

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
SATBAYEV UNIVERSITY
МЕТАЛЛУРГИЯ ЖӘНЕ КЕН БАЙЫТУ ИНСТИТУТЫ

ISSN 2616-6445 (Online)
ISSN 2224-5243 (Print)
DOI 10.31643/2018/166445

Минералдық шикізаттарды кешенді пайдалану

• ————— • **2 (313)** • ————— •

**Комплексное
Использование
Минерального
Сырья**

**Complex
Use of
Mineral
Resources**

**СӘУІР – МАУСЫМ 2020
APRIL – JUNE 2020
АПРЕЛЬ – ИЮНЬ 2020**

**ЖЫЛЫНА 4 РЕТ ШЫҒАДЫ
QUARTERLY JOURNAL
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД**

**ЖУРНАЛ 1978 ЖЫЛДАН БАСТАП ШЫҒАДЫ
JOURNAL HAS BEEN PUBLISHING SINCE 1978
ЖУРНАЛ ИЗДАЕТСЯ С 1978 ГОДА**

АЛМАТЫ 2020

Б а с р е д а к т о р техника ғылымдарының докторы, профессор **Б. К. КЕНЖАЛИЕВ**

Р е д а к ц и я л қ а с ы

ҚР ҰҒА академигі **С. М. ҚОЖАХМЕТОВ** (бас редактордың орынбасары),

Докторант **Г. К. КАСЫМОВА** (жауапты хатшы)

ҚР ҰҒА академигі **А. Б. БАЕШОВ**,

ҚР ҰҒА академигі **Н. С. БҮКТІКОВ**,

техника және физ.-мат. ғылымдарының докторы **В. Н. ВОЛОДИН**,

ҚР ҰҒА академигі **Е. Е. ЕРҒОЖИН**

ҚР ҰҒА академигі **А. А. ЖӘРМЕНОВ**,

ҚР ҰҒА академигі **М. Ж. ЖҰРЫНОВ**,

техника ғылымдарының докторы **С. А. КВЯТКОВСКИЙ**,

химия ғылымдарының докторы **З. А. МАНСУРОВ**,

техника ғылымдарының докторы **О. А. МИРЮК**,

техника ғылымдарының кандидаты **А. В. ПАНИЧКИН**,

техника ғылымдарының кандидаты **С.А. ТРЕБУХОВ**,

техника ғылымдарының докторы **Н. Қ. ТҮСПБАЕВ**,

техника ғылымдарының докторы **В. М. ШЕВКО**

техника ғылымдарының докторы **А. Н. ДЬЯЧЕНКО** (Ресей),

химия ғылымдарының докторы **Л. А. ЗЕМСКОВА** (Ресей),

химия ғылымдарының кандидаты **А. Г. КАСИКОВ** (Ресей),

РҒА корр. мүшесі **А. И. НИКОЛАЕВ** (Ресей),

экономика ғылымдарының кандидаты **Д. В. ТИМОХИН** (Ресей),

РҒА академигі **В. А. ЧАНТУРИЯ** (Ресей)

техника ғылымдарының кандидаты **И. А. БЛАЙДА** (Украина)

Ph.D, профессор **АТА АКЧИЛ** (АТА АКÇİL, Түркия),

Ph.D, профессор **БРАЖЕНДРА МИШРА** (BRAJENDRA MISHRA, АҚШ),

PG Dip Man **ЕНГИН ОЗБЕРК** (ENGİN OZBERK, Канада),

Ph.D, профессор **ЭЛЬ-САЙД НЕГИМ** (EL-SAYED NEGİM, Мысыр)

PhD, доцент **МД АЗРИ ОТУМАН МИДИН** (Пинанг, Малайзия)

техника ғылымдарының докторы, доцент **ДИДИК НУРХАДИЯНТО** (Джокьякарта, Индонезия)

Редакция мекен жайы:

050010, Қазақстан Республикасы, Алматы қ.,

Шевченко к-сі, Уәлиханов к-нің қиылысы, 29/133,

Fax. +7 (727) 298-45-03, Tel. +7-(727) 298-45-02, +7 (727) 298-45-15

E mail: journal@kims-imio.kz

«Минералдық шикізаттарды кешенді пайдалану» журналы ғылыми жұмыстардың негізгі нәтижелерін жариялау үшін Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрілігінің Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған ғылыми басылымдар тізіміне енгізілді

Меншік иесі: «Металлургия және кен байыту институты» АҚ

Журнал Қазақстан Республикасының Ақпарат және коммуникация министрлігінің Байланыс, ақпараттандыру және бұқаралық ақпарат құралдары саласындағы мемлекеттік бақылау комитетінде қайта тіркелген

2016 ж. 18 қазандағы № 16180-Ж Куәлігі

© «Металлургия және кен байыту институты» АҚ, 2020

Editor-in-chief Dr. Sci. Tech., professor **B. K. KENZHALIYEV**

Editorial board:

Academician of Kazakh Republic National Academy of Sciences **S. M. KOZHAKHMETOV** (deputy of editor-in-chief)

Doctoral Candidate **G. K. KASSYMOVA** (executive secretary)

Academician of Kazakh Republic National Academy of Sciences **A. B. BAESHOV**,

Academician of Kazakh Republic National Academy of Sciences **N. S. BUKTUKOV**,

Dr. Tech., Phys-math. Sci., professor **V. N. VOLODIN**,

Academician of Kazakh Republic National Academy of Sciences **E. E. ERGOZHIN**

Academician of Kazakh Republic National Academy of Sciences **E. E. ERGOZHIN**,

Academician of Kazakh Republic National Academy of Sciences **A. A. ZHARMENOV**,

Academician of Kazakh Republic National Academy of Sciences **M. Zh. ZHURINOV**,

Dr.Sci.Tech. **S. A. KVIATKOVSKIY**,

Dr.Sci.Chem., professor **Z. A. MANSUROV**,

Dr.Sci.Tech., professor **O. A. MIRYUK**,

Cand.Tech.Sci. **A. V. PANICHKIN**,

Cand.Tech.Sci., associate professor **S. A. TREBUKHOV**,

Dr.Sci.Tech. **N. K. TUSSUPBAYEV**,

Dr.Sci.Tech., professor **V. M. SHEVKO**

Dr.Sci.Tech., professor **A. N. DYACHENKO** (Tomsk, Russia),

Dr.Sci.Chem. **L. A. ZEMSKOVA** (Vladivostok, Russia),

Cand.Chem.Sci., associate professor **A. G. KASIKOV** (Apatity, Russia),

Corresponding member of Russian Academy of Sciences **A. I. NIKOLAEV** (Apatity, Russia),

Cand.Econ.Sci., associate professor **D. V. TIMOKHIN** (Moscow, Russia),

Academician of Russian Academy of Science **V. A. CHANTURIYA** (Moscow, Russia),

Cand.Tech.Sci. **I. A. BLAYDA** (Odessa, Ukraine)

Ph.D. **ATA AKÇİL**, Professor of Engineering Faculty, Isparta, Turkey

PG Dip Man **ENGİN OZBERK**, Research adviser at the University of Saskatchewan, Saskatoon, Canada

Ph.D. **BRAJENDRA MISHRA**, Professor of Metallurgical & Materials Engineering Department, Colorado, USA.

Ph.D. **EL-SAYED NEGIM**, Professor of Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan, Giza, Egypt.

Ph.D. **MD AZREE OTUMAN MIDIN** assistant professor of University Sains Malaysia (Penang, Malaysia)

Dr.Sci.Tech., **DIDIK NURHADIYANTO** assistant professor of Yogyakarta State University (Yogyakarta, Indonesia)

Address:

29/133 Shevchenko Street, corner of Ch. Valikhanov Street,

Almaty, 050010, Kazakhstan

Fax. +7 (727) 298-45-03, Tel. +7-(727) 298-45-02, +7 (727) 298-45-15

E mail: journal@kims-imio.kz

The Journal has been included in the list of issues approved by the Control Committee in the Sphere of Education and Science of Republic Kazakhstan, Education and Science Ministry for publication of scientific research results (dissertations).

Owner: "Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation" JSC

The Journal was re-registered by the Committee for State Control in the Sphere of Communication, Information and Mass Media of the Ministry of Information and Communication of the Republic of Kazakhstan.

Certificate № 16180-Ж since October 18, 2016

© "Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation" JSC, 2020

Главный редактор доктор технических наук, профессор **Б. К. КЕНЖАЛИЕВ**

Редакционная коллегия

академик НАН РК **С. М. КОЖАХМЕТОВ** (заместитель главного редактора),

Докторант **Г. К. КАСЫМОВА** (ответственный секретарь)

академик НАН РК **А. Б. БАЕШОВ**,

академик НАН РК **Н. С. БУКТУКОВ**,

доктор технических и физ.-мат. наук **В. Н. ВОЛОДИН**,

академик НАН РК **Е. Е. ЕРГОЖИН**

академик НАН РК **А. А. ЖАРМЕНОВ**,

академик НАН РК **М. Ж. ЖУРИНОВ**,

доктор технических наук **С. А. КВЯТКОВСКИЙ**,

доктор химических наук **З. А. МАНСУРОВ**,

доктор технических наук **О. А. МИРЮК**,

кандидат технических наук **А. В. ПАНИЧКИН**,

кандидат технических наук **С. А. ТРЕБУХОВ**,

доктор технических наук **Н. К. ТУСУПБАЕВ**,

доктор технических наук **В. М. ШЕВКО**

доктор технических наук **А. Н. ДЬЯЧЕНКО** (Томск, Россия),

доктор химических наук **Л. А. ЗЕМСКОВА** (Владивосток, Россия),

кандидат химических наук **А. Г. КАСИКОВ** (Апатиты, Россия),

кандидат экономических наук **Д. В. ТИМОХИН** (Москва, Россия),

академик РАН **В. А. ЧАНТУРИЯ** (Москва, Россия)

кандидат технических наук **И. А. БЛАЙДА** (Одесса, Украина)

PhD профессор **АТА АКЧИЛ** (АТА АКÇІЛ, Турция),

PG Dip Map **ЭНДЖИН ОЗБЕРК** (ENGİN OZBERK, Канада)

Ph.D, профессор **БРАЖЕНДРА МИШРА** (BRAJENDRA MISHRA, США)

Ph.D, профессор **ЭЛЬ-САЙД НЕГИМ** (EL-SAYED NEGİM, Египет)

PhD, доцент **МД АЗРИ ОТУМАН МИДИН** (MD AZREE OTUMAN MIDİN Пинанг, Малайзия)

доцент, доктор технических наук **ДИДИК НУРХАДИЯНТО** (DIDIK NURNADIYANTO Джокьякарта, Индонезия)

Адрес редакции:

050010, Республика Казахстан, г. Алматы,

ул. Шевченко, уг. ул. Валиханова, 29/133,

Fax. +7 (727) 298-45-03, Tel. +7 (727) 298-45-02, +7 (727) 298-45-15

E mail: journal@kims-imio.kz

Журнал «Комплексное использование минерального сырья» включен в Перечень научных изданий, рекомендуемых Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (ККСОН МОН РК) для публикации основных результатов научной деятельности

Собственник: АО «Институт металлургии и обогащения»

Журнал перерегистрирован в Комитете государственного контроля в области связи, информатизации и средств массовой информации
Министерства информации и коммуникации Республики Казахстан

Свидетельство № 16180-Ж от 18 октября 2016 г.



DOI: 10.31643/2020/6445.11

UDC 669.432.669.046.42

IRSTI 53.37.91

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

Technological experiments of joint smelting of lead intermediate products, recycled materials and high-sulfur copper-zinc concentrate

Dosmukhamedov N. K., Zholdasbay E. E., Kurmanseitov M.B., Argyn A.A. Zheldibay M. A.

Received: 26 February 2020 / Peer reviewed: 10 March 2020 / Accepted: 21 April 2020

Abstract. The purpose of this work is to improve the technological indicators of the existing mine contractile smelting technology by joint smelting of intermediate products, recycled materials of lead production with high-sulfur copper-zinc concentrate. It is established that during the smelting of copper-zinc concentrate which is difficult to process, high selective extraction of copper into matte and zinc into slag is achieved in one stage. The method consisted in the joint smelting of lead intermediates and high-sulfur copper-zinc concentrate in an electric furnace at a temperature of 1250 ° C under conditions of sequential blowing of the melt with air, then with natural gas. It is established that when the melt is purged with air and natural gas for 20 minutes, an equilibrium distribution of metals between the melting products is achieved. It is shown that simultaneous use of copper-zinc concentrate as a sulfidizer reduces the content of copper and lead in slag, increases the extraction of arsenic and antimony into the dust. Consumption of coke and quartz flux is reduced in comparison with the existing technology from 6.7 to 2.5% and from 12.5 to 2.8% of the initial feed weight, respectively, which significantly reduces material and energy costs of the process. As a result of extensive laboratory testing, the optimum composition of the new charge has been selected. Metal distribution between smelting products of the new charge with addition of 30% of high-sulfur copper-zinc concentrate was established. High recovery of copper to the matte up to 94.8%, against 83.7% according to the existing technology; lead to the rough lead - up to 93.6%, against 70.8%; zinc to the slag - up to 94.7%, against 83.7%; arsenic to the dust - up to 91%, against 69.5% and antimony to the dust - up to 92.3%, against 60.0% according to the existing technology.

Keywords: charge, intermediate product, recycled materials, copper-zinc concentrate, distribution, recovery, coke, slag, matte, metal.

Information about authors:

Dosmukhamedov Nurlan Kalievich – Doctor Ph, Associate Professor, Satbayev University, 050013, Almaty, 22 Satbayev st., Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0002-1210-4363, E-mail: nurdos@bk.ru.

Zholdasbay Erzhan Esenbaiuly – Doctoral candidate, Satbayev University, 050013, Almaty, 22 Satbayev st., Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0002-9925-4435, E-mail: zhte@mail.ru.

Kurmanseitov Murat Baurzhanuly – Researcher, Satbayev University, 050013, Almaty, 22 Satbayev st., Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0001-5008-2866, E-mail: murat.kmb@mail.ru.

Argyn Aidar Abdilmalikuly – Doctoral candidate, Satbayev University, 050013, Almaty, 22 Satbayev st., Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0001-5001-4687, E-mail: aidarargyn@gmail.com.

Zheldibay M. A. - Master degree, Satbayev University, 050013, Almaty, 22 Satbayev st., Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0002-0607-2991, E-mail: meirzhan_zheldibai@mail.ru

Introduction

When processing substandard intermediate products and recycled materials, none of the existing lead production processes achieves high recovery of valuable metals. There is not enough deep sublimation of arsenic and antimony into dust, which reduces their removal from the main production [1,

2]. Their accumulation is growing in the main production, which increases material and energy costs of lead and copper production. The use of known barbotage autogenous processes (*Q-S-L*, *Isasmelt*, "*Vanyukov Process*", etc.) for the solution of the listed actual problems is restrained by a set of reasons: high volatility of lead compounds; insufficient calorific value of processed materials;

complexity of composition of initial charge from which it is necessary to extract the maximum of valuable components [3, 4, 5]; necessity of using of expensive coke; complexity of equipment design, etc. [5, 6].

The existing technology of processing of substandard intermediate products and recycled materials at KazZinc Ltd. is based on mine contractile smelting. The process is characterized by high consumption of expensive coke and significant emissions of low by SO_2 hard-to-recover gases into the atmosphere. The technology is designed for processing of a complex conglomerate of a mixture consisting of copper-lead matte from mine blast smelting, converter slag and recycled materials from refining of rough lead: copper slips, alkaline melts, lead cakes, etc. Compositions of substandard sulphide intermediate products are not stable and vary widely. For example, lead-copper mattes contain, %: Cu - 10-20, Pb - 12-25, Zn - 8-12, As – up to 1.5, Sb – up to 1.0; copper slips, %: Cu - 15-20, Pb - 18-30, Zn - 2-4, As – 4.0, Sb - up to 2.5. From recycled materials the converter slag attracts attention, % (wt.): Cu - 3-5, Pb - up to 34, Zn - up to 4.5, As - 2-2.5, Sb - up to 2.0, which is the main part (up to 30%) in the structure of the initial charge of mine contractile smelting.

During the smelting of the initial charge, significant volumes of non-ferrous, precious, rare and rare-earth metals as well as associated hazardous metal impurities (As, Sb) circulate in the technological chain "smelting-converting". As a result, valuable metals are distributed in the smelting products, and the accompanying impurity metals (As, Sb) accumulate in the technological chain, which reduces the quality of the obtained products, increases the negative impact on the environment and life safety of workers. The objective of the technology is recovery of base metals - copper and lead. However, extraction of copper to the matte is low, around ~ 83%. Extraction of lead to the rough lead hardly reaches the level of 70%. The low lead recovery is due to its high content in matte (up to 30%) and slag (up to 1.7%). The process is accompanied by high consumption of expensive coke and slag output (up to 60% of charge weight), high energy and material costs. Dust output is ~15% from the weight of the loaded charge and is characterized by high content of nonferrous metals, %: Pb - 20; Cu - 6-7; Zn - up to 10. Due to the lack of favorable conditions for deep sublimation of arsenic and antimony, their extraction to the dust is low and amounts to 70% and 57%, respectively. Complex composition of the obtained matte, characterized by high content of Pb - up to 25%, As - up to 2% and Sb ~1.5%, complicates their further processing by converting and increases energy and material costs of

the process. The obtained matte concentrates up to 4 g/t of gold and ~800 g/t of silver, which are irrecoverable losses for the lead industrial plants. Thus, the technological process, designed to utilize or minimize the intermediate formations, inevitably "inserted" into the framework of the operated equipment and technological solutions of the production of the main category of products with all the existing shortcomings [7].

Despite its obvious disadvantages, the technology of mine contractile smelting continues to be used as a forced measure, at least partially solving the problem of processing a large volume of obtained intermediate products and recycled materials of lead production.

The best metal distribution between the products of mine contractile smelting was achieved by changing the composition of the initial charge. The results of laboratory smelting of the modified composition of the charge showed the possibility of significant improvement of technological parameters: recovery of copper to the matte increased to 95%, lead to the rough lead to 86%, arsenic and antimony to the dust (sublimations) - 83% and 75%, respectively [8]. The quantitative ratio of copper-zinc ore to quartz flux was taken equal to 1.5, instead of ~0.5 according to the existing technology. During smelting of the feed charge with the selected composition favorable conditions for obtaining low by copper and lead slags are created due to the inclusion of the mechanism of interaction of high-sulfur components of copper-zinc ore with oxide melt.

It is relevant to take more promising decision on processing the obtained lead intermediate products and recycled materials with copper-zinc concentrate. This decision is supported by the production of high sulphur copper and zinc concentrate at the Nikolayev deposit in the East Kazakhstan region.

Copper-zinc concentrates in copper production are traditionally considered to be "technologically inconvenient" and as raw materials difficult to process primarily due to the presence in tangible (significant) concentrations of zinc and lead at considerable copper content (18-20%). For complex processing of lead intermediate products and recycled materials polymetallic sulfide copper-zinc concentrate is the most suitable (optimal, unique) material (feed charge component, natural reagent), performing the role of "former" of the main condensed smelting products - lead, matte and slag. The concentrate contains all the necessary components (elements): lead, copper, zinc and sulfur, available amount of each can be used in order to effectively separate lead, copper and zinc from recycled materials to obtain high quality products – rough lead bullion, copper matte and zinc slag.

Direct processing of high-sulfur copper-zinc concentrate with its simultaneous use as a sulfide reagent in the process of smelting would allow in one stage to recover as much lead into the rough metal, copper to the matte, zinc to the slag from the processed materials, including the concentrate. This way of improving the processing of lead intermediate products and recycled materials from the point of view of practice looks attractive due to the development of mine contractile smelting, accumulated experience of its operation and minimum capital costs during industrial implementation.

The purpose of the present work is to define the main technological parameters of the technology of joint smelting of intermediate products, recycled materials of lead production with high sulfur copper-zinc concentrate under conditions of enlarged laboratory tests.

Methods of conducting technological experiments

Intermediate products and recycled materials of lead production of KazZinc Ltd. were used for the enlarged laboratory tests of reduction-sulfidizing smelting. Chemical compositions of materials are given in Table 1.

Coke containing 87.9% carbon was used as a reducing agent. High-sulfur copper-zinc concentrate from Nikolayev deposit of East Kazakhstan region was used for experiments, wt. %: 18.57 Cu; 2.3 Pb; 12.5 Zn; 24.6 Fe; 33.4 S; 0.22 As; 0.25 Sb; other. By preliminary experiments and metallurgical calculations it was established that the highest effect on the extraction of metals to the targeted products is achieved at a mass flow of concentrate equal to 30% of the initial charge, composed of a mixture of quartz flux and components given in Table 1.

Table 1 – Chemical composition of intermediate products, recycled materials and flux of the lead production

Name of material	Chemical composition, wt. %									
	Cu	Pb	Zn	Fe	S	As	Sb	SiO ₂	CaO	others
Copper slips	29.0	36.0	4.0		8.77	3.87	1.4	–	–	16.96
Low by main metals matte of mine contractile smelting	20.85	19.5	11.4	16.7	11.1	1.1	0.56	–	–	18.79
Converter slag	3.83	33.5	4.54	15	–	2.3	0.94	21.66	5.4	12.83
Alkaline melts	0.08	61.7	24.1	–	–	0.97	1.4	–	–	11.75
Quartz Flux		0.62						74.8	15.7	8.9

With addition of the concentrate to the charge, the structure of the charge was adjusted with consideration of changes in the consumption of quartz flux depending on the amount of the added concentrate. Thus quantitative ratios of products (Table 1) in the initial charge remained at the level of industrial practice. The new composition of the initial charge consisted of a mixture: copper slips - 27.8%; charges of contractile smelting (CS), including low by copper-lead matte and oxidized recycled materials - 18.5%; converter slag - 24.0%; quartz ore - 4.7%; coke - 2.5% and copper-zinc concentrate - 22.5%.

The experiments were carried out at the temperature of 1250°C in an electric furnace of 100 kW with 100 mm in diameter electrode. The furnace size: width - 250 mm, length - 410 mm, height - 440 mm.

Weight of the initial charge sample ~ 2.0 kg. The method of conducting the experiments was as follows. The initial charge was loaded on pre-melted slag, and once smelted with the help of oxygen tubes, sequential blowing with oxygen (20 min.), then - with natural gas (20 min.) was carried out. The air and natural gas consumption was constant at 10 l/h. The

duration of smelting was 40 minutes. Once blowing is done the melt settled for 20 minutes, and through the special boreholes, slag, matte and rough lead were released. Each experiment was repeated three times for reproducibility. There was a good convergence of results. The obtained samples of slag and matte were subjected to elemental analysis and mineralogical studies.

Elemental analysis of slag and matte samples was determined by Agilent 7700 Series ICP-MS (USA) inductively coupled plasma mass spectrometer.

Microscope Neofot (Carl Zeiss AG, Germany) was used for mineralogical analysis of polished surfaces of solid slag and matte samples.

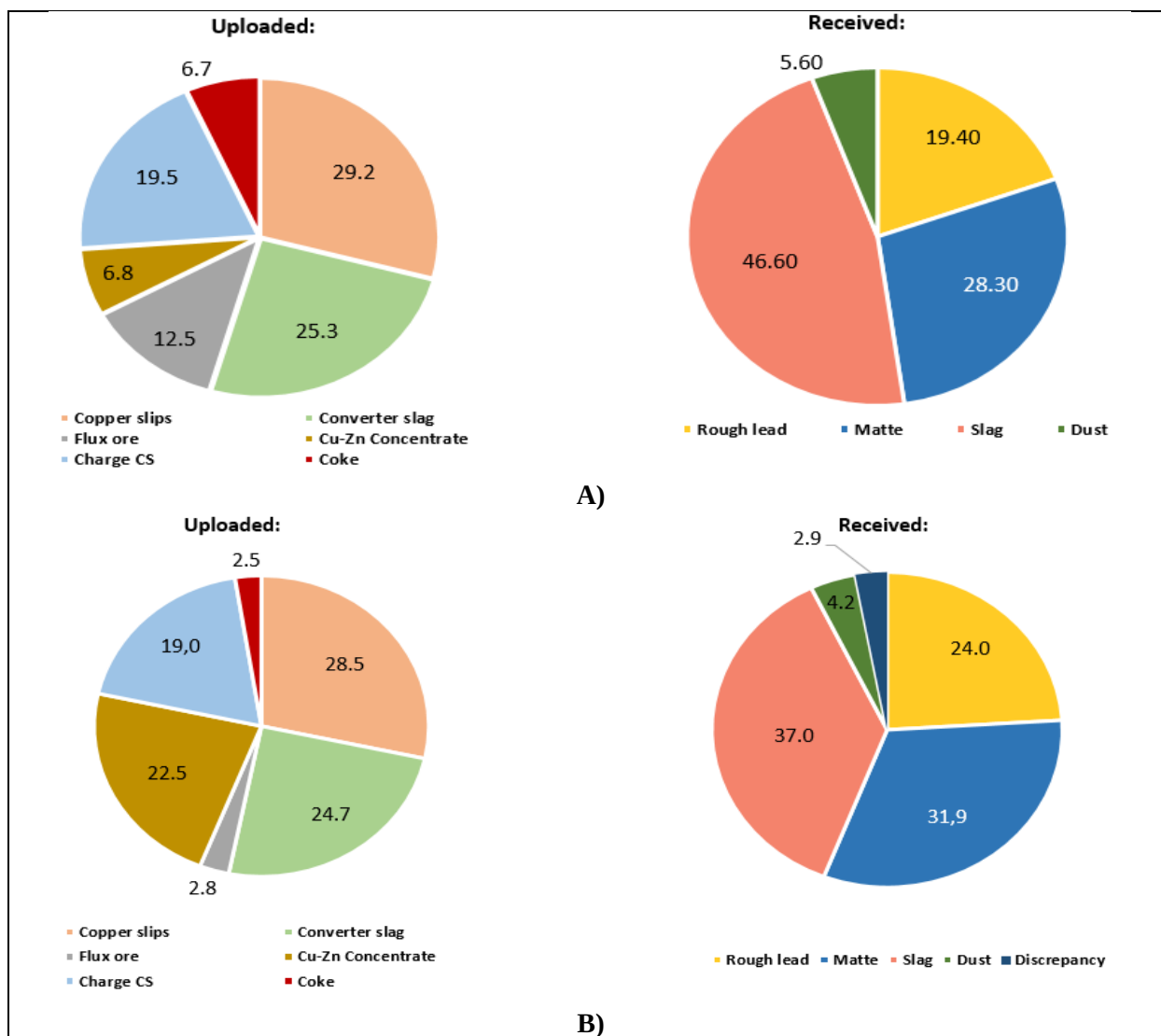
Results and discussion

The thermodynamic laws of physico-chemical processes occurring during the joint smelting of intermediate products, recycled materials, and high-sulfur copper-zinc concentrate were studied in our work [9, 10]. Taking into account the theoretical fundamentals already stated, the results obtained in

this work are discussed from the point of view of general positions, which is the main interest for practice.

A comparative analysis of the results of the material flows balance of the existing technology and smelting of a new composition of the charge with copper-zinc concentrate is presented in Fig. 1. High technological performance was achieved by smelting

a new composition charge. Rough lead output increases from 19.4 to 24%, and matte increases from 28.3 to 32%. The established decrease in dust yield (from 5.6 to 4.2%) is explained by the minimum of dust extraction during electric smelting and the deeper sublimation of arsenic and antimony into dust due to the use of high-sulfur copper-zinc concentrate.



A) – existing smelting technology; B) – charge smelting with addition of Cu-Zn concentrate.

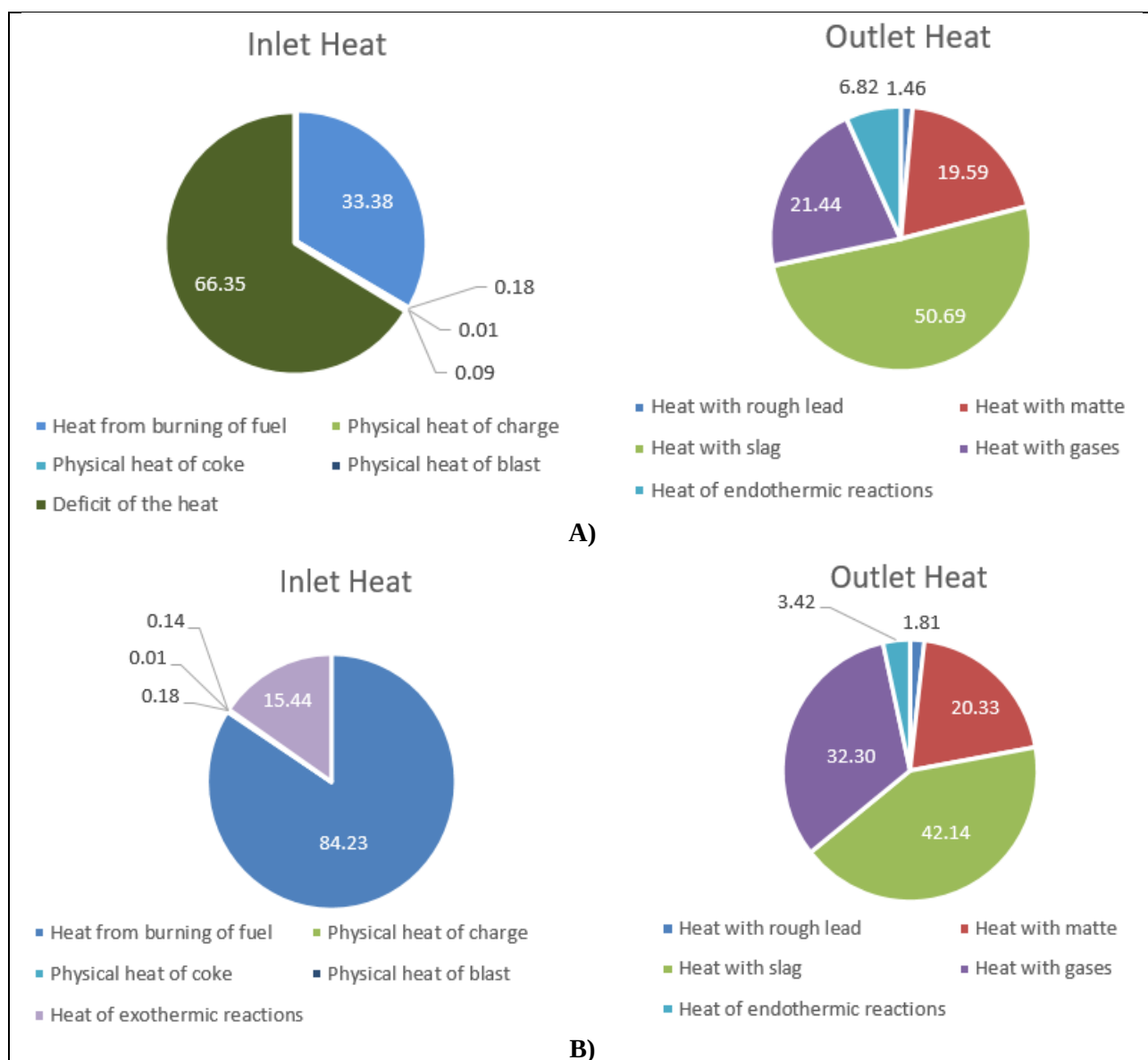
Figure 1 Comparative material flow balance

More than two-times decrease in quartz flux mass during the smelting of the initial charge with copper-zinc concentrate is clearly seen. It was established in [8] that an excess amount of quartz present in slags from industrial practice, not participating in the formation of slag (fayalite), is ~ 40% of its total amount in slag. This leads to a large yield of slag, which requires an increased consumption of coke (6.7% of the weight of the charge), which is additionally consumed to heat the slag and maintain the temperature in the furnace. As a result, the overall

material and energy costs of the process increase. In addition, a large excess of free quartz increases the cost of the subsequent fuming process, where the slag is sent to extract zinc.

