at fluences of  $5 \times 10^{13}$  ion/cm<sup>2</sup> and higher. As a result, a sufficient concentration of deformation distortions and residual stresses associated with the displacement of atoms can accumulate in the structure of the damaged layer due to deep overlap, which can lead to the initialization of recrystallization processes and grain fragmentation, which in turn leads to an increase in dislocation density (see data in Figure 2b).

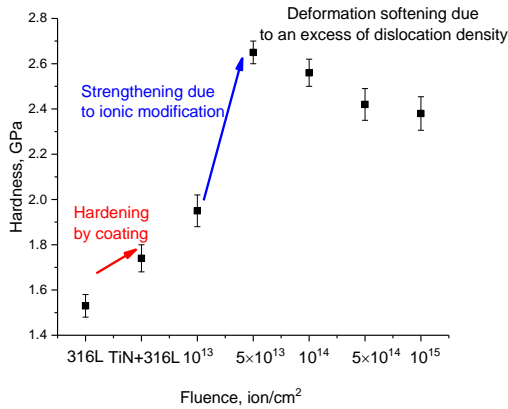


Figure 1. The evaluation results of the change in the hardness value of the samples depending on the modification type (after coating and after ion modification with different fluences)

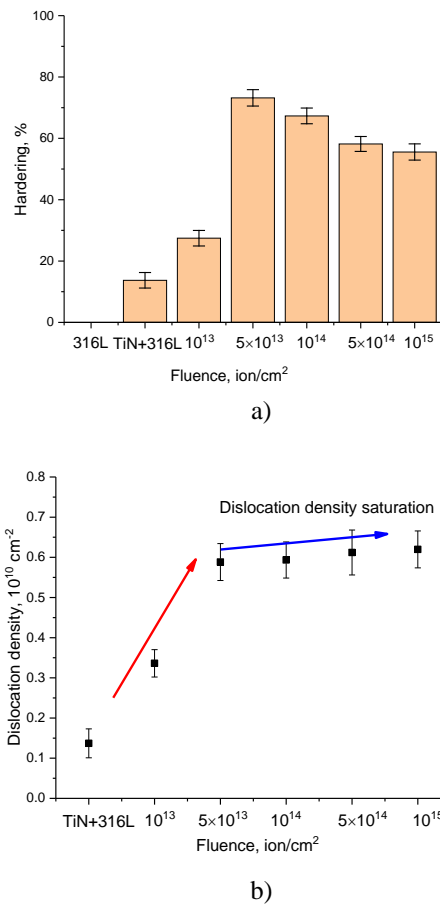


Figure 2. a) Results of the samples' hardening as a result of the deposition of thin films and subsequent ion modification with varying irradiation fluence (the data are presented as a percentage of the strengthening efficiency in comparison with the hardness value for the original 316L steel); b) The evaluation results of the change in dislocation density depending on the irradiation fluence

An increase in the dislocation density, the value of which is inversely proportional to the square of the grain size, leads to the creation of additional obstacles to the propagation of microcracks under external influences, which leads to strengthening and the creation of a modified layer of increased hardness. However, at a high concentration of deformation distortions and residual stresses arising from high irradiation fluences, the effect of supersaturation with dislocations can

occur, which will lead to the appearance of deformed inclusions in the damaged layer, which are in a metastable state, the impact on which can lead to embrittlement or partial peeling of the near-surface layer. In this case, hillocks can form on the surface of the coatings, which are characteristic of the deformation extrusion of the volume onto the film surface due to structural distortions or the implantation effect.

Figure 3 reveals the data on the change in the corrosion potential value obtained by analyzing electrochemical corrosion curves using a potentiostat-galvanostat. As is known, an upward change in the corrosion potential (shift to the passive region) is due to an increase in degradation resistance and a decrease in the rate of formation of corrosion inclusions in the form of pits or passive films. According to the data obtained, the most dramatic increase in the value of the corrosion potential is observed for modified samples with fluences above  $10^{13}$  ion/cm<sup>2</sup>, for which, as shown earlier (see data in Figures 1-2), an increase in hardness and hardening values is observed. At the same time, the corrosion potential increase in the case of unmodified coatings is no more than 4.5%, while for samples with ionic modification, the corrosion potential increase is more than 20%. Such a difference in the values of corrosion potentials may be due to the fact that the modified coatings have a barrier layer consisting of dislocations and defective inclusions in the form of small grains, which leads to an increase in degradation resistance during corrosion.

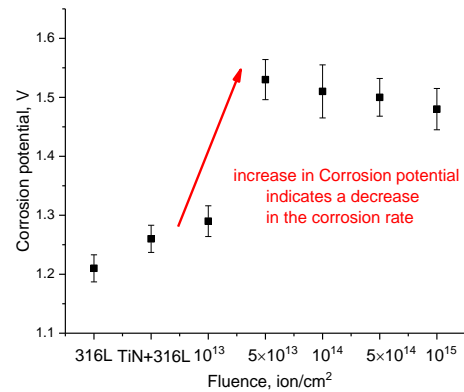


Figure 3. Dependence of the change in corrosion potential on the modification type

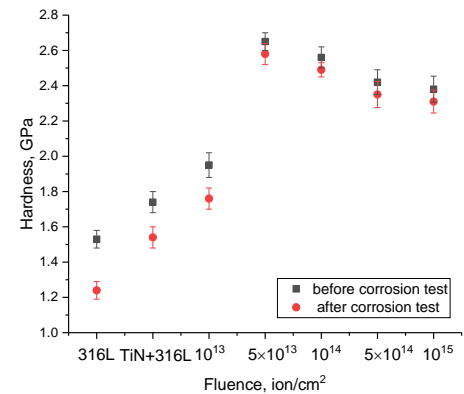


Figure 4. Comparative analysis of changes in hardness before and after corrosion testing

Figure 4 shows the data on the dependence of the change in the hardness values of the test samples before and after corrosion tests, reflecting the dependence of the change in hardness and the degree of softening of the samples in the case of corrosion and degradation. As can be seen from the data presented, the most pronounced differences in hardness values before and after corrosion tests are observed for unmodified steel and coated samples. At the same time, in the case of samples modified by ion irradiation at fluences above  $10^{13}$  ion/cm<sup>2</sup>, the differences in hardness values are no more than 2.5-3%, which indicates a high resistance of these samples to degradation of strength properties and softening during exposure to aggressive media.

Figure 5 shows the data on changes in the values of the corrosion potential and the softening of TiN films after corrosion tests. The softening value was calculated based on a comparison of data on the change in hardness values before and after corrosion testing and is presented as a percentage. In general, the presented data have a good correlation between changes in the corrosion potential and the softening value, which also characterizes the resistance of materials to corrosion processes. An increase in the corrosion potential, indicating a decrease in the rate of degradation and the formation of pits, leads to a decrease in the spread in the values of hardness before and after corrosion tests, which in turn indicates an increase in resistance to degradation. In this case, it is also worth to note that the maximum efficiency of stability and degradation resistance growth is observed for the case when the samples were irradiated with a fluence of  $5 \times 10^{13}$  ion/cm<sup>2</sup>, for which, according to the data on hardness changes, the maximum increase in strength parameters is observed. In this case, despite the decrease in the value of the corrosion potential with a subsequent increase in the irradiation fluence, the amount of disordering remains practically unchanged, which indicates that the effect of hardening and an increase in the corrosion resistance of the modified films is retained even with a decrease in hardness values in comparison with the maximum achievable effect of hardening with ionic modification.

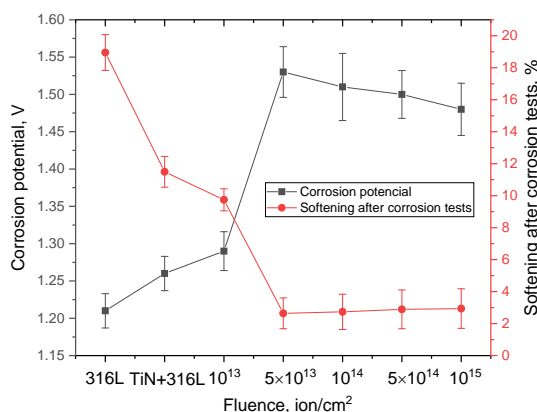


Figure 5. Comparison of data on changes in the potential of corrosion and softening after corrosion tests

Analyzing the data obtained, it can be concluded that the use of methods of magnetron sputtering of thin TiN films leads to an increase in degradation resistance when interacting with sulfuric acid by 10%, while ion modification of thin

films leads to an almost 10-fold increase in resistance to corrosion and degradation. This effect is due to the presence of a high dislocation density, which leads to the creation of a barrier layer near the surface, which creates obstacles for the penetration of oxygen ions and the subsequent formation of oxide inclusions or passive films in the surface layer, an increase in the thickness of which characterizes corrosion processes.

#### 4. Conclusions

In this paper, the prospects of using ionic modification to increase resistance to the external influences of titanium nitride-based thin films obtained by magnetron sputtering have been studied. N<sub>2</sub><sup>+</sup> ions with an energy of 40 keV and fluences of  $10^{13}$ - $10^{15}$  ion/cm<sup>2</sup> were chosen for modification. During experiments, it was found that an increase in the irradiation fluence leads to an increase in the hardness values of coated steel from 1.74 GPa to 2.38-2.65 GPa, depending on the irradiation fluence, while the steel hardness in the initial state was 1.53 GPa. In this case, the strengthening of the films is primarily due to a change in the dislocation density, as well as a change in the size factor associated with the recrystallization and grain fragmentation processes caused by irradiation.

In the course of corrosion tests, it was found that the modification of TiN thin films by ion irradiation leads to an increase in the corrosion potential and, as a result, a decrease in the corrosion rate and degradation of strength properties. The established dependences of the change in the value of the corrosion potential and the resistance to softening of the near-surface layer with the modified coating showed good agreement between the change in the corrosion potential value and the increase in stability.

Based on the data obtained, it was found that the most effective way to modify thin TiN films in order to increase resistance to external influences and increase corrosion resistance in an acidic environment is to irradiate films with fluences of  $5 \times 10^{13}$ - $10^{14}$  ion/cm<sup>2</sup>. At these irradiation fluences, the most effective improvement in the properties of anticorrosion coatings is observed, while an increase in the irradiation fluence above  $10^{14}$  ion/cm<sup>2</sup> leads to a decrease in stability, which is due to the effects of supersaturation of the damaged layer with dislocations, which leads to the occurrence of deformation stresses and distortions in the structure of the coating, and also reduces the stress resistance of coatings to external influences.

#### Acknowledgements

This research was funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (No. BR18574135).

#### References

- [1] Motalebi, A., Nasr-Esfahani, M., Ali, R. & Pourriahi, M. (2012). Improvement of corrosion performance of 316L stainless steel via PVTMS/henna thin film. *Progress in Natural Science: Materials International*, 22(5), 392-400
- [2] Ishimoto, T., Wu, S., Ito, Y., Sun, S. H., Amano, H. & Nakano, T. (2020). Crystallographic orientation control of 316L austenitic stainless steel via selective laser melting. *ISIJ International*, 60(8), 1758-1764. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2019-744>