The material balance, compiled according to the results of elemental analysis of the compositions of the smelting products, is given in Table 2.

Based on the results of the material balance, the heat balance of the technology was calculated using a new composition charge with the addition of high-sulfur copper-zinc concentrate (Fig. 2).



*A) – smelting of charge of existing technology;
B) – smelting of new composition charge with the addition of high-sulfur copper-zinc concentrate.*

Figure 2 Heat balances of smelting of different charge (%)

Table 2 Material balance of the joint smelting of a new charge composed of lead intermediate products, recycled materials and high-sulfur copper-zinc concentrate in an electric furnace at a temperature of 1250 °C

Material	Total:		Cu			Pb			Zn			Fe			As		
Uploaded:	kg	%	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Charge	1950,0	97,6	312,2	16,0	100,0	451,7	23,2	100,0	146,9	7,5	100,0	226,0	11,6	100,0	35,6	35,6	100,0
Coke	47,1	2,4															
Total:	1997,1	100,0	312,2		100,0	451,7		100,0	146,9		100,0	226,0		100,0	35,6		100,0
Получено:																	
Rough lead	420,9	21,1	16,5	3,9	5,5	401,1	95,3	91,2									
Matte	572,2	28,6	282,0	49,3	93,1	28,0	4,9	6,4	7,2	1,3	5,0	95,4	16,7	43,3	3,4	0,6	9,7
Slag	768,1	38,5	2,8	0,4	0,9	5,4	0,7	1,2	134,1	17,5	93,7	123,1	16,0	56,0	0,2	0,0	0,7
Dust, gases	182,5	9,1	1,6	0,9	0,5	5,4	3,0	1,2	1,8	1,0	1,2	1,6	0,9	0,7	31,4	17,2	89,6
Discrepancy	53,4	2,7	9,4		3,0	11,7		2,6	3,8		2,6	5,9		2,6	0,6		1,7
Total:	1997,1	100,0	312,2		100,0	451,7		100,0	146,9		100,0	226,0		100,0	35,6		100,0

Sb			S			O ₂			SiO ₂			CaO			C			Others		
I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
15,3	15,3	100,0	227,6	227,6	100,0	65,4	65,4	100,0	223,5	223,5	100,0	79,8	79,8	100,0				166,0	8,5	96,7
															41,5	88,0	100,0	5,7	12,0	3,3
15,3		100,0	227,6		100,0	65,4		100,0	223,5		100,0	79,8		100,0	41,5		100,0	171,6		100,0
1,1	0,3	7,3																2,2	0,5	1,4
0,2	0,03	1,2	148,0	25,9	65,0													8,1	1,4	5,2
0,1	0,01	0,4				64,7	8,4	99,0	215,9	28,1	99,1	77,1	10,0	99,1				144,6	18,8	92,0
14,0	7,7	91,1	79,7	43,6	35,0	0,7	0,4	1,0	2,0	1,1	0,9	0,7	0,4	0,9	41,5	22,7	100,0	2,3	1,3	1,5
									5,6		2,5	2,0		2,5				14,4		8,4
15,3		100,0	227,6		100,0	65,4		100,0	223,5		100,0	79,8		100,0	41,5		100,0	171,6		100,0

It is easy to notice that a significant part of the heat deficit of the existing technology is covered by oxidation reactions of excess sulfur and high-sulfur compounds supplied with high-sulfur copper-zinc concentrate when smelting a new composition charge. At the same time, in comparison with the existing technology, coke consumption is decreased

Table 3 Distribution of metals between smelting products of a new charge with the addition of high-sulfur copper-zinc concentrate

Product s name	Distribution*, %				
	Cu	Pb	Zn	As	Sb
Rough Lead	<u>8.5</u> 5.3	<u>70.8</u> 89.0			<u>25.0</u> 7.3
Matte	<u>88.9</u> 90.3	<u>25.8</u> 6.2	<u>12.5</u> 4.9	<u>28.0</u> 9.5	<u>13.6</u> 1.2
Slag	<u>1.6</u> 0.9	<u>2.1</u> 1.2	<u>83.7</u> 91.3	<u>2.5</u> 0.7	<u>1.6</u> 0.4
Dust	<u>1.0</u> 0.5	<u>1.3</u> 1.2	<u>3.8</u> 1.2	<u>69.5</u> 88.1	<u>59.8</u> 91.1

* numerator - existing technology; denominator - enlarged laboratory data.

Estimated recovery values of non-ferrous metals, arsenic and antimony to the targeted products have shown significant growth compared to the existing technology. Recovery of copper to matte increased from 88.9 to 94.8%; lead to rough lead from 70.8 to 93.6%; zinc to slag from 83.7 to 94.7%; arsenic to dust from 69.5 to 91%; antimony to dust from 60.0 to 92.3%.

Based on the results of enlarged-laboratory tests the preferred technological parameters of the technology of joint smelting of intermediate products, recycled materials and copper-zinc concentrate in the electric furnace at the temperature of 1250°C under reducing conditions were determined:

- ❖ Charge composition:
 - copper slips – 27.8%;
 - charge of contractile smelting – 18.5%;

more than two times (Fig. 1). The distribution of copper, lead, zinc, arsenic and antimony between the products of smelting of a new charge with the results of smelting of the charge of existing technology, are given in Table 3, which shows significant changes in the distribution of metals in the direction of improvement.

- converter slag – 24.0%;
- quartz flux – 4.7%;
- copper-zinc concentrate – 22.5%;
- coke – 2.5%.
- ❖ Duration of sequential melt blowing:
 - by air – 20 min., by natural gas – 20 min.
- ❖ Settling time after blowing – 20 min;
- ❖ Slag composition, wt.%:
 - Cu – 0.4;
 - Pb – 0.7;
 - Zn – 17.5;
 - FeO – 20.7;
 - SiO₂ – 28.3;
 - CaO – 10.1.
- ❖ Recovery of metals into the targeted products:
 - lead to the rough lead – 92.0%;
 - copper to matte – 96.0%;
 - arsenic, antimony to dust – 91 and 89%, respectively.

Specification of technological parameters of complex technology of processing of lead intermediate products and recycled materials with high-sulfur copper-zinc concentrate requires further large-scale (with a large amount of initial charge) tests in a continuous mode.

Conclusions

1 Mine contractile smelting in its existing intermediate products and recycled materials processing purpose cannot be considered as a prospect due to the low copper and lead recovery, low quality matte, rough lead and slag. Further processing of copper matte with high content of lead (~25 %),

arsenic and antimony (in total up to 1.5 %) and zinc-containing slags is characterized by the use of risky, ecologically "dirty" converting and fuming processes, respectively.

2 The smelting of the new composition initial charge, consisting of intermediate products, recycled materials of lead production and optimal consumption of high-sulfur copper-zinc concentrate, in the electric furnace is the most preferable. This will simplify the process and significantly improve the quality of the obtained products by deep sublimation of arsenic and antimony into dust, as well as reducing lead losses in matte.

3 Adjustment of slag composition by addition of high-sulfur copper-zinc concentrate will allow to obtaining optimal composition of fusible zinc-containing slag $\text{Cu}_2\text{O-PbO-ZnO-FeO-CaO-SiO}_2$: $\text{ZnO}=20-22\%$; $\text{FeO/SiO}_2=0,8-0,9\%$; $\text{CaO}=8-10\%$. The maximum solubility of ZnO and minimum concentrations of copper and lead in slag will be provided. The most effective way of further processing of such zinc-containing slags should be not by fumigation, but by a highly efficient Vanyukov barbotage process. As the results of preliminary calculations have shown, the use of two-zones Vanyukov furnace will allow processing not only current zinc-containing slags, but also

accumulated copper, lead, zinc-containing dumped slags.

4 The results of enlarged-laboratory tests of smelting of new composition charge in electric furnace showed that it is not possible to get commercial copper matte in one stage (lead content in matte remains high enough - up to 12 %). In our opinion, the most promising way is organization of additional finishing of copper-lead matte in a separate unit before the converting.

Acknowledgments

The research was conducted within the framework of grant financing of the Committee of Science of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan for 2018-2020 on priority "Rational use of natural resources, including water resources, geology, processing, new materials and technologies, safe products and structures" of the project № AP05130595 "Development of a new high-tech bubbling technology for the direct extraction of lead, copper, zinc and rare-earth metals from lead content substandard intermediates materials to the commercial products".

Cite this article as: Dosmukhamedov N.K., Zholdasbay E.E., Kurmanseitov M.B., Argyn A.A., Zheldibay M. A. Technological experiments of joint smelting of lead intermediate products, recycled materials and high-sulfur copper-zinc concentrate. // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a* [Complex Use of Mineral Resources]. № 2 (313), 2020 pp. 5-13. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.11>

Қорғасынды жартылай өнімдер мен айналмалы материалдарды мыс-мырыш концентраттарымен бірге балқыту

Досмұхамедов Н.К., Жолдасбай Е. Е., Құрмансейтов М. Б., Арғын А. А., Желдибай М.А.

Түйіндеме. Жұмыстың мақсаты – жоғары күкіртті мыс-мырыш концентратымен қорғасын өндірісінің жартылай өнімдерін, айналым материалдарын бірлесіп балқыту арқылы шахталық қысқартып балқытудың қолданыстағы технологиясының технологиялық көрсеткіштерін жетілдіру. Қиын өңделетін мыс-мырыш концентратын балқыту кезінде олардан штейнге мысты және мырышты шлакқа бір сатыға жоғары селективті шығарып алу қамтамасыз етілді. Сынау әдістемесі – қорғасынды жартылай өнімдерді және жоғары күкіртті мыс-мырыш концентратын балқыманы алдымен ауамен, содан кейін табиғи газбен жүйелі үрлеу жағдайында электр пешінде 1250 °C температурада бірге балқытудан тұрады. Балқыманы ауамен және табиғи газбен үрлеу кезінде балқыту өнімдері арасында металдардың тепе-тең бөлінуіне 20 минут ішінде қол жеткізілетіні анықталды. Мыс-мырыш концентратын сульфидизатор ретінде бір мезгілде пайдалану қождағы мыс пен қорғасынның мөлшерін азайтады, күшән мен сурьманың шаңға шығарылуын арттырады. Қолданыстағы технологиямен салыстырғанда кокс пен кварц флюсінің шығымы шихтаның салмағынан сәйкесінше 6,7-ден 2,5% - ға дейін және 12,5-тен 2,8% - ға дейін азаяды, бұл процеске жұмсалатын материалдық және энергия шығындарын едәуір төмендетеді. Ірілендірілген-

зертханалық сынақтар нәтижесінде жаңа шихтаның онтайлы құрамы таңдалды. 30% жоғары күкіртті мыс-мырыш концентратын қоса отырып, жаңа шикіқұрамды балқыту өнімдері арасында металдардың таралуы анықталды. Қолданыстағы технологияда мыс штейнге 83,7% бөлінсе, мұнда 94,8% – ға дейін жоғары алынды; тазартылмаған қорғасын бұрын – 70,8% болса, 93,6% - ға дейін арттырылды; шлаққа мырыш 83,7% бөлінсе, 94,7% - ға дейін артты; шаңға күшән 69,5% бөлінсе, 91% - ға дейін артты, және шаңға сурьма 60,0% бөлінсе, 92,3% - ға дейін артты.

Түйінді сөздер: шихта, жартылай өнім, айналым материалдары, мыс-мырыш концентраты, таралу, бөлу, шлак, штейн, тазартылмаған қорғасын.

Технологические опыты совместной плавки свинцовых полупродуктов, оборотных материалов и высокосернистого медно-цинкового концентрата

Досмухамедов Н.К., Жолдасбай Е.Е., Курмансейтов М.Б., Аргын А.А., Желдибай М.А.

Аннотация. Цель настоящей работы – совершенствование технологических показателей существующей технологии шахтной сократительной плавки путем совместной плавки полупродуктов, оборотных материалов свинцового производства с высокосернистым медно-цинковым концентратом. Установлено, что при плавке трудно перерабатываемого медно-цинкового концентрата обеспечивается высокое селективное извлечение из них меди в штейн и цинка в шлак в одну стадию. Методика испытаний заключалась в совместной плавке свинцовых полупродуктов и высокосернистого медно-цинкового концентрата в электропечи при температуре 1250 °С в условиях последовательной продувки расплава воздухом, затем – природным газом. Установлено, что при продувке расплава воздухом и природным газом в течение 20 минут достигается равновесное распределение металлов между продуктами плавки. Показано, что одновременное использование медно-цинкового концентрата в качестве сульфидизатора снижает содержание меди и свинца в шлаке, повышает извлечение мышьяка и сурьмы в пыль. Уменьшается расход кокса и кварцевого флюса по сравнению с существующей технологией с 6,7 до 2,5 % и с 12,5 до 2,8 % от веса шихты, соответственно, что значительно снижает материальные и энергозатраты на процесс. В результате укрупненно-лабораторных испытаний выбран оптимальный состав новой шихты. Установлено распределение металлов между продуктами плавки новой шихты с добавлением 30 % высокосернистого медно-цинкового концентрата. Достигнуто высокое извлечение меди в штейн до 94,8 %, против 83,7 % по существующей технологии; свинца в черновой свинец – до 93,6 %, против с 70,8 %; цинка в шлак – до 94,7 %, против с 83,7 %; мышьяка в пыль – до 91 %, против с 69,5 % и сурьмы в пыль – до 92,3 %, против с 60,0 % по существующей технологии.

Ключевые слова: шихта, полупродукт, оборотные материалы, медно-цинковый концентрат, распределение, извлечение, шлак, штейн, черновой свинец.

Литература

- [1] Sinclair R.J. The Extractive Metallurgy of Lead. The Australasian Institute of Mining and Metallurgy. – 2009. – 311 p.
- [2] Chen L., Bin W., Yang T., Liu W., Bin Sh. Research and industrial application of Oxygen-rich Side-blow bath smelting technology. The Minerals, Metals & Materials Society. – 2013. –P.49-55.
- [3] Fiseha Tesfaye, Pekka Taskinen. Phase Equilibria and Thermodynamics of the System Zn-As-Cu-Pb-S at Temperatures Below 1173 K. School of Chemical Technology. Helsinki. – 2011. – 46 p. DOI: 10.13140/2.1.3852.7048
- [4] Мечев В.В., Быстров В.П., Тарасов А.В. Автогенные процессы в цветной металлургии. – М.: Металлургия. – 1991. – 413 с.
- [5] Такежанов С.Т., Ерофеев И.Е. Концепция «Комплекс» технико-технологического развития цветной металлургии Казахстана. – Алматы. – 2001. – 136 с.
- [6] Софра Дж., Хьюз Р.А. Применение технологического процесса Ausmelt на плавильных предприятиях. Свинец-Цинк 2005, Киото, Япония, 17-19 октября, 2005.
- [7] Досмухамедов Н.К. Исследование поведения меди и сопутствующих металлов при переработке медьсодержащего свинцового сырья // Цветные металлы. – 2006. – № 3. – С.30-33.
- [8] Досмухамедов Н.К., Жолдасбай Е.Е., Кабылбеков Ж.Ж., Курмансейтов М.Б. К вопросу состава исходной шихты шахтной сократительной плавки // Горный журнал Казахстана. – 2013. –№ 8. – С.18-21.
- [9] Dosmuhamedov N., Kaplan V. Efficient Removal of Arsenic and Antimony During Blast Furnace Smelting of Lead-Containing Materials // JOM. –2017. –Vol.69. –№ 2. –P. 381-387. DOI: 10.1007/s11837-016-2152-2

- [10] Dosmuhamedov N., Zholdasbay E. Solubility of Cu, Pb, As, Sb from copper-lead mattes to slag // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources*. –2020. –№ 1(312). –P.31-40. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.04>

References

- [1] Sinclair R.J. The Extractive Metallurgy of Lead. The Australasian Institute of Mining and Metallurgy. – 2009. – 311 p. (In Eng.).
- [2] Chen L., Bin W., Yang T., Liu W., Bin Sh. Research and industrial application of Oxygen-rich Side-blow bath smelting technology. The Minerals, Metals & Materials Society. – 2013. –P.49-55. (In Eng.).
- [3] Fiseha Tesfaye, Pekka Taskinen. Phase Equilibria and Thermodynamics of the System Zn-As-Cu-Pb-S at Temperatures Below 1173 K. School of Chemical Technology. Helsinki. – 2011. – 46 p. (In Eng.). DOI: 10.13140/2.1.3852.7048
- [4] Mechev V.V., Bystrov V.P., Tarasov A.V. Avtogenyye processy v cvetnoi metallurgii. – M.: Metallurgiya. – 1991. – 413 s. (*Mechev V.V., Bystrov V.P., Tarasov A.V. Autogenous processes in non-ferrous metallurgy. - M.: Metallurgy. – 1991. - 413 p.*). (In Rus.).
- [5] Takezhanov S.T., Erofeev I.E. Konceptiya «Kompleks» tekhniko-tekhnologicheskogo razvitiya cvetnoi metallurgii Kazakhstana. – Almaty. – 2001. – 136 s. (*Takezhanov S.T., Erofeev I.E. The concept of "Complex" of the technological development of non-ferrous metallurgy in Kazakhstan. - Almaty. - 2001.- 136 p.*). (In Rus.).
- [6] Sofra Dzh., H'yuz R.A. Primenenie tekhnologicheskogo processa Ausmelt na plavil'nyh predpriyatiyah. Svinec-Cink 2005, Kioto, Yaponiya, 17-19 oktyabrya, 2005. (*Sofra J., Hughes R.A. Application of the Ausmelt process in smelters. Lead-Zinc 2005, Kyoto, Japan, October 17-19, 2005.*) (In Rus.).
- [7] Dosmuhamedov N.K. Issledovanie povedeniya medi i soputstvuyushchih metallov pri pererabotke med'soderzhashchego svincovogo syr'ya // *Cvetnye metally*. – 2006. – № 3, – S.30-33. (*Dosmukhamedov N.K. Investigation of the behavior of copper and related metals in the processing of copper-containing lead raw materials // Non-ferrous metals. – 2006, – No. 3, – P.30-33.*) (In Rus.).
- [8] Dosmuhamedov N.K., Zholdasbay E.E., Kabylbekov Zh.Zh., Kurmanseitov M.B. K voprosu sostava iskhodnoi shihty shahtnoi sokratitel'noi plavki // *Gornyi zhurnal Kazakhstana*. – 2013. –№ 8. – S.18-21. (*Dosmukhamedov N.K., Zholdasbay E.E., Kabylbekov Zh.Zh., Kurmanseitov M.B. On the composition of the initial charge for mine contractile melting // Mining Journal of Kazakhstan. - 2013. – No 8. - P.18-21.*) (In Rus.).
- [9] Dosmuhamedov N., Kaplan V. Efficient Removal of Arsenic and Antimony During Blast Furnace Smelting of Lead-Containing Materials // *JOM*. –2017. –Vol.69. –№ 2. –P. 381-387. (In Eng.). DOI: 10.1007/s11837-016-2152-2
- [10] Dosmuhamedov N., Zholdasbay E. Solubility of Cu, Pb, As, Sb from copper-lead mattes to slag // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources*. –2020. –№ 1(312). –P.31-40. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.04> (In Eng.).



DOI: 10.31643/2020/6445.12

УДК 622.349.5:621.039.007

МРНТИ 52.13

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

Влияние технологии «насосных скважин» на дебит откачных скважин

Юсупов Х. А., Омарбеков Е. У.

Satbayev University, Институт геологии, нефти и горного дела им. К. Турысова, Алматы, Казахстан

Received: 26 March 2020 / Peer reviewed: 3 April 2020 / Accepted: 27 April 2020

Аннотация. В данной работе приведены результаты исследований применения «насосных скважин» при отработке месторождений урана методом подземного скважинного выщелачивания (ПСВ) на руднике «Каратау» в условиях высоконапорного характера подземных вод. Действующий рудник «Каратау» находится на территории расположенного в пустынной, труднодоступной, малонаселенной местности в юго-западной части Шу-Сарысуйской впадины в Сузакском районе, Туркестанской области. Рудник «Каратау» отличается от других месторождений, тем, что на всех участках наблюдается самоизлив геотехнологических скважин, статистический уровень которых - +20 м. Применение традиционных технологий для такого месторождения приводит к излишним материальным и трудовым затратам. Поэтому предложена технология «насосных скважин». Показано, что применение технологии «насосных скважин» приводит к достижению равномерного дебита откачных скважин, снижению затрат на закупку кабельной продукции, на приобретение погружных насосов и на оголовники в скважинах.

Ключевые слова: подземное скважинное выщелачивание (ПСВ), «насосные скважины», откачные скважины, закачные скважины, статический уровень.

Information about the authors / Информация об авторах:

Yusupov Kh. A. - Doctor of Technical Sciences, Professor at Satbayev University, Almaty, Republic of Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0002-7682-5207. E-mail: yusupov_kh@mail.ru; **Omarbekov E. U.** - PhD at Satbayev University, Almaty, Republic of Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0003-1317-1303. E-mail: 13s_yernur88@mail.ru; y.omarbekov@stud.satbayev.university

Юсупов Х. А. – доктор технических наук, профессор. Satbayev University, г. Алматы, Республика Казахстан. ORCID ID: 0000-0002-7682-5207. E-mail: yusupov_kh@mail.ru; **Омарбеков Е. У.** – докторант. Satbayev University, г. Алматы, Республика Казахстан. ORCID ID: 0000-0003-1317-1303. E-mail: 13s_yernur88@mail.ru; y.omarbekov@stud.satbayev.university

Введение

В недрах Казахстана сосредоточенно около 25% мировых запасов урана, причем около 74% из них пригодны для добычи методом подземного скважинного выщелачивания (ПСВ) [1]. Выполнение программы развития отрасли, разработанной правительством республики, позволило занять Казахстану первое место в мире по добыче урана. Такое достижение было бы немыслимо без совершенствования техники и технологии при ПСВ урана [2,3,4,5].

Самые большие запасы урановой руды сконцентрировались в Чу-Сарысуйской провинции. Чу-Сарысуйская провинция представляет собой артезианский бассейн, сформировавшийся в крупной депрессионной структуре платформенного типа. Месторождения локализуются в проницаемых

терригенных образованиях верхнего мела и палеогена, имеют полихронный неоген-четвертичный возраст оруденения и размещены на фронте региональных зон пластового окисления. Урановые залежи непрерывно прослежены вдоль этих фронтов на десятки километров, что обусловило крупные и уникальные масштабы месторождений (более 100 тыс. тонн урана). Анализ горно-геологический условий месторождения показывает, что на технологию добычу значительно влияет статический уровень подземных вод, которая способствует снижению затрат на откачку продуктивного раствора. Несмотря на это выщелачивание урана производится традиционным способом, что приводит к излишним материальным затратам.

Способ подземного выщелачивания, в настоящее время, является одним из наиболее

перспективных методов добычи урана, а также ряда других редких и цветных металлов. При разработке месторождений полезных ископаемых методом подземного выщелачивания происходит воздействие на залежь на месте её залегания с целью перевода полезных компонентов в раствор и последующее их извлечение, как правило, через скважины, буримые с поверхности до места расположения залежи. Подземное выщелачивание является более привлекательным и эффективным, по сравнению с традиционными способами добычи, при разработке бедных месторождений, а также глубокозалегающих месторождений, характеризующихся сложными гидрогеологическими и горно-технологическими условиями. В настоящее время около четверти всего урана добывается методом подземного выщелачивания.

Главными факторами, при использовании метода ПСВ являются: проекция рудной залежи на дневную поверхность, что определяет места расположения скважин и инфраструктурных объектов; заданная производительность перерабатывающего комплекса - количество откачных и закачных скважин.

Уровень воды в скважине – это из главные ее параметров, который необходимо знать для определения дебита и при выборе насосного оборудования. Различают статический и динамический уровни. Статический уровень воды устанавливается в скважине после простоя без откачки в течении более одного часа [6]. Суть такого статичного положения скважины в том, что забойное давление, то есть давление водного столба внутри скважины, уравнивает пластовое давление, под которым находится вода в водоносном слое. Таким образом, возникает равновесие и уровень воды перестает подниматься.

На месторождении «Буденновское», в основу стратиграфического расчленения разреза положены принципы цикличности и ритмостратиграфии с использованием данных каротажей, а также палеонтологические определения возраста и анализы вещественного состава глин и песков. В районе месторождения выделяются три горизонта верхнего мела (снизу вверх): мынкудукский, инкудукский и жалпакский. Воды горизонта напорные. Пьезометрический уровень располагается от 30 м выше поверхности земли в северной части до неглубокого его залегания (до 23 м) в южной части [7, 8].

С учётом геолого-гидрогеологических условий рудовмещающего горизонта залежи №2 и фактической производительности откачных и

закачных скважин для действующих технологических блоков принят дебит откачных скважин порядка 10 м³/час, отсюда приёмистость закачных скважин – 3,8:4,3 м³/час. Практикуемая схема состоит от 5 до 15 откачных скважин и к каждому откачному скважину надо прокладывать кабель для питания погружных насосов. Обязки технологических блоков, в котором верхней части откачной скважины располагается погружной насос, что является причиной разбуривания части скважины большим диаметром, «обсаживать» трубами большего диаметра, оборудовать верхний торец скважины соответственно более дорогим оголовком. Кроме того, к месту расположения технологического узла и каждой скважины от трансформаторной подстанции (ТП) и от узлов распределения растворов прокладываются электрокабели. Все эти дополнительные затраты представляются неизбежными, так как места расположения откачных скважин определены морфологией рудного тела и необходимостью задавать растворам под землей вектор их движения с использованием погружного насоса.

Экспериментальная часть

Совершенствование схема обязки исследуемого блока, суть альтернативного предложения: 5 откачные скважины сооружаются в формате закачных; вблизи от трансформаторных подстанций глубиной 50 -100 метров сооружаются «насосные скважины», оборудованные глухой без фильтровой колонной, в них располагаются погружные насосы. Суммарная мощность 5 насосов равна - оптимальной при традиционной схеме обязки (показано на 3 рисунке).

Экспериментальный блок находился на участке №2 рудника «Каратау». Площадь блока 40500 квадратных метров, руда представлена твердыми породами, мощность водоносного горизонта 8-12 м, глубина залегания 650-710 м. Средняя глубина скважин: 690 метров, статический уровень подземных вод: от +20 метров и выше от поверхности земли, динамический уровень подземных вод: до -15 метров.

На экспериментальном блоке 30 закачных скважин, 14 откачных скважин, расстояние между закачной и откачной скважинами 30 метров. Принята рядная схема вскрытия. Бурение осуществляется буровым станком БПУ-1200М (передвижная буровая установка). Откачные скважины сооружаются в формате закачных (рисунок 1), обсаживается трубой ПВХ, диаметром 89 мм и фильтром – КДФ 118.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ					ТЕХНИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ				
Глубина, м.	Геологическая колонка	Краткая характеристика пород	Мощность, м.	Проектное заглубление фильтра	Интервал гидродинамической обводнённости	Конструкция скважины	Компьютерная буровая скважина	Скорость вращения, об/мин.	Примечание
50	Пески мелкозернистые карбонатизированные с прослоями карбонатизированных глин.		210						1. Отклонение скважины не больше 1 метра на 100 м.
100									
150									
200									
250	Глины карбонатизированные с прослоями песка		50	Возможен самозалив					2. Интервал установки фильтров задают геологи по данным каротажа. Допустимое отклонение фактического материала посадки фильтра 1 м.
300									
350	Пески мелкозернистые		50	Возможен самозалив					3. Резьбовые соединения обсадных труб при обсадке вызывать полизабутильным или лентой 90М.
400									
450	Глины плотные горизонтально слоистые		20	Возможен самозалив					4. После обсадки производится токовый каротаж на правильность установки фильтров и целостность колонны.
500									
510	Пески мелкозернистые с прослоями мелкозернистых, прослоями и обрывками песчанников.		60						5. Гидроизоляция затрубного пространства – гель-цементным раствором в интервалах 50-540 м.
520									
530									
540									
550	Глина		50						6. Цементация в интервалах 0-50 и 540-580 м. Интервалы цементации могут варьироваться по усмотрению геолога.
560									
570	Пески среднезернистые с прослоями мелкозернистых, реже мелкозернистых с гравием песков. Отменяются прослои глины до 1,5 м.		65						7. При самозаливе применять утолщенный гипсовый раствор 1,25-1,27/см ³ .
580									
590									
600									
610	Пески среднезернистые с гравием, гравий песчаный.		65						
620									
630									
640									
650	Песок: среднезернистый								
655									
660	Пески мелкозернистые с прослоями среднезернистых песков.								
670									

Рисунок 1 Геолого-технический наряд на сооружение закачной скважины

Обсуждение результатов

Насосные скважины с откачными соединены шлангами и представляют собой систему сообщающихся сосудов. Видимо, необходимым условием при этом должен быть - положительный напор подземных вод над дневной поверхностью и расположение насоса ниже динамического уровня. Минимальное число таких насосных скважин – одна на технологический блок. Производительность по потоку в откачных скважинах при этом регулируется с помощью запорной аппаратуры. Применение насосных скважин наряду с прямым

экономическим эффектом позволяет в функциях откачных скважин использовать на разных стадиях отработки блока любые комбинации закачных скважин. Для получения зависимости дебита откачных скважин от применения «насосных скважин» были собраны статистические данные при отключенных насосных скважинах и работающих насосных скважинах. Производительность откачных скважин экспериментального блока при отключенных насосных скважинах и работающих насосных скважинах показаны рисунках 2,3.