- [3] Hosseini, M.R., Ahangari, M., Johar, M.H. & Allahkaram, S.R. (2021). Optimization of nano HA-SiC coating on AISI 316L medical grade stainless steel via electrophoretic deposition. *Materials Letters*, 285, 129097. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.129097>
- [4] Ralls, A.M., Daroonparvar, M., Kasar, A.K., Misra, M. & Menezes, P.L. (2023). Influence of friction stir processing on the friction, wear and corrosion mechanisms of solid-state additively manufactured 316L duplex stainless steel. *Tribology International*, 178, 108033. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2022.108033>
- [5] Dumerval, M., Perrin, S., Marchetti, L., Tabarant, M., Jomard, F., & Wouters, Y. (2014). Hydrogen absorption associated with the corrosion mechanism of 316L stainless steels in primary medium of Pressurized Water Reactor (PWR). *Corrosion science*, 85, 251-257. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.025>
- [6] Zheng, S., Li, C., Qi, Y., Chen, L., & Chen, C. (2013). Mechanism of (Mg, Al, Ca)-oxide inclusion-induced pitting corrosion in 316L stainless steel exposed to sulphur environments containing chloride ion. *Corrosion science*, 67, 20-31. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.09.044>
- [7] Lee, J.H., Kim, K.T., Pyoun, Y.S., & Kim, Y.S. (2016). Intergranular corrosion mechanism of slightly-sensitized and UNSM-treated 316L stainless steel. *Corrosion Science and Technology*, 15(5), 226-236. <https://doi.org/10.14773/CST.2016.15.5.226>
- [8] Zhao, Y., Lin, G., Xiao, J., Dong, C., & Wen, L. (2010). TiN/TiC multilayer films deposited by pulse biased arc ion plating. *Vacuum*, 85(1), 1-4. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.04.043>
- [9] Zhang, G., Li, B., Jiang, B., Yan, F., & Chen, D. (2009). Microstructure and tribological properties of TiN, TiC and Ti (C, N) thin films prepared by closed-field unbalanced magnetron sputtering ion plating. *Applied Surface Science*, 255(21), 8788-8793. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.06.090>
- [10] Fang, T.H., Jian, S.R., & Chuu, D.S. (2004). Nanomechanical properties of TiC, TiN and TiCN thin films using scanning probe microscopy and nanoindentation. *Applied Surface Science*, 228(1-4), 365-372. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.01.053>
- [11] Razmi, A., & Yesildag, R. (2021). Microstructure and mechanical properties of TiN/TiCN/TiC multilayer thin films deposited by magnetron sputtering. *International Journal of Innovative Research and Reviews*, 5(1), 15-20. <https://doi.org/10.20944/preprints201807.0127.v1>
- [12] Devia, D.M., Restrepo, J., Ruden, A., González, J.M., Sequeda, F., & Arango, P.J. (2009, May). The tribological characteristics of TiN, TiC, TiC/TiN films prepared by reactive pulsed arc evaporation technique. In *Society of Vacuum Coaters* (Vol. 505, pp. 32-36).
- [13] Feng, X., Zhang, Y., Hu, H., Zheng, Y., Zhang, K., & Zhou, H. (2017). Comparison of mechanical behavior of TiN, TiNC, CrN/TiNC, TiN/TiNC films on 9Cr18 steel by PVD. *Applied surface science*, 422, 266-272. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.042>
- [14] Kozlovskiy, A., Shlimas, D., Kenzhina, I., Boretskiy, O., & Zdorovets, M. (2021). Study of the effect of low-energy irradiation with O<sup>2+</sup> ions on radiation hardening and modification of the properties of thin TiO<sub>2</sub> films. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 31, 790-801. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01787-0>
- [15] Bajwa, N., Ingale, A., Avasthi, D.K., Kumar, R., Dharamvir, K., & Jindal, V.K. (2003). Substrate effect on structural modification of C60 induced by 110 MeV Ni ion. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 212, 233-237. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(03\)01737-3](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(03)01737-3)
- [16] Heidarnia, A., & Ghomi, H. (2023). Helium ions irradiation of tantalum-zirconium carbide thin films: The effect of acetylene gas contents. *Radiation Physics and Chemistry*, 208, 110927. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2023.110927>
- [17] Luping, T. (2002). A study of the polarisation techniques for corrosion rate measurement in a steel-concrete system. In *9th International Conference on the Durability of Building Materials and Components, 17-20 mars 2002, Brisbane, Australien*.
- [18] Tang, L. (2002). A study of the polarisation techniques for corrosion rate measurement in a steel-concrete system. *9DBMC*, 158, 1-10.
- [19] De, A. K., De Blauwe, K., Vandeputte, S., & De Cooman, B. C. (2000). Effect of dislocation density on the low temperature aging behavior of an ultra-low carbon bake hardening steel. *Journal of Alloys and Compounds*, 310(1-2), 405-410. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00973-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00973-7)
- [20] Yasnikov, I. S., Kaneko, Y., Uchida, M., & Vinogradov, A. (2022). The grain size effect on strain hardening and necking instability revisited from the dislocation density evolution approach. *Materials Science and Engineering: A*, 831, 142330. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142330>

## Болаттар мен қорытпалардың коррозиялық процестеріне төзімділігін арттыру үшін жұқа пленкалы нитридті жабындарды бағытталған модификациялау әдісімен әзірлеу

К.К. Қадыржанов<sup>1\*</sup>, А.Л. Козловский<sup>1,2</sup>, Д.Б. Боргеков<sup>1,2</sup>, А.И. Попов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Инженерлік бейінді зертхана, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

<sup>2</sup>Қатты дене физикасы зертханасы, Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан

<sup>3</sup>Қатты дене физикасы институты, Латвия университеті, Рига, Латвия

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

**Андатпа.** Соңғы жылдары коррозиялық ортаға немесе жоғары температураға ұшыраған болаттар мен қорытпалардың коррозияға төзімділігін қоса алғанда, сыртқы әсерлерге төзімділікті арттыру саласындағы зерттеулерге көп көңіл бөлінді. Бұл бағытқа деген қызығушылық болат өнімдерінің қызмет ету мерзімін арттыру қажеттілігімен байланысты, бұл көптеген технологиялық процестердің өзіндік құнын төмендетеді. Беріктік сипаттамаларын, сондай-ақ коррозиялық деградацияға төзімділікті арттырудың ең перспективалы әдістері болатқа әртүрлі қорғаныс жабындарын қолдану болып табылады, олардың арасында агрессивті орталардың әсерінен коррозияға және деградацияға жоғары төзімділігі бар нитридті жабындарды ажыратуға болады. Сондай-ақ, сыртқы әсерлерге төзімділікті арттырудың бір әдісі-қорғаныс қабаты арқылы оттегі мен ылғалдың енуіне тосқауыл қабатын құруға мүмкіндік беретін беткі қабаттағы дислокациялық тығыздықты өзгерту әдістері. Коррозиядан қорғаудың



ұсынылған әдістеріне сүйене отырып, бұл жұмыс 316L тот баспайтын болаттан тосқауыл қорғаныш қабатын құру мақсатында нитридті жабындарды қолдану әдістерін және кейіннен иондық модификациялауды біріктіру мүмкіндіктерін қарастырды. Жүргізілген зерттеулер тот баспайтын болаттың бетіне нитридті жабынды (TiN) магнетронды қолдану қаттылықтың 10-13% жоғарылауына әкелетінін анықтады, ал төмен энергиялы N<sup>2+</sup> иондарының әртүрлі сәулелену флюенсі бар нитридті жабынға әсер етуі арқылы жасалған кейінгі иондық модификация бастапқы мәнмен салыстырғанда беріктіктің 50-70%-ға артуына әкеледі. Беріктік қасиеттерінің тұрақтылығын сақтауға арналған коррозиялық сынақтардың нәтижесінде иондық сәулеленудің ең тиімді әсері 5×10<sup>13</sup>-10<sup>14</sup> ион/см<sup>2</sup> флюенсі болып табылатыны анықталды, бұл максималды беріктікке ғана емес, сонымен қатар коррозия потенциалының жоғарылауына әкеледі, оның өзгеруі деградация жылдамдығының төмендеуін көрсетеді.

**Негізгі сөздер:** иондық модификация, TiN жұқа пленкалар, дислокация тығыздығы, стресске төзімділік, қаттылық, сынуға төзімділік.

## Разработка способа направленной модификации тонкопленочных нитридных покрытий для повышения сопротивляемости коррозионным процессам сталей и сплавов

К.К. Қадыржанов<sup>1\*</sup>, А.Л. Козловский<sup>1,2</sup>, Д.Б. Боргеков<sup>1,2</sup>, А.И. Попов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Лаборатория инженерного профиля, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

<sup>2</sup>Лаборатория физики твердого тела, Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан

<sup>3</sup>Институт физики твердого тела, Университет Латвии, Рига, Латвия

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

**Аннотация.** В последние годы большое внимание уделяется исследованиям в области повышения устойчивости к внешним воздействиям, включая коррозионную стойкость сталей и сплавов, подвергающихся эксплуатации в условиях воздействия агрессивных сред или высоких температур. Интерес к данному направлению обусловлен необходимостью повышения сроков эксплуатации стальных изделий, что позволит снизить себестоимость большинства технологических процессов. Наиболее перспективными методами повышения прочностных характеристик, а также устойчивости к коррозионной деградации является нанесение на сталь различных защитных покрытий, среди многообразия которых можно выделить нитридные покрытия, обладающие высокой устойчивостью к коррозии и деградации, вызванной воздействием агрессивных сред. Также одним из способов повышения устойчивости к внешним воздействиям, являются методы изменения дислокационной плотности в приповерхностном слое, позволяющие создать барьерный слой для проникновения кислорода и влаги сквозь защитное покрытие. Основываясь на предлагаемых методах защиты от коррозии в данной работе рассмотрены возможности совмещения методов нанесения нитридных покрытий и последующей ионной модификации с целью создания барьерного защитного слоя от коррозии нержавеющей стали 316L. В ходе проведенных исследований было установлено, что магнетронное нанесение нитридного покрытия (TiN) на поверхность нержавеющей стали приводит к повышению твердости на 10-13%, а последующая ионная модификация, выполненная путем воздействия низкоэнергетических ионов N<sup>2+</sup> на нитридное покрытие с различным флюенсом облучения приводит к повышению прочности на 50-70% в сравнении с исходным значением. В результате коррозионных испытаний на сохранение стабильности прочностных свойств было установлено, что наиболее эффективным воздействием ионного облучения является флюенса 5×10<sup>13</sup>-10<sup>14</sup> ион/см<sup>2</sup>, приводящие не только к максимальному упрочнению, но и повышению потенциала коррозии, изменение которого свидетельствует о снижении скорости деградации.

**Ключевые слова:** ионная модификация, TiN тонкие пленки, плотность дислокаций, стрессоустойчивость, твердость, сопротивляемость разрушению.

Received: 17 May 2023

Accepted: 15 August 2023

Available online: 31 August 2023

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2023.i4.04>

## Effect of various phosphate inhibitors on corrosion of low carbon steel in 3% sodium chloride solution

A.S. Raimbekova<sup>1\*</sup>, V.I. Kapralova<sup>1</sup>, A. Dalbanbai<sup>1</sup>, Sh.N. Kubekova<sup>1</sup>, A.K. Popova<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>University of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia, Bulgaria

\*Corresponding author: [ainura\\_748@mail.ru](mailto:ainura_748@mail.ru)

**Abstract.** The inhibitory properties of various phosphate inhibitors were studied on low-carbon steel (St3) in 3% sodium chloride solution. Standard gravimetric method and electrochemical measurements were used. It has been shown that adding calcium manganese phosphate to a 3% NaCl solution in concentrations of 5-100 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/l reduces the corrosion rate of St3. The inhibitor efficiency at 100 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/l is 91.8%. Adding sodium polyphosphate at concentrations of 1-20 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/L to the chloride solution increases the corrosion rate of St3. The inhibitor efficiency of NaPO<sub>3</sub> at 100 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/l is 24.4%. The results of electrochemical tests obtained by taking and calculating polarization curves confirm the data of gravimetric measurements. Using electron microscopy, it has been shown that uneven loose deposits with low protective properties are formed on the steel surface in a 3% sodium chloride solution both without additives and with sodium polyphosphate additives. When sodium chloride (Ca, Mn)(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> is added to the solution, ordered fine-grained deposits with high protective properties are formed on the steel. IR spectroscopic analysis of deposits formed on the surface of St3 in 3% NaCl solution with addition of various phosphates was performed. It has been found that uniform coatings containing insoluble calcium hydrophosphates are formed in the presence of (Ca, Mn)(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

**Keywords:** corrosion, corrosion rate, inhibitor, inhibitory properties, inhibitor efficiency.

### 1. Introduction

Low-carbon steel (St3) is the main structural material from which pipelines and systems of industrial and domestic and drinking water supply are made. Steel of this grade has low corrosion resistance in aqueous media [1, 2]. Therefore, the task of ensuring the reliable operation of these systems in a corrosive manner is urgent.

Violation of the established water supply mode due to corrosion damages of steel pipelines can lead to serious equipment accidents causing large material and environmental damage [1, 2].

Corrosion of metal in water is an electrochemical process. Products of cathode and anode reactions OH<sup>-</sup> and Fe<sup>2+</sup> formed near the metal surface can slow down the corrosion process [2-4]. The inhibitory effect of corrosion products is found in cases where they are deposited in a uniform, relatively dense and uniform layer in thickness. The possibility of formation of such a layer is determined by the operating mode of the water supply system and the chemical composition of the water. A continuous flow of water at a speed of about 0.5 m/s favors the formation of a protective layer of corrosion products [2].

Presence of increased concentrations of corrosion activating ions such as chlorides and sulphates in aqueous media prevents formation of protective rust layers. Chlorides and sulfates lead to the formation of loose, porous deposits of corrosion products that slightly inhibit the corrosion process and are easily washed away by water moving through the pipes. Chlorides and sulfates contribute to localized corrosive

lesions. Their concentration is always higher near the anode sites where the metal dissolution reaction takes place [2].

The most common method of corrosion protection of pipelines and water supply systems for various purposes is inhibitory protection [4]. The advantages of this method over others are [4]:

- possibility of timely response to changes in corrosion situation;
- possibility of use for protection of pipelines that have been in operation for a long time;
- there is no need to fundamentally change the existing process diagrams;
- relatively low capital expenditures.

The main advantage of inhibition is the ability to control the rate of corrosion. By changing the dosage of the inhibitor or using inhibitors with various anticorrosion properties, it is possible to reduce the corrosion rate to an acceptable level [4].

In world practice, organic compounds containing active basic functional groups are widely used.

The authors of a number of papers investigated the use of organic phosphonic acids to protect carbon steel from corrosion in neutral aqueous media and showed that they are quite effective inhibitors [5-7].

Organic phosphonic acids are widely used as water treatment agents due to their low toxicity, high stability and corrosion inhibition activity in neutral aqueous media [8-13].

The authors [12-15] studied the effectiveness of propylphosphonic acid (PPA) as a corrosion inhibitor in combination with the divalent cation Zn<sup>2+</sup> by gravimetric and electrochemical methods. It has been proven that a synergistic

mixture of 75 ppm PPA and 100 ppm Zn<sup>2+</sup> is an effective carbon steel corrosion inhibitor that not only slows down the anodic dissolution of carbon steel, but also reduces the oxygen content of cathodic regions during corrosion inhibition.

Despite the high anticorrosive properties, inhibitory compositions based on phosphonic acids and zinc salts are not widely used in Kazakhstan due to the lack of own production and the high cost of imported reagents.

Currently, there is also a tendency to use in the protection of water supply systems of the so-called "green" inhibitors, which are water extracts of products of natural origin, and in particular such as turmeric, saffron, oats, etc. According to the authors [16], these inhibitors are mixed-type inhibitors and their effectiveness increases with an increase in concentration from 0.04 g/L and higher. These studies are still at the stage of laboratory research.