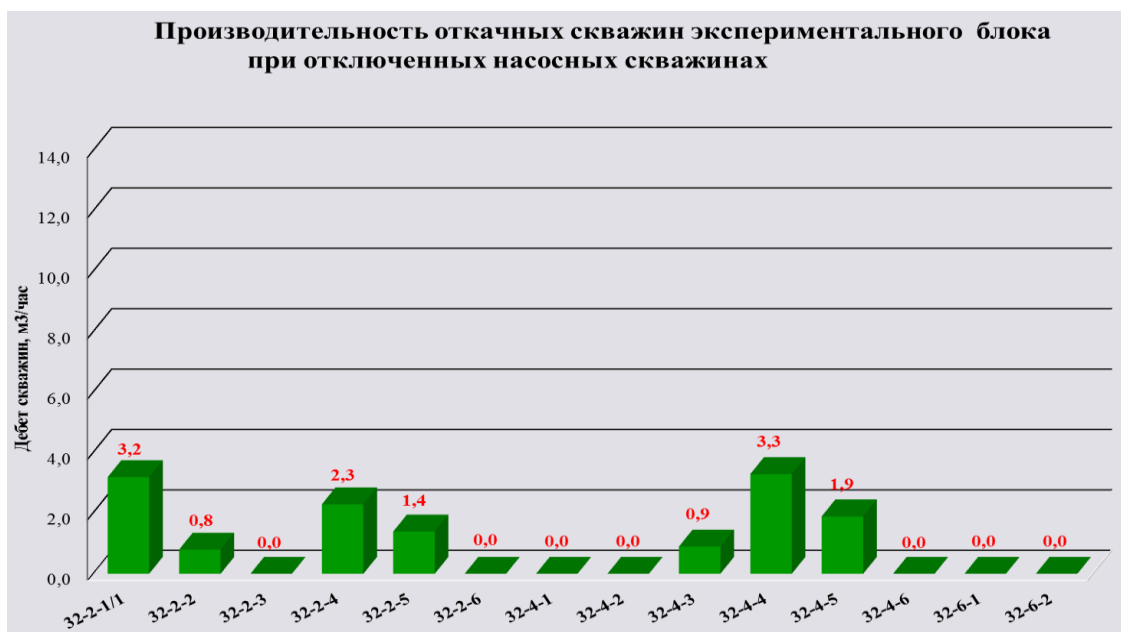


Рисунок 2 Производительность откачных скважин экспериментального блока при отключенных насосных скважинах



Рисунок 3 Производительность откачных скважин экспериментального блока при работающих насосных скважинах

Как видно из графиков, при отключенных насосных скважинах из 14 откачных скважин дебит равен нулю, а в остальных скважинах дебит изменяется от 0,8 м³ /час до 3,3 м³ /час. При работающих «насосных скважинах» наблюдается равномерный дебит всех скважин, дебит изменяется от 6,0 м³ /час до 13,1 м³ /час.

Выводы

В условиях высоконапорного характера подземных вод применение технологии «насосных скважин» приводит к достижению равномерного

дебита откачных скважин, уменьшаются затраты на закупку кабельной продукции, на приобретение погружных насосов (на одном блоке бывает от 8 до 15 откачных скважин, а в «насосных скважинах» всего 5), экономятся средства на оголовниках в скважинах.

Благодарность

Авторы статьи выражают огромную благодарность Алексею Ивановичу Матунову за помощь в сборе материалов.

Ссылка на данную статью: Юсупов Х. А., Омарбеков Е. У. Влияние технологии «насосных скважин» на дебит откачных скважин // Комплексное использование минерального сырья. -2020. -№2 (313). -С.14-18.
<https://doi.org/10.31643/2020/6445.12>

Cite this article as: Yusupov Kh. A., Omarbekov E. U. Vliyanie tekhnologii «nasosnykh skvazhin» na debit otkachnykh skvazhin [The effect of «pumping wells» procedure on the flow rate of extraction wells] // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources*. - 2020. - No. 2 (313). - S. 14-18. (In Russian).
<https://doi.org/10.31643/2020/6445.12>

Сорғы ұңғымаларының шығымына «сорғыш ұңғымалар» технологиясының әсері

Юсупов Х. А., Омарбеков Е. У.

Түйіндеме. Бұл жұмыста "Қаратау" кенішіндегі жоғары қысымды жерасты суларының жағдайында жерасты ұңғылап шаймалау (ЖҰШ) әдісімен уран кен орындарын өндегенде "сорғы ұңғымаларын" қолданудың зерттеу нәтижелері келтірілген. Жұмыс істеп тұрған "Қаратау" кеніші Түркістан облысы, Созақ ауданындағы Шу-Сарысу ойпатының оңтүстік-батыс бөлігінде шөл, қатынасу қиын, адамдар аз қоныстанған аумақта орналасқан. "Қаратау" кенішінің басқа кен орындарынан ерекшелігі, оның барлық учаскелерінде геотехнологиялық ұңғымалар өздігінен төгіліп тұрады, статистикалық деңгейі +20 м. Мұндай кен орны үшін дәстүрлі технологияларды қолдану артық материалдық және еңбек шығындарына алып келеді. Сондықтан "сорғы ұңғымаларының" технологиясы ұсынылды. "Сорғы ұңғымаларының" технологиясын қолдану арқылы, сору ұңғымаларының біркелкі шығымына (дебитіне) қол жеткізіледі, кабель өнімдерін, батырмалы сорғыларды сатып алуға және ұңғымалардағы бастырғыштарға шығындарды азайтуға мүмкіндік туады.

Тірек сөздер: жерасты ұңғылап шаймалау (ЖҰШ), "сорғы ұңғымалары", сору ұңғымалары, айдау ұңғымалары, статистикалық деңгей.

The effect of «pumping wells» procedure on the flow rate of extraction wells

Yusupov Kh. A., Omarbekov E.U.

Abstract. Study of application of «pumping wells» when mining of uranium deposits by in-situ leaching (ISL) to the mine "Karatau" under conditions of high pressure of groundwater character was performed. The operating «Karatau» mine is located in a deserted, inaccessible, sparsely populated area in the southwestern part of the Shu-Sarysuy

depression in the territory of the Suzaksky district, Turkestan oblast. The «Karatau» deposit differs from other deposits in that self-pouring of geotechnological wells with a statistical level of +20 m is observed at all sites. The use of traditional technology for such deposit leads to excessive material and labor costs. Therefore, the technology of "pumping wells" is proposed. It is shown that the use of "pumping wells" procedure leads to achieving a uniform flow rate of extraction wells, reduction in the purchase of the cable production costs for the purchase of submersible pumps and wells in the end cap.

Key words: in-situ leaching (ISL), «pumping wells», extraction wells, injection well, static level.

Литература

- [1] Суходолов А.П. Мировые запасы урана: Перспективы сырьевого обеспечения атомной энергетики – М.: Известия ИГЭА, №4(72), 2010. – С.166-169.
- [2] Н.А.Принзин, М.Ж.Садыков, Ж.А.Алыбаев, Б.О.Дуйсебаев. Применение термогидролиза для разделения урана и алюминия. Комплексное использование минерального сырья. №5 (2010).
- [3] Volodin V. N., Tuleushev Y. Zh., Kenzhaliyev B. K., Trebukhov S. A. (2020). Thermal degradation of hard alloys of the niobiumcadmium system at low pressure. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 1(312), 41–47. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.05>
- [4] Абулкасимов А.Б., Близнюк В.И., Изатов А.Т., Карманов Е.М., Фоменко А.С. Извлечение урана из органических отходов аффинажного производства ТОО «Таукентское горно-химическое предприятие». Комплексное использование минерального сырья. №4 (2013).
- [5] Aben E., Markenbayev Zh., Khairullaev N., Myrzakhmetov S., Aben Kh.. Study of change in the leaching solution activity after treatment with a cavitator. *Min. miner. depos.* 2019. 13(4), 114-120
- [6] Khawassek Y.M., Taha M.H., Eliwa A.A. Kinetics of Leaching Process Using Sulfuric Acid for Sella Uranium Ore Material, South Eastern Desert, Egypt *International Journal of Nuclear Energy Science and Engineering*, V 6, 2016.
- [7] Поезжаев И. П., Абдулманова Д. М., «Исследования гидродинамики процесса выщелачивания на некоторых объектах ПСВ» // Сборник докладов III Международной научно – практической конференции «Актуальные проблемы урановой промышленности», Алматы, Казахстан, 6 – 9 июля 2004.
- [8] Kenzhaliyev, B. K., Surkova, T. Y., & Yessimova, D. M. (2019). Concentration of rare-earth elements by sorption from sulphate solutions. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 3(310), 5–9. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.22>

References

- [1] Sukhodolov A.P. Mirovyie zapasy urana: Perspektivy syryevogo obespecheniya atomnoy energetiki (World Uranium Reserves: Prospects for nuclear power raw materials). *Izvestiya IGEA = Proceedings of the ISEA*. 2010. 4(72), 166-169 (in Russ.).
- [2] N.A.Prinzin. M.Zh.Sadykov. Zh.A.Alybayev. B.O.Duyseybayev Primeneniye termogidroliza dlya razdeleniya urana i alyuminiya (Thermohydrolysis application for the separation of uranium and aluminum). *Kompleksnoye ispol'zovaniye mineralnogo syria = Complex Use of Mineral Resources*. 2010. №5 (in Russ.).
- [3] Volodin V. N., Tuleushev Y. Zh., Kenzhaliyev B. K., Trebukhov S. A. (2020). Thermal degradation of hard alloys of the niobiumcadmium system at low pressure. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 1(312), 41–47. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.05>
- [4] Abulkasimov A.B. Bliznyuk V.I. Izatov A.T. Karmanov E.M. Fomenko A.S. Izvlecheniye urana iz organicheskikh otkhodov affinazhnogo proizvodstva TOO «Taukentskoye gorno-khimicheskoye predpriyatiye» (The extraction of uranium from organic waste refining production LLP "Taukentskoe Mining and Chemical Enterprise"). *Kompleksnoye ispol'zovaniye mineralnogo syria = Complex Use of Mineral Resources*. 2013. №4 (in Russ.).
- [5] Aben E., Markenbayev Zh., Khairullaev N., Myrzakhmetov S., Aben Kh.. Study of change in the leaching solution activity after treatment with a cavitator. *Min. miner. depos.* 2019. 13(4), 114-120 (in Eng.).
- [6] Khawassek Y.M., Taha M.H., Eliwa A.A. Kinetics of Leaching Process Using Sulfuric Acid for Sella Uranium Ore Material, South Eastern Desert, Egypt *International Journal of Nuclear Energy Science and Engineering*. 2016. 6 (in Eng.).
- [7] Poyezzhayev I. P., Abdulmanova D. M., «Issledovaniya gidrodinamiki protsessa vyshchelachivaniya na nekotorykh obyektakh PSV» (*Research of hydrodynamics of the leaching process at some sites ISL*). *Sbornik dokladov III Mezhdunarodnoy nauchno – prakticheskoy konferentsii «Aktualnyye problemy uranovoy promyshlennosti» (III International scientific - practical conference «Actual problems of uranium industry»)*. Almaty, Kazakhstan, 2004. (in Russ.).
- [8] Kenzhaliyev, B. K., Surkova, T. Y., & Yessimova, D. M. (2019). Concentration of rare-earth elements by sorption from sulphate solutions. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 3(310), 5–9. (In Eng.) <https://doi.org/10.31643/2019/6445.22>



DOI: 10.31643/2020/6445.13

УДК 669.432.669.046.42

МРНТИ 53.37.91

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

Реттелмеген жүйелердегі корреляция

Шаихова Г. С., Әділбек Н., Ахметов Қ. М., Журов В. В., Шегебаева Г. Е.

Received: 13 April 2020 / Peer reviewed: 20 April 2020 / Accepted: 28 April 2020

Түйіндеме. Бұл мақалада сұйық металдар динамикасының теориялық аспектілері және реттелмеген жүйелердегі корреляция мәселелері қарастырылады. Зерттеудің мақсаты: таңдалған элементтермен Марков теңдеулерінің алыс әсер ететін құрамдауыштарын аппроксимациялау. Жұмыста айнымалыларды таңдау кезінде Марков процестерінің теңдеуін аппроксимацияның осындай түріне келтіру қажет екені көрсетілген, онда таңдалған айнымалылардың арасында алыс әсер ететін құрамдастар бар. Алайда, мұндай таңдау тұрақты айнымалыларды да қамтуы тиіс. Көптеген зерттеулер көрсеткендей, таңдау динамикалық айнымалылары бар қозғалыстың бастапқы теңдеуінде жүзеге асырылуы мүмкін емес, ол үшін есте сақтау функциясын талдау қажет. Жоғары ретті есте сақтау функциясы жылдам кемуі мүмкін және нәтижесінде таңдалған элементтермен Марков теңдеулерінің алысқа әсер ететін құрамдастарын аппроксимациялауға болады. Жұмыста автокорреляциялық функцияның Фурье түрленуі мен динамикалық қабылдағыштықтың жорамал бөлігі арасындағы байланысты белгілейтін флуктуациялық-диссипациялық теорема дәлелденген.

Түйін сөздер: корреляция, Фурье түрлендіру, Броун қозғалысы, Марков теңдеуі, ретсіз жүйе, динамикалық айнымалылар, флуктуация, флуктуациялық-диссипациялық теорема.

Information about the authors / Авторлар туралы ақпарат:

Shaikhova G. S. - Dr of Tech. Sc., Ass. Prof., Karaganda State Technical University, Kazakhstan. ORCID ID0000-0002-2036-3023. E-mail: shaikhova_2011@mail.ru; **Adilbek N.** - Dr of Tech. Sc., Ass. Prof., Karaganda State Technical University, Kazakhstan. ORCID ID 0000-0003-2189-1351. E-mail: a.nursagat2017@mail.ru; **Akhmetov K. M.** - Dr of Tech. Sc., Ass. Prof., Karaganda State Technical University, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0002-2144-5602. E-mail: akhmetov_kabiden@mail.ru; **Zhurrov V. V.** - Dr of Tech. Sc., Ass. Prof., Karaganda State Technical University, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0002-4413-8584. E-mail: zhurvitv@yandex.ru; **Shegebayev G. E.** - MA, Karaganda State Technical University, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0002-6394-678X. E-mail: shegebaevagaukhar@yandex.ru

Шаихова Г. С. – тех. ғыл. канд., доцент, Қарағанды мемлекеттік техникалық университеті, Қазақстан. ORCID ID0000-0002-2036-3023. E-mail: shaikhova_2011@mail.ru; **Әділбек Н.** - тех. ғыл. канд., доцент, Қарағанды мемлекеттік техникалық университеті, Қазақстан. ORCID ID0000-0003-2189-1351. E-mail: a.nursagat2017@mail.ru; **Ахметов Қ. М.** - тех. ғыл. канд., доцент, Қарағанды мемлекеттік техникалық университеті, Қазақстан. ORCID ID: 0000-0002-2144-5602. E-mail: akhmetov_kabiden@mail.ru; **Журов В. В.** - тех. ғыл. канд., доцент, Қарағанды мемлекеттік техникалық университеті, Қазақстан. ORCID ID: 0000-0002-4413-8584. E-mail: zhurvitv@yandex.ru; **Шегебаева Г. Е.** - жаратылыстану ғылымдарының магистрі, Қарағанды мемлекеттік техникалық университеті, Қазақстан. ORCID ID: 0000-0002-6394-678X. E-mail: shegebaevagaukhar@yandex.ru

Кіріспе

Жартылай өткізгіштер металдарының балқытпалары кристалл денелермен салыстырғанда заттардың жеткіліксіз зерделенген класын білдіреді. Балқытпалардың физикалық табиғаты оларды молекулалық сұйықтықтар мен аморфты денелер сияқты заттардың бірнеше басқа кластары арасында аралық орынға қояды. Алайда осы заттар арасындағы шекараны анықтау қиынға соғады.

Флуктуация-диссипациялық теорема қабылдағыштық жүйенің тепе-тең күйдегі қасиеттерінің флуктуациялары арқылы

өрнектеуге мүмкіндік береді, олар уақытқа тәуелді тығыздық сияқты корреляциялық функциялармен байланысқан. Бұдан басқа, қабылдағыштық экспериментте бақыланатын шама болып табылады. Мұнда біз когерентті шашырау бойынша эксперименттерді еске аламыз. Дәл осы функция ақпаратты болып табылады және жүйенің барлық күйлерімен, атомдардың тығыздығымен және олардың жылдамдықтарымен сипатталады. Осы міндетті шешу үшін бөлшектер тығыздығы мен импульс ағынының тығыздығынан қосылатын, динамикалық шамалардың жинағын енгізу қажет.

Балқытпалардағы атомдық процестердің уақыт пен кеңістіктегі ұзақтығының тәртібі оларды макрокопиялық және микрокопиялық масштабтарға бөлуге мүмкіндік береді. Ал бұл кеңістік-уақыттық масштабтарды таңдауға мүмкіндік береді. Яғни, балқытпаның қасиеттерін оны біз макрокопиялық масштабқа жатқызатын тұтас ретінде анықтайтын процестерді атап көрсету қажет. Оған сондай-ақ диффузия процестері, дыбыстың өшуі, жылу өткізгіштік және т.б. жатқызылады. Бір атомды сұйықтықтағы ауытқуды екі бөлікке, біріншіден, қысым флуктуациясына, екіншіден, энтропия флуктуациясына бөлуге болады.

Талқылау нәтижесі

Ал микрокопиялық масштаб туралы айтсақ, онда ол флуктуацияның пайда болуымен қоса жүретін релаксациялық процестерді сипаттайды, олардың арасында төңіректік тепе-тең күйге ауысу процесі аса маңызды болып табылады. Мұндай процеске сәйкес келетін релаксация уақыты, олардан бастап жүйе тұрақты жылу өткізгіштік мен тұтқырлық болғанда макрокопиялық айнымалылармен сипатталуы мүмкін. Мұндай уақытты бағалауды

Максвеллдік релаксация уақытының $\tau_k = \frac{\eta_1}{G}$

көмегімен жүзеге асыруға болады, мұнда G – ығысу модулі, оның балқытпа мен қатты дене үшін реті балқу нүктесінде сол және бір. Алайда айналмалы және ішкі еркіндік дәрежелері бар балқытпа үшін мұндай бағалау дұрыс емес [1, 2, 9]. Динамикалық компьютерлік эксперименттерде басқа микрокопиялық уақыт масштабы бар болады және ол қоршаған сол және бір жақын көршілерді сақтаумен байланысқан. Тепе-теңдікте болатын зерттелетін балқытпаға уақытқа аз тәуелді болатын ауытқу әсер ететін болсын. $t = -\infty$ уақыт моментінде жүйе тепе-теңдікте болды, сонымен бірге H гамильтонианымен сипатталады. t уақыт моменті арқылы оның гамильтонианы $H - \beta g(t)$ өзгерді, мұнда β - қоса берілетін $g(t)$ ауытқуымен байланысты, қандай да бір өзгерген шама. Онда жүйе реакциясы динамикалық айнымалымен сипатталатын болады, оны келесі аналитикалық түрде беруге болады:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \hat{O}_{AB}(t - \bar{t}) g(\bar{t}) d\bar{t},$$

мұнда $\hat{O}_{AB}(t)$ - жүйе реакциясы.

Егер $g(t)$ функциясын мына түрде берсек:

$$g(t) \sim \exp(\varepsilon t) \cos(\omega t) g,$$

мұнда $t = -\infty$ $g(t) \Rightarrow 0$ болғанда $\varepsilon > 0$, онда t уақыт моментінде ауытқымен тудырылған күйдің өзгеруі былай жазылады:

$$g R_e[\exp(-\omega t) \chi_{AB}(\omega)].$$

Және де:

$$\chi_{AB}(\omega) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_0^{\infty} dt \exp(i\omega t - \varepsilon t) \hat{O}_{AB}(t),$$

динамикалық қабылдағыштық болып табылады. [1,2, 7] жұмыстарда көрсетілгендей,

$$\hat{O}_{AB}(t) = -\beta < AB^* > \frac{\partial}{\partial t} \hat{O}_{AB}(t),$$

$$< AB^* > \hat{O}_{AB}(t) = < A(t) B^*(0) > = < A(0) B^*(t) >$$

есепке алғанда, лаплас түрлендіруін пайдаланып, былай жазамыз:

$$\chi_{AB}(\omega) = \beta < AB^* > (1 + i\omega \tilde{\hat{O}}_{AB}(i\omega)).$$

Онда автокорреляциялық функцияның Фурье түрлендіруі және динамикалық қабылдағыштықтың жорамал бөлігі арасындағы байланыс келесі түрде жазылады:

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t) < A(t) A^* > = \frac{< AA^* >}{\pi} \text{Re} \tilde{\hat{O}}_{AB}(\omega) = \frac{1}{\pi \omega \beta} J_m X_{AA}(\omega)$$

және флуктуация-диссипациялық теоремасының нәтижесін білдіреді. Бұл өрнек жүйенің флуктуациялық қасиеттерін жүйенің сыртқы өзара әрекеттесуге реакциясымен байланыстырады. Мысалы, A ретінде бөлшектердің флуктуациялық тығыздығын тандасақ:

$$n_k = \sum_j [\exp(ikR_j - \delta_{k,o})],$$

Онда когеренттік шашырау функциясы мен динамикалық қабылдағыштық арасындағы байланысты алуға болады.

Уақыт бойынша өзгертін сыртқы өрісте N бөлшектер болсын, онда жүйеде қайтымсыз

процестер жүруі мүмкін, бірақ қайтымды процестер де жүруі мүмкін. Соңғыға балқытылған жүйенің сыртқы өрісте полярлануын тудыратын, икемді деформация процестері жатады. Әрине, егер өрістің әсері айтарлықтай аз болса, онда жүйе реакциясын сызықтық деп есептеуге болады.

Сызықтылық шарттары сыртқы потенциалды тәуелсіз гармоникаларға жіктеуге мүмкіндік береді. Онда k – кеңістігінде $\hat{O}(k, \omega)$ Фурье-компонентіне түрде беруге болады:

$$\hat{O}(R, t) = \frac{1}{2\pi} \sum_{l=1}^N \sum_k \int \hat{O}(k, \omega) \exp[-i(kR_e + \omega t)] d\omega. \quad (1)$$

n_k - бөлшектер тығыздығының Фурье-компоненті және ол мынаған болғандықтан:

$$n_k = \sum_{n=1}^N \exp[-ikR_e]$$

онда (1) өрнегі былай жазылады:

$$\hat{O}(R, t) = \frac{1}{2\pi} \sum_k \int \hat{O}(k, \omega) \exp(-i\omega t) d\omega.$$

Соңғы ара қатыс бізді әрбір Фурье-компоненті басқа компоненттерге тәуелсіз тығыздық флуктуациясын тудырады және бұл флуктуациялар жиілігі ω толқындық вектормен анықталады деген ойға итермелейді. Басқаша айтқанда, бір Фурье-компонентімен тудырылатын ауытқу [3,4, 8]:

$$n_k \hat{O}(k, \omega) \exp(-i\omega t), \quad (2)$$

қума толқынды білдіреді. Процессадиабаталық болып көрінетіндіктен және ауытқу $\exp(\varepsilon t)$ түрінде болатындықтан, онда (2) түріндегі өрнек былай жазылады:

$$n_k \hat{O}(k, \omega) \exp(\varepsilon - i\omega)t.$$

Бұл жағдайларда t уақыт моментіндегі жүйенің орташа тығыздықты флуктуациясын δ_n байқауға болады, бұл келесі түрде берілуі мүмкін:

$$\langle \delta_n(k, t) \rangle = \langle \delta_n(k, \omega) \exp[(t\varepsilon - i\omega)t] \rangle.$$

$\langle \delta_n(k, t) \rangle$ Фурье-компонентін

жүйереакциясы ретінде көрсетуге болады. Бұдан басқа, жүйенің динамикалық қабылдағыштығын

енгізуге болады:

$$\tilde{A}(k, \omega) = \frac{\langle \delta_n(k, \omega) \rangle}{\hat{O}(k, \omega)},$$

мұнда $\tilde{A}(k, \omega)$ кешенді функция болып табылады, және де оның жорамал бөлігі толқындық векторы k жиілікпен өріспен тасымалданатын, энергия жүйесіне берудің тұрақты процесін сипаттайды. Сөйтіп, флуктуация-диссипациялық теорема $\rho(k, \omega)$ спектрлік функциясымен байланысты береді.

Жүйе шекараларының адиабаталылығы шарты кешенді жиіліктің нақты жиілігін ауыстырумен тепе-тең. Математикалық түрде сыртқы өріс уақытындағы өзгерістерді сипаттайтын жиілік нақты оське шексіз жақын Z жоғарғы жартылай жазықтығында жатыр деп анықтауға болады. Сонымен бірге динамикалық қабылдағыштық $\tilde{A}(k, \omega)$ жиіліктердің жартылай жазықтығына аналитикалық түрде жалғасуы мүмкін. Көп бөлшекті жүйенің тепе-тең күйінің уақытқа тәуелсіз ұжымдық модаларына төменгі Z кешенді жартылай жазықтығының $\tilde{A}(k, z)$ полюстері жауап беретін болады. Аналитикалық жалғастыруларда олардың нақты, сондай-ақ жорамал бөлігінің айырымдары $\tilde{A}(k, \omega)$ сияқты полюстері болады. Сондай-ақ $\rho(k, \omega)$ шашырау функциясының да полюстері болады, ол флуктуация-диссипациялық теоремаға сәйкес тығыздық реакциясы функциясының жорамал бөлігімен байланысқан. Енді қарастырылған ережелердің негізінде, динамикалық айнымалыларды ортогональ базис бойынша жіктейміз. Қандай да бір $A(t)$ шамасы қозғалыс теңдеуіне сәйкес эволюцияланатын болсын:

$$\frac{dA(t)}{dt} = iL_0 A(t),$$

мұнда L_0 - Лиувиль операторын білдіреді, $iL_0 A(t)$ - A айнымалысы гамильтонианы бар Пуассонның классикалық жақшалары. Қандай да бір F и G және F^* , G^* операторлары, олардың эрмиттік түйіндестері берілген болсын, онда Лиувиль операторы эрмиттік деген жорамалда былай жазуға болады:

$$(L_0, F, G^*) = (F, [L_0, G]^*).$$

Мұндай көбейтіндіні интеграл түрінде беруге болады:

$$(F, G^*) = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta \langle \exp(\lambda H) F - \exp(-\lambda H) G^* \rangle d\lambda,$$

$$A(z) = \int_0^\infty A(t) \exp(-zt) dt = \hat{O}_0(z) [A + f_1(z)],$$

мұнда $\langle \dots \rangle$ жүйесінің H гамильтонианы - температурасы $T = \frac{1}{k_A \cdot \beta}$ канондық ансамбль

($f_1 = iL_1 A$) есепке алып, былай қорытындылауға болады:

$$(f_1(t) A^*) = 0,$$

Сондықтан оның эволюциясы мына теңдеуге бағынады деп санауға болады:

$$f_1(t) = iL_1 f_1(t).$$

орташалау. Нақтылы $\langle \dots \rangle$ жақшасының корреляциялық функцияны білдіретінін атап кету керек, ол келесі параграфтарда нақты қарастырылатын болады. Қандай да бір A шамасы t уақытына тәуелді болады деп жорамалдайық және $t = 0$ уақыт моментінде Гильберт кеңістігінде вектор болып табылатын болсын. Онда G векторының $A(0)$ -ға проекциясы былай көрсетілуі мүмкін:

$$P_0 G = (G, A^*) (A, A^*)^{-1} A,$$

мұнда P_0 - сызықтық эрмиттік оператор. Сонымен бірге былай жазуға болады:

$$A(t) = \hat{O}_0(t) A + A(t), \quad (3)$$

$$\hat{O}_0(t) = (A(t), A^*) (A, A^*)^{-1},$$

мұнда

$$A(t) = (1 - P_0) A(t),$$

онда (3) пайдаланып, $A(t)$ өрнегін табуға болады:

$$A(t) - L_1 A(t) = \hat{O}_0(t) f_1,$$

мұнда

$$f_1 = iL_1 A, \quad L_1 = (1 - P_0) Z_0.$$

Интегралды алған соң:

$$A(t) = \int_0^t \hat{O}(s) f_1(t - \rho) d\rho,$$

мұнда

$$f_1(t) = \exp(iL_1 t) f_1$$

$\hat{A}(t)$ -ның $\hat{O}_0(t)$ және $f_1(t)$ үйірткісі болып табылатынын көреміз, басқаша айтқанда, Лапласың соңғы түрлендіруін аламыз:

Сөйтіп, $f_1(t)$ функциясы f_1 векторына қатысты проекциялық және ортогональ құраушыларға бөлінеді, немесе

$$f_1(t) = \hat{O}_1(t) f_1 + f_1(t),$$

мұнда

$$\hat{O}_1(t) = (f_1(t), f_1^*) (f_1, f_1^*)^{-1},$$

$$f_1(t) = (1 - P_1) f_1(t) \quad L_j = (t - P_j) L_{j-1},$$

мұнда, $P_1 - f_1$ осіне проекциялық оператор. $(1 - P_1)$ операторының амалы келесі ара қатысты береді:

$$f_1(z) = \hat{O}_1(z) [f_1 + f_2(z)],$$

мұнда

$$f_2(z) = \exp(iL_2 t) iL_2 f_1,$$

$$L_2 = (1 - P_2) L_1.$$

Сөйтіп, $f_1(z)$ - f_2 осіне f_1 ортогональ құраушы болып табылады, бұдан A, f және f_2 бір-біріне қатысты ортогональ екені шығады.

Мұндай процедураны жалғастырып, келесі тізбекті теңдеуді алуға болады:

$$f_j(t) = \exp(iL_j t) iL_j f_{j-1},$$

$$f_o(t) = A(t),$$

мұнда $P_j - f_j$ осіне проекциялық оператор. Бұдан басқа мына ара қатысты шығаруға

болады:

$$f_j(t) = \Phi_j(t) f_j + \int_0^t \Phi_j(S) f_j + 1(t-S) dS$$

$$\hat{O}_j(t) = (f_j(t), f_j^*)(f_j, f_j^*)^{-1},$$

Лаплас түрлендіруін пайдаланып, мынаны аламыз:

$$f_j(z) = \hat{O}_j(z) [f_j + f_{j+1}(z)],$$

Сонымен бірге L_j келесі формула бойынша беруге болады:

$$L_j = \prod_{i=0}^{j-1} (1 - P_i) L_0 = [1 - \sum_{i=0}^{j-1} P_i] L_0,$$

Сондықтан $\{f_j\}$ жинағы, мұнда $j = 0, 1, 2, \dots$, ортогональбазисті құрайды. Басқа айтқанда:

$$\{f_j(t), f_i^*\} = 0, \quad i = 0, 1, 2, \dots, j-1.$$

Сөйтіп, $A(t)$ функциясының кері түрлендіруі мына түрде болады:

$$A(t) = \sum_{j=0}^{n-1} c_j(t) f_j + \int_0^t c_{n-1}(t-S) f_n(S) dS \quad (4)$$

мұнда жіктеу коэффициенттері былай анықталады:

$$c_j(t) = \hat{O}_0(t) \hat{O}_1(t) \hat{O}_2(t) \dots \hat{O}_j(t),$$

немесе интегралдық түрде:

$$c_j(t) = \int_0^1 dt_1 \Phi(t-t_1) \times \dots \times \int_0^{t_{j-1}} dt_j \Phi_{j-1}(t_{j-1}-t_j)$$

Соңғы ара қатыстар сұйықтықтардағы броундық қозғалыстың стохастикалық теориясының маңызды теңдеуінің жалпылауы болып табылады. (4)-өрнек $f_0, f, f_2 \dots f_{n-1}$ базисімен құрылған ішкі кеңістікке $A(t)$ функциясының проекциясын сипаттайды және $A(t)$ айнымалысы эволюциясының орташалануы болып табылады. j неғұрлым үлкен болған сайын, $A(t)$ функциясын сипаттау

соғұрлым дәлірек болатынын айту керек. Ондағы интегралдық мүшелер орташаланған қозғалыстан болатын флуктуацияны сипаттайды. Флуктуация үшін жауап беретін, $f_n(t)$ шамасы $A(t)$ әсер ететін кездейсоқ күш деп аталады. Жеке жағдайда, $A(t)$ деген балқытпаның броундық бөлшегінің импульсі, ал $f_1(t)$ - осы бөлшекке әсер ететін кездейсоқ күш. Сөйтіп, берілген параграфта жоғарыда айтылған идеялардың барлығы $A_1, A_2, \dots, A_n$ көптеген айнымалылары жағдайында жолдық эрмиттік матрица жалпылануы мүмкін, онда $(A, A^*), \hat{O}_j(t), c_j(t)$ өрнектері квадрат матрицаны білдіреді. P_0 операторы ерікті айнымалыны бастапқы A мәніне жобалайды және пропагаторды білдіреді және оның көмегімен айнымалылар сақталатын және флуктуациялаушы компоненттерге бөлінеді.

Қорытынды

Айнымалыларды таңдау кезінде Марков процестерінің теңдеуін онда таңдалған айнымалылардың арасында алыстан әсер ететін құраушылары бар болатын жуықтауға әкелуі қажет екенін айту керек. Алайда мұндай таңдауға сақталатын айнымалылар қосылу керек. Көптеген зерттеулер көрсеткендей [5, 6, 7], таңдау динамикалық айнымалылары бар қозғалыстың бастапқы теңдеуі үшін жүзеге асырыла алмайды және [8, 11-14] жұмыста көрсетілгендей, жады функциясын талдау үшін талап етіледі. Онда әрқашан жоғары ретті жады функциясы болады, ол жылдам кемуі мүмкін және акыр соңында оны қайтадан Марков процестеріне әкелуге болады. [8, 11] жұмыста шексіз үздіксіз бөлшек түрінде аса жоғары ретті жадының осы функцияларын алу алгоритмі келтірілген. Алайда мұнда да кейбір дәлсіздіктер болады, сондай-ақ жуық-таманы алу үшін бұл бөлшекті қай жерде үзуге болатыны белгісіз.

Қорытындысында тұтқыр ортада бөлшектің $V(t)$ жылдамдығымен қозғалуының Марков теңдеуінің негізгі қасиеттерін қарастырамыз. Басқаша айтқанда, бұл теңдеу мына түрде болады:

$$\frac{mdV(t)}{dt} = -\gamma V(t) + f_1(t),$$

мұнда γ - үйкеліс күші, $f_1(t)$ - балқытпа бөлшектерінің қақтығысуы есебінен пайда болатын кездейсоқ күш. Сонымен бірге γ және

$f_1(t)$ ұқсас физикалық табиғаты бар екеніне ерекше көңіл аудару керек. Кездейсоқ күштің орташа мәнінің нөлге тең екені белгілі. Сондай-ақ $f_1(t)$ жылдамдықпен корреляцияланбайды деп айтылады, яғни

$$\langle f_1(t)V(0) \rangle = 0.$$

Онда былай жазуға болады:

$$\langle f_1(t), f_1^* \rangle = \text{const} \delta(t).$$

Егер жүйе тұрақты болса, онда келесі ара қатыс дұрыс болады:

$$\langle f_1(t), f_1^* \rangle = 2m\gamma\delta(t),$$

немесе

$$\gamma = \beta \int_0^\infty dt \langle f_1(t), f_1^* \rangle.$$

Соңғы формула балқытпа бөлшегіне әсер ететін күштердің тұтқырлық және

флуктуациялық құраушыларының өзара байланысын білдіреді.

Аз уақыттар облысында, сондай-ақ бөлшек аралық потенциалдың үздіксіздігі шартынан жіктеу шығады [6, 9, 10].

$$\langle V(t)V \rangle = \langle V^2 \rangle \left(1 - \frac{\Omega_0^2 t^2}{2!} + \frac{\Omega_0^3 t^3}{3!} + \dots \right),$$

мұнда Ω_0 - бөлшек аралық потенциалдың екінші туындысының интегралы болып табылады, оны келесі түрде көрсетуге болады:

$$\Omega_k^2 = \frac{n}{m} \int dR \frac{\partial^2 V(R)}{\partial z^2} g(R) \cos kz,$$

мұнда $g(R)$ - балқытпалардағы атомдардың радиал үлестірімінің функциясы. Марков теңдеуін жалпылап қорыту мақсатында аз уақыттар жағдайында бақыланатын бөлшектің қоршаған атомдарға реакциясын есепке алу қажет, ал ол үшін уақытқа тәуелді болатын үйкеліс күштерін енгізу қажет.

Осы мақалаға сілтеме: Шаихова Г. С., Әділбек Н., Ахметов К. М., Журов В. В., Шегебаева Г. Е. Реттелмеген жүйелердегі корреляция // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â / Complex Use of Mineral Resources / Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu, – 2020, – №2 (313), – б. 19-26. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.13>

Cite this article as: Shaikhova G. S., Adilbek N., Akhmetov K. M., Zhurov V. B., Shegebayeva G. E. Rettelmege jüyelerdegi korrelyaciya [Correlation in Disordered Systems] // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â / Complex Use of Mineral Resources / Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu, - 2020, - №2 (313), - p. 19-26. (In Kazakh). <https://doi.org/10.31643/2020/6445.13>

Correlation in Disordered Systems

Shaikhova G. S., Adilbek N., Akhmetov K. M., Zhurov V. V., Shegebayeva G. E.

Abstract. In this paper, authors consider the theoretical aspects of the dynamics of liquid metals and the issues of correlations in disordered systems. The goal is to demonstrate that in choosing variables it is necessary to bring the equation of Markov processes to an approximation in which among the selected variables there are long-range components. However, this choice should include persistent variables. In numerous studies it is shown that selection cannot be made for the initial equation of motion with dynamic variables, and memory function analysis is required. As always, it contains a high-order memory function that can quickly decrease, and finally it can be again converted by the Markov process. Ways of simplifying the equation of Markov processes are given. In this work, authors derive the connection between the Fourier transform of the autocorrelation function and the imaginary part of the dynamic susceptibility and the result of the fluctuation-dissipation theorem.

Keywords: correlation, Fourier transform, Brownian motion, Markov equation, disordered system, dynamic variables, fluctuation, fluctuation-dissipation theorem.

Корреляция в разупорядоченных системах

Шаихова Г. С., Әділбек Н., Ахметов К. М., Журов В. В., Шегебаева Г. Е.

Аннотация. В настоящей работе рассматриваются теоретические аспекты динамики жидких металлов и вопросы корреляций в разупорядоченных системах. Цель исследования: аппроксимация дальнедействующими

составляющими марковских уравнений с выбранными элементами. В работе показано, что при выборе переменных необходимо привести уравнение марковских процессов к такому виду аппроксимации, в которой среди выбранных переменных имеются дальнедействующие составляющие. Однако такой выбор должен включать постоянные переменные. Как показывают многочисленные исследования выбор не может быть осуществлен для начального уравнения движения с динамическими переменными, и требуется анализ функции памяти. Известно, функция памяти высокого порядка может быстро убывать и в итоге ее можно аппроксимировать дальнедействующими составляющими марковских уравнений с выбранными элементами. В работе доказана флуктуационно-диссипационная теорема, устанавливающая связь между Фурье преобразованием автокорреляционной функции и мнимой частью динамической восприимчивости.

Ключевые слова: корреляция, преобразование Фурье, Броуновское движение, уравнение Маркова, разупорядоченная система, динамические переменные, флуктуация, флуктуационно-диссипационная теорема.

Әдебиеттер

- [1] Asthagiri D., Pratt Lawrence R., Kress J.D. Free energy of liquid water on the basis of quasichemical theory and ab initio molecular dynamics // *Phys. Rev.* – 2003. - №4. - P.64–68. <https://doi.org/10.1103/physreve.68.041505>
- [2] Alemany M.M.G., Jain Manish, KronikLeeor, Chelikowsky James R. Real-space pseudopotential method for computing the electronic properties of periodic systems // *Phys. Rev. B.* – 2004.-№7.- P.64–70. <https://doi.org/10.1103/physrevb.69.075101>
- [3] Шаихова Г.С., Қасымова Л.Ж., . Махметова Г.Ш.. Заттың балқытылған күйінің динамикалық қасиеттері туралы.// Труды университета, Караганда.- 2018.- №1.- С. 36-40.
- [4] Васильев А.Н. Метод диагонализации парных корреляционных функций для многокомпонентной жидкой системы // *Теор. и мат. физ.* – 2005. – №3. – Р. 569-576.
- [5] Fantoni R., Pastoro G. Direct correlation function of the Widom – Rowlinson model // *Physical A.* – 2004. - V. 332. – P. 349-359.
- [6] Li Huabing, Lu Xiaoyan, Fang Haiping, Qian Yuehong. Force evaluations in lattice Boltzmann simulations with moving boundaries in two dimensions // *Phys Rev. E.* – 2004. – №2.-P. 22-30. <https://doi.org/10.1103/physreve.70.026701>
- [7] Shaikhova G. S., Shaikhova G. N. Traveling wave solutions for the two-dimensional. Zakharov-Kuznetsov-Burgers equation // *Math series. Bulletin of the Karaganda University.* – 2018.-Vol.92, №2 - P.94-98. <https://doi.org/10.31489/2018m4/94-98>
- [8] Kazhikenova S.Sh., Ramazanov M.I., Khairkulova A.A., Shaikhova G.S. Approximation of the temperatures model of inhomogeneous melts with allowance for energy dissipation. *Math series. Bulletin of the Karaganda University.* - 2018.-Vol.90, №2 - P.297-299. <https://doi.org/10.31489/2018m2/93-100>
- [9] Issagulov A.Z., Belomestny D., Shaikhova G.S., Zhurov V.V., Kassymova L.Zh., Zhetimekova G. Zh. "Functions of atoms radial distribution and pair potential of some semiconductors melts // *The Bulletin the National Academy Of Sciences of the Republic of Kazakhstan.* - 2019. Almaty. - Vol.4. P.6-13. <https://doi.org/10.32014/2019.2518-1467.86>
- [10] Issagulov A. S., Kazhikenova S.Sh., Shaikhova G.S., Mahmetova G.Sh., Kassymova L.G. Evaluation of pressure and volumetric modules in melted systems // *Chemistry series. Bulletin of the Karaganda University.* - 2018. Vol. 90, №2. -P.51-57.
- [11] Volodin V. N., Tuleushev Y. Zh., Kenzhaliyev B. K., Trebukhov S. A. (2020). Thermal degradation of hard alloys of the niobiumcadmium system at low pressure. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'a/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 1(312), 41–47. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.05>
- [12] Kenzhaliyev, B. K., Surkova, T. Y., & Yessimova, D. M. (2019). Concentration of rare-earth elements by sorption from sulphate solutions. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'a/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 3(310), 5–9. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.22>
- [13] Kenzhaliyev, B. K., Kul'deev, E. I., Luganov, V. A., Bondarenko, I. V., Motovilov, I. Y., & Temirova, S. S. (2019). Production of Very Fine, Spherical, Particles of Ferriferous Pigments from the Diatomaceous Raw Material of Kazakhstan. *Glass and Ceramics*, 76(5-6), 194–198. <https://doi.org/10.1007/s10717-019-00163-w>
- [14] Адильбеков Н.А., Шайхова Г.С., Журов В.В., Шегебаева Г.Е. Численное решение одной системы интегральных уравнений фредгольма третьего рода в задаче об опорном давлении вблизи очистной выработки // *Новости науки Казахстана.* - 2019. - № 3, -С.98-103.

References

- [1] Asthagiri D., Pratt Lawrence R., Kress J.D. Free energy of liquid water on the basis of quasichemical theory and ab initio molecular dynamics. *Phys. Rev.* – 2003. 4, 64–68. (in Eng.). <https://doi.org/10.1103/physreve.68.041505>
- [2] Alemany M.M.G., Jain Manish, KronikLeeor, Chelikowsky James R. Real-space pseudopotential method for computing the electronic properties of periodic system. *Phys. Rev. B.* 2004. 7, 64–70. (in Eng.). <https://doi.org/10.1103/physrevb.69.075101>

- [3] Shaikhova G.S., Mahmetova G.Sh., Kasymova L.G. On the dynamic properties of the molten state of a substance. *Work of the University, Karaganda*. 2018. 1, 36-40. (in Kaz.).
- [4] Vasilyev A.N. Metod diagonalizatsii parnykh korrelyatsionnykh funktsiy dlya mnogokomponentnoy zhidkoy sistemy. *Teor. i mat. fiz.* 2005. 3, 569-576. (in Russ.).
- [5] Fantoni R., Pastoro G. Direct correlation function of the Widom – Rowlinson model. *Physical A*. 2004. 332, 349-359 (in Eng.).
- [6] Li Huabing, Lu Xiaoyan, Fang Haiping, Qian Yuehong. Force evaluations in lattice Boltzmann simulations with moving boundaries in two dimensions. *Phys Rev. E*. 2004. 2, 22-30. (in Eng.). <https://doi.org/10.1103/physreve.70.026701>
- [7] Shaikhova G. S., Shaikhova G. N. Traveling wave solutions for the two-dimensional. Zakharov-Kuznetsov-Burgers equation. *Math series. Bulletin of the Karaganda University*. 2018. 92, 2, 94-98. (in Eng.). <https://doi.org/10.31489/2018m4/94-98>
- [8] Kazhikenova S. Sh., Ramazanov M.I., Khairkulova A.A., Shaikhova G.S.. Approximation of the temperatures model of inhomogeneous melts with allowance for energy dissipation. *Math series. Bulletin of the Karaganda University*. 2018. 90, 2, 297-299 (in Eng.). <https://doi.org/10.31489/2018m2/93-100>
- [9] Issagulov A.Z., Belomestny D., Shaikhova G.S., Zhurov V.V., Kasymova L.Zh., Zhetimekova G. Zh. Functions of atoms radial distribution and pair potential of some semiconductors melts. *The Bulletin the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan*. 2019. Almaty. 4, 6-13 (in Eng). <https://doi.org/10.32014/2019.2518-1467.86>
- [10] Issagulov A. S., Kazhikenova S.Sh., Shaikhova G.S., Mahmetova G.Sh., Kasymova L.G. Evaluation of pressure and volumetric modules in melted systems. *Chemistry series. Bulletin of the Karaganda University*. 2018. 90, 2, 51-57 (in Eng.).
- [11] Volodin V. N., Tuleushev Y. Zh., Kenzhaliyev B. K., Trebukhov S. A. (2020). Thermal degradation of hard alloys of the niobiumcadmium system at low pressure. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 1(312), 41–47. (in Eng.). <https://doi.org/10.31643/2020/6445.05>
- [12] Kenzhaliyev, B. K., Surkova, T. Y., & Yessimova, D. M. (2019). Concentration of rare-earth elements by sorption from sulphate solutions. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 3(310), 5–9. (in Eng.). <https://doi.org/10.31643/2019/6445.22>
- [13] Kenzhaliyev, B. K., Kul'deev, E. I., Luganov, V. A., Bondarenko, I. V., Motovilov, I. Y., & Temirova, S. S. (2019). Production of Very Fine, Spherical, Particles of Ferriferous Pigments from the Diatomaceous Raw Material of Kazakhstan. *Glass and Ceramics*, 76(5-6), 194–198. (in Eng.). <https://doi.org/10.1007/s10717-019-00163-w>
- [14] Adilbekov N.A., Shaikhova G.S., Zhurov V.V., Shegebayeva G.E. Chislennoye resheniye odnoy sistemy integralnykh uravneniy fredgolma tretyego roda v zadache ob opornom davlenii vblizi ochistnoy vyrabotki. *Novosti nauki Kazakhstana*. 2019. 3, 98-103 (in Russ.).



DOI: 10.31643/2020/6445.14

UDC 669+54-143

IRSTI 53.03.05

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

Кластерно-ассоциатная модель вязкости и методы определения ее параметров

Макашева А. М.

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганды, Казахстан

Received: 26 April 2020 / Peer reviewed: 29 April 2020 / Accepted: 30 April 2020

Аннотация. Показана детальная разработка иерархической кластерно-ассоциатной математической модели вязкости. Модель основана на равновесном распределении Больцмана и поэтому рассматривается как хаосочувствительное свойство жидкости, присущее ей не только в движении, но и в покое. В данной модели ключевыми характеристиками являются тепловые барьеры хаотизации в точках плавления и кипения, в связи с чем поведение жидкости определяется воздействием трех энергетических классов частиц – кристаллоподвижных, жидкоподвижных и пароподвижных. Важный единый показатель в новой модели зависит от температуры и имеет смысл степени ассоциации кластеров из кристаллоподвижных частиц. Отнесение энергии активации вязкого течения расплавов, определяемых по уравнению Френкеля, к величине степени ассоциации кластеров дает постоянное значение, соразмерное с энергией связи ван-дер-ваальсовыми силами притяжения частиц. На этом основании авторам была выдвинута гипотеза о том, что вязкое течение происходит благодаря разрушению ассоциатов кластеров с сохранением самих кластеров. Для адаптации кластерно-ассоциатной модели к экспериментальным данным разработаны определенные приемы обработки данных для идентификации неизвестных параметров модели. Все выкладки проиллюстрированы на жидком литии и показали свою высокую адекватность. Также дополнен метод обработки данных по вязкости использованием всего множества с сохранением двух реперных точек и обработкой остальных для определения показателя степени агрегации ассоциатов.

Ключевые слова: распределение Больцмана, вязкость, ассоциат, кластер, температура.

Information about the author / Информация об авторе:

Makasheva Astra Mundukovna - Doctor of Technical Sciences, Professor, Chief Researcher. Laboratory of Entropy Information Analysis of Complex Physical and Chemical Systems, Abisheva Chemical and Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0003-2249-3435. E-mail: astra_mun@mail.ru

Макашева Астра Мундуковна – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник. Лаборатория энтропийно-информационного анализа сложных физико-химических систем, Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганды, Казахстан. ORCID ID: 0000-0003-2249-3435. E-mail: astra_mun@mail.ru

Введение

Известно, что теория жидкого состояния вещества характеризуется множеством физических и математических моделей, но при этом остается все еще недостаточно разработанной, по крайней мере, в сравнении с твердым и газообразным состояниями [1-12, 25-27]. Для этих состояний имеются «нулевые приближения», соответственно идеальный кристалл и идеальный газ, которые позволяют путем усложнений переходить к теоретическому описанию строения, свойств и поведения реальных кристаллов и газов. Среди множества

таких моделей по противоположности можно выделить две, наиболее отличающиеся по трактовке строения жидкости. С одной стороны, это классическая «дырочная» модель вязкого состояния и течения жидкости, разработанная Френкелем и Андраде, и с другой – современная квазиполикристаллическая модель, исключая возникновение пустот в жидкости, заполненной неустойчивыми фрагментами твердой фазы переменного состава и хаотизированными одиночными частицами. Обе модели имеют достаточно преимуществ, но в то же время являются несколько односторонними, так как одна из них тяготеет к модели газообразного состояния, вторая – к

твердофазному подходу к пониманию строения жидкости. Самое же главное, в обоих подходах не удастся преодолеть односторонности рассмотрения жидкого состояния без необходимого единства с твердым и газообразным состояниями.

Жидкость же чаще всего трактуется как своеобразная «смесь» этих состояний и отличается большим разнообразием подходов к пониманию вкладов составляющих этой смеси. Более-менее универсальными являются представления о связи частиц жидкости сравнительно слабыми силами ван-дер-ваальсового притяжения и существования в ней кластеров – виртуальных частиц, статистически повторяющих структурные мотивы соответствующей твердой фазы. Именно в этом направлении нами развивается подход к пониманию строения и свойств жидкости.

Есть всеобщая закономерность, которая объединяет все три состояния вещества и на которую впервые обратил внимание академик М.А. Леонтович [13]. Это распределение Больцмана по кинетической энергии хаотического (теплого) движения частиц. В этом случае оно является непрерывным, без разрыва и изломов, и выражается среднеинтегральным значением RT при любой температуре. Это позволяет во всех трех агрегатных состояниях рассматривать и обнаруживать три энергетических класса частиц по преодолению или непреодолению ими тепловых барьеров плавления и кипения: по непреодолению теплового барьера плавления – кристаллоподвижные частицы (те, которые ответственны за сохранение кристаллического состояния), по преодолению теплового барьера кипения – пароподвижные частицы (ответственные за наиболее свободное газообразное состояние), по преодолению теплового барьера плавления и непреодолению теплового барьера кипения – жидкоподвижные частицы (ответственные за реализацию жидкого состояния). Соотношение долей этих классов, в сумме равных единице, определяет по преобладанию той или иной доли соответствующее состояние вещества. Поскольку все они находятся в составе распределения Больцмана, то их можно различить с помощью подходящих энергетических барьеров. В качестве таковых в первом приближении нами рекомендовано использовать теплоты плавления ΔH_m и кипения ΔH_b , учитывающие сумму кинетической энергии теплового движения частиц и потенциальной энергии их притяжения [14].

Чисто тепловая характеристика фазовых переходов будет характеризоваться запасами тепловой энергии RT_m и RT_b . При использовании этих величин в качестве тепловых барьеров будет более четко выявляться хаотизированная составляющая в доле кристаллоподвижных, жидкоподвижных и пароподвижных частиц:

$$P_{crm} = 1 - \exp\left(-\frac{T_m}{T}\right), \quad (1)$$

$$P_{vm} = \exp\left(-\frac{T_b}{T}\right), \quad (2)$$

$$P_{lqm} = 1 - P_{crm} - P_{vm} = \exp\left(-\frac{T_m}{T}\right) - \exp\left(-\frac{T_b}{T}\right). \quad (3)$$

Количественная долевая характеристика трех энергетических классов частиц для жидкого состояния при каждой температуре позволяет учитывать долю кристаллоподвижных частиц как источник формирования кластеров и связать ее с проявлением вязкости.

На этой основе построена иерархическая кластерно-ассоциатная математическая модель вязкости, которая учитывает не только образование первичных кластеров, но и вторичных по отношению к ним ассоциатов с возможностью выявления степени ассоциации кластеров. Приведем ее детальную разработку.

Экспериментальная часть

Так как в основе температурных зависимостей тех или иных структурно- и хаосочувствительных характеристик вещества в различных агрегатных состояниях находится распределение Больцмана, возможно непосредственное сопоставление этих зависимостей при представлении их в нормированном виде и с обеспечением единых численных пределов изменения в широком температурном интервале. Концептуально это соответствует сравнительным методам расчета физико-химических свойств, развитых в работах М.Х. Карапетянца [15]. Это позволяет исключить из рассмотрения саму фундаментальную температурную зависимость какого-либо свойства, имеющую сложное и не до конца раскрытое выражение.

Так, вязкость жидкого вещества при повышении температуры уменьшается от некоторого значения η_1 вблизи с точкой плавления при $T_1 < T_m$ до величины, стремящейся к нулю при $T \rightarrow \infty$. Одновременно с этим доля виртуально связанных (не

свободных) кристаллоподвижных частиц, определяемая барьером хаотизации (1) и равная $P_{сrm}^2$, уменьшается от величины $[1 - \exp(-T_m/T_1)]^2$ до стремящейся к нулю. Эта начальная позиция для сравнения вязкости и доли кристаллоподвижных частиц может быть выражена в виде неравенств следующим образом:

$$T_1 \leq T \leq \infty, \quad (4)$$

$$\eta_1 \geq \eta \geq 0, \quad (5)$$

$$[1 - \exp(-T_m/T_1)]^2 \geq [1 - \exp(-T_m/T)]^2 \geq 0. \quad (6)$$

Зависимость (5), нормированная по начальным условиям, выглядит как

$$1 \geq \eta/\eta_1 \geq 0. \quad (7)$$

Для нормировки зависимости (6) необходимо провести некоторые тождественные преобразования.

Извлечение квадратного корня не изменит направления неравенства

$$[1 - \exp(-T_m/T_1)] \geq [1 - \exp(-T_m/T)] \geq 0. \quad (8)$$

Вычитая из каждой частей единицу, а затем умножая на (-1) , получим с учетом перемены направления неравенства:

$$\exp(-T_m/T_1) \leq \exp(-T_m/T) \leq 1. \quad (9)$$

После логарифмирования и повторного умножения на (-1) приходим к выражению

$$T_m/T_1 \geq T_m/T \geq 0, \quad (10)$$

в котором можно провести нормировку по левой части неравенства:

$$1 \geq \frac{T_1}{T} \geq 0. \quad (11)$$

Здесь уже достигается согласие с неравенством (7) как по численным пределам, так и по направлению неравенств. Причем неравенство (11) не исказится и примет более общий вид, если возвести все его части в произвольное действительное число a :

$$1 \geq \left(\frac{T_1}{T}\right)^a \geq 0. \quad (12)$$

В этом виде можно приравнять и внутренние части неравенств (7) и (12), помятуя о том, что

они подчинены в своей основе фундаментальному распределению Больцмана:

$$\frac{\eta}{\eta_1} = \left(\frac{T_1}{T}\right)^a, \quad (13)$$

откуда получаем температурную зависимость вязкости

$$\eta = \eta_1 \left(\frac{T_1}{T}\right)^a. \quad (14)$$

Как выяснилось при обработке справочных данных на примере простых веществ [12-18], показатель a является зависимым от температуры и имеет смысл степени ассоциации кластеров, поскольку отнесение энергии активации вязкого течения расплавов, определяемых по уравнению Френкеля на основе экспериментальных данных, к этой величине дает значение, соразмерное с энергией связи ван-дер-ваальсовыми силами притяжения частиц. На этом основании авторами была выдвинута гипотеза о том, что вязкое течение происходит благодаря разрушению ассоциатов кластеров с сохранением самих кластеров.

Одновременно было высказано предположение, что и сама зависимость степени ассоциации кластеров от температуры подчиняется распределению Больцмана, и поэтому выражается аналогично (14) со своей реперной точкой отсчета a_2 при T_2

$$a = a_2 \left(\frac{T_2}{T}\right)^b, \quad (15)$$

где b получает смысл степени агрегации ассоциатов.

В результате была построена иерархическая по форме модель вязкости:

$$\eta = \eta_1 (T_1/T)^{a_2(T_2/T)^b}, \quad (16)$$

адекватная иерархическому соподчинению кластеров, ассоциатов и агрегаций ассоциатов и вообще сложной природе вязкого течения.

При этом постулированное выражение (15) можно получить из сопоставления в общем виде температурных зависимостей степени ассоциации кластеров и доли подбарьерных по энергии активации U вязкого течения частиц, поскольку именно эта энергия затрачивается на разрушение ассоциатов в рамках кластерно-ассоциатной модели вязкости.