Among inorganic substances, phosphate, silicate, chromate, nitrite, boron-containing compounds are used as inhibitors [2, 17-19]. However, despite the high efficiency, the use of chromates and nitrites does not find practical use due to their high toxicity [14]. The use of silicates is possible only for waters with low mineralization. In addition, their use can increase the pH of water [2, 18]. Highly soluble inorganic phosphates of alkali metals, including polymeric ones, have low efficiency at low concentrations, and at high concentrations they can increase the rate of metal corrosion due to the formation of soluble polyphosphate complexes [2, 19].

Kazakhstan has all the prerequisites for the production of domestic phosphate corrosion inhibitors. Their production is complicated by the fact that most of the natural waters of the Republic have increased concentrations of chloride and sulfate ions that promote corrosion of St3 steel.

Since the information on the inhibitory properties of inorganic phosphate inhibitors in waters with a high chloride content is extremely small in the scientific and technical literature, the purpose of this work was to study the corrosive behavior of low-carbon steel (St3) in sodium chloride solutions in the presence of various phosphate inhibitors.

The objects of research were the well-known sodium polyphosphate inhibitor NaPO<sub>3</sub> and the new calcium-manganese phosphate inhibitor (Ca, Mn)(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, developed earlier on the basis of manganese ore enrichment waste from some deposits in Kazakhstan [20, 21].

## 2. Materials and methods

### 2.1. Experimental

Studies of the inhibitory properties of the synthesized product were carried out by the gravimetric method at room temperature according to the standard procedure [22] on samples in the form of plates 20x50x1 mm in size. Samples were made from low-carbon steel grade St3 composition (according to State standard GOST380-2005): 0.12% C, 0.2% Cr, 0.17% Mn, 0.025% P, 0.17% Si, 0.018% S, 0.25% Ni, 0.25% Cu, the rest is iron.

Before testing, the surface of the samples was polished, washed with ethanol, distilled water [24], and dried in a desiccator with calcined calcium chloride to constant weight. For each sample, the initial mass was measured on high-precision scales (with an error of no more than ± 0.1 mg) and the surface area was measured. The tests were carried out on five parallel samples for each inhibitor and each concentration. Statistical

processing of the results was carried out using the Ordinary Least squares (OLS) method at a confidence level of 0.90 [24].

The corrosive medium was 3% sodium chloride solution in absence and in presence of phosphative inhibitors of various compositions and concentrations. The tests were carried out in glass chemical beakers, the volume of the tested solutions was 200 cm<sup>3</sup>. The well-known corrosion inhibitor sodium polyphosphate NaPO<sub>3</sub> served as the reference inhibitor. After the end of the tests, the samples were removed from the solutions, dried in air, and the surface was visually assessed. After visual evaluation, the corrosion products were removed with a plastic spatula, washed with ethanol, distilled water, dried in a desiccator with calcined calcium chloride, and weighed.

Potentiodynamic polarisation studies were carried out using Potentiostat/Galvanostat Model «Palmsens 4» at a scan rate of 1 mV s<sup>-1</sup> under static conditions. The studies were carried out in a classical three-electrode electrochemical cell at room temperature. A chlorine-silver electrode served as a reference electrode, and a graphite electrode 5 mm in diameter was used as an auxiliary electrode. Steel plates (St3) with dimensions of 10x10x1 mm served as working electrodes. The working surface area of the samples was 1 cm<sup>2</sup>, the rest surface was isolated with epoxy resin. 3% sodium chloride solution in absence and in presence of inhibitors of different composition and concentrations was used as electrolyte. At the beginning of the test, the working electrode was immersed in a corrosive medium for 3 hours to obtain a stabilized open circuit potential.

The steel surface morphology after testing in a 3% NaCl solution supplemented with inhibitors was removed using a low-vacuum raster electron microscope JSM-6490LA.

The molecular composition of the deposits formed on the surface of steel samples during the tests was studied by IR spectroscopic method by pressing the test substance with a sample of potassium bromide. Infrared absorption spectra were recorded on the Fourier spectrometer «Nicolet 5700» in the 400-3600 cm<sup>-1</sup> region.

## 3. Results and discussion

The inhibitory properties of the calcium-manganese phosphate product were studied gravimetrically [22] under static conditions at room temperature. The corrosion rate of low-carbon steel grade St3 was determined by formula (1):

$$V_{corr} = \frac{(m_o - m_{sac})}{S \cdot T}, \frac{mg}{cm^2 \cdot day} \quad (1)$$

where  $m_o$  and  $m_{sac}$  are the mass of the sample before and after the testing and removal of corrosion products from the surface of the sample, g;  $S$  is the surface area, cm<sup>2</sup>;  $T$  is the time of testing, days.

Inhibitor efficiency, IE (%) was calculated by the formula (2):

$$IE = \frac{100(v_{corr}^o - v_{corr}^{inh})}{v_{corr}^o} \quad (2)$$

where  $V_{corr}^o$  and  $V_{corr}^{inh}$  are the corrosion rate in absence and in presence of inhibitor.

The protection coefficient  $\gamma$  was determined according to (3):

$$\gamma = \frac{(v_{corr}^o)}{v_{corr}^{inh}} \quad (3)$$

The rate of accumulation of corrosion-salt deposits on the surface of a steel sample was calculated by formula (4):

$$V_{dep} = \frac{(m_f - m_o)}{S \cdot T}, \text{mg} / \text{cm}^2 \text{day} \quad (4)$$

where  $m_o$  and  $m_f$  are the mass of the sample before and after the testing, g.

The results obtained are presented in Tables 1-2.

**Table 1. Dependence of corrosion parameters on concentration of inhibitor  $\text{NaPO}_3$  in 3% NaCl solution**

Index	$\text{NaPO}_3$ concentration, $\text{mgP}_2\text{O}_5 / \text{l}$						
	0.0	1.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100.0
Corrosion rate $V_{\text{corr}}$ , $\text{mg}/\text{sm}^2\text{day}$	0.220	0.238	0.257	0.275	0.277	0.211	0.166
The protection coefficient $\gamma$	-	0	0	0	0	1.04	1.32
Inhibitor efficiency IE, %	-	0	0	0	0	3.91	24.4
The rate of accumulation of deposits on the surface of the metal, $V_{\text{dep}}$ , $\text{mg}/\text{cm}^2\text{day}$	0.163	0.320	0.187	0.189	0.367	0.200	0.266

**Table 2. Dependence of corrosion parameters on concentration of inhibitor  $(\text{Ca},\text{Mn})(\text{PO}_3)_2$  in 3% NaCl solution**

Index	$(\text{Ca},\text{Mn})(\text{PO}_3)_2$ concentration, $\text{mgP}_2\text{O}_5 / \text{l}$						
	0.0	1.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100.0
Corrosion rate $V_{\text{corr}}$ , $\text{mg}/\text{sm}^2\text{day}$	0.220	0.226	0.219	0.213	0.198	0.168	0.018
The protection coefficient $\gamma$	-	0	1.004	1.030	1.11	1.31	12.22
Inhibitor efficiency IE, %	-	0	0.45	3.18	10.0	23.6	91.8
The rate of accumulation of deposits on the surface of the metal, $V_{\text{dep}}$ , $\text{mg}/\text{cm}^2\text{day}$	0.163	0.150	0.194	0.188	0.188	0.272	0.087

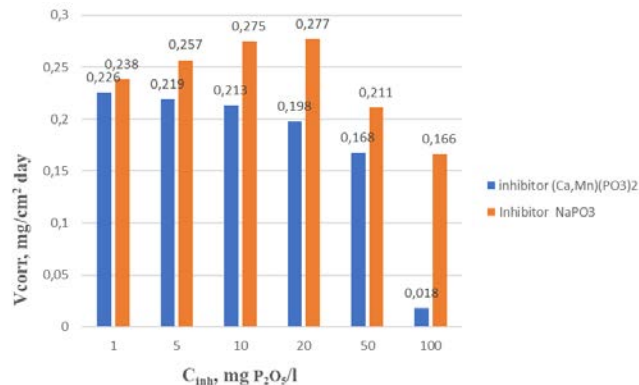
It follows from the results that the known sodium polyphosphate inhibitor  $\text{NaPO}_3$  in a 3% NaCl solution in the concentration range of 1-20  $\text{mgP}_2\text{O}_5/\text{l}$  accelerates the corrosion process. At the same time, the corrosion rate of St3 increases from 0.220  $\text{mg}/\text{sm}^2$  day in a 3% solution of NaCl without additives to 0.277  $\text{mg}/\text{sm}^2$  day with the addition of 20  $\text{mgP}_2\text{O}_5/\text{L}$  sodium polyphosphate (Table 1). Inhibitory properties for  $\text{NaPO}_3$  begin to appear only at 50  $\text{mgP}_2\text{O}_5/\text{L}$  (IE = 3.91%) and at 100  $\text{mgP}_2\text{O}_5/\text{L}$ , the Inhibitor efficiency is 24.4% (Table 1).

Calcium-manganese phosphate inhibitor  $(\text{Ca}, \text{Mn})(\text{PO}_3)_2$  shows inhibitory effect already from 5  $\text{mg P}_2\text{O}_5/\text{l}$  concentration. With an increase in its concentration, the corrosion rate decreases monotonously and at a concentration of 100  $\text{mgP}_2\text{O}_5/\text{l}$ , the protection coefficient is 12.22 with the Inhibitor efficiency of 91.8%, which indicates high inhibitory properties of this phosphate (Table 2).

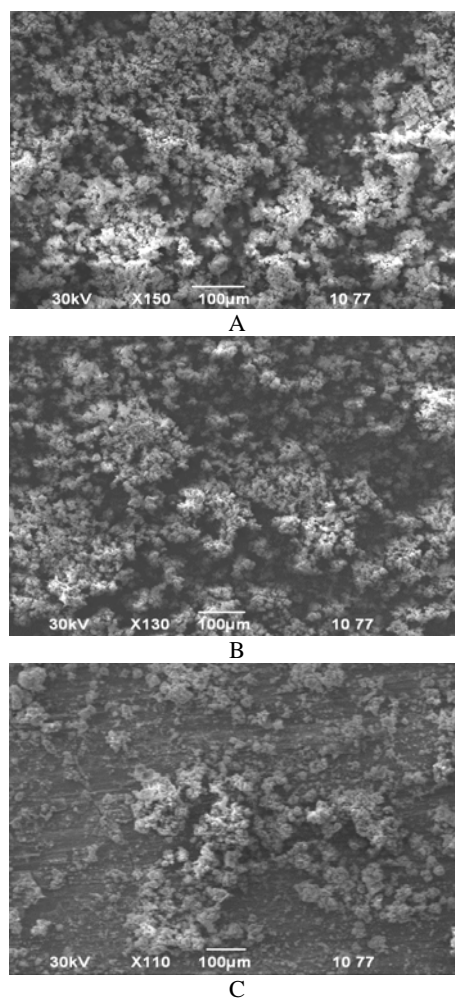
A histogram, shown in Figure 1, was constructed from gravimetric data to provide a clearer representation of the results of the effect of the test inhibitors on the corrosion resistance of steel samples.

The results of gravimetric tests are confirmed by electron microscopic images of the surface of steel samples (Figures 2-3). Deposits formed on the surface of a steel sample in a 3% NaCl solution without additives (Figure 2, A) are represented by dendrite-like grains of various shapes and sizes,

there are relatively large voids between the grains, which indicates the formation of uneven loose coatings with low protective properties.



**Figure 1. Histogram of the dependence of the corrosion rate of steel (Ct3) in 3% NaCl solution on the composition and concentration of phosphate inhibitors**



**Figure 2. EM photographs of the surface of the steel sample after testing in 3% NaCl solution without inhibitors (A) and with  $\text{NaPO}_3$  additives in concentrations ( $\text{mgP}_2\text{O}_5/\text{L}$ ): B - 50; C - 100**

The nature of the deposits on the steel surface in the sodium chloride solution with sodium polyphosphate additives (Figure 2, B-C) practically coincides with the nature of the deposits on the control sample without additives, which confirms the lack of protective properties of the  $\text{NaPO}_3$  in the 3% NaCl solution.

Deposits formed on the steel surface in a 3% NaCl solution supplemented with calcium-manganese phosphate inhibitor (Ca, Mn) (PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> at concentrations of 50-100 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/L are more ordered and uniform and formed by fine grains of almost the same size and shape (Figure 3, A-B), which explains the high protective properties of this inhibitor.

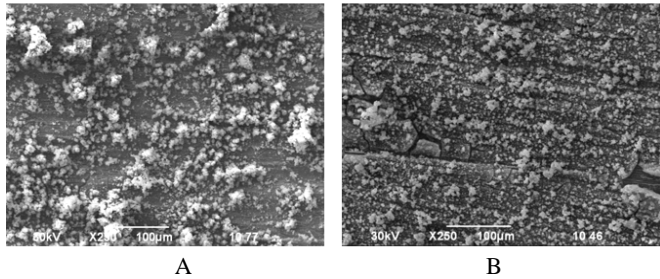


Figure 3. EM photographs of the surface of steel samples after testing in 3% NaCl solution supplemented with calcium-manganese phosphate inhibitor in concentrations (mgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/L): A - 50; B - 100

The composition of deposits formed on the surface of steel samples was studied by IR spectroscopy. It follows from the results that deposits on the surface of a steel sample aged in a 3% NaCl solution without additives (Figure 4, A) consist mainly of hydrated iron oxide compounds, as evidenced by an absorption band in the region of 3200-3400 cm<sup>-1</sup>, corresponding to valence fluctuations of OH groups of hydrated iron oxide compounds [25, 26].

The band in the region 1500-1600 cm<sup>-1</sup> corresponds to deformation oscillations of HOH molecules. The absorption band in the region 580-630 cm<sup>-1</sup> corresponds to valence oscillations of the Fe-O group (Figure 4, A) [22].

IR spectra of deposits formed on St3 in a 3% NaCl solution supplemented with calcium-manganese phosphate have characteristic absorption bands of 3400; 1605; 1150; 1100 and 613 cm<sup>-1</sup> (Figure 4, B-C).

It should be noted that the IR spectra of deposits formed in both 3% NaCl + 50 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/l (Ca, Mn)(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and 3% NaCl + 100 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/l (Ca, Mn)(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> are absolutely identical (Figure 4, B-C) and indicate the presence of hydrophosphate ion HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in the deposits (bands 3400; 1150; 1100, 613 cm<sup>-1</sup>), which confirms the high protective properties of calcium-manganese phosphate inhibitor (Table 2).

Electrochemical studies (Figures 5-6, Table 3) showed that additives NaPO<sub>3</sub> in a 3% NaCl solution at all concentrations shifted the corrosion potential towards negative values (Figure 5) compared to the control. At the same time, the corrosion current density is higher than in the sodium chloride solution without an inhibitor (Table 3), which indicates the absence of an inhibitory effect of NaPO<sub>3</sub> in waters with a high content of chloride ions and confirms the results of gravimetric tests.

The results also show that the addition of a calcium-manganese phosphate inhibitor to the sodium chloride solution provides a reduction in the rate of metal corrosion, that is, an inhibition effect is present (Table 3), although there is no clear correlation between inhibitor concentration and reduction in corrosion current density.

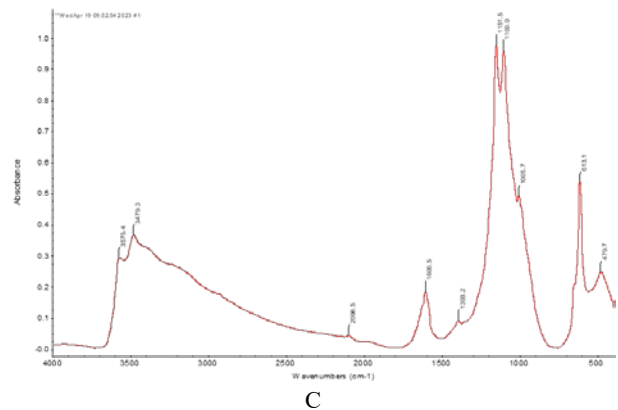
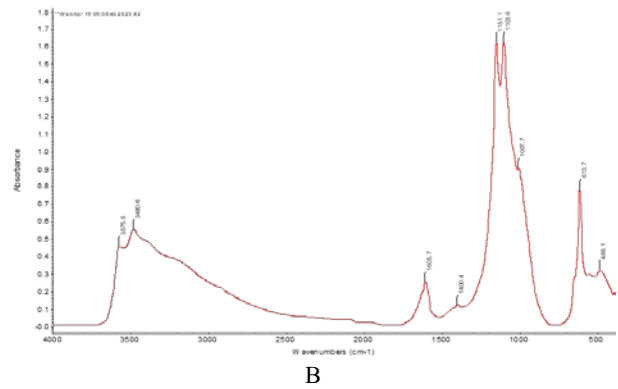
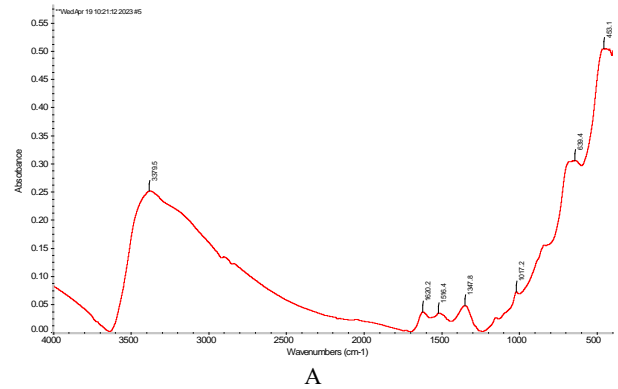


Figure 4. IR spectra of corrosion deposits formed on steel samples (St3) after testing in 3% NaCl solution without additives (A) and with calcium-manganese additives of phosphate inhibitor: B - 100 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/l; C - 50 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/l

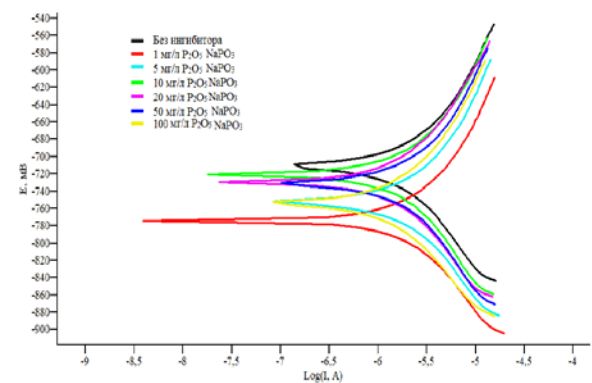
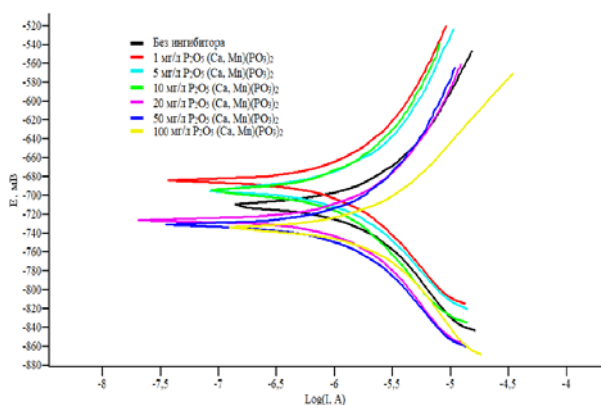


Figure 5. Potentiodynamic polarization curves taken for steel (St3) in 3% NaCl solution without and with inhibitor additives NaPO<sub>3</sub>

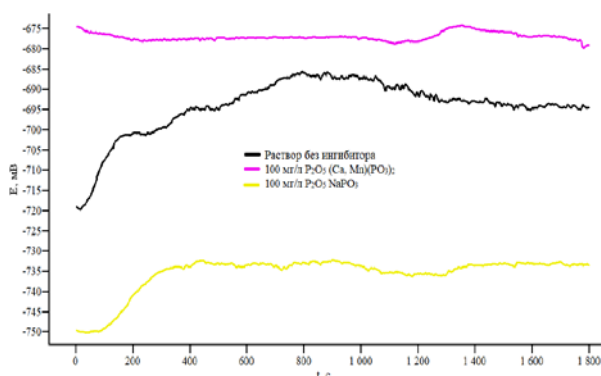
**Table 3. Corrosion parameters based on the results of electrochemical tests of St3 in 3% NaCl solution with additives of various phosphates**

Corrosive medium	Inhibitor concentration, mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /l	Corrosion potential, V	Corrosion current density μA/sm <sup>2</sup>	Corrosion rate, mm/year	Inhibitor efficiency, %
3% NaCl solution	0.0	-0.691	12.11	0.14	0
3% NaCl + (Mn,Ca)(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.0	-0.682	9.03	0.10	25.4
	5.0	-0.695	11.40	0.13	5.8
	10.0	-0.693	7.37	0.09	39.2
	20.0	-0.725	11.90	0.14	1.7
	50.0	-0.691	6.91	0.08	42.9
	100.0	-0.729	15.12	0.18	0
3% NaCl + NaPO <sub>3</sub>	1.0	-0.773	16.09	0.19	0
	5.0	-0.753	15.65	0.18	0
	10.0	-0.721	14.79	0.17	0
	20.0	-0.729	13.04	0.15	0
	50.0	-0.728	14.43	0.17	0
	100.0	-0.750	9.91	0.11	18.1



**Figure 6. Potentiodynamic polarization curves taken for steel (St3) in 3% NaCl solution without and with inhibitor additives (Ca, Mn)(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**

The dynamics of the working electrode corrosion potential in the 3% sodium chloride solution in the presence of various inhibitors was also studied (Figure 7).



**Figure 7. Changes in the corrosion potential of the working electrode in 3% sodium chloride solution in the presence of various inhibitors**

It was found that the corrosion potential of the working electrode in the sodium chloride solution without the addition of inhibitors within 15 minutes shifts from -720mV to -685 mV, and then gradually stabilizes at -693 mV (Figure 7). The introduction of 100 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/l NaPO<sub>3</sub> into the solution

shifts the corrosion potential towards negative values. After about 5 minutes, it stabilizes at -735 mV, confirming its low inhibitory properties (Figure 7).

Adding a calcium-manganese phosphate inhibitor to the NaCl solution shifts the electrode potential positively to -677 mV (Figure 7). This indicates the formation of a protective layer on the metal surface and, thus, confirms the effectiveness of the calcium-manganese phosphate product as an inhibitor of corrosion of low-carbon steel in waters with an increased content of chloride ions.

#### 4. Conclusions

1. Anticorrosive properties of various phosphates for St3 in 3% sodium chloride solution were investigated.

2. It has been found that a known inhibitor NaPO<sub>3</sub> in a 3% NaCl solution at 1-20 mgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/l accelerates the corrosion process. Inhibitory properties for NaPO<sub>3</sub> begin to appear only at 50 mgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/l (IE = 3.91%). At 100 mgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/l, the Inhibitor efficiency is 24.4%.

3. Calcium-manganese phosphate (Ca, Mn)(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> has been shown to have an inhibitory effect at a concentration of 5 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/L. With an increase in its concentration, the corrosion rate decreases monotonously and at a concentration of 100 mgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/l, the protection coefficient is 12.22 with the Inhibitor efficiency of 91.8%. This indicates high inhibitory properties of this phosphate.

4. Deposits formed on the surface of a steel sample in a 3% NaCl solution without additives are represented by dendrite-like grains of various shapes and sizes. There are relatively large voids between the grains, which indicates the formation of uneven loose coatings with low protective properties. The same pattern is observed for deposits on the surface of steel samples after testing in sodium chloride solutions with sodium polyphosphate additives. Deposits formed on the steel surface in a 3% NaCl solution with additives (Ca, Mn)(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> at concentrations of 50-100 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/L are more ordered and uniform and formed by fine grains of almost the same size and shape, which explains the high protective properties of this inhibitor.

5. Electrochemical studies confirm the results of gravimetric tests. The introduction of NaPO<sub>3</sub> into the sodium chloride solution in concentrations of 1-50 mgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/L shifts the corrosion potential towards negative values up to -728÷-773 mV, and its current density exceeds the current density in the test. This indicates an increase in the corrosion rate of St3 and the low efficiency of sodium polyphosphate as an inhibitor in chloride solutions.

6. When calcium-manganese phosphate is added to the NaCl solution, the corrosion potential is shifted to -682÷-691 mV, and the corrosion currents are reduced to 11.4÷6.91 μA/sm<sup>2</sup>, which corresponds to Inhibitor efficiency of 5.8÷42.9%.

#### References

[1] Abramov, N.N. (1982). Water supply, Textbook for universities. Moscow: Stroyizdat  
 [2] Reizin, B.L., Strizhevsky, I.V., Shevelev, F.A. (1979). Corrosion and protection of public water pipes. Moscow  
 [3] Salhi, A., Elyoussfi, A., Azghay, I., El Aattiaoui, A., Amhamdi, H., El Massaoudi, M. & Radi, S. (2023). A correlated theoretical and electrochemical investigation of the corrosion inhibition performance of phenolic Schiff bases on mild steel in HCl solution