Исходные неравенства:

$$T_2 \leq T \leq \infty, \quad (17)$$

$$a_2 \geq a \geq 0, \quad (18)$$

$$\left[1 - \exp\left(-\frac{U}{RT_2}\right)\right] \geq \left[1 - \exp\left(-\frac{U}{RT}\right)\right] \geq 0. \quad (19)$$

В нормированном по исходным условиям виде уравнение (18) принимает форму:

$$1 \geq \frac{a}{a_2} \geq 0. \quad (20)$$

Для обеспечения сопоставимости с этим уравнением неравенство (19) нужно привести к согласию по численным выражениям пределов и по направлению неравенств, для чего необходимо провести тождественные преобразования (19), подобные вышеприведенным для сопоставления температурных зависимостей вязкости и доли связанных кристаллоподвижных частиц.

Вычитая из (19) единицу и затем умножая на (-1) , получим

$$\exp\left(-\frac{U}{RT_2}\right) \leq \exp\left(-\frac{U}{RT}\right) \leq 1. \quad (21)$$

Логарифмируя и умножая на (-1) , находим

$$\frac{U}{RT_2} \geq \frac{U}{RT} \geq 0. \quad (22)$$

Нормировкой по левой части неравенства приходим к неравенству

$$1 \geq \frac{T_2}{T} \geq 0, \quad (23)$$

которое по форме уже соответствует (20), но сохраняет это соответствие и в более общем виде при возведении в степень b , относящуюся к любому действительному числу:

$$1 \geq \left(\frac{T_2}{T}\right)^b \geq 0. \quad (24)$$

Приравнявая внутренние части сопоставимых неравенств (20) и (24), находим их взаимосвязь в форме

$$\frac{a}{a_2} = \left(\frac{T_2}{T}\right)^b, \quad (25)$$

которая после раскрытия

$$a = a_2(T_2/T)^b \quad (26)$$

оказывается идентичной содержащейся в иерархической модели (16), что и требовалось доказать и показать.

Чтобы адаптировать кластерно-ассоциатную модель к экспериментальным данным для адекватного описания их и экстраполяции в неизученные области температур, как правило,

высокие и сверхвысокие, приближающиеся не только к температуре кипения, но и к критической температуре, требуется разработать определенные приемы обработки данных для идентификации неизвестных параметров модели a_2 и b .

Обсуждение результатов

Как следует из структуры иерархической модели (16), ее первый уровень в форме (14) для раскрытия второго уровня (15) требует определения степени ассоциации a_2 при некоторой второй реперной точке η_2 при T_2 . Подставляя эту точку в (14),

$$\eta_2 = \eta_1(T_1/T_2)^{a_2}, \quad (27)$$

находим значение a_2 :

$$a_2 = \frac{\ln(\eta_2/\eta_1)}{\ln(T_1/T_2)}. \quad (28)$$

Для идентификации показателя b в иерархической модели (16) необходимо иметь третью реперную точку η_3 при T_3 , определяя сначала a_3 по первому уровню (14):

$$\eta_3 = \eta_1(T_1/T_3)^{a_3}, \quad (29)$$

$$a_3 = \frac{\ln(\eta_3/\eta_1)}{\ln(T_1/T_3)}, \quad (30)$$

а затем находя b с помощью (26):

$$a_3 = a_2(T_2/T_3)^b, \quad (31)$$

$$b = \frac{\ln(a_3/a_2)}{\ln(T_2/T_3)}, \quad (32)$$

или в развернутой форме

$$b = \frac{\ln \frac{\ln(\eta_3/\eta_1) \ln(T_1/T_2)}{\ln(T_1/T_3) \ln(\eta_2/\eta_1)}}{\ln(T_2/T_3)}. \quad (33)$$

Реперные точки (η_1, T_1) , (η_2, T_2) и (η_3, T_3) рекомендуется выбирать в начале, середине и конце температурного массива экспериментальных данных, тем самым по возможности охватывая весь диапазон аппроксимируемого множества. Однако имеется возможность обработки всего экспериментального массива, тем самым устраняя недостаток обработки данных по выбранным трем точкам с описанием остальных

идентифицированной кластерно-ассоциатной моделью и проверкой адекватности с помощью коэффициента корреляции. Для реализации полной аппроксимации экспериментальных данных разработанной моделью нами было предложено вместо выбора третьей точки для определения показателя b проводить линеаризацию показательно-степенной иерархической модели вязкости с нахождением величины искомого показателя методом наименьших квадратов [16].

В принципе возможен и перебор самых различных сочетаний трех произвольных реперных точек с исчерпанием всех данных, например, по формуле сочетаний для n точек:

$$C_n^3 = \frac{n!}{3!(n-3)!}. \quad (34)$$

Как видно из формулы, с увеличением объема множества число комбинаций трех реперных точек (и соответствующих расчетов параметров и самой целевой функции (16)) резко возрастает. Так, для $n = 10$ получаем

$$C_{10}^3 = 120.$$

Имеется возможность компромиссного решения проблемы, когда произвольно (с учетом рекомендаций по месту в массиве), выбираются только две реперные точки η_1, T_1 и η_2, T_2 , а все остальные используются для определения показателя b путем линеаризации кластерно-ассоциатной модели (16) и нахождения этого показателя в качестве коэффициента пропорциональности методом наименьших квадратов.

Линеаризацию уравнения (16) можно осуществить путем двойного логарифмирования. Первое приведет к выражению

$$\ln(\eta/\eta_1) = a_2(T_2/T)^b \ln(T_1/T).$$

Сгруппировав его в виде

$$\frac{\ln(\eta/\eta_1)}{\ln(T_1/T)} = a_2(T_2/T)^b,$$

переходим к второму логарифмированию:

$$\ln \frac{\ln(\eta/\eta_1)}{\ln(T_1/T)} = \ln a_2 + b \ln(T_2/T). \quad (35)$$

С учетом выражения для a_2 (28) и переноса $\ln a_2$ в левую часть (35) получаем уравнение

$$\ln \frac{\ln(\eta/\eta_1)}{\ln(T_1/T)} - \ln \frac{\ln(\eta_2/\eta_1)}{\ln(T_1/T_2)} = b \ln(T_2/T),$$

или в окончательном виде для каждой i -той точки

$$\ln \frac{\ln(\eta_i/\eta_1) \ln(T_1/T_2)}{\ln(T_1/T_i) \ln(\eta_2/\eta_1)} = b \ln(T_2/T_i), \quad (36)$$

которое можно отождествить с уравнением прямой, выходящей из начала координат, $y = bx$, (без свободного члена), если обозначить левую часть как y_i , а в правой задав равенство $x_i = \ln(T_2/T_i)$.

Для подобного уравнения прямой метод наименьших квадратов редуцируется до формы

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{\sum_{i=1}^n x_i}, \quad (37)$$

где x_i, y_i – координаты экспериментальных точек, вычисляемых по уравнению (36).

Следует учесть, что при обработке экспериментальных данных две реперные точки, η_1, T_1 и η_2, T_2 , должны быть исключены не только как уже использованные для идентификации модели (16), но и как приводящие к неопределенности при подстановке их в (36). Это тем более необходимо, если коэффициент b (он же показатель степени агрегации ассоциатов) рассчитывать для каждой экспериментальной точки и затем вычислять среднее значение

$$\bar{b} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{x_i}. \quad (38)$$

В случае наиболее адекватного подчинения экспериментальных данных тестируемой модели (16) оба значения (37) и (38) должны практически совпадать, так как по методу (38) допускается присутствие свободного члена в уравнении прямой, что отразилось бы на отличии b и $\bar{b}$. Только совпадение будет указывать на закономерный характер данной модели. Кроме того, при использовании равенства (38) можно удостовериться в однородности получаемого множества b_i на основе известных статистических критериев и оценить точность усредненной величины.

Для иллюстрации эффективности предлагаемого метода обработки и описания экспериментальных данных по температурной зависимости (16) следует использовать в качестве эталона значения η , полученные в широком диапазоне температур, например, относящиеся к жидкому литию [17].

Ранее [18] они были обработаны по трем реперным точкам $T_1 = 523$ К, $\eta_1 = 0,503$ мПа·с; $T_2 = 1073$ К, $\eta_2 = 0,208$ мПа·с; $T_3 = 1923$ К, $\eta_3 =$

0,145 мПа·с и представлены кластерно-ассоциатной моделью (1.77):

$$\eta = 0,503(523/T)^{1,0413(1073/T)^{0,1478}}, \quad (39)$$

которая отличалась идеальной адекватностью, с коэффициентом нелинейной множественной корреляции $R \rightarrow 1$ с точностью до восьми значащих цифр. Там же для сравнения использовано аппроксимирующее уравнение из монографии [19]

$$\ln \eta = 1,7563 - 0,659 \ln T + 304,248T, \quad (40)$$

где вязкость дана в г/(см·с) – Пуазах (1 Па·с = 10 П). Здесь коэффициент корреляции оказался хотя и высоким ($R = 0,99811$), но худшим в сравнении с моделью (40), и в целом расчетные данные были систематически заниженными против справочных экспериментальных. Эти данные в сопоставлении со всеми другими приведены в таблице 1.

Для идентификации кластерно-ассоциатной модели по предлагаемому методу использованы в качестве реперных только первые две вышеуказанных экспериментальные точки, в связи с чем линеаризованное уравнение (36) приняло расчётную форму

$$\ln \left[0,9603 \frac{\ln(\eta/0,503)}{\ln(532/T)} \right] = b \ln(1073/T), \quad (41)$$

$$\text{с } y = \ln \left[0,9603 \frac{\ln(\frac{\eta}{0,503})}{\ln(\frac{532}{T})} \right] \text{ и } x = \ln \frac{1073}{T}.$$

Результаты расчётов y и x по справочным данным для вязкости жидкого лития [17] приведены в таблице 1. По этим данным согласно формуле (37) получено расчётное значение $b = 0,1451$, и тогда уравнение (39) примет несколько видоизмененную форму

$$\eta = 0,503(523/T)^{1,0413(1073/T)^{0,1451}}. \quad (42)$$

Показатели b в уравнениях (39) и (42) практически одинаковы, отличаясь на 1,9 %, что обусловило столь же адекватное описание экспериментального массива данных (таблица 1), как и по уравнению (39), с коэффициентом нелинейной множественной корреляции $R =$

0,99988, близким единице, при высокой значимости этого коэффициента $t_R = 24648 \gg 2$ соответственно с $R = 0,999996$ и $t_R = 73959 \gg 2$ для уравнения (39).

Следует отметить, что для расчета коэффициента нелинейной множественной корреляции и его значимости использовались формулы, приведенные в монографиях [20] и [21] для оценки адекватности сложных зависимостей.

Необходимо также учесть, что величиной $D = R^2$ определяется степень детерминации (функциональности) проверяемой зависимости [22]. По этому показателю уравнения (39) и (42) с их значениями $R^2 \rightarrow 1$ и $R^2 = 0,99976$ могут быть отнесены к функциональным.

Результаты расчёта показателя b по методу (38) представлены в этой же таблице. Они отличаются некоторым разбросом, характерным для вычисления y_i / x_i по экспериментальным данным, хотя среднее значение $b = 0,1472$ вновь оказывается очень близким к тому, что получено методом трех реперных точек в (39).

Тем не менее, целесообразно проверить статистическую однородность полученного множества b , например, по критерию Налимова [23, 24]:

$$x_{\min}^{max} = \frac{|\bar{x} - x_{\min}^{max}|}{S(x) \sqrt{\frac{n-1}{n}}} \leq r_{cr}, \quad (43)$$

$$S(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}},$$

где $x_{\min}^{max}$ – минимаксная величина множества; $\bar{x}$ – среднее значение; $S(x)$ – среднеквадратическая ошибка; n – объем множества.

Нормативные табличные значения критерия Налимова для 5%-го уровня значимости приведены в [23], которые были аппроксимированы в работе [28] с точностью до 5% к уравнению

$$r_{cr} = 1,483f^{0,187}, \quad (44)$$

где $f = n-2$ – число степеней свободы критерия Налимова (44).

Таблица 1 Справочные [17] и расчетные данные по динамической вязкости лития

T, K	η [17], мПа·с	y_i	x_i	η (42), мПа·с	b_i	η (46), мПа·с	η (39), мПа·с	η (40), мПа·с	a (42)	a (46)	a (39)
$T_m = 453,7$	–	–	–	0,595	-	0,595	0,595	0,599	1,180	1,182	1,183

473	0,566	0,120	0,819	0,566	0,1468	0,566	0,566	0,567	1,173	1,175	1,175
523	0,503	–	–	0,503	–	0,503	0,503	0,499	1,156	1,157	1,160
573	0,453	$9,36 \cdot 10^{-2}$	0,627	0,453	0,1537	0,453	0,453	0,447	1,141	1,142	1,143
623	0,412	$9,11 \cdot 10^{-2}$	0,544	0,413	0,1675	0,413	0,413	0,405	1,127	1,128	1,128
673	0,379	$7,5 \cdot 10^{-2}$	0,466	0,380	0,1610	0,380	0,380	0,371	1,114	1,115	1,116
723	0,352	$5,69 \cdot 10^{-2}$	0,395	0,352	0,1442	0,352	0,352	0,343	1,103	1,104	1,110
773	0,328	$4,97 \cdot 10^{-2}$	0,328	0,328	0,1516	0,328	0,328	0,320	1,092	1,093	1,093
823	0,308	$3,82 \cdot 10^{-2}$	0,265	0,308	0,1440	0,308	0,308	0,300	1,082	1,083	1,083
873	0,290	$3,17 \cdot 10^{-2}$	0,206	0,290	0,1537	0,290	0,290	0,282	1,073	1,073	1,074
923	0,275	$2,06 \cdot 10^{-2}$	0,151	0,275	0,1367	0,275	0,275	0,267	1,064	1,065	1,065
973	0,261	$1,47 \cdot 10^{-2}$	$9,78 \cdot 10^{-2}$	0,261	0,1510	0,261	0,261	0,253	1,056	1,056	1,057
1023	0,249	$6,40 \cdot 10^{-3}$	$4,77 \cdot 10^{-2}$	0,249	0,1348	0,249	0,249	0,242	1,049	1,049	1,049
1073	0,238	–	–	0,238	–	0,238	0,238	0,231	1,041	1,041	1,041
1123	0,228	$-5,70 \cdot 10^{-3}$	$-4,55 \cdot 10^{-2}$	0,228	0,1246	0,228	0,228	0,221	1,035	1,034	1,034
1173	0,219	$-1,15 \cdot 10^{-2}$	$-8,91 \cdot 10^{-2}$	0,219	0,1287	0,219	0,219	0,212	1,028	1,028	1,028
1223	0,211	$-1,8 \cdot 10^{-2}$	-0,131	0,211	0,1381	0,211	0,211	0,205	1,022	1,021	1,021
1273	0,204	$-2,61 \cdot 10^{-2}$	-0,171	0,204	0,1525	0,204	0,204	0,197	1,016	1,015	1,015
1323	0,197	$-3,05 \cdot 10^{-2}$	-0,209	0,197	0,1456	0,197	0,197	0,191	1,010	1,010	1,010
1373	0,191	$-3,73 \cdot 10^{-2}$	-0,247	0,191	0,1510	0,191	0,191	0,184	1,005	1,004	1,004
1423	0,185	$-4,12 \cdot 10^{-2}$	-0,282	0,185	0,1459	0,185	0,185	0,179	0,100	0,999	0,999
1473	0,180	$-4,8 \cdot 10^{-2}$	-0,317	0,180	0,1518	0,180	0,180	0,173	0,995	0,994	0,994
1523	0,175	$-5,28 \cdot 10^{-2}$	-0,350	0,175	0,1507	0,175	0,175	0,169	0,990	0,989	0,989
1573	0,170	$-5,55 \cdot 10^{-2}$	-0,383	0,170	0,1450	0,170	0,170	0,164	0,985	0,984	0,984
$T_b = 1615$	–	–	–	0,166	–	0,167	0,167	0,160	0,981	0,980	0,980
1623	0,166	$-6,18 \cdot 10^{-2}$	-0,414	0,166	0,1493	0,166	0,166	0,156	0,981	0,980	0,980
1673	0,162	$-6,64 \cdot 10^{-2}$	-0,444	0,162	0,1496	0,162	0,162	0,152	0,976	0,975	0,975
1723	0,158	$-6,97 \cdot 10^{-2}$	-0,474	0,158	0,1470	0,158	0,158	0,148	0,972	0,971	0,971
1773	0,155	$-7,70 \cdot 10^{-2}$	-0,502	0,154	0,1532	0,155	0,155	0,145	0,968	0,967	0,967
1823	0,151	$-7,75 \cdot 10^{-2}$	-0,530	0,151	0,1462	0,151	0,151	0,142	0,964	0,963	0,963
1873	0,148	$-8,24 \cdot 10^{-2}$	-0,557	0,148	0,1479	0,148	0,148	0,139	0,961	0,959	0,959
1923	0,145	$-8,62 \cdot 10^{-2}$	-0,583	0,145	0,1478	0,145	0,145	0,136	0,957	0,956	0,955
1973	0,142	$-8,9 \cdot 10^{-2}$	-0,609	0,142	0,1462	0,142	0,142	0,133	0,953	0,952	0,952
2023	0,139	$-9,10 \cdot 10^{-2}$	-0,634	0,139	0,1435	0,139	0,140	0,130	0,950	0,949	0,948
2073	0,137	$-9,77 \cdot 10^{-2}$	-0,659	0,137	0,1483	0,137	0,137	0,128	0,947	0,945	0,945
2123	0,135	-0,104	-0,682	0,134	0,1518	0,134	0,135	0,126	0,943	0,942	0,941
2173	0,132	-0,103	-0,706	0,132	0,1461	0,132	0,132	0,123	0,940	0,939	0,938
2223	0,130	-0,108	-0,728	0,130	0,1478	0,130	0,130	0,121	0,937	0,935	0,935
2273	0,128	-0,112	-0,751	0,128	0,1485	0,128	0,128	0,121	0,934	0,932	0,932
$T_{cr} = (3223)$	–	–	–	(0,100)	–	(0,101)	(0,101)	–	0,888	0,886	(0,885)
Σ	–	-0,9508	-6,5505	–	5,153	–	–	–	–	–	–

По данным таблицы 1 найдено для b значение $S(x) = 7,836 \cdot 10^{-3}$. Наибольшее отклонение от среднего значения b дает величина $b_{\min} = 0,1252$ при $T = 1123$ К. По (44) для $n = 35$ $r_{cr} = 2,852$. Отсюда равенство-неравенство (43) выразится как

$$r_{\min}^{max} = \frac{|0,1472 - 0,1252|}{7,836 \cdot 10^{-3} \sqrt{34/35}} = 2,849 < r_{cr} = 2,852, \quad (45)$$

то есть условие однородности выполняется и найденное среднее значение показателя $b = 0,1472$ является представительным для всего

множества b_i . Это позволяет ввести его в расчетную форму кластерно-ассоциатной модели (16):

$$\eta = 0,503(523/T)^{1,0413} \left(\frac{1073}{T}\right)^{0,1472}. \quad (46)$$

Результаты расчёта по нему приведены в таблице 1. Здесь вновь наблюдается идеальное согласование со справочными данными по коэффициенту корреляции $R = 0,999996$ при $t_R = 73959 \gg 2$ и $D = R^2 = 0,999992$. Как отмечено выше, показатель b имеет смысл степени агрегации ассоциатов, или среднего числа

ассоциатов в агрегации. При $b < 1$ какая-то часть ассоциатов не агрегирована, и эта часть тем больше, чем меньше b . Так, при $b \rightarrow 0$ степень ассоциации кластеров теряет зависимость от температуры и стремится в данном случае к значению $a = 1,0413$, близкому единице, то есть к отсутствию образования ассоциатов, точнее, к отождествлению ассоциатов и кластеров, так как в ассоциате содержится только один кластер. Это характерно для металлических жидкостей ввиду нелокализованного характера электронной связи. Вероятно, для сложных неорганических веществ при сохранении той же формы кластерно-ассоциатной модели показатели a и b будут иметь более высокие численные значения.

Таким образом, на новейших справочных данных по динамической вязкости жидкого лития установлена полная адекватность кластерно-ассоциатной модели температурной зависимости этой характеристики по трем методам адаптации данной модели: по трем реперным точкам и по двум реперным с дополнительным учетом всех остальных точек в вариантах линеаризации модели со свободным членом и без него. Это указывает на функциональный характер кластерно-ассоциатной модели, раскрывающей виртуальную природу образования кластеров из кристаллоподвижных частиц, ассоциатов из кластеров и агрегаций из ассоциатов, одинаково подчиненных энергетическому спектру Больцмана. Об этом свидетельствует убывающая степень ассоциации от температуры, практически неотличимая во всех вариантах адаптации данной модели. Причем близость степени ассоциации кластеров к единице для типичного металла лития во всем температурном диапазоне означает практическое отождествление ассоциатов с кластерами и непосредственно следует из металлического нелокализованного характера связи атомов, в отличие от локализованного для элементов с ковалентным характером связи, как это установлено в наших работах [18]. Поэтому предложенные приемы обработки экспериментальных данных для температурных зависимостей вязкости могут быть применены и для сложных веществ.

Выводы

Показана разработка иерархической кластерно-ассоциатной математической модели вязкости, которая учитывает не только образование первичных кластеров из кристаллоподвижных частиц, но и вторичных по отношению к ним ассоциатов с возможностью выявления степени ассоциации кластеров.

– Разработанная кластерно-ассоциатная модель вязкости рассматривается как хаосочувствительное свойство жидкости, присущее ей не только в движении, но и в покое, поскольку основана на равновесном распределении Больцмана. В данной модели ключевыми характеристиками являются тепловые барьеры хаотизации в точках плавления и кипения, в связи с чем поведение жидкости определяется воздействием трех энергетических классов частиц – кристаллоподвижных, жидкоподвижных и пароподвижных.

– Вероятностный смысл образования кластеров из неодионых кристаллоподвижных частиц распространен на образование ассоциатов, что позволило раскрыть смысл второго уровня показательной зависимости вязкости в кластерно-ассоциатной модели, где первый уровень отвечает за образование кластеров, а второй – ассоциатов. Эта форма соответствует физической иерархии при комбинировании кристаллоподвижных частиц.

– Для адаптации кластерно-ассоциатной модели к экспериментальным данным для адекватного описания их и экстраполяции в неизученные области температур, как правило, высокие и сверхвысокие, приближающиеся не только к температуре кипения, но и к критической температуре, разработаны определенные приемы обработки данных для идентификации неизвестных параметров модели a_2 и b .

Для иллюстрации эффективности предлагаемого метода обработки и описания экспериментальных данных по кластерно-ассоциатной модели вязкости был выбран жидкий литий. На новейших справочных данных по динамической вязкости жидкого лития установлена полная адекватность разработанной модели температурной зависимости этой характеристики по трем методам адаптации данной модели: по трем реперным точкам и по двум реперным с дополнительным учетом всех остальных точек в вариантах линеаризации модели со свободным членом и без него. Это указывает на функциональный характер новой модели, раскрывающей виртуальную природу образования кластеров из кристаллоподвижных частиц, ассоциатов из кластеров и агрегаций из ассоциатов, одинаково подчиненных энергетическому спектру Больцмана.

Благодарность

Работа выполнена в рамках проекта AP05130844/ГФ по грантовому финансированию МОН РК на 2018-2020 гг.

Ссылка на данную статью: Макашева А. М. Кластерно-ассоциатная модель вязкости и методы определения ее параметров // Kompleksnoe Ispolzovanie Mineralnogo syrâ/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.-2020. №2 (313). С.27-37. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.14>

Cite this article as: Makasheva A. M. Klasterno-assotsiatnaya model' vyazkosti i metody opredeleniya yeye parametrov [Cluster-associated viscosity model and methods for determining its parameters] // Kompleksnoe Ispolzovanie Mineralnogo syrâ/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.-2020. №2 (313). p.27-37. (In Russian). <https://doi.org/10.31643/2020/6445.14>

Тұтқырлықтың кластерлік-ассоциаттық моделі және оның параметрлерін анықтау әдістері

Макашева А. М.

Түйіндеме. Иерархиялық кластерлік-қауымдасқан тұтқырлықтың математикалық моделі егжей-тегжейлі қарастырылған. Модель Больцман тепе-теңдігінің таралуына негізделген, сондықтан сұйықтықтың қасиетінің қозғалыста ғана емес, тыныштықта да ретсіз сезімтал қасиеті ретінде қарастырылады. Бұл модельде негізгі сипаттамалар балку және қайнау кезіндегі ретсіз жылу кедергілері болып табылады, осыған байланысты сұйықтықтың әрекеті бөлшектердің үш энергетикалық класының – кристалды қозғалатын, сұйық қозғалатын және булардың қозғалуымен анықталады. Жаңа модельдегі маңызды бірінғай көрсеткіш температураға тәуелді және кристалл қозғалмалы бөлшектердің кластерлі қауымдастық дәрежесін көрсетеді. Френкель теңдеуімен анықталған ерітінділердің тұтқыр ағынының активтендіру энергиясының кластерлік қауымдастық дәрежесіне жатқызылуы ван-дер-Ваальс бөлшектерінің тартымды күштерінің байланыстырушы энергиясымен сәйкес келетін тұрақты шаманы береді. Осы негізде авторлар кластердің өздерін сақтай отырып, кластерлік қауымдастықтардың жойылуына байланысты тұтқыр ағыны пайда болады деп болжайды. Кластерлік-қауымдастық моделін эксперименттік мәліметтерге бейімдеу үшін модельдегі белгісіз параметрлерді анықтау және өңдеу әдістері жасалды. Барлық есептеу мысалдары сұйық литийде келтірілген және есептеулердің жоғары сәйкестігі анықталды. Сонымен қатар тұтқырлық деректерін өңдеу әдісі тұтас жиынтықтың екі тірек нүктелерін сақтай отырып қауымдасу дәрежесін анықтаудың әдісімен толықтырылды.

Түйін сөздер: Больцман таралуы, тұтқырлық, ассоциат, кластер, температура.

Cluster-associated viscosity model and methods for determining its parameters

Makasheva A. M.

Abstract. A detailed development of a hierarchical cluster-associate mathematical viscosity model is shown. The model is based on the equilibrium Boltzmann's distribution and, therefore, is regarded as a chaosensitive property of a fluid inherent in it not only in motion but also at rest. In this model, the key characteristics are chaotic thermal barriers at the melting and boiling points, in connection with which the behavior of a liquid is determined by the action of three energy classes of particles – crystal-mobile, liquid-mobile, and vapor-mobile. An important single indicator in the new model depends on temperature and makes sense of the degree of association of clusters of crystal-mobile particles. The assignment of the activation energy of the viscous flow of melts determined by the Frenkel's equation to the degree of cluster association gives a constant value commensurate with the binding energy of the van der Waals particle attractive forces. On this basis, the authors hypothesized that a viscous flow occurs due to the destruction of cluster associates while preserving the clusters themselves. To adapt the cluster-associate model to experimental data, certain data processing techniques have been developed to identify unknown model parameters. All calculations are illustrated on liquid lithium and have shown their high adequacy. Also added is a method for processing viscosity data using the entire set of viscosity data while maintaining two reference points and processing the rest to determine the degree of aggregation of associates.

Keywords: Boltzmann's distribution, viscosity, associate, cluster, temperature.

Литература

- [1] Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 309 с.
- [2] Еланский Г.Н., Еланский Д.Г. Строение и свойства металлических расплавов. – М.: МГВМИ, 2006. – 228 с.
- [3] Баум Б.А., Тягунов Г.В., Барышев Е.Е., Цепелев Е.С. Фундаментальные исследования физико-химии металлических расплавов. – М.: Академкнига, 2002. – 469 с.
- [4] Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // Acta Mater. – 2017. – No 122. – P. 448-511. DOI: 10.1038/s41467-019-09700-1
- [5] Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов // Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Академкнига, 2002. – 467 с.

- [6] Velisa V., Martin Trusler J.P., Assael M.J., Riesco N., Quiñones-Cisneros S.E. Dense fluids: viscosity. – In book: Experimental Thermodynamics Volume IX: Advances in Transport Properties of Fluids. Chapter 8. – Publisher: Royal Society of Chemistry. DOI: 10.1039/9781782625254-00253
- [7] Abdulkareem A., Erturun U., Mossi K. Non-Destructive Evaluation Device for Monitoring Fluid Viscosity // Sensors. – 2020. – No 20(6). – P. 1657-1771. DOI: 10.3390/s20061657
- [8] Jogender S., Anil Kumar C.V. Dynamics of a periodically forced spheroid in a quiescent fluid in the limit of low Reynolds numbers // Rheologica Acta. – 2019. – V. 58, No 11-12. – P. 709-718. <https://doi.org/10.1007/s00397-019-01169-5>
- [9] Norouzi M., Jafari A., Mahmoudi M. A numerical study on nonlinear dynamics of three-dimensional time-dependent viscoelastic Taylor-Couette flow // Rheologica Acta. – 2018. – V. 57, No 2. – P. 127-140. <https://doi.org/10.1007/s00397-017-1059-3>
- [10] Coussot P. Slow flows of yield stress fluids: yielding liquids or flowing solids? // Rheologica Acta. – 2018. – V. 57, No 1. – P. 10-14. <https://doi.org/10.1007/s00397-017-1055-7>
- [11] Saramito P. A new elastoviscoplastic model based on the Herschel-Bulkley viscoplastic model // J. Non-Newton. Fluid Mech. – 2009. – No 158. – P. 154-161.
- [12] Balmforth N.J., Frigaard I.A., Ovarlez G. Yielding to Stress: Recent Developments in Viscoplastic Fluid Mechanics // Annual Review of Fluid Mechanics. – 2014. – No 46. – P. 121-146. doi.org/10.1146/annurev-fluid-010313-141424
- [13] Леонтович М.А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. – М.: Высш. школа, 1983. – 416 с.
- [14] Малышев В.П., Нурмагамбетова (Макашева) А.М. Концепция хаотизированных частиц как основа единого отображения твердого, жидкого и газообразного состояний вещества // Вестник КазНУ, сер. хим. – 2004. – № 3(35). – С. 53-67.
- [15] Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Строение вещества. – М.: Высшая школа, 1970. – 310 с.
- [16] Федорович Я.А., Малышев В.П., Макашева А.М., Кажикенова А.Ш. Метод полной аппроксимации экспериментальных данных к кластерно-ассоциатной модели динамической вязкости // Комплексное использование минерального сырья. – 2014. – № 4. – С. 61-66.
- [17] Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Современная школа, 2005. – 608 с.
- [18] Malyshev V.P., Makasheva A.M., Bekturganov N.S. Viscosity, fluidity and density of substances. Aspect of Chaotization. – Lambert: Academic Publishing (Germany), 2013. – 340 p.
- [19] Шпильрайн Э.Э., Фомин В.А., Сковородько С.Н., Сокол Г.Ф. Исследование вязкости жидких металлов. – М.: Наука, 1983. – 243 с.
- [20] Гайдышев И. Анализ и обработка данных. Специальный справочник. – СПб.: Питер, 2001. – 750 с.
- [21] Кобзарь А.И. Прикладная математическая статистика. Для инженеров и научных работников. – М.: Физматлит, 2006. – 816 с.
- [22] Шеннон Р. Имитационное моделирование систем – искусство и наука. – М.: Мир, 1978. – 418 с.
- [23] Рузинов Л. П. Статистические методы оптимизации химических процессов. – М.: Химия, 1972. – 486 с.
- [24] Малышев В.П. К определению ошибки эксперимента, адекватности и доверительного интервала аппроксимирующих функций // Вестник НАН РК. – 2000. – № 4. – С. 22-30.
- [25] Volodin V. N., Tuleushev Y. Zh., Kenzhaliyev B. K., Trebukhov S. A. (2020). Thermal degradation of hard alloys of the niobiumcadmium system at low pressure. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 1(312), 41–47. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.05>
- [26] Kenzhaliyev, B. K., Surkova, T. Y., & Yessimova, D. M. (2019). Concentration of rare-earth elements by sorption from sulphate solutions. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 3(310), 5–9. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.22>
- [27] Kenzhaliyev, B. K., Kul'deev, E. I., Luganov, V. A., Bondarenko, I. V., Motovilov, I. Y., & Temirova, S. S. (2019). Production of Very Fine, Spherical, Particles of Ferriferous Pigments from the Diatomaceous Raw Material of Kazakhstan. *Glass and Ceramics*, 76(5-6), 194–198. <https://doi.org/10.1007/s10717-019-00163-w>
- [28] Малышев В.П., Телешев К.Д., Нурмагамбетова А.М. Разрушаемость и сохранность конгломератов. – Алматы: Ылым, 2003. – 336 с.