- (Part B). *Inorganic Chemistry Communications*, (152), 110684. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110684>
- [4] Gurov, S.A., Goncharov, V.A. & Gusev, A.V. (2006). Organization of corrosion inhibitor protection of field pipelines. *Corrosion: materials, protection*, 12, 15-20
- [5] Amar, H., Benzakour, J., Derja, A., Villemin, D., Moreau, B. & Braisaz, T. (2006). Piperidin-1-yl-phosphonic acid and (4-phosphono-piperazin-1-yl) phosphonic acid: a new class of iron corrosion inhibitors in sodium chloride 3% media. *Applied Surface Science*, 252(18), 6162–6172. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.07.073>
- [6] Truc, T.A., Pebere, N., Hang, T.T.X., Hervaud, Y., Boutevin, B. (2002). Study of the synergistic effect observed for the corrosion protection of a carbon steel by an association of phosphates. *Corrosion Science*, 44(9), 2055–2071. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00013-6](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00013-6)
- [7] Gunasekaran, G., Natarajan, R. & Palaniswamy, N. (2001). The role of tartrate ions in the phosphonate-based inhibitor system. *Corrosion Science*, 43(9), 1615–1626. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00176-1](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00176-1)
- [8] Rajendran, S., Apparao, B.V., Palaniswamy, N., Periasamy, V. & Karthikeyan, G. (2001). Corrosion inhibition by stainless complexes. *Corrosion Science*, 43(7), 1345–1354. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00143-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00143-8)
- [9] Rajendran, S., Apparao, B.V. & Palaniswamy, N. (1998). Synergistic and antagonistic effects existing among polyacrylamide, phenylphosphonate and  $Zn^{2+}$  on the inhibition of corrosion of mild steel in a neutral aqueous environment. *Electrochimica Acta* 44(2-3), 533–537. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00079-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00079-6)
- [10] Gonzalez, Y., Lafont, M.C., Pebere, N. & Moran, F. (1996). Synergistic effect between zinc salt and phosphonic acid for corrosion inhibition of a carbon steel. *Journal of Applied Electrochemistry*, 26, 1259–1265. <https://doi.org/10.1007/BF00249928>
- [11] Amar, H., Benzakour, J., Derja, A., Villemin, D., Moreau, B., Braisaz, T. & Tounsi, A. (2008). Synergistic corrosion inhibition study of Armco iron in sodium chloride by piperidin-1-yl-phosphonic acid– $Zn^{2+}$  system. *Corrosion Science*, 50 (1), 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.06.010>
- [12] Prabakaran, M., Ramesh, S. & Periasamy, V. (2013). Inhibitive properties of a phosphonate-based formulation for corrosion control of carbon steel. *Research on Chemical Intermediates*, 39, 3507–3524. <http://dx.doi.org/10.1007/s11164-012-0858-5>
- [13] Desai, P.D., Pawar, C.B., Avhad, M.S. & More, A.P. (2023). Corrosion inhibitors for carbon steel: A review. *Vietnam Journal of Chemistry*, 61(1), 15-42.
- [14] Lavanya, M., & Preethi Kumari, P. (2023). Plant Extracts: An Overview of Their Corrosion Mitigation Performance against Mild Steel in Sodium Chloride Solution. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 59(2), 172-184. <https://doi.org/10.3103/S1068375523020114>
- [15] Prabakaran, M., Venkatesh, M. & Ramesh, S. (2013). Corrosion inhibition behavior of propyl phosphonic acid– $Zn^{2+}$  system for carbon steel in aqueous solution. *Applied Surface Science*, (276), 592-603. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.138>
- [16] Dob, K., Zouaoui, E. & Zouied, D. (2018). Corrosion inhibition of curcuma and saffron on A106 Gr B carbon steel in 3% NaCl medium. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 65(3), 225-233. <https://doi.org/10.1108/ACMM-06-2017-1805>
- [17] Robinson, D.S. (1983). Corrosion inhibitors. *Moscow*
- [18] Akolzin, A.P. (1989). Corrosion protection steel film formers. *Moscow*
- [19] Kuanysheva, G.S. & Makasheva, G.R. (1996). Synthesis of multicomponent phosphate polymers and their physical and chemical properties. *Almaty*
- [20] Patent. (2022) Blend for production of water-soluble metal corrosion inhibitor. *Utility model patent* § 7655
- [21] Raimbekova, A.S., Kapralova, V.I., Popova, A.K. & Kubekova, S.N. (2022). The study of manganese phosphate materials based on enrichment wastes. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 57(1), 176-183.
- [22] GOST 9.502-82. (1990). A unified system of protection against corrosion and aging. Metal corrosion inhibitors for water systems. Methods of corrosion tests. *Moscow: Publishing house of standards*
- [23] Fokin, M.N. (1986). Methods of corrosion testing of metals. *Moscow: Metallurgy*
- [24] GOST 4245-72. (1974). Drinking water. Methods for determining the content of chlorides. *Moscow*
- [25] Plyusnina I.I. (1977). Infrared spectra of minerals. *Moscow: MSU*
- [26] Melnikova, R.Ya., Pechkovsky, V.V., Dzyuba, E.D. & Malashonok, I.E. (1983). Atlas of infrared spectra of phosphates, Condensed phosphates. *Moscow: Science*

## Түрлі фосфатты ингибиторларының 3% натрий хлориді ерітістігіндегі төмен көміртекті болаттың таттануына әсері

А.С. Раимбекова<sup>1\*</sup>, В.И. Капралова<sup>1</sup>, А. Далбанбай<sup>1</sup>, Ш.Н. Кубекова<sup>1</sup>, А.К. Попова<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Химиялық технологиялар және металлургия университеті, София, Болгария

\*Корреспонденция үшін автор: [ainura\\_748@mail.ru](mailto:ainura_748@mail.ru)

**Аңдатпа.** 3% натрий хлориді ерітіндісіндегі төмен көміртекті болат (Ст3) үшін әртүрлі фосфат ингибиторларының тежеу қасиеттері зерттелді. Зерттеулер стандартты гравиметриялық және электрохимиялық әдістермен жүргізілді. 5-100 мг  $P_2O_5$ /л концентрациясында 3% NaCl ерітіндісіне кальций марганец фосфатының қосылуы Ст3 коррозиясының жылдамдығын төмендететіні көрсетілген. Концентрациясы 100 мг  $P_2O_5$ /л ингибитордың тиімділігі 91.8% құрайды. Хлорид ерітіндісіне 1-20 мг  $P_2O_5$ /л концентрацияда натрий полифосфатының қосылуы Ст3 коррозиясының жылдамдығын арттырады. Концентрациясы 100 мг  $P_2O_5$ /л кезінде  $NaPO_3$  тиімділігі 24.4% құрайды. Поляризация қисықтарын алу және есептеу арқылы алынған электрохимиялық сынақтардың нәтижелері гравиметриялық өлшемдердің деректерін растайды. Электрондық микроскопияның көмегімен болат бетінде 3% натрий хлориді ерітіндісінде қоспасыні да, натрий полифосфат қоспаларымен де қорғаныш қасиеттері төмен біркелкі емес борпылдақ шөгінділер түзілетіні көрсетілді. Ерітіндіге натрий хлориді  $(Ca, Mn)(PO_3)_2$  қосқанда болатта жоғары қорғаныс қасиеттері бар реттелген ұсақ түйіршікті шөгінділер түзіледі. Әртүрлі фосфаттар қосылған 3% NaCl ерітіндісіндегі

Ст3 бетінде түзілген шөгінділерді ИҚ-спектроскопиялық талдау, құрамында ерімейтін кальций сутегі фосфаттары бар біртекті жабындардың  $(Ca, Mn)(PO_3)_2$  қатысында түзілетінін көрсетті.

**Негізгі сөздер:** коррозия, коррозия жылдамдығы, ингибитор, ингибиторлық қасиеттер, ингибитордың тиімділігі.

## Влияние различных фосфатных ингибиторов на коррозию низкоуглеродистой стали в 3% растворе хлорида натрия

А.С. Раимбекова<sup>1\*</sup>, В.И. Капралова<sup>1</sup>, А. Далбанбай<sup>1</sup>, Ш.Н. Кубекова<sup>1</sup>, А.К. Попова<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Университет химических технологий и металлургии, София, Болгария

\*Автор для корреспонденции: [ainura\\_748@mail.ru](mailto:ainura_748@mail.ru)

**Аннотация.** Изучены ингибирующие свойства различных фосфатных ингибиторов для низкоуглеродистой стали (Ст3) в 3%-ном растворе хлорида натрия. Исследования проводили стандартным гравиметрическим и электрохимическим методами. Было показано, что добавление фосфата марганца-кальция к 3% раствору NaCl в концентрациях 5-100 мг  $P_2O_5$ /л снижает скорость коррозии Ст3. Эффективность ингибитора при 100 мг  $P_2O_5$ /л составляет 91.8%. Добавление полифосфата натрия в концентрациях 1-20 мг  $P_2O_5$ /л к раствору хлорида увеличивает скорость коррозии Ст3. Эффективность  $NaPO_3$  при 100 мг  $P_2O_5$ /л составляет 24.4%. Результаты электрохимических испытаний, полученные путём снятия и расчёта кривых поляризации, подтверждают данные гравиметрических измерений. С помощью электронной микроскопии было показано, что на поверхности стали образуются неровные рыхлые отложения с низкими защитными свойствами в 3% растворе хлорида натрия как без добавок, так и с добавками полифосфата натрия. При добавлении в раствор хлорида натрия  $(Ca, Mn)(PO_3)_2$  на стали образуются упорядоченные мелкозернистые отложения с высокими защитными свойствами. ИК-спектроскопический анализ отложений, образовавшихся на поверхности Ст3 в 3% растворе NaCl с добавлением различных фосфатов показал, что однородные покрытия, содержащие нерастворимые гидрофосфаты кальция, образуются в присутствии  $(Ca, Mn)(PO_3)_2$ .

**Ключевые слова:** коррозия, скорость коррозии, ингибитор, ингибирующие свойства, эффективность ингибитора.

Received: 08 May 2023

Accepted: 15 August 2023

Available online: 31 August 2023



<https://doi.org/10.51301/ejsu.2023.i4.05>

## Mining haul truck operation failure analysis

A. Shakenov\*, D. Kramasakov, I. Stolpovskih

Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

\*Corresponding author: [ashakenov@yahoo.com](mailto:ashakenov@yahoo.com)

**Abstract.** Estimated 45% of all mining equipment worldwide is mining haul trucks. More than 44 thousand mining haul trucks are in operation worldwide as per 2017 Mine Safety and Health Administration of USA reports and over 20% of accidents with fatalities on mining equipment happens with participation of mining haul trucks. Mining haul trucks are critical equipment for mining industry of Kazakhstan where 80% of mines are operated by open cast mining. To better understand haul trucks operation failures statistical method was used during this study. 8 training instructors were interviewed who trained 1048 truck operators over 3 years at 5 mine sites. The analyses explore the context of the accidents with focus on initiating reasons, outcomes of accidents and possible preventive and mitigative controls. Overall, most accidents take place due to haul road condition, road design and operation decision making. Bow-tie diagram as a constructive risk management tool used in this study for visual presentation of links between hazards, initiating controls, preventive and mitigative controls, and outcomes. The results of the study suggest improving organizational control over operator trainings and mine haul road design and maintenance.

**Keywords:** mine haul trucks, safety on mine sites, failure analyses, accident preventive measures.

### 1. Introduction

Mining haul trucks are most common piece of mining equipment of mining operations in Kazakhstan and the most related to safety accidents occurred in open cast mines. The same statistics we can observe in mining operations in USA. In fact, 6 out of 28 and 6 out of 27 mining fatal accidents that occurred in the USA in 2017 and 2018, respectively, were related to haul trucks [1].

Over last years, many researchers have studied and analyzed reasons of safety accidents keep taking place in mining industry. Mine Safety and Health Administration of USA has collected a lot of data on accidents related with mining haul trucks [2]. In general, safety accidents initiation events mostly the same with some alternations on proportions. An analysis of 31 safety accidents in 5 open cast mines on Kazakhstan from 2020 through 2023 found that 33% of the accidents involved in loss of control related to unacceptable road conditions, 20% related to operator qualification as abuse of service brakes and failures to follow policies and procedures, 35% related to operation of working areas as safety berms, dust control and illumination, 12% related to maintenance of equipment as misuse of tooling, fire safety and tire maintenance as shown in Figure 1.

Similarly, an earlier analysis of nonfatal accidents in USA found that operator failures and ground control hazards were two of the most frequent reported contributing factors to accidents [3]. Limited visibility due to poor illumination and dust control are common hazards that makes operating mining haul truck challenging to keep safe distance between vehicles and mine environment especially on night shifts. Mining haul truck drive over light vehicle as shown on figure 2 keep taking place in Kazakhstan so training the support and service personal away from blind spot are critical.

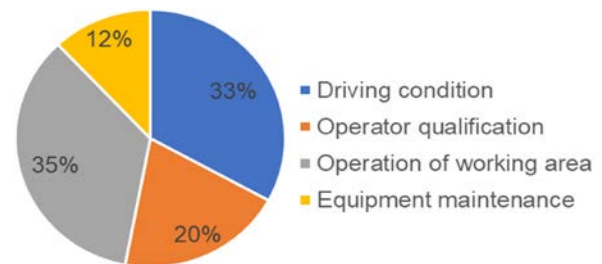


Figure 1. Safety accident initiation events with mining haul trucks in mines of Kazakhstan for 2020-2023



Figure 2. Mining haul truck drive over light vehicle in Kazakhstan

Operator fatigue due to monotonous driving brings to collisions with mine environment and other vehicles as shown in Figure 3. Haul road profile and condition is another major contributor to mine site hazards and cost of production. Use of proper tire handling tooling and maintenance of electrical parts of trucks as batteries can reduce contribution of number of accidents as well.



Figure 3. Two mining haul trucks collide due to operator fatigue in Kazakhstan

The aim of this work was to take analyze mining haul truck operation failures in make practical advice to mitigate the risks for long terms with help of modern technologies and best practices.

## 2. Materials and methods

Bowtie diagram method good practical tool for assembling information on hazards, initiating events, preventive and mitigative controls and comprehensive for understanding and training. Focus on health and safety controls and risk of bowtie can help mine managers to evaluate effectiveness of their current controls and further improve their risk management [4].

Using the accident information from 5 mine sites in Kazakhstan from 2020 to 2023 from training department of Borusan Makina Kazakhstan bowtie diagram was created and showed in Figure 4. Bowtie diagram includes following elements:

**Initiating reasons:** The events can lead to the loss of control such as driving conditions, driving condition, operator qualification, operation of working area, equipment maintenance.

**Causes:** Possible hazards that may contribute to the severity of the accidents.

**Preventive controls:** Possible controls that could prevent accident partially or completely.

**Mitigative controls:** Possible controls that can reduce the severity of the accidents.

**Outcome:** Event brings to safety accident or incident at mine site.

Generic definitions were selected to effectively group the results collected from mine sites. Causes, preventive and mitigative controls were developed based on modern trends and availability in mining industry in Kazakhstan. Missing or incomplete information was not taking to study. Fatal and nonfatal accidents were used all in total statistics. Name of mines not disclosed due to ethical reasons. Drugs and alcohol causes was not identified during data collection as all operators taking toxicology tests before shift. Collision avoidance system advised through internal expertise and previous research [5]. Corrective actions to include changes to policies and procedures as well as communication plan intend to support existing preventive measures. Operator and health and safety trainings for operators in Kazakh language will be beneficial as well as use of immersive training simulators for

newcomer operators. Proper tooling and periodical inspection for maintenance of equipment can help to reduce possible equipment maintenance hazards.

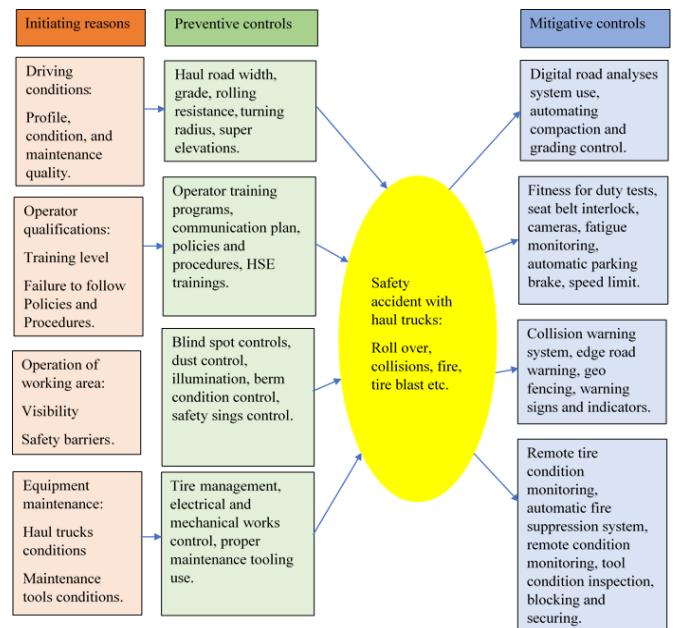


Figure 4. Bowtie diagram of mining haul truck operation failures analyzes of mines in Kazakhstan

## 3. Results and discussion

Typical failure of mining truck operation failures includes safety accidents connected with road condition, operator qualification, operation of work areas and equipment maintenance as shown in Table 1 bellow.

Table 1. Result of data collection from 5 mine sites in Kazakhstan from 2020 to 2023

N	Type of causes	Description of reasons brought to safety accidents	Quantity of occurrence
1	Road condition	Excessive grade and narrow haul roads, sharp turns, obstacles on haul roads bring to loss of control	10
2	Operator qualification	Abuse of service brakes, drive over service vehicles, misuse of parking brakes, not using while chocks	6
3	Operation of work area	Not enough berms, mine wall sliding, poor illumination of haul roads and workshop, poor dust suppression, not enough safety signs	11
4	Equipment maintenance	Use of unproper tooling for tire maintenance, wrong battery maintenance,	4
<b>Total:</b>			<b>31</b>

Driving conditions must be improved by proper design of haul road profile and road maintenance practice in order to improve haul road condition to safe operation practice level in terms of width, grade, turning radius and rolling resistance. Haul road condition can be proactively monitored with digital technologies [6].

Design of haul roads is critical factor to improve mining haul truck operation safety [7]. Better designed roads are safe to operate and cost effective.

Operator qualifications should be organized on systematic approach and regular fitness tests should be conducted on

regular bases. Communication plan about updates of policies and procedures as well as HSE updates should be on Kazakh language for understanding of all new coming operators. There are 7500 schools in Kazakhstan, 3700 of them in Kazakh language, 1200 schools are in Russian language and 2000 schools are in both Kazakh and Russian languages. 70% of new students entered in Kazakh schools in 2022 [8]. As per reported incidents data from Queensland, NSW and WA around 2.5% of notable incidents includes operator fatigue as a factor. More incident occurs on last new hours of shift and two third of them takes place in night shifts [9]. A number of fatigue detection equipment is available on market now that can contribute to improve fatigue risk management in mining industry [10]. New technologies such as fatigue monitoring, seat belt interlock, cameras, automatic parking brake, speed limit gradually entering to mining operations in Kazakhstan.

Operation of work areas can be improved by better control of safety berms, proper dust suppression and haul road illumination, use of more modern safety signs and markings. There are many ways to haul road dust control. Water spray is the most obvious, but there are many other ways which include:

- Salts – as calcium chloride, magnesium chloride, sodium silicates etc. Salts extracts moisture from atmosphere and increase surface moisture of haul road.

- Surfactants – as soaps and detergents. They decrease the surface tension of water, which allows the available moisture to wet haul road.

- Soil cement – cement mixed with native soil forms new surface compound.

- Bitumen – compounds delivered from coal and petroleum such as asphalt, oil etc.

- Films – polymers that form discrete tissues and layers such as vinyl and fabrics, etc.

These kinds of solutions form coherent surface layers that seal the haul road surface and reduce generation of dust [11]. Technologies for collision avoidance [12], road edge warning and geo fencing can significantly contribute to mitigate the risks as well.

Equipment management should be managed based on preventive maintenance principles. Tire maintenance and electrical components servicing are the special concern from safety point of view. Proper maintenance tools for mechanical and lifting works should be inspected on timely manner. Remote tire condition monitoring [13], automatic fire suppression system can contribute to mitigate the risks on equipment maintenance area.

#### 4. Conclusions

Results of this study highlight necessary focus areas to mine manager's attention on effective preventive and mitigating measures to improve safety on mining truck operations in Kazakhstan. Haul road and mine operation improvements can avert most of the accidents in this study. Overall systematic view on operator trainings, health and safety policies and procedures as well as proper communication plan will provide a strong base for future improvement of mineworker's safety.

In the meantime, mine operation may consider additional investment to new technologies to proactively manage possible risks by remote condition monitoring of operators, haul roads and mining haul trucks.

Continues near-miss and safety accident studying should go on and could put more light on initiating reasons, preventing, and mitigating controls. Armed with this knowledge, safety experts should be able to further improve the safety of mining haul truck operators and their co-workers.

#### Acknowledgements

The authors gratitude the training department management of Borusan Makina Kazakhstan for provided data and cooperation during the study.

#### References

- [1] Department of Labor. (2018). Mine Safety and Health Administration (MSHA). Fatality Reports, Washington. Retrieved from: <https://www.msha.gov/data-reports/fatality-reports/2018/fatality-11-december-29-2018/final-report>
- [2] Randolph, R.F., Boldt, C.M.K. (1996). Safety analysis of surface haulage accidents. *Proceedings of 27th Annual Institute on Mining Health, Safety and Research, USA, Blacksburg*
- [3] Santos, B.R., Porter, W.L. & Mayton, A.G. (2010). An Analysis of Injuries to Haul Truck Operators in the U.S. Mining Industry. *Proceedings of the Human Factors and Ergonomics Society Annual Meeting*, 54(21), 1875–1873
- [4] Bellanca, J.L., Ryan, M.E., Orr, T.J. & Burgess-Limerick, R.J. (2021). Why Do Haul Truck Fatal Accidents Keep Occurring? *Mining, Metallurgy and Exploration*, 38(2), 1019–1029. <https://doi.org/10.1007/s42461-021-00410-1>
- [5] Burgess-Limerick, R. (2016). Bowtie analysis of mining fatalities to identify priority control technologies. *National Institute for Occupational Safety and Health, Pittsburgh, PA*
- [6] Shakenov, A., Yegemberdiev, R., Kolga, A. & Stolpovskih, I. (2023). Monitoring the condition of mine haul roads using digital systems. *News of the academy of sciences of the Republic of Kazakhstan*, 4(460), 236-248. <https://doi.org/10.32014/2023.2518-170X.332>
- [7] Yarmuch, J.L., Brazil, M., Rubinstcinc, H. & Doreen, A.T. (2021). Optimal design of profile of technological roads in quarries. *University of Melbourne, Victoria, Australia*
- [8] Report of Ministry of Education of the Republic of Kazakhstan. Retrieved from: <https://www.gov.kz/memleket/entities/edu>
- [9] Horberry, T., Harris, J., Way, K., Hill, A., Lim, N. & Dodshon, P. (2022). Fatigue Management in the Queensland Mining Industry and its relationship with Mental Health. *Final Report to Office of the Commissioner Resources Safety and Health, School of Psychology, The University of Queensland*
- [10] Humphries, J., Koh, A., Thomas, I. & Latum, L. (2011). Monitoring haul truck operator fatigue using gyroscope data. *Proceedings of 35th APCOM Symposium*
- [11] Fred, N. Kissell. (2003). Handbook for Dust Control in Mining. Retrieved from: <https://www.cdc.gov/niosh/mining/userfiles/works/pdfs/2003-147.pdf>
- [12] Glynn, P.J. (2023). Collision Avoidance Systems for Mine Haul Trucks and Unambiguous Dynamic Real Time Single Object Detection. *Department of Management, Griffith University*
- [13] Szczucka-Lasota, B., Węgrzyn, T., Łazarz, B. & Kamińska, J.A. (2021). Tire pressure remote monitoring system reducing the rubber waste. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, (98), 102987. <https://doi.org/10.1016/j.trd.2021.102987>

## Тау-кен тасымаларының жұмысындағы абалдықтарды талдау

А. Шакенов\*, Д. Крамсаков, И. Столповских

Satbayev University, Алматы, Қазақстан

\*Корреспонденция үшін автор: [ashakenov@yahoo.com](mailto:ashakenov@yahoo.com)

**Андатпа.** Дүние жүзіндегі барлық тау-кен жабдықтарының 45%-ы тау-кен жүк көліктері болып табылады. 2017 жылғы АҚШ кендерінің қауіпсіздік және денсаулық басқармасы есептері бойынша дүние жүзінде 44 мыңнан астам тау-кен жүк көлігі жұмыс істейді және тау-кен жабдықтарында қаза болған апаттардың 20%-дан астамы тау-кен жүк көліктерінің қатысуымен болады. Тау-кен жүк көліктері Қазақстанның тау-кен өнеркәсібі үшін маңызды жабдық болып табылады, мұнда кеніштердің 80% ашық әдіспен жұмыс істейді. Жүк көліктерінің жұмысындағы ақауларды жақсы түсіну үшін осы зерттеу барысында статистикалық әдіс қолданылды. 8 оқыту нұсқаушысы әңгімелесуден өтті, олар 5 кен орнында 3 жыл ішінде 1048 жүк көлігі операторын оқытты. Талдаулар жазатайым оқиғалардың мәнмәтінін зерттейді, олардың себептерін, нәтижелерін және ықтимал алдын алу мен салдарын жоюды бақылауды бастауға назар аударады. Жалпы, апаттардың көпшілігі жол жағдайына, дизайнды оқуға және пайдалану туралы шешім қабылдауға байланысты орын алады. Bow-tie диаграммасы қауіп-қатер, бастапқы бақылау, алдын алу және жұмсарту бақылаулары мен нәтижелер арасындағы байланысты көрнекі көрсету үшін осы зерттеуде пайдаланылатын тәуекелдерді басқарудың сындарлы құралы ретінде. Зерттеу нәтижелері операторларды оқытуға және шахталық көлік жолдарын жобалау мен күтіп ұстауға ұйымдастырушылық бақылауды жақсартуды ұсынады.

**Негізгі сөздер:** шахталық жүк көліктері, шахта учаскелеріндегі қауіпсіздік, ақауларды талдау, апаттың алдын алу шаралары.

## Анализ аварийности в работе карьерных автосамосвалов

А. Шакенов\*, Д. Крамсаков, И. Столповских

Satbayev University, Алматы, Казахстан

\*Автор для корреспонденции: [ashakenov@yahoo.com](mailto:ashakenov@yahoo.com)

**Аннотация.** По оценкам, 45% всего горнодобывающего оборудования в мире составляют карьерные самосвалы. По данным управления по безопасности и здоровью в шахтах США за 2017 год, в мире эксплуатируется более 44 тысяч карьерных самосвалов, и более 20% аварий со смертельным исходом на горнодобывающем оборудовании происходит с участием карьерных самосвалов. Карьерные самосвалы являются критически важным оборудованием для горнодобывающей промышленности Казахстана, где 80% горных разработок эксплуатируются открытым способом. Для лучшего понимания отказов в работе самосвалов в ходе исследования был использован статистический метод. Были опрошены 8 инструкторов по обучению, которые в течение 3 лет обучили 1048 водителей автосамосвалов на 5 рудниках. В ходе анализа изучается контекст происшествий с упором на иницирующие причины, последствия происшествий и возможные профилактические и смягчающие меры контроля. В целом, большинство аварий происходит из-за состояния дорог, проектирования и принятия эксплуатационных решений. Диаграмма Bow-tie как конструктивный инструмент управления рисками, использован в этом исследовании для визуального представления связей между опасностями, иницирующими мерами контроля, профилактическими и смягчающими мерами контроля, а также результатами. Результаты исследования позволяют предлагать улучшение организационного контроля за обучением операторов, проектированием и содержанием технологических дорог.

**Ключевые слова:** карьерные самосвалы, безопасность на рудниках, анализ отказов, меры по предотвращению аварий.

Received: 14 May 2023

Accepted: 15 August 2023

Available online: 31 August 2023

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2023.i4.06>

## Review of Geological Storage Opportunities for Carbon Capture and Storage (CCS) in Kazakhstan

J. Ismailova, Kh. Fadi, A. Khakimzhan\*

Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

\*Corresponding author: [arnurhakimzhan@gmail.com](mailto:arnurhakimzhan@gmail.com)

**Abstract.** At present, the problem of excessive CO<sub>2</sub> emissions in Kazakhstan is more acute than ever. Almost all major industrial cities, in one way or another, suffer from multiple excesses of harmful substances in the atmosphere. Under the Paris Agreement, Kazakhstan, along with other signatory countries, has pledged to reduce greenhouse gas emissions by 15% by 2030, compared to 1990 levels. However, to date, no positive trend has been observed. In this regard, the technology of carbon dioxide captures from industrial facilities and injecting it into depleted oil or gas fields could be a good innovation and set a good trend in reducing greenhouse gas emissions. In this paper we reviewed the studies that evaluated the geology of the known sedimentary basins in the country and compared the results to the existing criteria for assessing the CO<sub>2</sub> storage potential. The results of the studies were summarized and a technical review was presented, which suggests the suitability of Kazakhstan to implement CCS in the basins of the Caspian region, Ustyurt basin, Mangyshlak, Chu-Sarysu, South Turgai, Zaisan basin.