References

- [1] Melikhov I.V. *Fiziko-khimicheskaya evolyutsiya tverdogo veshchestva* (Physicochemical Evolution of Solids). Moscow: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2006, 309. (In Rus.)
- [2] Elanskiy G.N., Elanskiy D.G. *Stroyeniye i svoystva metallicheskih rasplavov* (The structure and properties of metal melts). Moscow: MGVMi, 2006, 228. (In Rus.)
- [3] Baum B.A., Tyagunov G.V., Baryshev E.E., Tsepelev E.S. *Fundamentalnyye issledovaniya fiziko-khimii metallicheskih rasplavov* (Basic research of the physical chemistry of metal melts). Moscow: Akademkniga, 2002, 469. (In Rus.)
- [4] Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Mater.* 2017, 122, 448-511. (In Eng.) DOI: 10.1038/s41467-019-09700-1

- [5] *Fundamentalnyye issledovaniya fizikokhimii metallicheskih rasplavov* (Fundamental studies of the physical chemistry of metal melts). Ed. N.P. Lyakishev. Moscow: Akademkniga, 2002, 467. (In Rus.)
- [6] Velisa V., Martin Trusler J.P., Assael M.J., Riesco N., Quiñones-Cisneros S.E. *Dense fluids: viscosity*. In book: *Experimental Thermodynamics Volume IX: Advances in Transport Properties of Fluids*. Chapter 8. Publisher: Royal Society of Chemistry. (In Eng.) DOI: 10.1039/9781782625254-00253
- [7] Abdulkareem A., Erturun U., Mossi K. *Non-Destructive Evaluation Device for Monitoring Fluid Viscosity*. *Sensors*, 2020, 20(6), 1657-1771. (In Eng.) DOI: 10.3390/s20061657
- [8] Jogender S., Anil Kumar C.V. *Dynamics of a periodically forced spheroid in a quiescent fluid in the limit of low Reynolds numbers*. *Rheologica Acta*, 2019, 58(11-12), 709-718. (In Eng.) <https://doi.org/10.1007/s00397-019-01169-5>
- [9] Norouzi M., Jafari A., Mahmoudi M. *A numerical study on nonlinear dynamics of three-dimensional time-dependent viscoelastic Taylor-Couette flow*. *Rheologica Acta*, 2018, 57(2), 127-140. (In Eng.) <https://doi.org/10.1007/s00397-017-1059-3>
- [10] Coussot P. *Slow flows of yield stress fluids: yielding liquids or flowing solids?* *Rheologica Acta*, 2018, 57(1), 10-14. (In Eng.) <https://doi.org/10.1007/s00397-017-1055-7>
- [11] Saramito P. *A new elastoviscoplastic model based on the Herschel-Bulkley viscoplastic model*. *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, 2009, 158, 154-161. (In Eng.)
- [12] Balmforth N.J., Frigaard I.A., Ovarlez G. *Yielding to Stress: Recent Developments in Viscoplastic Fluid Mechanics*. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2014, 46, 121-146. (In Eng.) doi.org/10.1146/annurev-fluid-010313-141424
- [13] Leontovich M.A. *Vvedeniye v termodinamiku. Statisticheskaya fizika* (Introduction to thermodynamics. Statistical Physics.). Moscow: Vyssh. Shkola, 1983, 416. (In Rus.)
- [14] Malyshev V.P., Nurmagambetova (Makasheva) A.M. *Kontseptsiya khaotizirovannykh chastits kak osnova edinogo otobrazheniya tverdogo, zhidkogo i gazoobraznogo sostoyaniy veshchestva* (The concept of randomized particles as the basis for a single display of solid, liquid and gaseous states of matter). *Bulletin of KazNU. Chem. ser.* 2004, 3(35), 53-67. (In Rus.)
- [15] Karapetiants M.Kh., Drakin S.I. *Stroyeniye veshchestva* (Substance structure). Moscow: Vyssh. Shkola, 1970, 310. (In Rus.)
- [16] Fedorovich Ya.A., Malyshev V.P., Makasheva A.M., Kazhikenova A.Sh. *Metod polnoy approksimatsii eksperimentalnykh dannykh k klaster-no-assotsiatnoy modeli dinamicheskoy vyazkosti* (The method of full approximation of experimental data to the cluster-associate dynamic viscosity model). *Complex Use of Mineral Resources*. 2014, 4, 61-66. (In Rus.)
- [17] Volkov A.I., Zharskiy I.M. *Bolshoy khimicheskiy spravochnik* (Great chemical reference). Minsk: Sovremennaya shkola, 2005, 608. (In Rus.)
- [18] Malyshev V.P., Makasheva A.M., Bekturganov N.S. *Viscosity, fluidity and density of substances. Aspect of Chaotization*. Lambert: Academic Publishing (Germany), 2013, 340. (In Eng.)
- [19] Shpilrayn E.E., Fomin V.A., Skovorodko S.N., Sokol G.F. *Issledovaniye vyazkosti zhidkikh metallov* (Study of the viscosity of liquid metals). Moscow: Nauka, 1983, 243. (In Rus.)
- [20] Gaydyshev I. *Analiz i obrabotka dannykh. Spetsial'nyy spravochnik* (Analysis and data processing. Special reference). St. Petersburg: Piter, 2001, 750. (In Rus.)
- [21] Kobzar' A.I. *Prikladnaya matematicheskaya statistika. Dlya inzhenerov i nauchnykh rabotnikov* (Applied Mathematical Statistics. For engineers and scientists). Moscow: Fizmatlit, 2006, 816. (In Rus.)
- [22] Shennon R. *Imitatsionnoye modelirovaniye sistem – iskusstvo i nauka* (System Simulation – Art and Science). Moscow: Mir, 1978, 418. (In Rus.)
- [23] Ruzinov L.P. *Statisticheskiye metody optimizatsii khimicheskikh protsessov* (Statistical methods for the optimization of chemical processes). Moscow: Khimiya, 1972, 486. (In Rus.)
- [24] Malyshev V.P. *K opredeleniyu oshibki eksperimenta, adekvatnosti i doveritel'nogo intervala approksimiruyushchikh funktsiy* (To the determination of experimental error, adequacy, and confidence interval of approximating functions). *Bulletin of NAS RK*. 2000, 4, 22-30. (In Rus.)
- [25] Volodin V. N., Tuleushev Y. Zh., Kenzhaliyev B. K., Trebukhov S. A. (2020). Thermal degradation of hard alloys of the niobiumcadmium system at low pressure. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'a/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 1(312), 41–47. (In Eng.). <https://doi.org/10.31643/2020/6445.05>
- [26] Kenzhaliyev, B. K., Surkova, T. Y., & Yessimova, D. M. (2019). Concentration of rare-earth elements by sorption from sulphate solutions. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'a/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 3(310), 5–9. (In Eng.) <https://doi.org/10.31643/2019/6445.22>
- [27] Kenzhaliyev, B. K., Kul'deev, E. I., Luganov, V. A., Bondarenko, I. V., Motovilov, I. Y., & Temirova, S. S. (2019). Production of Very Fine, Spherical, Particles of Ferriferous Pigments from the Diatomaceous Raw Material of Kazakhstan. *Glass and Ceramics*, 76(5-6), 194–198. (In Eng.). <https://doi.org/10.1007/s10717-019-00163-w>
- [28] Malyshev V.P., Teleshev K.D., Nurmagambetova A.M. *Razrushayemost' i sokhrannost' konglomeratov* (Destructibility and safety of conglomerates). Almaty: Gylym, 2003, 336. (In Rus.)



DOI: 10.31643/2020/6445.15

UDC 666.9.015

IRSTI 67.15.33

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

Activation of cement clinker with high content of belite

Miryuk O.A.

Rudny Industrial Institute, Rudny, Kazakhstan

Received: 04 May 2020 / Peer reviewed: 11 May 2020 / Accepted: 22 May 2020

Abstract: The results of studies of cement clinkers with a high content of belite are presented. To obtain clinkers polymineral wastes of enrichment of skarn-magnetite ores were used. To intensify the hardening of cements, a method for activating the silicate phases of clinker (alite and belite) is proposed. Active phases are formed during the synthesis of clinker using a dual-blend technology, which provides an increase in the reactivity of the components of the raw material mixture. Thermodynamic calculations have been carried out, confirming the likelihood of belite formation reactions based on minerals of the raw material mixture. The composition of raw materials blends is justified. To assess the low-melting charge, a basicity coefficient (BC) was introduced and the preferred values of $BC = 0.25 - 1.50$ were shown. An increase in the activity of alite and stabilization of the active modification of belite provide hardening of the cement stone. The work is aimed at creating resource-saving technologies for Portland cement.

Keywords: technogenic materials, alite, belite clinker, activation.

Information about author:

Miryuk Olga Aleksanrovna – Doctor of Technical Sciences, Professor. Head of the department of building construction materials, Rudny Industrial Institute, Rudny, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0001-6892-2763.

E-mail: psm58@mail.ru

Introduction

A substantial savings in fuel and energy resources are achieved by reducing the basic capacity of Portland cement clinker. Low-base (belite) cements are low-energy binders with a high content of C_2S belite. The consumption of calcium carbonate in the raw material mixture is reduced, clinker firing costs and carbon dioxide emissions are decreased with a fall in the proportion of C_3S alite in belite clinker [1 - 10]. Belitic cements have benefits as low heat during hydration, increased service life of concrete in a severe environment. However, when using cements with a low alite content, difficulties associated with slow hardening arise [2, 4, 8, 9].

An increase in low-alumina clinker hydraulic activity is provided by a directed change in the reactive capacity of the raw material [4 - 8]. The

chemical and mineral features of man-made materials determine their preference for active low-base clinkers [5,6,10 –16].

Clinker activation solely due to the belite phase is technologically complex and often becomes ineffective [17–19]. The curing rate of low-base cements shows an increased dependence on alite activity. With the intensive hydration of alite, the necessary amount of portlandite is released to form the crystalline framework of the stone. The hydration ability of alite, due to the modification composition and crystalline state of the phase, is very sensitive to changes in the reactive capacity of raw materials.

The possibility of obtaining cements using tailings of skarn-magnetite ores has been proved [5, 15, 20]. The complex chemical and mineral composition of the man-made material seems to

provide the opportunity to control the rate of clinker formation, the structure and activity of the phases, particularly alite.

The alite formation kinetics is determined by the ratio of the dissolution rates of C_2S and CaO , and the melt composition. Technological methods are used to intensify the process such as raw material mixture modification due to additives, grinding coarsening of the carbonate component, its feeding into the sintering zone to prevent CaO recrystallization; high-temperature belite formation, excluding the C_2S passivation of [1, 9, 10, 13, 18]. The dual-charge technology developed by V.D. Barbanyagre [9] considers the composition of one of the blends provides an increased amount of melt at a low temperature.

The study is aimed to investigate the low-base clinkers synthesized by the dual-charge technology using skarn-magnetite ore tailings.

Testing

Limestone and wastes of skarn-magnetite ores enrichment were used for the cement clinkers synthesis, quartz sand was introduced as a correcting siliceous component. The chemical composition of limestone, wt.% as follows SiO_2 0,84; Al_2O_3 0,51; Fe_2O_3 0,63; CaO 53,73; MgO 1,08; SO_3 0,24; R_2O 0,10; LOI 42.87.

Tails of dry and wet magnetic separation are made after processing skarn-magnetite ores. In the study, gravel-like tails of dry magnetic separation (tails of DMS) were used a disintegrated mass with a particle size of up to 25 mm; humidity was 1–2%. Tails of DMS surpass cement clinker and quartz sand in grinding ability.

The chemical composition of tails of DMS is presented, wt.% as SiO_2 40,82; Al_2O_3 11,86; Fe_2O_3 (overall) SiO_2 40,82; Al_2O_3 11,86; Fe_2O_3 ; LOI 3.55. Modified impurities are found in the wastes, wt.% as S 2.79; R_2O 3,21; TiO_2 0,50; P_2O_5 0,26; MnO 0,38; V_2O_5 0,04; Cl 0,11; Cu 0,04; Ni 0,008.

The mineral base of tails of DMS is composed of silicates that differ in genesis, composition, structure, physical properties, chemical activity and thermal stability, wt.% as Pyroxenes (diopside) 20 - 25; epidote 10 - 13; feldspars 8 - 12; chlorites 7–10; Scapolite 8 - 11; garnets (andradite, grossular) 7–12; amphiboles (actinolite) 7-14. The wastes have, wt.% as Calcite 4-7; pyrite 4-8; quartz 2-4; magnetite 3-4.

Raw mixtures were prepared by co-grinding of pre-ground starting materials. The grinding fineness of the raw mix was evaluated by the residue left on the sieve No. 008 which was 2-5%. Clinkers synthesis was provided by burning samples of the raw material mixture in a laboratory furnace with silica heaters. Cement was obtained by grinding

clinker with two-water gypsum.

The materials composition was studied using differential thermal, x-ray phase analysis and microscopy. Strength characteristics of cements were determined on samples of small size (2x2x2 cm) made from paste of normal density.

The study is based on the limited CaO content in one of the two parts of the mixture will contribute to the formation of intermediate compounds (aluminosilicates and magnesium calcium silicates) hypothesis. Intensive heating of another part of the mixture (limestone) in the sintering zone is accompanied by almost instant dissociation of calcite and the occurrence of highly reactive calcium oxide. Calcium oxide responds with the intermediate phases to form belite when two heat-treated feed streams are combined. Discharge of a significant amount of C_2S in a narrow temperature range increases the degree of thermal effect on the material due to exothermy of the reaction brought under control and activates alitogenesis.

Reducing the temperature and time intervals between the synthesis of C_2S and C_3S promotes the active crystalline structure formation, enhances the phase imbalance.

The ΔH enthalpy reactions of feed mixture silicates interaction with calcium oxide was calculated, which result in the formation of C_2S . The reference thermodynamic characteristics were used in calculations. The initial data are provided in Table 1, the calculation results in Table 2.

The systematic nature of the minerals saturation determines the heat release by portions during their interaction with CaO (Table 2). As the basicity of the starting silicates increases, the reaction thermal effect is remarkable decreases. Consequently, the extension of the multi-stage process will provide smooth heat release in a wide temperature range. To contain the exothermic effect, the stages merge is advisable by reducing the gaps between the individual reactions. This can be achieved by removing part of CaO from the sphere of low-temperature interactions, which will limit the low-temperature saturation of natural silicates and will allow one to control the intensity of heat release.

Results and discussion

Various options for preparing a low-basic mixture with a saturation coefficient $SC = 0.75$ were studied to test initiated proposals. The first part of the raw material mixture, an easily melted furnace feed, contains tailings of skarn-magnetite ores, an adjusted siliceous additive (silica sand), and part of the carbonate component (limestone). The second part of the mixture is the remaining part of the limestone.

Table 1 Thermodynamic characteristics of the compounds

Compound	The heat of formation of the elements « $\rightarrow$ » ΔH_{298}^0 , kJ / mol	Avg = $a + \nu T + cT^{-2}$, J / (mol · deg)		
		a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$
CMS ₂	3208,30	221,53	32,85	– 65,95
CAS ₂	4238,11	269,66	57,35	– 70,70
NAS ₆	3934,00	274,14	43,86	– 79,29
C ₂ S	2309,58	151,67	36,94	– 30,29
C ₃ A	3558,10	260,70	19,17	– 50,11
CaO	635,85	48,85	4,53	– 6,53
MgO	602,11	42,61	7,28	– 6,20
Na ₂ O	416,09	77,11	19,33	– 12,59
SiO ₂	908,30	46,94	34,31	– 11,30

Table 2 The calculated values of the reactions thermal effects

Ser.No.	Equation of reaction	Enthalpy of reaction, « $\rightarrow$ » ΔH_{298}^0 , kJ / mol
1	CMS ₂ + 3C $\rightarrow$ 2C ₂ S + M	105,42
1.1	CMS ₂ + C $\rightarrow$ C ₂ MS ₂	35,75
1.2	C ₂ MS ₂ + C $\rightarrow$ C ₃ MS ₂	54,95
1.3	C ₃ MS ₂ + C $\rightarrow$ 2C ₂ S + M	14,72
2	CAS ₂ + 6C $\rightarrow$ 2C ₂ S + C ₃ A	124,05
2.1	CAS ₂ + 2C $\rightarrow$ C ₂ AS + CS	85,73
2.2	C ₂ AS + 3C $\rightarrow$ C ₂ S + C ₃ A	1,11
2.3	CS + C $\rightarrow$ C ₂ S	37,21
3	NAS ₆ + 15C $\rightarrow$ 6C ₂ S + C ₃ A + N	4359,92
3.1	NAS ₆ $\rightarrow$ NAS ₂ + 4S	1808,90
3.2	NAS ₂ + 7C $\rightarrow$ 2C ₂ S + C ₃ A + N	2032,70
3.3	2C + S $\rightarrow$ C ₂ S	129,58

The raw material mixture and the first furnace feed are characterized by a silicate module 2.0 and an alumina module 0.7. The composition of the raw material furnace feed (Table 3) provides a lower melting temperature of the calcined mass, the formation of a modified silicate melt.

An additional indicator - the basicity ratio (BR) is introduced to assess the composition of tail-containing mixtures, characterized by extremely low values of the saturation coefficient, which allows you to take into account the complex composition of the phases of the burnt furnace feed. It is customary Ternary compounds are acceptable to consider as a conditional combination of simple phases: C₂AS = CS + CA and C₂MS₂ = 2CS + M. The basicity ratio characterizes the degree of saturation of silica with calcium oxide to CS metasilicate. When calculating BR according to formula (1), the possibility of CA, C₂F, CaSO₄ formation is taken into account:

$$BR = \frac{C - 0,55A - 0,18F - 0,70S}{0,93S}, \quad (1)$$

wherein 0,55 – the ratio of CaO to Al₂O₃ at CA;
0,18 – the ratio of CaO to Fe₂O₃ at C₂F;
0,70 – the ratio of CaO to SO₃ at CaSO₄;
0,93 – the ratio of CaO to SiO₂ at CS.

The whole silica (and the intermediate phases conditionally including it) is assumed to be bound to calcium metasilicate at BR = 1, with an increase in BR values, the availability of dicalcium silicate is possible.

At the first stage, the furnace feed was calcined at a slow rise in temperature (10 °C / min) with a holding time of 20 min at a temperature of 1200 °C. Then, the calcined material was finely ground, minced with the required amount of limestone to obtain a mixture with SC = 0.75 (Table 3), placed in a preheated furnace, and burned at temperatures of 1250 °C and 1300 °C, maintaining a high heating rate (200 °C / min).

The composition of the easily melted furnace feed determines their state after the initial firing and the nature of the interactions during subsequent sintering of the total mixture. Unlike melted materials (furnace feed with BR = 0.25 - 0.50) and dense cakes (furnace feed with BR = 1.0–1.85), burnt furnace feed D6 (BR = 2.25) containing an increased proportion of limestone, acquired the state of low-caking mass.

Furnace feed firing is accompanied (Figure 1) by melting tails of DMS (endoeffect at 1120 °C), the formation of complex silicates, calcium aluminosilicates and solid solutions based on them (exo-effects at 1000 °C and 1180 °C), which availability is fixed on the XRD pattern (Figure 2). The fraction of free CaO in the calcined materials is insignificant (up to 1%), which indicates the completeness of the interaction processes. The synthesis of clinkers based on tails of DMS is characterized by inhibited alitogenesis, which is due to sulfate-alkaline segregation [5]. During sintering

of a double furnace feed mixture, its easily melted component forms a high-siliceous melt of low viscosity, increased homogeneity, and uniformly saturated with modifying elements.

C_2S high-temperature synthesis determines the intensive dissolution of belite in a clinker melt. A defective microstructure of CaO is formed during thermal activation of the carbonate component, which ensures its accelerated dispersion and dissolution in the melt. As a result, crystallization of alite is intensified. The rapid growth of C_3S crystals is accompanied by the introduction of modifying elements present in the melt into their structure. Alite crystals formed in this way are distinguished by a distorted crystal lattice and increased hydration activity [3, 9, 19].

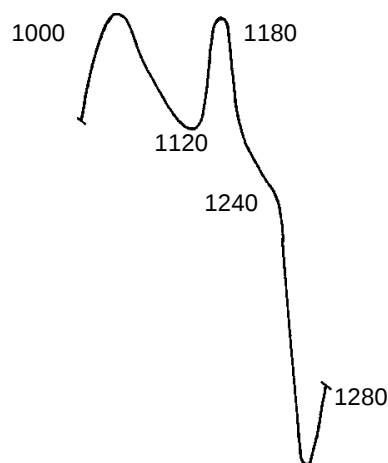


Figure 1 DTA curve of D4 furnace feed

Table 3 Preparation of the raw mix using easily melted furnace feed options

Mixture code	1 and 2 parts content in the mixture, %		The material composition of the easily melted furnace feed 1, %			Furnace feed 1 parameters	
	1	2	limestone	Tails of DMS	Silica sand	BR	SC
D1	38,52	61,48	19,67	68,23	12,10	0,25	0,01
D2	44,48	55,52	31,12	57,46	11,42	0,50	0,09
D3	59,17	40,83	47,76	44,08	8,16	1,00	0,26
D4	72,46	27,54	57,21	36,44	6,35	1,50	0,42
D5	82,17	17,83	62,91	30,88	6,21	1,85	0,54
D6	93,46	6,54	67,48	26,79	5,73	2,25	0,67
K	100	HeT	69,59	24,91	5,50	2,47	0,75

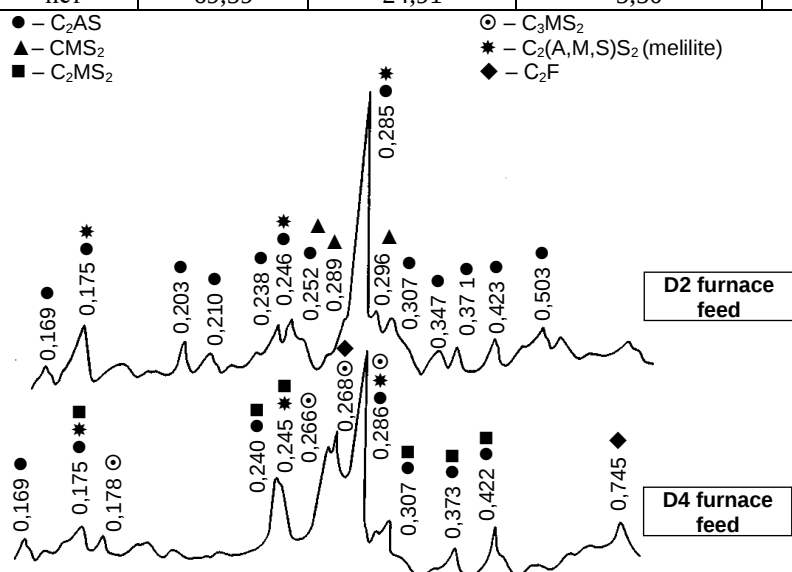


Figure 2 X-ray diffraction patterns of easily melted furnace feed primary firing

The intensity of clinker formation during firing of double furnace feed mixtures is confirmed by a more uniform crystalline structure of clinkers. Alite crystals of hexagonal crystals with good faceting and a size of 60 - 80 μm prevail (Fig. 3). According to petrography and X-ray diffraction analysis (Figure 4), an increase in the alite content of 5–8% in clinkers synthesized using double furnace feed technology was revealed. This is ensured by the

intensification of the final stages of clinker formation, the presence of modifying elements in the man-made raw materials, and the formation of a highly iron aluminoferrite phase less saturated with calcium oxide (shift of the diffraction maximum of 0.265 nm to lower angles).

When firing double furnace feed mixtures, the $\alpha'_m - C_2S$ modification is stabilized (Figure 4), the largest amount of which is noted for D1 and D2

clinkers. The formation of the reactive form $\alpha'_m - C_2S$ is achieved due to the complex effect of doping impurities during the high-temperature phase formation with the participation of the modified melt.

Preliminary heat treatment of raw materials positively affects the hydration activity of synthesized clinkers (Table 4). An increase in the strength of cement stone by 12–68% is caused by an increase in the amount and degree of hydration of C_3S , and the formation of the hydraulically active modification of $\alpha'_m - C_2S$ belite.

Maximum strength indicators are achieved when using the most easily melted tail-containing D1 furnace feed.

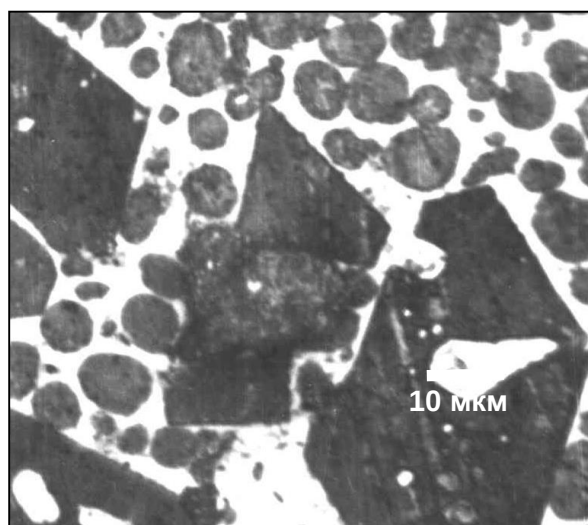
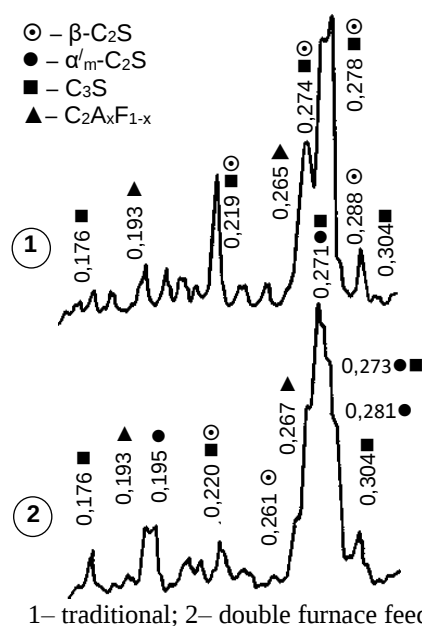


Figure 3 The clinker microstructure synthesized from a double furnace feed mixture



1– traditional; 2– double furnace feed
Figure 4 Clinkers X-ray patterns synthesized by

various technologies

Table 4 The influence of synthesis conditions on hydration activity of clinkers

Clinker code	Alite hydration degree, %, Aged, days		Maximum strength, MPa, samples 2x2x2cm aged, days	
	1	28	1	28
D1	32	96	42	112
D2	31	92	38	110
D3	31	94	38	107
D4	29	93	33	105
D5	27	90	29	99
D6	28	89	28	97
K	23	80	25	82

However, this option involves feeding into the sintering zone almost half of all the raw materials; therefore, it is technically complicated and requires deep engineering study. This technology implementation is possible in furnace units of a different configuration. Compiling options of D4 - D6 mixtures providing a limited input of the carbonate component into the sintering zone are of the greatest practical interest for the existing clinker firing technology.

Findings

The possibility of activating belite clinkers based on skarn-magnetite ore tailings using the double furnace feed technology is given.

The synthesis efficiency of the low-base clinkers based on double furnace feed is determined by the thermal activation of the man-made component in combination with a given amount of carbonate component and the subsequent interaction of the calcined furnace feed with thermally activated calcium oxide.

A well-aimed change in the state of raw materials and the nature of their interactions enhances the modifying effect of skarn-magnetite ore tailings on the properties of the melt, the formation of C_2S and CaO reactive, the intensification of alite formation and stabilization of hydraulically active forms of belite and alite.

Cite this article as: Miryuk O.A. Activation of cement clinker with high content of belite // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a* (Complex Use of Mineral Resources). – 2020. – № 2 (313). p.38-45. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.15>

Құрамында белиті жоғары цемент клинкерлерін белсендіру

Мирюк О.А.