**Keywords:** carbon capture and storage, CCS, potential, greenhouse gases, emissions, well, pressure, temperature, injection, phase.

### 1. Введение

На сегодняшний день выброс парниковых газов в атмосфере является общемировой проблемой. Ученые всех стран ведут активную работу по разработке и оптимизации метода снижения этих выбросов. Принятое в 2014 году Парижское соглашение обязывает стран участниц снижению выбросов CO<sub>2</sub>. Не стала исключением и Республика Казахстан. Как отмечают в своей статье Е. Абуов, Н. Сейсенбаев и W. Lee ежегодно, начиная с 2014 года, предел, установленный соглашением, превышает и ожидается, что это число будет расти, поскольку растущая экономика показывает, что в этой стране меры по снижению выбросов парниковых газов недостаточны [1].

Одним из новых методов по снижению CO<sub>2</sub> является метод CCS (Carbon Capture and Storage), предполагающий сбор высвобождающегося парникового газа и закачивание в подземные хранилища. Для решения проблемы моделирования хранения CO<sub>2</sub> в недрах многие исследователи предложили различные численные модели с различными реалистичными данными [4]. В мире существует множество примеров исследования таких механизмов, таких как пласт Йохансен, пласт Уцира, пилотный проект Крэнфилд, проект Фрио [2,6] и другие.

Крупномасштабное моделирование помогает оценить поведение закачиваемого CO<sub>2</sub> в различных сценариях, и модели были проверены с использованием дополнительных источников проекта на месторождении, включая измерения давления, сейсмические исследования и т.д.

Не менее важно понимание фазового поведения CO<sub>2</sub> и связанных с ним PVT эффектов на поверхностной системе и в стволе скважины. Как выяснилось, фазовый переход CO<sub>2</sub> из плотного состояния в газообразное приводит к понижению температуры, увеличению скорости потока и дросселированию давления, что может повлиять на целостность ствола скважины, контроль устья и приемистость породы-коллектора.

#### 1.1. Источники выбросов

В 2016 году значительная часть (88%) производства энергии в Казахстане в основном приходилась на сжигание ископаемых видов топлива, включая уголь, газ и нефть, из которых на долю угля приходилось 65% чистого производства энергии в стране (сообщает Kazenergy, 2017). В том же году стационарные точки сжигания выделили 223 млн тонн CO<sub>2</sub> в экв., что составило 67% от общего объема выбросов парниковых газов, а 78% от общего объема выбросов парниковых газов соответствовали CO<sub>2</sub>. Значения указывают на то, что выбросы CO<sub>2</sub> от стационарных пунктов сжигания являются сердцевинной проблемы парниковых газов в стране и что смягчение последствий выбросов CO<sub>2</sub> от стационарных пунктов сжигания привело бы к значительному сокращению выбросов парниковых газов в Казахстане [1].

В настоящее время в Казахстане эксплуатируется в общей сложности 225 стационарных пунктов сжигания, где каждый из их ежегодных выбросов парниковых газов составляет более 20 000 тонн экв. CO<sub>2</sub> в год. В плане распределения для Системы торговли выбросами (ETS) на 2018-2020 годы на электроэнергетические системы

приходится 56% всех выбросов парниковых газов от стационарных источников сжигания, за которыми следуют металлургическая промышленность (19%), нефтеперерабатывающие заводы (14%), горнодобывающая промышленность (6%), производство строительных материалов (4%) и химические заводы (1%) (Министерство юстиции Республики Казахстан, 2017). На рисунке 1 показаны географические местоположения 104 стационарных источников горения, каждый из которых выбрасывает более 100 000 тонн CO<sub>2</sub> в год, соответствующие 6 осадочным бассейнам этого исследования. К стационарным источникам горения относятся объекты энергетического сектора, нефтегазовой промышленности, горнодобывающей промышленности, металлургии, химической промышленности и производства строительных материалов (цемента, извести и гипса).

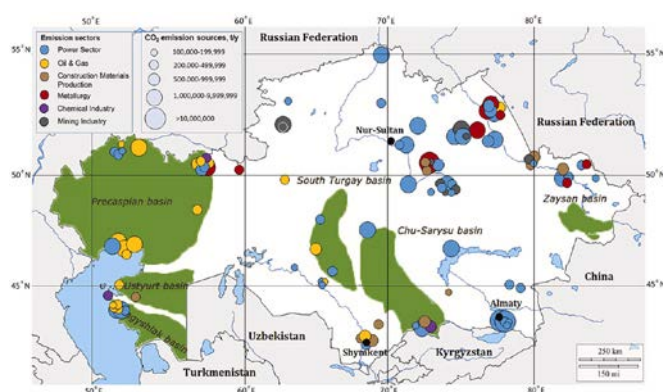


Рисунок 1. Основные источники загрязнений в Казахстане [1]

## 1.2. Международный опыт

Недавнее исследование, проведенное группой ученых из Саудовской Аравии в рамках изучения закачки диоксида углерода в недра истощенного резервуара сухого газа. В качестве испытуемого пласта использовалось месторождение на территории Северного моря, расположенное примерно в 140 км от берега со следующими параметрами:

- начальное давление = 4200 psi (290 бар);
- глубина = 9000 ft (2744 м);
- температура = 182°F (84°C);
- хранилище газа заброшено на давлении = 200 psi (14 бар), что соответствует коэффициенту извлечения 90% от OGIP (original gas in place);
- порода-коллектор - чистый песчаник с почти однородной пористостью и проницаемостью;
- механизм восстановления - расширение метанового газа;
- вклад восстановления от поддержки водоносного горизонта и водопривода - менее 2%.

Исследователи планировали перекачку CO<sub>2</sub> с береговой электростанции по подводному трубопроводу к месту захоронения в жидкой его фазе. Возникшие технические проблемы можно отнести к типичным, таким как: осложнения при бурении в истощенных зонах, транспортировка газа, а также его улавливание, обезвоживание и сжатие.

Эксперимент был разбит на следующие этапы.

## 2. Методы и материалы

Этап 1. CO<sub>2</sub> улавливается, обезвоживается и сжимается на береговой электростанции. Необходимое давление нагнетания в компрессоре зависит от желаемой скорости закачки на устье скважины, диаметра труб трубопровода и соответствующего перепада давления между местом сжатия и подземным резервуаром. Ожидается, что перепад давления будет меняться в процессе заполнения пласта, о чем будет сказано ниже. Для поддержания эффективности трубопроводного транспорта CO<sub>2</sub> должен транспортироваться и закачиваться в плотном состоянии. Транспортировка CO<sub>2</sub> в газообразном состоянии неэффективна.

Этап 2. Этот этап соответствует условиям поступления CO<sub>2</sub> на устье скважины. Давление перепад в 140-километровом трубопроводе (AB) составляет около 550 psia, и ожидается, что температура CO<sub>2</sub> будет соответствовать температуре морской воды. Температура морской воды колеблется между 40°F зимой и 60°F летом. В этом диапазоне температур CO<sub>2</sub> находится в жидком состоянии (рисунок 2).

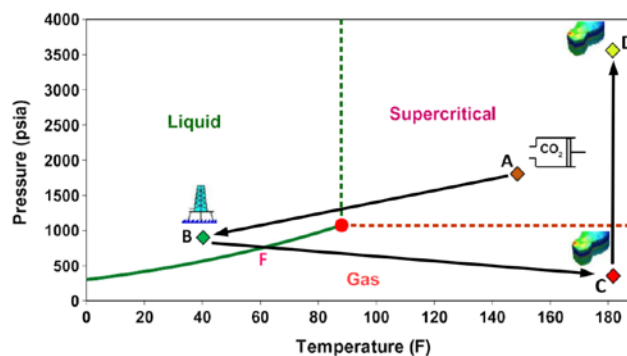


Рисунок 2. Фазовая оболочка давления-температуры (PT), показывающая газовое, жидкое и сверхкритическое состояния CO<sub>2</sub> как функцию давления и температуры. Точки A, B, C и D представляют условия давления (P) и температуры (T) CO<sub>2</sub> на различных этапах закачки. A - ожидаемые P и T после сжатия на месте улавливания, B - ожидаемые P и T на устье скважины, C - условия (P, T) в пласте в начале закачки CO<sub>2</sub>, а D - конечные условия (P, T) после заполнения пласта CO<sub>2</sub>. S-L представляет собой точку перехода CO<sub>2</sub> из сверхкритического состояния в жидкое, а L-G - точку перехода из жидкого состояния в газообразное [7]

Стадия 2 на рисунке 2 соответствует сценарию, в котором давление и температура CO<sub>2</sub> на устье скважины составляют B = (1000 psia, 40°F)

Этап 3. Эта стадия соответствует условиям пластового давления и температуры до начала закачки CO<sub>2</sub>. Поэтому стадия C на рисунке 2 соответствует текущим условиям пласта C = (200 psia, 182°F). Отмечается фазовый переход от жидкости к газу (L-G), который происходит в результате изменения давления и температуры от поверхности к пласту. Точка L-G обозначает температуру вспышки CO<sub>2</sub>. В зависимости от потока и тепловых условий, переход в газовое состояние может происходить внутри насосно-компрессорных труб или в прискважинном пространстве. Дополнительные подробности представлены в следующем разделе

Этап 4. Эта стадия представляет собой ожидаемые условия давления и температуры после заполнения пла-

ста CO<sub>2</sub>. Предполагается 100% замещение пустот, и поэтому ожидается, что конечное давление будет примерно равно начальному давлению в пласте. При отсутствии возмущения средней температуры пласта стадия D на рисунке 2 соответствует сверхкритическому состоянию CO<sub>2</sub> при D = (3500 psia, 182°F).

### 2.1. Потенциал использования CCS в Казахстане

По данным KazEnergy (2015), на территории Казахстана имеется 15 осадочных бассейнов. По двум причинам (упомянутым ниже), только шесть из них (Прикаспийский, Устюртский, Мангышлакский, Южно-Тургайский, Чу-Сарысуийский и Зайсанский бассейны) выбраны для данного исследования после обширного обзора литературы по геологии Казахстана в ранних работах советских геологов, последних исследованиях и местных геологических базах данных.

Достаточные геологические данные для оценки потенциала хранения CO<sub>2</sub> в основном находятся в углеводородных бассейнах, а внедрение CCS в Казахстане в нефтяных бассейнах более осуществимо и реалистично по экономическим причинам (существующая инфраструктура и потенциал для CO<sub>2</sub>-EOR, среди прочего). Шесть выбранных бассейнов имеют разный возраст, геологические характеристики, потенциал ископаемого топлива, близость к источникам CO<sub>2</sub> и разный уровень развития существующих инфраструктур (рисунок 3).

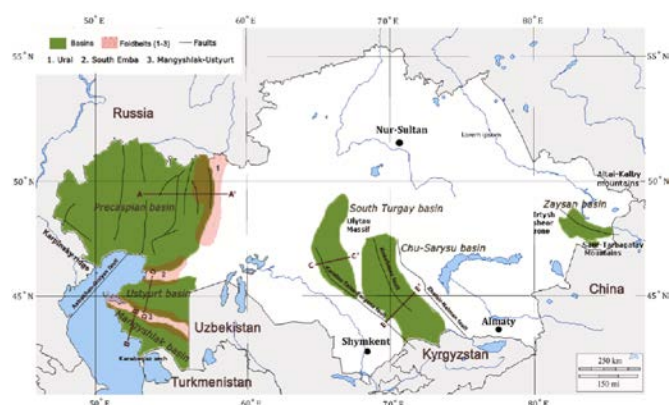


Рисунок 3. Потенциально пригодные бассейны для CCS в Казахстане

### 3. Результаты и обсуждение

Как выяснилось, закачка CO<sub>2</sub> в плотном состоянии в пласт с низким давлением приводит к испарению CO<sub>2</sub> либо в стволе скважины, либо в приповерхностном пласте. Процесс испарения связан с падением температуры из-за эффекта Джоуля-Томсона, резкими изменениями термодинамических свойств фаз CO<sub>2</sub> и увеличением скорости потока из-за расширения CO<sub>2</sub>. Эти явления могут быть опасными, так как могут вызвать проблемы с обеспечением потока, такие как образование гидратов, потеря контроля давления и нарушение целостности ствола скважины. Основной целью работы ученых стало изучение поведения CO<sub>2</sub>. Ученые заключают, что широко используемое моделирование с развязкой является неэффективным методом в деле описания поведения потока углекислого газа в переходном состоянии жидкость-газ в стволе скважины, так как развязанный подход предсказывает разрыв давления, что

нереально. Учеными было предложено решение нагревать поток закачиваемого газа на устье скважины для обеспечения фазового перехода газа из жидкого в сверхкритическое состояние. Помимо этого, исследователи затронули и экономические показатели проекта. Так, для достаточного повышения температуры CO<sub>2</sub> потребуется от 60 до 70 кВт/ч на метрическую тонну CO<sub>2</sub>. Также могут возникнуть дополнительные затраты в зависимости от эффективности установки и теплообмена.