Түйіндеме. Құрамындағы белиттің мөлшері жоғары цемент клинкерлерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Клинкерлерді алу үшін скарн-магнетит кендерін байытудың полиминералды қалдықтары пайдаланылды. Цементтердің қатаюын қарқындату үшін клинкердің (алит және белит) силикатты фазаларын белсендіру (активтендіру) әдісі ұсынылған. Белсенді фазалар клинкерді синтездеу кезінде екі шихта технологиясы арқылы қалыптасады, ол шикізат қоспасы компоненттерінің реакциялық қабілетін арттыруды қамтамасыз етеді. Шикізаттық қоспа минералдарының негізінде белит түзілу ықтималдығын растайтын термодинамикалық есептер орындалды. Шикізат шихталарының құрамы дәлелденген. Жеңіл балқитын шихтаны бағалау үшін негізділік коэффициенті енгізілген және $KO = 0,25 - 1,50$ мәндерінің артықшылығы көрсетілген. Алит белсенділігінің артуы және белиттің белсенді модификациясының тұрақтануы цемент тасының нығыздалуын қамтамасыз етеді. Жұмыс портланд-цементтің ресурс үнемдеуші технологияларын құруға бағытталған.

Түйін сөздер: техногенді материалдар, алит, белит клинкері, белсендіру.

Активизация цементных клинкеров с повышенным содержанием белита

Мирюк О.А.

Аннотация. Приведены результаты исследований цементных клинкеров с высоким содержанием белита. Для получения клинкеров использованы полиминеральные отходы обогащения скарново-магнетитовых руд. Для интенсификации твердения цементов предложен способ активизации силикатных фаз клинкера (алита и белита). Активные фазы формируются при синтезе клинкера по двухшихтовой технологии, которая обеспечивает повышение реакционной способности компонентов сырьевой смеси. Выполнены термодинамические расчеты, подтверждающие вероятность реакций образования белита на основе минералов сырьевой смеси. Обоснован состав сырьевых шихт. Для оценки легкоплавкой шихты введен коэффициент основности и показана предпочтительность значений $KO = 0,25 - 1,50$. Увеличение активности алита и стабилизация активной модификации белита обеспечивают упрочнение цементного камня. Работа направлена на создание ресурсосберегающих технологий портландцемента.

Ключевые слова: техногенные материалы, белитовый клинкер, алит, активизация.

Литература

- [1] Ávalos-Rendón T.L., Pastén Chelala E.A., Mendoza Escobedo C.J., Figueroa I.A., Lara H.V., Palacios-Romero L.M. Synthesis of belite cements at low temperature from silica fume and natural commercial zeolite // *Materials Science and Engineering: B*. – 2018. – V. 229. – P. 79 – 85. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.020>
- [2] Bouzidi M.A., Tahakourt A., Bouzidi N., Merabet D. Synthesis and characterization of belite cement with high hydraulic reactivity and low environmental impact // *Arabian Journal for Science and Engineering*. – 2014. – V. 39. – N 12. – P. 8659–8668. <http://dx.doi.org/10.1007/s13369-014-1471-2>
- [3] Park S.-J., Jeon S.-H., Kim K.-N., Song M.-S. Hydration characteristics and synthesis of haulyne-belite cement as low temperature sintering cementitious materials // *Journal of the Korean Ceramic Society*. – 2018. – V. 55. – N 3. – P. 224 – 229. <http://dx.doi.org/10.4191/kcers.2018.55.3.04>
- [4] Pawluk J. The importance of marls with high silica modulus as raw materials for belite cements production // *Cement Wapno Beton*. – 2018. – V. 23. – N 1. – P. 40 – 47.
- [5] Miryuk O.A. The effect of waste on the formation of cement clinker // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2019. – V. 510. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/510/1/012012>
- [6] Koumpouri D., Angelopoulos G.N. Effect of boron waste and boric acid addition on the production of low energy belite cement // *Cement and Concrete Composites*. – 2016. – V. 68. – P. 1 – 8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.12.009>
- [7] Zhao Y., Lu L., Wang S., Gong C., Lu L. Dicalcium silicates doped with strontia, sodium oxide and potassia // *Advances in Cement Research*. – 2015. – V. 27. – N 6. – P. 311 – 320. <http://dx.doi.org/10.1680/adcr.14.00011>
- [8] Ohno M., Nijima S., Kurokawa D., Hirao H. A study on the control of hydration reactivity of belite – strength improvement of high belite cement containing abundant MgO // *Cement Science and Concrete Technology*. – 2016. – V. 70. – N 1. – P. 61 – 68. <http://dx.doi.org/10.14250/cement.70.61>
- [9] Барбанягрэ В.Д., Коледаева Т.А. Низкотемпературный синтез портландцементного клинкера // *Цемент и его применение*. – 2010. – N 4. – С. 111–114.
- [10] Gong Y., Fang Y. Preparation of belite cement from stockpiled high-carbon fly ash using granule-hydrothermal synthesis method // *Construction and Building Materials*. – 2016. – V. 111. – P. 175 – 181. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.043>

- [11] Junwei S., Jielu Z. Hydration heat evolution of high-belite cement–phosphate slag binder // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2019. – V. 138. – N 1. – P. 135 – 143. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-019-08241-5>
- [12] Kavas T., Angelopoulos G.N., Iacobescu R.I. Production of belite cement using boron and red mud wastes // Cement Wapno Beton. –2015.– V. 20. – N 5. – P. 328 – 334.
- [13] Mazouzi W., Kacimi L., Cyr M., Clastres P. Properties of low temperature belite cements made from aluminosilicate wastes by hydrothermal method // Cement and Concrete Composites. – 2014. –V. 53. – P. 170 – 177. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.07.001>
- [14] Suthatip S., Kittipong K., Suwimol A. Synthesis of belite cement from nano-silica extracted from two rice husk ashes // Journal of Environmental Management. –2017. – V. 190.– N 1. – P. 53 – 60. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.016>
- [15] Miryuk O.A. A cement clinker formation with the use of magnetite scarn ores washery refuses // Комплексное использование минерального сырья. – 2019. – N 1. – С. 74 – 82. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.09>
- [16] Rungchet A., Poon C.S., Chindaprasirt P., Pimraksa K. Synthesis of low-temperature calcium sulfoaluminate-belite cements from industrial wastes and their hydration: Comparative studies between lignite fly ash and bottom ash // Cement and Concrete Composites. – 2017. – V. 83. – P. 10 – 19. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.06.013>
- [17] Dahhou M., Barbach R., Moussaouiti M.E. Synthesis and characterization of belite-rich cement by exploiting alumina sludge // KSCE Journal of Civil Engineering. – 2019. – V 23. – P. 1150 – 1158. <http://dx.doi.org/10.1007/s12205-019-0178-z>
- [18] Kacimi L., Simon-Masseron A., Salem S., Ghomari A., Derriche Z. Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity // Cement and Concrete Research. – 2009. – V 39. – N 7. – P. 559 – 565. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.02.004>
- [19] Chen Y.-L., Lin C.-J., Ko M.-S., Lai Y.-C., Chang J.-E. Characterization of mortars from belite-rich clinkers produced from inorganic wastes // Cement and Concrete Composites. – 2011. – V. 33. – N 2. – P. 261 – 266. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.10.012>
- [20] Мирюк О.А. Термические превращения техногенного компонента цементной сырьевой смеси // Экология и промышленность России. – 2020. – Т. 24. – N 4. – С. 36 – 41. <http://dx.doi.org/10.18412/1816-0395-2020-4-36-41>

References

- [1] Ávalos-Rendón T.L., Pastén Chelala E.A., Mendoza Escobedo C.J., Figueroa I.A., Lara H.V., Palacios-Romero L.M. Synthesis of belite cements at low temperature from silica fume and natural commercial zeolite. Materials Science and Engineering: B. **2018**. 229, 79 – 85. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.020> (in Eng.).
- [2] Bouzidi M.A., Tahakourt A., Bouzidi N., Merabet D. Synthesis and characterization of belite cement with high hydraulic reactivity and low environmental impact. Arabian Journal for Science and Engineering. **2014**. 39(12), 8659 – 8668. <http://dx.doi.org/10.1007/s13369-014-1471-2> (in Eng.).
- [3] Park S.-J., Jeon S.-H., Kim K.-N., Song M.-S. Hydration characteristics and synthesis of haunite-belite cement as low temperature sintering cementitious materials. Journal of the Korean Ceramic Society. **2018**. 55(3), 224 – 229. <http://dx.doi.org/10.4191/kcers.2018.55.3.04> (in Eng.).
- [4] Pawluk J. The importance of marls with high silica modulus as raw materials for belite cements production. Cement Wapno Beton. **2018**. 23(1), 40 – 47. (in Eng.).
- [5] Miryuk O.A. The effect of waste on the formation of cement clinker. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. **2019**. 510. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/510/1/012012> (in Eng.).
- [6] Koumpouri D., Angelopoulos G.N. Effect of boron waste and boric acid addition on the production of low energy belite cement. Cement and Concrete Composites. **2016**. 68, 1 – 8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.12.009> (in Eng.).
- [7] Zhao Y., Lu L., Wang S., Gong C., Lu L. Dicalcium silicates doped with strontia, sodium oxide and potassa. Advances in Cement Research. **2015**. 27(6), 311 – 320. <http://dx.doi.org/10.1680/adcr.14.00011> (in Eng.).
- [8] Ohno M., Nijima S., Kurokawa D., Hirao H. A study on the control of hydration reactivity of belite – strength improvement of high belite cement containing abundant MgO. Cement Science and Concrete Technology. **2016**. 70(1), 61 – 68. <http://dx.doi.org/10.14250/cement.70.61> (in Eng.).
- [9] Barbanyagre V.D., Koledayeva T.A. *Nizkotemperaturnyy sintez portlandtsementnogo klinkera* (Low-temperature synthesis of Portland cement clinker) *Tsement i ego primeneniye= Cement and its application* . **2010**. 4, 111–114. (in Russ.).
- [10] Gong Y., Fang Y. Preparation of belite cement from stockpiled high-carbon fly ash using granule-hydrothermal synthesis method. Construction and Building Materials. **2016**. 111, 175 – 181. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.043> (in Eng.).
- [11] Junwei S., Jielu Z. Hydration heat evolution of high-belite cement–phosphate slag binder. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. **2019**. 138(1), 135 – 143. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-019-08241-5> (in Eng.).

- [12] Kavas T., Angelopoulos G.N., Iacobescu R.I. Production of belite cement using boron and red mud wastes. *Cement Wapno Beton*. **2015**. 20 (5), 328 – 334. (in Eng.).
- [13] Mazouzi W., Kacimi L., Cyr M., Clastres P. Properties of low temperature belite cements made from aluminosilicate wastes by hydrothermal method. *Cement and Concrete Composites*. **2014**. 53, 170 – 177. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.07.001> (in Eng.).
- [14] Suthatip S., Kittipong K., Suwimol A. Synthesis of belite cement from nano-silica extracted from two rice husk ashes. *Journal of Environmental Management*. **2017**. 190(1), 53 – 60. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.016> (in Eng.).
- [15] Miryuk O.A. A cement clinker formation with the use of magnetite scarn ores washery refuses. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex Use of Mineral Resources*. **2019**. 1, 74 – 82. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.09> (in Eng.).
- [16] Rungchet A., Poon C.S., Chindaprasirt P., Pimraksa K. Synthesis of low-temperature calcium sulfoaluminate-belite cements from industrial wastes and their hydration: Comparative studies between lignite fly ash and bottom ash. *Cement and Concrete Composites*. **2017**. 83, 10 – 19. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.06.013>(in Eng.).
- [17] Dahhou M., Barbach R., Moussaouiti M.E. Synthesis and characterization of belite-rich cement by exploiting alumina sludge. *KSCE Journal of Civil Engineering*. **2019**. 23, 1150 – 1158. <http://dx.doi.org/10.1007/s12205-019-0178-z> (in Eng.).
- [18] Kacimi L., Simon-Masseron A., Salem S., Ghomari A., Derriche Z. Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity. *Cement and Concrete Research*. **2009**. 39(7), 559 – 565. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.02.004> (in Eng.).
- [19] Chen Y.-L., Lin C.-J., Ko M.-S., Lai Y.-C., Chang J.-E. Characterization of mortars from belite-rich clinkers produced from inorganic wastes. *Cement and Concrete Composites*. **2011**. 33 (2), 261 – 266. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.10.012> (in Eng.).
- [20] Miryuk O.A. *Termicheskiye prevrashcheniya tekhnogennogo komponenta tsementnoy syryevoy smesi* (Thermal transformations of the technogenic component of the cement raw material mixture). *Ekologiya i promyshlennost Rossii= Ecology and Industry of Russia*. **2020**. 24(4), 36 – 41. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2020-4-36-41>(in Russ.).



DOI: 10.31643/2020/6445.16

УДК 669.292.2

МРНТИ 53.37.91, 31.15.33

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

Study of the possibility of molybdenum recovery from sulfate solutions on the anionite Lewatit MP62W5

***Khabyev A.T., Baigenzhenov O.S., Akbarov M.S., Sydykanov M.M**

Satbayev University, Almaty, Kazakhstan, e-mail: alibek1324@mail.ru*

Received: 05 May 2020 / Peer reviewed: 19 May 2020 / Accepted: 29 May 2020

Abstract. This article presents the results of a study of sorption extraction of molybdenum from sulfate solutions obtained by leaching black-shale ores of Big Karatau. For the extraction of molybdenum was used the method of ion exchange weakly basic anion exchange resin Lewatit MP62W5. The study determined the optimal conditions for the sorption and desorption processes of molybdenum, which included factors such as pH, the duration of the process and the concentration of the necessary reagents. To study the optimal parameters of sorption extraction of molybdenum, the same anion-exchange resin Lewatit MP62W5 was used at a concentration of 0.073 g/l of molybdenum in initial solutions. Application of this anionite for 48 hours during the sorption process and increasing the pH to 5.5 leads to sorption of more than 88 % of the molybdenum from the solution. A solution of ammonium sulfate was used for desorption of molybdenum from saturated resins. It was found that the optimal duration of the molybdenum desorption process is 4 hours at a concentration of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 150 g/l. The degree of desorption in this case was 93-94 %.

Keywords: black shale ore, molybdenum, solution, sorption, desorption.

Information about authors:

Khabyev Alibek Talgatbekovich—Doctor Ph.D., Assoc. Professor. Non-commercial joint-stock company "Satbayev University", the department "Metallurgical processes, heat engineering and technology of special materials", Almaty, the Republic of Kazakhstan. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9397-2367> . E-mail: a.khabyev@satbayev.university

Baigenzhenov Omirserik Sabyrzhanovich - Doctor Ph.D., Assist. Professor. Non-commercial joint-stock company "Satbayev University", the department "Metallurgical processes, heat engineering and technology of special materials", Almaty, the Republic of Kazakhstan. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5803-7680>. E-mail: o.baigenzhenov@satbayev.university

Akbarov Merey Sabitovich - Assistant. Non-commercial joint-stock company "Satbayev University", the department "Metallurgical processes, heat engineering and technology of special materials", Almaty, the Republic of Kazakhstan. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4272-8038>. E-mail: m.akbarov@satbayev.university

Sydykanov Muratbek Mukhtarbekovich – Engineer. Non-commercial joint-stock company "Satbayev University", the department "Metallurgical processes, heat engineering and technology of special materials", Almaty, the Republic of Kazakhstan. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9991-0543>. E-mail: mura_kaz@mail.ru

Исследование возможности извлечения молибдена из сульфатных растворов на анионите Леватит MP62W5

Хабиев А.Т., Байгенженов О.С., Акбаров М.С., Сыдыканов М.М.

Satbayev University, Алматы, Казахстан

Резюме. В данной статье приведены результаты исследования сорбционного извлечения молибдена из сульфатных растворов, полученных при выщелачивании черносланцевых руд Большого Каратау. Для извлечения молибдена был использован метод ионного обмена на слабоосновном анионите Леватит MP62W5. В ходе исследования были определены оптимальные условия проведения сорбционных и десорбционных процессов молибдена, которые включали такие факторы, как pH, продолжительность процесса и концентрация необходимых реагентов. Для изучения оптимальных параметров сорбционного извлечения молибдена была

применена та же самая анионообменная смола Леватит MP62W5 при концентрации молибдена в исходных растворах 0,073 г / л. Применение данного анионита в течении 48 часов в процессе сорбции и повышение pH до 5,5 приводит к сорбции более 88% молибдена из раствора. Для десорбции молибдена из насыщенных смол использовался раствор сульфата аммония. Установлено, что оптимальной продолжительностью процесса десорбции молибдена является 4 часа при концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 150 г/л. Степень десорбции при этом составляет 93-94 %.

Ключевые слова: черная сланцевая руда, молибден, раствор, сорбция, десорбция.

Введение

Полиметаллические черносланцевые руды большого Каратау (Кызылординская область) имеют в своем составе значительное количество молибдена [1,2]. В настоящее время широко известны технологии извлечения молибдена из черных сланцевых руд с использованием комбинированных пиро- и гидрометаллургических процессов [3-7]. Основным недостатком вышеуказанной технологической схемы является безвозвратная потеря сопутствующих ценных компонентов. Для увеличения рентабельности и ассортимента выпускаемой продукции необходимо уделять большое внимание полному разделению компонентов и концентрированию каждого элемента.

Для извлечения молибдена применяются несколько методов, таких как ионный обмен [8], химическое осаждение [9] и экстракция растворителем [10]. Однако такие методы, как химическое осаждение [11] и экстракция растворителем, являются дорогостоящими и неэффективными для извлечения молибдена из растворов.

По сравнению с вышеперечисленными ионообменные процессы являются менее дорогостоящими, высоко селективными, высокоэффективными и простыми в эксплуатации [12]. Эти процессы подходят для извлечения молибдена с использованием эффективного раствора после выщелачивания руды. Одним из таких методов является сорбция, которая широко применяется, так как она проста в эксплуатации и проста в использовании специфических растворителей [13].

Для разработки эффективного сорбционного метода переработки продуктивных молибденсодержащих растворов важно выбрать наилучший анионит с высокими технологическими свойствами и исследовать влияние различных условий (pH, продолжительность процесса) на показатели сорбции металла.

Целью настоящего исследования является разработка технологии переработки растворов в направлении селективной сорбции молибдена.

Экспериментальная часть

В этих исследованиях маточные растворы были получены спеканием черных сланцевых руд с гидросульфатом аммония в соотношении 1:1 по массе, которые подвергались выщелачиванию серной кислотой с концентрацией 40 г/л. Установлено, что концентрация молибдена в полученных исходных растворах составляет 0,073 г/л. Для концентрирования молибдена использовалась анионообменная смола Леватит MP62W5 (таблица 1).

Таблица 1 - Технические характеристики применяемой ионообменной смолы

Название ионообменной смолы	Тип	Диаметр зерна, мм	Матрица
Леватит MP62W5	слабо основной	0.4 – 1.25 (>90 %)	Сополимер на основе стирол-дивинилбензола

Для определения концентрации молибдена в исходных растворах, а также в растворах после их сорбции и десорбции растворы анализировали с помощью эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой модели 8300 DW. pH растворов контролировали с помощью ионометра И-150. Для встряхивания растворов использовался орбитальный шейкер. Испытания были повторены трижды для получения воспроизводимых результатов с точностью 0,5 %. Эксперименты проводились при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Для последующего извлечения молибдена из химически выщелоченных растворов был использован анионит Леватит MP62W5. Кроме того, была исследована зависимость степени насыщения анионита Леватит MP62W5 молибденом при различных значениях pH в диапазоне от 3 до 6,5. В связи с тем, что исходные растворы после сорбции урана имеют значение pH в диапазоне 1,8 - 2,0 для проведения дальнейших исследований его необходимо было нейтрализовать раствором аммиака. Для

изменения pH исходного раствора до значения 3-6,5 капельно при перемешивании добавляли раствор аммиака с концентрацией 55 %.

Для исследования процесса десорбции молибдена из анионитов был использован десорбирующий раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с концентрацией 30, 60, 90, 120, 150, 180 г/л. Эксперименты проводились в статическом режиме с продолжительностью 1, 2, 3, 4, 5, 6 часов. После этого ионообменную смолу отделяли от раствора, промывали, сушили и затем анализировали на содержание молибдена.

Результаты и обсуждения

В данном разделе рассматриваются результаты сорбционного извлечения молибдена из химически выщелоченных растворов.

Исследование процесса сорбции молибдена

По данным ряда исследований [14, 15, 17], в диапазоне pH 1,8-2,0 молибден преобладает в виде H_2MoO_4 и частично в виде ионов $[\text{HMoO}_3]^+$ и $[\text{HMoO}_4]^+$, находящихся в равновесии. Поскольку молибден существует в катионной форме и в виде H_2MoO_4 при pH ниже 4, то уран в растворе можно сорбировать вначале до сорбции молибдена с применением анионообменной смолы.

Влияние pH на сорбцию молибдена

Начальная концентрация молибдена в маточном растворе составила 0,073 г/дм³ для проведения сорбции молибдена при pH 3-7 (рисунок 1).

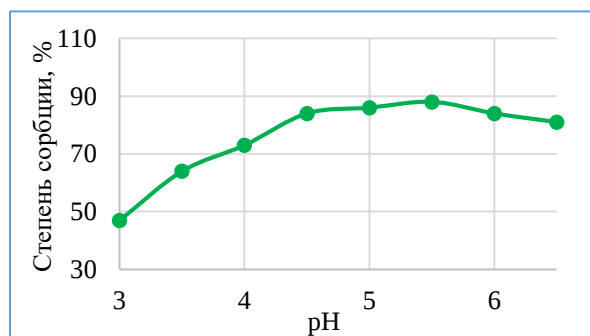


Рисунок 1 - Влияние pH на степень сорбции молибдена на анионите Леватит MP62W5

Применение макропористого анионита Леватит MP62W5 и повышение pH до 5,5 привело к получению более 88 % на анионите Леватит MP62W5. При pH ниже 3,0 степень извлечения молибдена не превышает 47 %. Представленный график можно объяснить тем, что увеличение pH продуктивного раствора приводит к образованию анионных комплексов молибдена $[\text{MoO}_4]^{2-}$, а снижение pH раствора

ниже 2,0 приводит к образованию катионных комплексов молибдена $[\text{MoO}_2]^{2+}$. Таким образом, исходя из приведенных выше данных, можно сделать вывод, что для сорбционного извлечения молибдена оптимальные значения pH находятся в диапазоне 4,5 – 6,5.

Влияние продолжительности процесса на сорбцию молибдена

Для определения оптимальной продолжительности процесса сорбции молибдена была проведена серия экспериментов. Как видно из представленных данных (рисунок 2), зависимость степени сорбции молибдена на анионите Леватит MP62W5 имеет аналогичную тренд.

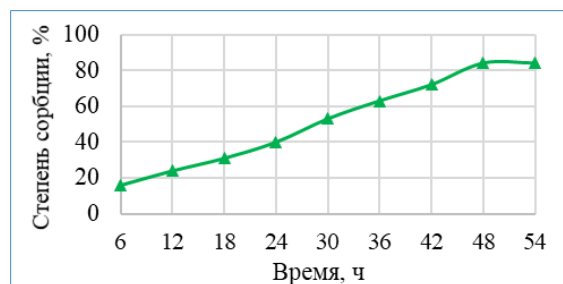


Рисунок 2 - Зависимость степени сорбции молибдена от продолжительности процесса на анионите Леватит MP62W5

Таким образом, максимальная степень десорбции анионитов через 48 часов составляет 84% для Леватита MP62W5 при pH 5,5. Дальнейшее увеличение продолжительности процесса сорбции не дает значительного эффекта. Полученные иониты в выше указанных условиях были направлены на изучение процесса десорбции молибдена.

Изучение процесса десорбции молибдена

Для десорбции молибдена из руды на действующих металлургических заводах чаще всего используют 5-10% - ные растворы аммиака. Далее ионит будет регенерирован 10 % - ным раствором соляной кислоты. Общее извлечение молибдена по этой технологии составляет 92-95 %. По данным авторов [16], молибден эффективно элюируется из анионитов растворами сульфата аммония. Степень десорбции при этом составляет 93-94 %. На основании этого утверждения были проведены десорбционные исследования с использованием сульфата аммония.

Исследование зависимости десорбции молибдена от времени

Для определения влияния продолжительности процесса десорбции на степень десорбции молибдена были проведены эксперименты продолжительностью от 1 до 6

часов. Как показывают результаты исследования, степень десорбции возрастает с увеличением продолжительности процесса и достигает своего максимума при продолжительности процесса 4 часа (рисунок 3).

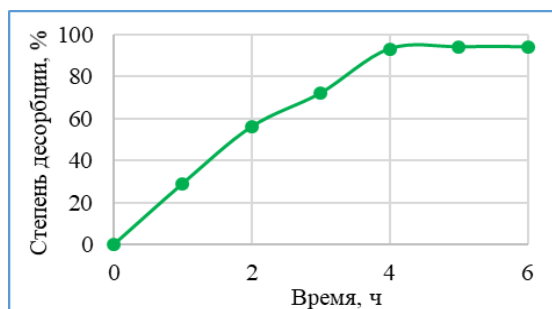


Рисунок 3 - Зависимость степени десорбции молибдена от продолжительности процесса

Степень десорбции в этом процессе составляет 94 %. Дальнейшее увеличение продолжительности не влияет на степень десорбции молибдена.

Исследование зависимости десорбции молибдена от концентрации элюента

Исходя из данных рисунка 4, увеличение концентрации сульфата аммония в элюирующих растворах привело к увеличению степени элюирования молибдена.

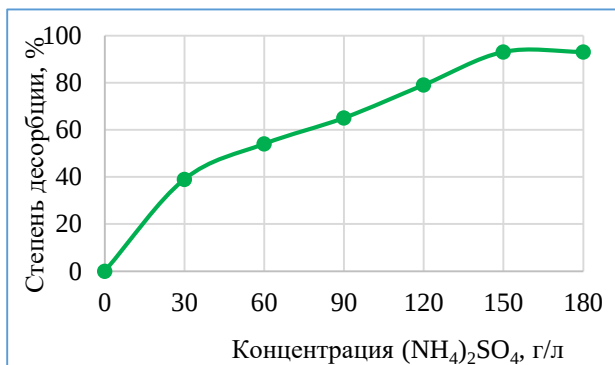


Рисунок 4 - Зависимость степени десорбции молибдена от концентрации (NH₄)₂SO₄

При этом при концентрации элюента – сульфата аммония 150 г/л достигается максимальная степень десорбции, которая составляет 93 % для анионита Леватит MP62W5.

Выводы

Установлена и экспериментально доказана возможность сорбционного извлечения молибдена синтетическим анионитом Леватит MP62W5. Для сорбции молибдена применяли растворы, полученные после выщелачивания черносланцевых руд Большого Каратау, содержащие 0,073 г/л молибдена. Были изучены влияние pH раствора и продолжительность процесса на степень извлечения молибдена. Как показывают результаты экспериментов, оптимальная продолжительность данного процесса составляет 48 часов, а значение pH – 4,5.

Также был изучен процесс десорбции молибдена. По результатам проведенного анализа наилучшие результаты по степени десорбции молибдена были получены на слабоосновной ионообменной смоле Леватит MP62W5 и составили 93 % для сульфата аммония. Оптимальная концентрация сульфата аммония в этом процессе составляла 150 г/л, а оптимальная продолжительность процесса – 4 часа.

Благодарность

Данная работа финансировалась за счет гранта Министерства образования и науки Республики Казахстан (Грант 2018/AP05134773).

Ссылка на данную статью: Хабиев А.Т., Байгенженов О.С., Акбаров М.С., Сыдыканов М.М. Исследование возможности извлечения молибдена из сульфатных растворов на анионите Леватит MP62W5 // Комплексное использование минерального сырья (Complex Use of Mineral Resources). – 2020. – №2 (313). – С. 46-51. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.16>

Cite this article as: Khabiyev A.T., Baigenzhenov O.S., Akbarov M.S., Sydykanov M.M., Issledovaniye vozmozhnosti izvlecheniya molibdena iz sul'fatnykh rastvorov na anionite Levatit MP62W5 [Study of the possibility of molybdenum recovery from sulfate solutions on the anionite Lewatit MP62W5] // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. / Complex Use of Mineral Resources / Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu. - 2020. - №2 (313). - p.46-51. (In Rus.). <https://doi.org/10.31643/2020/6445.16>

Lewatit MP62W5 аниониті көмегімен сульфатты ерітінділерден молибденді алу мүмкіндігін зерттеу

Хабиев А.Т., Байгенженов О.С., Акбаров М.С., Сыдыканов М.М.

Сәтбаев Университеті, Алматы, Қазақстан

Түйіндеме. Бұл мақалада Үлкен Қаратау қара сланец кендерін шаймалау кезінде алынған сульфатты ерітінділерден молибденнің сорбциялық бөлінуін зерттеу нәтижелері келтірілген. Молибденді алу үшін әлсіз негізді анионитпен сорбциялау әдісі қолданылды. Зерттеу барысында молибденнің сорбциялық және десорбциялық процестерін жүргізудің оңтайлы шарттары (рН, процестің ұзақтығы және қажетті реагенттердің концентрациялары) сияқты факторлар әсері анықталды. Аталған анионитпен сорбциялау процесін рН 5,5 кезінде 48 сағат жүргізгенде ерітінді құрамындағы 88 % молибденнің сорбцияланатыны анықталды. Анионит құрамынан молибденді десорбциялау үшін аммоний сульфатының ерітіндісі қолданылды. Десорбциясы процесінің тиімді көрсеткіштері процесс ұзақтығы 4 сағат және $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ерітіндісінің концентрациясы 150 г/л кезінде алынды.

Түйін сөздер: қара сланец кені, молибден, ерітінді, сорбция, десорбция.