### 4. Выводы

Учитывая большой потенциал хранения на территории Казахстана, стабильную тектонику, высокую зависимость от ископаемого топлива и хорошо развитую нефтяную промышленность региона, CCS обладает большим потенциалом понижения загрязнения атмосферы в соответствии с Парижским соглашением. Выявлено четыре наиболее подходящих бассейна, в которых CO<sub>2</sub> может храниться в сверхкритическом состоянии. Ими являются: Прикаспийский бассейн, мангышлакский, Южно-Тургайский и Устюртский бассейны. Как сообщает в своей статье Е. Абуов, Н. Сейсенбаев и W.Lee емкость хранения CO<sub>2</sub> в этих бассейнах составляет 462 Гт, 43 Гт, 5 Гт и 29 Гт, с суммарной мощностью 539 Гт эффективных мощностей хранения CO<sub>2</sub> в Казахстане [1]. Как показывает исследование рассчитанные эффективное хранение CO<sub>2</sub> в Казахстане может обеспечить снижение национальных выбросов парниковых газов и поддержание углеродной нейтральности в течение 1600 лет.

Несмотря на предпринимаемые государством меры по снижению сжигания ископаемого топлива путем использования ВИЭ, влияние на общий объем выбросов CO<sub>2</sub> остается незначительным. Исходя из вышесказанного, технология CCS вполне применима на территории Казахстана и может оказать существенное влияние на снижение выбросов углекислого газа, что в свою очередь, положительно скажется на экологии региона и качестве жизни людей.

### Литература / References

- [1] Abuov, Ye., Seisenbayev, N. & Lee, W. (2020). CO<sub>2</sub> storage potential in sedimentary basins of Kazakhstan. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 103:103186. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2020.103186>
- [2] Ghomian, Y., Gary A. Pope & Sepehrmoori, K. (2008). Reservoir simulation of CO<sub>2</sub> sequestration pilot in friso brine formation, usa gulf coast. *Energy*, 33(7):1055–1067. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.02.011>
- [3] Philip Ringrose. (2020). How to Store CO<sub>2</sub> Underground: Insights from early-mover CCS Projects. *Springer*
- [4] Ringrose, P.S. & Meckel, T.A. (2019). Maturing global CO<sub>2</sub> storage resources on offshore continental margins to achieve 2ds emissions reductions. *Scientific reports*, 9(1):1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-54363-z>
- [5] Delshad, M., Kong, X., Tavakoli, R., Seyyed A.H. & Wheeler, M.F. (2013). Modeling and simulation of carbon sequestration at cranfield incorporating new physical models. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 18:463–473. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.03.019>
- [6] Amanbek, Ye. & Wheeler, M.F. (2019). A priori error analysis for transient problems using enhanced velocity approach in the discrete-time setting. *Journal of Computational and Applied*

- [7] Hoteit, H., Fahs, M. & Soltanian, M.R. (2019). Assessment of CO<sub>2</sub> Injectivity During Sequestration in Depleted Gas Reser-

## Қазақстандағы көмірқышқыл газын (CCS) ұстау және сақтау үшін геологиялық сақтау мүмкіндіктеріне шолу

Д. Исмаилова, Х. Фади, А. Хакиджан\*

Satbayev University, Алматы, Қазақстан

\*Корреспонденция үшін автор: [arnurhakimzhan@gmail.com](mailto:arnurhakimzhan@gmail.com)

**Андатпа.** Қазіргі уақытта Қазақстанда СО<sub>2</sub> шамадан тыс шығарындылары мәселесі бұрынғыдан да өткір тұр. Іс жүзінде барлық ірі өнеркәсіптік қалалар атмосферадағы зиянды заттардың құрамынан бірнеше есе көп зардап шегеді. Париж келісімі шеңберінде Қазақстан қатысушы елдермен қатар 2030 жылға қарай парниктік газдар шығарындыларының санын 1990 жылғы деңгеймен салыстырғанда 15%-ға төмендетуге міндеттенді. Алайда, бүгінгі таңда оң тенденция байқалмауда. Осыған байланысты өнеркәсіптік объектілерден көмірқышқыл газын алу және оны таусылған мұнай немесе газ кен орындарына айдау технологиясы жақсы инновация бола алады және парниктік газдар шығарындыларын азайту ісінде жақсы тренд орната алады. Бұл мақалада республиканың белгілі шөгінді бассейндерінің геологиясы бағаланған және нәтижелер СО<sub>2</sub> сақтау әлеуетін бағалаудың қолданыстағы критерийлерімен салыстырылған зерттеулер қарастырылады. Зерттеу нәтижелері жинақталып, Қазақстанның Каспий маңы өңірінің бассейндерінде, Үстірт бассейнінде, Маңғышлақ, Шу-Сарысу, Оңтүстік Торғай, Зайсан бассейндерінде CCS енгізуге жарамдылығын болжайтын техникалық шолу жасалды.

**Негізгі сөздер:** carbon capture and storage, CCS, потенциал, парниктік газдар, шығарындылар, ұңғыма, қысым, температура, айдау, фаза.

## Обзор возможностей геологического хранения для улавливания и хранения углекислого газа (CCS) в Казахстане

Д. Исмаилова, Х. Фади, А. Хакиджан\*

Satbayev University, Алматы, Казахстан

\*Автор для корреспонденции: [arnurhakimzhan@gmail.com](mailto:arnurhakimzhan@gmail.com)

**Аннотация.** В настоящее время в Казахстане проблема чрезмерных выбросов СО<sub>2</sub> стоит как никогда остро. Практически все крупные промышленные города, так или иначе, страдают от кратного превышения содержания вредных для здоровья веществ в атмосфере. В рамках Парижского соглашения Казахстан, наряду со странами участницами, обязался к 2030 году снизить количество выбросов парниковых газов на 15% по сравнению с уровнем 1990 года. Однако на сегодняшний день, положительной тенденции не наблюдается. В связи с этим, технология улавливания углекислого газа с промышленных объектов и закачка его в истощенные нефтяные или газовые месторождения могла бы стать неплохой инновацией и задать хороший тренд в деле снижения выбросов парниковых газов. В данной статье рассматриваются исследования, где оценивалась геология известных осадочных бассейнов республики и сравнивались результаты с существующими критериями оценки потенциала хранения СО<sub>2</sub>. Были обобщены результаты исследований и представлен технический обзор, который предполагает пригодность Казахстана для внедрения CCS в бассейнах Прикаспийского региона, Устюртский бассейн, Мангышлакский, Чу-Сарысу, Южно-Тургайский, Зайсанский бассейн.

**Ключевые слова:** carbon capturing and storage, CCS, потенциал, парниковые газы, выбросы, скважина, давление, температура, закачка, фаза.

Received: 15 March 2023

Accepted: 15 August 2023

Available online: 31 August 2023



## CONTENTS

<i>Kelamanov B.S., Yessengaliyev D.A., Burumbayev A.G., Kabylkanov S.K., Samuratov E.K.</i> TECHNOLOGY OF SMELTING COMPLEX ALLOYS USING HIGH-ASH COALS AND MODELING OF THE POSSIBILITIES OF THEIR APPLICATION IN THE PRODUCTION OF STEEL AND FERROALLOYS.....	5
<i>Tastanova A.Ye., Kuldeyev Ye.I., Temirova S.S., Abdykirova G.Zh., Biryukova A.A.</i> PROCESSING OF LOW-QUALITY MANGANESE-CONTAINING RAW MATERIALS TO OBTAIN PELLETS FOR PRODUCTION FERROMANGANESE ALLOYS. REVIEW.....	10
<i>Kadyrzhanov K.K., Kozlovskiy A.L., Borgekov D.B., Popov A.I.</i> DEVELOPMENT OF A METHOD FOR DIRECTED MODIFICATION OF THIN-FILM NITRIDE COATINGS TO ENHANCE RESISTANCE TO CORROSION PROCESSES OF STEELS AND ALLOYS.....	19
<i>Raimbekova A.S., Kapralova V.I., Dalbanbai A., Kubekova Sh.N., Popova A.K.</i> EFFECT OF VARIOUS PHOSPHATE INHIBITORS ON CORROSION OF LOW CARBON STEEL IN 3% SODIUM CHLORIDE SOLUTION.....	25
<i>Shakenov A., Kramzakov D., Stolpovskih I.</i> MINING HAUL TRUCK OPERATION FAILURE ANALYSIS.....	32
<i>Ismailova J., Fadi Kh., Khakimzhan A.</i> REVIEW OF GEOLOGICAL STORAGE OPPORTUNITIES FOR CARBON CAPTURE AND STORAGE (CCS) IN KAZAKHSTAN.....	36

## МАЗМҰНЫ

<i>Келаманов Б.С., Есенгалиев Д.А., Бурумбаев А.Г., Кабылканов С.К., Самуратов Е.К.</i> КҮЛІ ЖОҒАРЫ КӨМІРДІ ПАЙДАЛАНА ОТЫРЫП КЕШЕНДІ ҚОРЫТПАЛАРДЫ БАЛҚЫТУ ТЕХНОЛОГИЯСЫ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ БОЛАТ ЖӘНЕ ФЕРРОҚОРЫТПАЛАР ӨНДІРІСІНДЕ ҚОЛДАНЫЛУЫ МҮМКІНДІКТЕРІН МОДЕЛЬДЕУ.....	5
<i>Тастанова А.Е., Кәлдеев Е.И., Темирова С.С., Абдыкирова Г.Ж., Бирюкова А.А.</i> ҚҰРАМЫНДА ТӨМЕН САПАЛЫ МАРГАНЕЦІ БАР ШИКІЗАТТАРДЫ ӨҢДЕУ АРҚЫЛЫ ФЕРРОМАРГАНЕЦТІ ҚОРЫТПА ӨНДІРІСІНЕ АРНАЛҒАН ТҮЙІРШІКТЕР АЛУ. ШОЛУ.....	10
<i>Қадыржанов К.К., Козловский А.Л., Бorgekov Д.Б., Попов А.И.</i> БОЛАТТАР МЕН ҚОРЫТПАЛАРДЫҢ КОРРОЗИЯЛЫҚ ПРОЦЕСТЕРІНЕ ТӨЗІМДІЛІГІН АРТТЫРУ ҮШІН ЖҰҚА ПЛЕНКАЛЫ НИТРИДТІ ЖАБЫНДАРДЫ БАҒЫТТАЛҒАН МОДИФИКАЦИЯЛАУ ӘДІСІМЕН ӘЗІРЛЕУ.....	19
<i>Раимбекова А.С., Капралова В.И., Далбанбай А., Кубекова Ш.Н., Попова А.К.</i> ТҮРЛІ ФОСФАТТЫ ИНГИБИТОРЛАРЫНЫҢ 3% НАТРИЙ ХЛОРИДІ ЕРІТІСТІГІНДЕГІ ТӨМЕН КӨМІРТЕКТІ БОЛАТТЫҢ ТАТТАНУЫНА ӘСЕРІ.....	25
<i>Шакенов А., Крамсаков Д., Столповских И.</i> ТАУ-КЕН ТАСЫМАЛАРЫНЫҢ ЖҰМЫСЫНДАҒЫ АБАЛДЫҚТАРДЫ ТАЛДАУ.....	32
<i>Исмаилова Д., Фади Х., Хакиmjжан А.</i> ҚАЗАҚСТАНДАҒЫ КӨМІРҚЫШҚЫЛ ГАЗЫН (CCS) ҰСТАУ ЖӘНЕ САҚТАУ ҮШІН ГЕОЛОГИЯЛЫҚ САҚТАУ МҮМКІНДІКТЕРІНЕ ШОЛУ.....	36

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Келаманов Б.С., Есенгалиев Д.А., Бурумбаев А.Г., Кабылканов С.К., Самуратов Е.К.</i> ТЕХНОЛОГИЯ ВЫПЛАВКИ КОМПЛЕКСНЫХ СПЛАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОЗОЛЬНЫХ УГЛЕЙ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ СТАЛИ И ФЕРРОСПЛАВОВ.....	5
<i>Тастанова А.Е., Кульдеев Е.И., Темирова С.С., Абдыкирова Г.Ж., Бирюкова А.А.</i> ПЕРЕРАБОТКА НИЗКОКАЧЕСТВЕННОГО МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ ОКАТЫШЕЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОМАРГАНЦЕВЫХ СПЛАВОВ. ОБЗОР.....	10
<i>Қадыржанов К.К., Козловский А.Л., Боргеков Д.Б., Попов А.И.</i> РАЗРАБОТКА СПОСОБА НАПРАВЛЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СОПРОТИВЛЯЕМОСТИ КОРРОЗИОННЫМ ПРОЦЕССАМ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ.....	19
<i>Раимбекова А.С., Капралова В.И., Далбанбай А., Кубекова Ш.Н., Попова А.К.</i> ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФОСФАТНЫХ ИНГИБИТОРОВ НА КОРРОЗИЮ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В 3% РАСТВОРЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ .....	25
<i>Шакенов А., Крамсаков Д., Столповских И.</i> АНАЛИЗ АВАРИЙНОСТИ В РАБОТЕ КАРЬЕРНЫХ АВТОСАМОСВАЛОВ.....	32
<i>Исмаилова Д., Фади Х., Хакимжан А.</i> ОБЗОР ВОЗМОЖНОСТЕЙ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ХРАНЕНИЯ ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ И ХРАНЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА (CCS) В КАЗАХСТАНЕ.....	36

***Учредитель:*** Satbayev University

***Регистрация:***

Министерство информации и общественного развития Республики Казахстан  
№ KZ19VPY00056529 от 30.09.2022

**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