Литература

- [1] Coveney R.M., Watney W.L., Maples C.G., Contrasting depositional models for Pennsylvanian black shale discerned from molybdenum abundances // *Geology*. –1991.–19. P.147–150.
- [2] Санакулов К. С., Шарафутдинов У. З., Извлечение ванадия и урана из тугоплавких черных сланцевых руд // *Цветные металлы*. –2019. –10. С. 46-49.
- [3] Anjum F., Shahid M., Akcil A., Biohydrometallurgy techniques of low grade ores: A review on black shale // *Hydrometallurgy*. –2012. –117–118. P. 1-12.
- [4] Li Min-Ting, Pressure acid leaching of black shale for extraction of vanadium // *Transactions of nonferrous metals society of China*. –2010. –20. P. 112 – 117.
- [5] Volodin V. N., Tuleushev Y. Zh., Kenzhaliyev B. K., Trebukhov S. A. (2020). Thermal degradation of hard alloys of the niobiumcadmium system at low pressure. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'a/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 1(312), 41–47. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.05>
- [6] Kenzhaliyev B. K., Surkova T. YU., Yessimova D. M. Concentration of rare-earth elements by sorption from sulphate solutions // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. (Complex Use of Mineral Resources)* – 2019. –№3. – P. 5-9. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.22>
- [7] Кенжалиев Б.К., Суркова Т.Ю., Юлусов С.Б., Пирматов Э.А., Дуленин А.П. Получение концентрата редкоземельных элементов из отходов и промпродуктов урановой промышленности // *Комплексное использование минерального сырья*. – 2017. – №1. – С.70 –77. www.kims-imio.kz
- [8] Danko B., Dybczyński S., Samczyński Z., Gajda D., Herdzik-Koniecko I., Ion exchange investigation for recovery of uranium from acidic pregnant leach solutions // *Nukleonika*. –2017. –62-3. P. 213–221.
- [9] Mellah A., Chegrouche S., Barkat M., The precipitation of ammonium uranyl carbonate (AUC): Thermodynamic and kinetic investigations // *Hydrometallurgy*. –2007. –85. P. 163–171.
- [10] Tyrpekl V., Beliš M., Wangle T., Vleugels J., Verwerft M., Alterations of thorium oxalate morphology by changing elementary precipitation conditions // *Journal of Nuclear Materials*. – 2017. P. 255–263.
- [11] Zagorodnyaya A., Abisheva Z., Sharipova A., Sadykanova S., Akcil A., Regularities of rhenium and uranium sorption from mixed solutions with weakly basic anion exchange resin // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. –2015. –36. P. 391-398.
- [12] Kütahyalı C., Eral M., Selective adsorption of uranium from aqueous solutions using activated carbon prepared from charcoal by chemical activation // *Separation and Purification Technology*. –2004. –40. P. 109–114.
- [13] Tkac P., Paulenova A., Speciation of molybdenum (VI) in aqueous and organic phases of Selected Extraction Systems // *Separation Science and Technology*. –2008. – 9-10. P. 37–41.
- [14] Orrego P., Hernandez J., Reyes A., Uranium and molybdenum recovery from copper leaching solutions using ion exchange // *Hydrometallurgy*. –2019. –184. P. 116–122.
- [15] Доржиев А. Г., Мурзина М. И., Ионообменная добыча урана и молибдена из руд Приаргунского производства горно-химической корпорации // *Аспирант*. – 2012 – 1. С. 7-13.
- [16] Kütahyalı C., Eral M., Selective adsorption of uranium from aqueous solutions using activated carbon prepared from charcoal by chemical activation // *Separation and Purification Technology*. –2004. –40. P. 109–114.
- [17] Kenzhaliyev, B. K., Kul'deev, E. I., Luganov, V. A., Bondarenko, I. V., Motovilov, I. Y., & Temirova, S. S. (2019). Production of Very Fine, Spherical, Particles of Ferriferous Pigments from the Diatomaceous Raw Material of Kazakhstan. *Glass and Ceramics*, 76(5-6), 194–198. <https://doi.org/10.1007/s10717-019-00163-w>

References

- [1] Coveney R.M., Watney W.L., Maples C.G., Contrasting depositional models for Pennsylvanian black shale discerned from molybdenum abundances // *Geology*. –1991. –19.P.147–150. (In Eng.).
- [2] Sanakulov K.S., Sharafutdinov U.Z., Izvlecheniye vanadiya i urana iz tugoplavkikh chernykh slantsevykh rud [Extraction of vanadium and uranium from refractory black shale ores] // *Tsvetnye Metally*. – 2019. –10. P. 46-49. (In Rus.).
- [3] F. Anjum, M. Shahid, A. Akcil, Biohydrometallurgy techniques of low grade ores: A review on black shale // *Hydrometallurgy*. –2012. –117–118. P. 1-12. (In Eng.).
- [4] Li Min-Ting, Pressure acid leaching of black shale for extraction of vanadium // *Transactions of nonferrous metals society of China*. – 2010. –20. P. 112 – 117. (In Eng.).
- [5] Volodin V. N., Tuleushev Y. Zh., Kenzhaliyev B. K., Trebukhov S. A. (2020). Thermal degradation of hard alloys of the niobiumcadmium system at low pressure. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'a / Complex Use of Mineral Resources / Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 1(312), 41–47. (In Eng.). <https://doi.org/10.31643/2020/6445.05>
- [6] Kenzhaliyev B. K., Surkova T. YU., Yessimova D. M. Concentration of rare-earth elements by sorption from sulphate solutions // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. (Complex Use of Mineral Resources)* – 2019. –№3. – P. 5-9. (In Eng.). <https://doi.org/10.31643/2019/6445.22>
- [7] Kenzhaliev B. K., Surkova T. Yu., Yulusov S. B., Pirmatov E. A., Dulenin A. P. Polucheniye kontsentrata redkozemel'nykh elementov iz otkhodov i promproduktov uranovoy promyshlennosti [Obtaining a concentrate of rare earth elements from waste and industrial products of the uranium industry] // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. (Complex Use of Mineral Resources)*. – 2017. – .№1. – C.70 –77. (In Rus.). www.kims-imio.kz
- [8] Danko B., Dybczyński S., Samczyński Z., Gajda D., Herdzik-Koniecko I., Ion exchange investigation for recovery of uranium from acidic pregnant leach solutions // *Nukleonika*. –2017. –62-3. P. 213–221. (In Eng.).
- [9] Mellah A., Chegrouche S., Barkat M., The precipitation of ammonium uranyl carbonate (AUC): Thermodynamic and kinetic investigations // *Hydrometallurgy*. –2007. –85. P. 163–171. (In Eng.).
- [10] Tyrpekl V., Beliš M., Wangle T., Vleugels J., Verwerft M., Alterations of thorium oxalate morphology by changing elementary precipitation conditions // *Journal of Nuclear Materials*. – 2017. P. 255–263. (In Eng.).
- [11] Zagorodnyaya A., Abisheva Z., Sharipova A., Sadykanova S., Akcil A., Regularities of rhenium and uranium sorption from mixed solutions with weakly basic anion exchange resin // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, –2015. –36. P. 391-398. (In Eng.).
- [12] Kütahyalı A., Eral M., Selective adsorption of uranium from aqueous solutions using activated carbon prepared from charcoal by chemical activation // *Separation and Purification Technology*. –2004. –40. P. 109–114. (In Eng.).
- [13] Tkac P., Paulenova A., Speciation of molybdenum (VI) in aqueous and organic phases of Selected Extraction Systems // *Separation Science and Technology*. –2008. – 9-10. P. 37–41. (In Eng.).
- [14] Orrego P., Hernandez J., Reyes A., Uranium and molybdenum recovery from copper leaching solutions using ion exchange // *Hydrometallurgy*. –2019. –184. P. 116–122. (In Eng.).
- [15] Dorzhiev A.G., Murzina M.I., Ionoobmennaya dobycha urana i molibdena iz rud Priargunskogo proizvodstva gorno-khimicheskoy korporatsii [Ion exchange extraction of uranium and molybdenum out of Priargunskoe production mining chemical corporation's ores] // *Aspirant*. –2012. – 1. P. 7-13. (In Rus.).
- [16] Kütahyalı C., Eral M., Selective adsorption of uranium from aqueous solutions using activated carbon prepared from charcoal by chemical activation // *Separation and Purification Technology*. –2004. –40. P. 109–114. (In Eng.).
- [17] Kenzhaliev, B. K., Kul'deev, E. I., Luganov, V. A., Bondarenko, I. V., Motovilov, I. Y., & Temirova, S. S. (2019). Production of Very Fine, Spherical, Particles of Ferriferous Pigments from the Diatomaceous Raw Material of Kazakhstan. *Glass and Ceramics*, 76(5-6), 194–198. (In Eng.). <https://doi.org/10.1007/s10717-019-00163-w>



DOI: 10.31643/2020/6445.17

UDC 666.9.015

IRSTI 67.15.33

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

Investigation of the anticorrosion properties of nano-CEC in amine environments

¹Kemelzhanova A., ¹Mukasev K., ¹Yar-Mukhamedova G., ²Lampke Th.

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Technische Universität Chemnitz, Germany

Received: 07 May 2020 / Peer reviewed: 18 May 2020 / Accepted: 03 June 2020

Abstract: It is known that of the methods for purifying gas fraction from hydrogen sulfide is amine treatment. Various types of amines are used to remove hydrogen sulphide, carbon dioxide and carbon dioxide from petroleum gases. The choice of specific amine depends on the needs of the process. Mono-ethanolamine (MEA) (C₂H₄OH) NH₂ and diethanolamine (DEA) (C₂H₄OH) 2NH are commonly used. Both are ammonia derivatives. The develop recommendations on the choice of material from which to make equipment for amine plants, comparative studies of corrosion resistance of traditionally used low-temperature carbon steel and nano-composite coatings obtained by electrodeposition method. The research has shown, that average corrosion rate on a standard sample (without coatings) is 0.9969 mm/year. Because of this, the frequency of changing equipment for cleaning oil from acidic components (hydrogen, sulfide, carbon dioxide and carbon dioxide) on average is 1 time per two years. During the one year testing period nano-composition coatings showed protective efficacy when exposed to acidic corrosion/erosion. It should be noted that there is a likelihood of damage to the coating during mechanical action. It is established that the use of protective coatings leads to an increase in corrosion resistance 24-56 times, which indicates the expediency of their use in these operating conditions.

Keywords: nano-composite coatings, corrosion resistance, amine media, protective properties, carbon steel.

Information about author:

Aiman Kemelzhanova – PhD., Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0001-6892-2763. E-mail: aiman_90.08@mail.ru

Kanat Mukasev - Prof., Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0001-6892-2763.

Gulmira Yar- Mukhamedova - Prof., Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0001-6892-2763. E-mail: gulmira-alma-ata@mail.ru

Thomas Lampke - Prof., Dr. Thomas Lampke, Technische Universität Chemnitz, Germany. ORCID ID: 0000-0001-6892-2763. E-mail: thomas.lampke@mb.tu-chemnitz.de

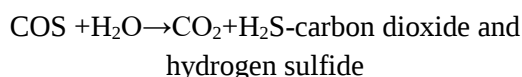
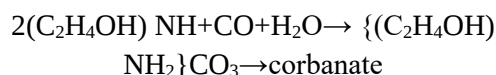
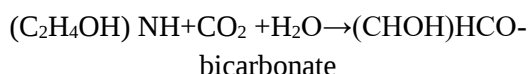
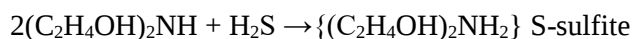
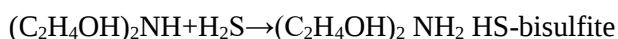
Introduction

Special interest in composites and coatings has emerged last decades in connection with sharp growth of requirements to operational properties of the materials working in the conditions of corrosive medium, friction and deterioration. In this connection working out of effective and economic methods of nano-coatings reception, studying of process of

electroplating, as well as research of electrolytic coatings microstructure influence on its properties are the actual problems of modern materials science. Generally, amine equipment is used for cleaning petroleum gases from hydrogen sulfide, carbon dioxide and carbon dioxide from petroleum gases. These substances must be removed because of their toxicity, corrosion and ability to pollute the environment. As a rule, amine plants are made of low-temperature carbon steel, while solutions of

amine dissolve copper, bronze and most alloys turn into zinc or copper [1-5]. The weakest point of the amine system is pipelines on the saturated amine line, often suffering due to intense corrosion. Iron sulfide (FeS) is formed on a metal surface under the influence of hydrogen sulfide. The stripper (amine regeneration column), which contains a lot of hydrogen sulfide and carbon dioxide, is the most corrosive [6-10]. Corrosion damage decreases at low temperatures. The average corrosion rate for conventionally used materials is 0,9873 mm/year. Therefore, it is necessary to completely change the equipment once every two years.

The compositions of petroleum gases include aliphatic hydrocarbons, hydrogen sulfide, carbon dioxide and other components. To neutralize them, amine solutions are used. Monoethanolamine (MEA) $(C_2H_4OH)NH_2$ and ethanolamine) DEA $(C_2H_4OH)_2NH$ are commonly used. Each of them has its advantages and disadvantages. MEA better purify fractions from hydrogen sulphide than DEA. However, MEA can combine with other substances such as CS (carbon disulfide) and form salts that remain in the amine solution, and the presence of O enhances the process [11-21]. Over time, these salts can form deposits, which lead to loss of amine solution and causes equipment corrosion. DEA, which is chemically weaker than MEA, does not form significant amounts of salts, therefore, the solution of DEA is lost less during the formation of salts. In addition, since the chemical bond between DEA and hydrogen sulfide is weaker than that between MEA and hydrogen sulfide, less heat is required to regenerate DEA to separate absorbed hydrogen sulfide and other acidic components, therefore, to remove acidic components, gases are treated with a solution of diethanolamine (DEA):



Experiments

The composition of petroleum gases includes aliphatic hydrocarbons, hydrogen sulphide, carbon dioxide, etc. The average component

composition of high and medium pressure gas is presented in Table 1. Hydrogen sulfide must be removed because of its toxicity, corrosiveness and the ability to pollute the environment. During combustion, SO and S are formed – potentially hazardous substances. One of the ways to purify the gas fraction from hydrogen sulphide is the amine treatment. To remove hydrogen sulphide, carbon dioxide and carbon dioxide from petroleum gases, various types of amine are used.

It is known that choice of a particular amine depends on the needs of the process. Typically, mono-ethanol-amine (MEA) $(C_2H_4OH)_2NH$ and di-ethanol-amine (DEA) $(C_2H_4OH)NH_2$ are used. Both are derived from ammonia.

Table1 - Average component composition of high and medium pressure gas

Name of components	Medium pressure gas from unit 200 (% weight)	High pressure from unit 200 (% weight)
Neitrogen	0.78	1.1
Carbon dioxide	4.5	6.38
Hydrogen sulfide	22.32	19.44
Mercaptan	0.01	0.0073
Methane	24.12	28.75
Ethane	14.36	12.9
Propane	19.36	15.8
Butane	4.61	3.54
Isobutane	2.32	2.12
Pentane	2.29	0.9
Isopentane	2.34	1.51
Hexane and above	2.87	3.37
Humidity of gas (% weight)	0.36	4.22
Density at 0° C (km/m ³)	1.175	1.144

MEA can better clean fractions of hydrogen sulphide than DEA. However, MEA can be combined with other substances such as CS (carbon disulfide) and form salts that remain in the amine solution, and the presence of O enhances the process. Over time, these salts can form a deposit, which leads to loss of amine solutions and causes corrosion of the equipment.

DEA, which is chemically weaker than MEA, does not form significant amounts of salts, so the DEA solution is lost less when forming salts. In addition, since the chemical bond between DEA and hydrogen sulphide is weaker than the bond between MEA and hydrogen sulphide, DEA regeneration requires less heat to separate absorbed hydrogen

sulphide and other acidic components; therefore, to remove acidic components, the gases are treated with a solution of diethylamine.

One of the methods of protection against corrosion damage of materials was the nanostructured composition coatings (nano-CEC) on chromium base. In order to evaluate the effectiveness of nano-CEC protective properties, it has been decided to test for corrosion/erosion resistance with corrosion obtaining samples. Samples are made of carbon steel ASTM A333 GR6:

Carbon, % wt.=0.30 max.
Manganese, % wt.=0.29-1.06 max.
Phosphorus, % wt. = 0.025 max.
Sulfur, % wt. =0.025 max.
Silicon, % wt. = 0.10 min.

Obtaining of corrosion samples was made using electrodeposition technologies. Corrosion samples are pairwise installed on the first and third Y300 threads on the lines of the enriched amine. After the extraction of corrosion samples, a primary examination of corrosion samples was carried out, consisting of a visual and gravimetric assessment of the state of obtaining.

Results and discussions

The difference between the samples CC3112 LP installed on Y300 from the CC3212LP pervious ones consisted in the temperature of electrodeposition, and also the fact that a program was developed that provides for the installation and periodic extraction of samples for the survey. The location of the experiment is the fifth sting U300, on which there are a sufficient number of low pressure fittings, which allow installing and removing corrosion samples without affecting the technological process.

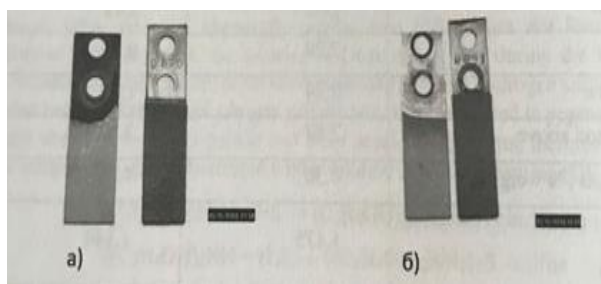


Fig. 1. a) the corrosion sample CC3112LP, installed on U300 equipment b) the corrosion sample CC3212LP, installed on U300 equipment

Corrosive samples are installed on the fifth string of U300 on the line of enriched amine and a

separation collection. As an indicator of corrosion-erosion resistance of obtaining in conjunction with the samples with the nano-CEC Cr-C, standard made of carbon steel ASTM A333 GR6 without coating are installed. Survey of the state of corrosion samples was conducted after 6 month, Fig.2:

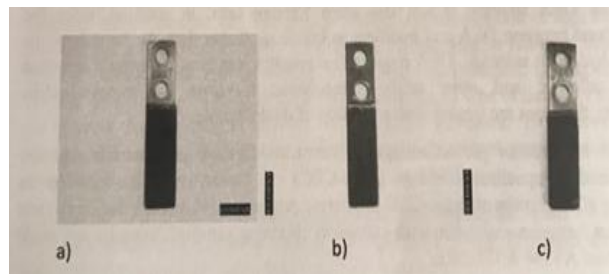


Fig.2.a) corrosive sample CC03004LP (sample D875); b) corrosive sample CC03005LP (sample D896); c) corrosive sample CC03006LP (sample D888)

According to the data obtained during the examination of corrosion samples, corrosion rates were calculated, a visual and metrological evolution of the electrodeposition obtaining state was made. On the surface of the corrosion –proof sample D875 with the electrodeposition pated by the technology of 2017 (position CC03004LP), there are no traces of mechanical and corrosion-erosive damage. The average deposition thickness, color and surface roughness have undergone changes. The corrosion rate on the standard sample D173 (without coatings) was 0.9969 mm/year, which is 32 times higher than on the D875 sample (with electrodeposition obtaining). On the figure 3 typical microstructure of corrosion defeats is shown.

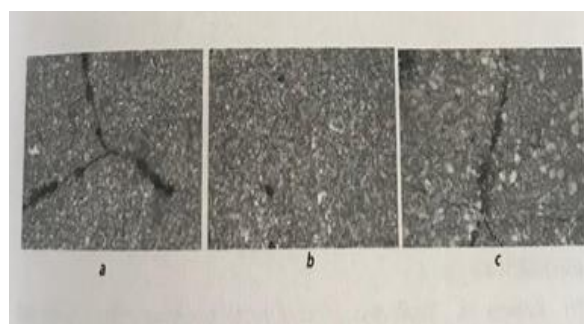


Fig.3. Typical microstructure of corrosion defeats of the nano-CEC surfaces, obtaining by electrodeposition method

On the surface of the corrosion-proof sample D896 with the electrodeposition obtaining, performed on the (fig.3), there are no traces of corrosion-erosion damage. The geometric parameters of the sample are broken (a slight bend relative to the generatrix). On the lateral surfaces, there are traces of

mechanical impact, which probably occurs when the sample is removed from the fitting. The average deposition thickness, color and surface roughness have undergone changes. Comparative analysis with the standard sample was not carried out, due to the lack of the possibility of installing the second sample at this position.

Conclusions

At the expiration of the test period, it was established that corrosion and corrosion erosion damage was not observed on the surface of corrosion samples with the electrodeposition obtaining under 303 K temperature. The average thickness of the obtaining, color and surface roughness did not undergo significant changes. In the zone of the partition between the base metal of the sample and the obtaining, the metalized coating isn't peeled off.

On the surface of the corrosion-proof sample D888 with the electrodeposition spraying technology (position CC03006LP), there are no traces of corrosion-erosion damage. On the side of the sample, the damage increased to 11 mm. An initial stage of detachment of the coating on the surface from the

side of the room is observed. The average thickness of the obtaining, color and roughness underwent changes. The corrosion rate on the standard sample D174 (without obtaining) was 0.84 mm/year, which is 24 times higher than on the D888 sample (with Electrodeposition obtaining).

During the 6 month testing period nano-coating showed a protective efficiency when exposed to acid corrosion/erosion. It should be noted that there is a possibility of damage to the coating during mechanical impact.

It is established that the use of protective coatings leads to an increase in corrosion resistance 24-56 times, which indicates the expediency of their use in these operating conditions.

Acknowledgements

This work supported by al-Farabi Kazakh National University, Institute of Experimental and Theoretical Physics by AP05130069 project "Development of nanotechnology for the synthesis of functional galvanic coatings for electrical equipment components".

Cite this article as: Kemelzhanova A., Mukasev K., Yar-Mukhamedova G., Lampke Th. Investigation of the anticorrosion properties of nano-CEC in amine environments // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'ya / Complex Use of Mineral Resources / Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* – 2020. – № 2 (313). p.52-57. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.17>

Аминдік ортадағы нано қаптаманың қорғаныстық қасиеттерін зерттеу

¹Кемелжанова А.Е., ¹Мукашев К., ¹Яр-Мухамедова Г.Ш., ²Лампке Т.

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан

²Хемниц Технологиялық Университеті, Алмания

Түйіндемe: Газ фракциясын күкіртсутектен тазарту әдістерінің бірі аминді өңдеу болып табылады. Мұнай газдарын күкіртті сутектен, көмірқышқыл газынан тазарту үшін аминдердің әр түрлі түрлері қолданылады. Белгілі бір аминді таңдау процестің қажеттілігіне байланысты. Жиі қолданылатын моноэтаноламин (MEA) (C₂H₄OH) NH₂ және диэтанолламин (DEA) (C₂H₄OH) 2(NH). Екеуі де аммиактың туындысы. Амин зауыттарына арналған жабдықты таңдау бойынша ұсыныстар әзірленді, дәстүрлі пайдаланылатын төмен температуралы көміртекті болаттар мен электроқоздыру нәтижесінде алынған нанокөміркіттік қаптамалардың коррозияға төзімділігіне салыстырмалы зерттеу жүргізілді. Зерттеулер көрсеткендей, стандартты үлгідегі коррозияның орташа жылдамдығы (жабылмаған) жылына 0,9969 мм-ді құрайды. Осыған байланысты майды қышқылдық компоненттерден (сутегіден, сульфидтен, көмірқышқыл газынан) тазартуға арналған жабдықты ауыстыру жиілігі орта есеппен екі жылда бір рет болады. Бір жылдық сынақ кезінде нанокөміркіттік қаптамалар қышқыл коррозиясына / эрозияға ұшыраған кезде қорғаныс тиімділігін көрсетті. Бұл жерде механикалық әсердің салдарынан қаптаманың бүліну мүмкіндігі бар екенін атап өткен жөн. Қорғаныс қаптамаларды қолдану коррозияға төзімділіктің 24-56 есе жоғарылауына әкелетіні анықталды, бұл олардың осы пайдалану жағдайларында қолданудың орынды екендігін көрсетеді.

Түйінді сөздер: нано-композиттік қаптама, коррозияға төзімділік, аминдік орта, қорғаныстық қасиеттері, көміртекті болат.

Исследование защитных свойств нано-КЭП в аминных средах

¹Кемелжанова А.Е., ¹Мукашев К., ¹Яр-Мухамедова Г.Ш., ²Лампке Т.

¹Казахский Национальный Университет имени Аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Хемницкий Технологический Университет, Германия

Аннотация: Известно, что один из способов очистки газовой фракции от сероводорода является аминная обработка. Различные типы аминов используются для удаления сероводорода, диоксида углерода из нефтяных газов. Выбор конкретного амина зависит от потребностей процесса. Обычно используются моноэтаноламин (MEA) (C_2H_4OH) NH_2 и диэтаноламин (DEA) (C_2H_4OH) $2(NH)$. Оба являются производными аммиака. Разработаны рекомендации по выбору материала, из которого изготавливают оборудование для аминных заводов, проведены сравнительные исследования коррозионной стойкости традиционно используемых низкотемпературных углеродистых сталей и нанокompозитных покрытий, полученных методом электроосаждения. Исследования показали, что средняя скорость коррозии на стандартном образце (без покрытий) составляет 0,9969 мм / год. Из-за этого частота смены оборудования для очистки масла от кислотных компонентов (водорода, сульфида, диоксида углерода) в среднем составляет 1 раз в два года. В течение одного года испытаний нанокompозиционные покрытия показали защитную эффективность при воздействии кислотной коррозии / эрозии. Следует отметить, что существует вероятность повреждения покрытия при механическом воздействии. Установлено, что использование защитных покрытий приводит к увеличению коррозионной стойкости в 24-56 раз, что свидетельствует о целесообразности их использования в этих условиях эксплуатации.

Ключевые слова: нано-КЭП, коррозионная стойкость, аминная среда, защитные свойства, углеродная сталь.

References

- [1] Komarov Ph., Ismailova G., Effect of thermal processing on the structure and optical properties of crystalline silicon with GaSb nanocrystals // *Technical Physics*. V.60, N9,P.1348-1352(2015).
- [2] Yar-Mukhamedova, G.Sh. Influence of thermal treatment on corrosion resistance of chromium and nickel composite coatings // *Materials Science*, 36. №6, P.922-924, 2000.
- [3] Yar-Mukhamedova, G.Sh. Investigation of corrosion resistance of metallic composite thin-film systems before and after thermal treatment by the “corrodokote” method // *Materials Science*. Vol.37, №1.-Pp.140-143. 2001.
- [4] Ved'M.,Sakhnenko N., Nenastina T. et al. Electrodeposition and properties of binary and ternary cobalt alloys with molybdenum and tungsten // *Appl. Surf.Sci.*, vol.445, pp 298-307, 2018.
- [5] Yar-Mukhamedova, G.Sh. Internal adsorption of admixtures in precipitates of metals // *Materials Science*. Vol.35(4), p.599-600.1999.
- [6] Yar-Mukhamedova, G.Sh. A mathematical model of formation of the structure of composite films by the cut-off method // *Materials Science*. Vol36,No 4, p.598-601, 2000.
- [7] Muradov A., Mukashev K. et al. Impact of silver metallization and electron irradiation on the mechanical deformation of polyimide films // *Technical Physics*, vol.62/ issue 11, pp 1692-1697, 2017.
- [8] Mussabek G., Sagyndykov A., et al. Modern state of composite coatings formation problem // *17th Int.I Multidisc. Sc Geoconf. SGEM 2017*, 17(61), 2017, Pp233-240. 130800Fan.
- [9] Pistorius P.C., Burstein G.T. Growth of corrosion pits on stainless steel in chloride solution containing dilute sulphate // *Corrosion Science*. – 1992. – Vol. 33, Issue 12. – P. 1885-1897.[https://doi.org/10.1016/00938X\(92\)90191-5](https://doi.org/10.1016/00938X(92)90191-5)
- [10] Pistorius P. C.Burstein G.T. Aspects of the effects of electrolyte composition on the occurrence of metastable pitting on stainless steel // *Corrosion Science*. – 1992. – Vol. 36, Issue 3. – P. 525-538.[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(94\)90041-8](https://doi.org/10.1016/0010-938X(94)90041-8)
- [11] Moretti G. Quartarone.G.A., Tassan, Zingales A. Pitting corrosion behaviour of superferritic stainless steel in waters containing chloride / G. Moretti, // *Materials and Corrosion*. – 1993. – Vol. 44, Issue1. – P. 24-30.<https://doi.org/10.1002/maco.19930440107>
- [12] Dutta R. S.,DeP.K.,Gadiyar H.S The sensitization and stress corrosion cracking of nitrogen-containing stainless steels // *Corrosion Science*. – 1993. –Vol. 34, Issue 1. –P. 51-60.[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90258-I](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90258-I)
- [13] Osozawa K. Okato N Passivity and its Breakdown on Iron and Iron Based Alloys // *U.S.A.-Japan Seminar, Honolulu*. – Houston: NACE, – 1976. – P. 135.<https://doi.org/10.1023/A:1004597518809>
- [14] Jargelius-Pettersson R.F.A Electrochemical investigation of the influence of nitrogen alloying on pitting corrosion of austenitic stainless steels // *Corrosion Science*. – 1999. – Vol. 41, Issue 8. – P. 1639-1664.<https://doi.org/10.5006/1.3293567>

- [15] Volodin V. N., Tuleushev Y. Zh., Kenzhaliyev B. K., Trebukhov S. A. (2020). Thermal degradation of hard alloys of the niobiumcadmium system at low pressure. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â / Complex Use of Mineral Resources / Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 1(312), 41–47. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.05>
- [16] Schmuki P., Hildebrand H., Friendrich A., Virtanen S. The composition of the boundary region of MnS inclusions in stainless steel and its relevance in triggering pitting corrosion // *Corrosion Science*. – 2005. – № 47. – P. 1239-1250 <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.corsci.2004.05.023>
- [17] Web E. G., Alkire R.C. Pit initiation at single sulfide inclusions in stainless steel. II. Detection of local pH, sulfide and thiosulfide // *Journal of Electrochemical Society*. – 2002. – № 149. – P. 280-285. <http://doi=10.1.1.845.4923&rep=rep1&type=pdf>
- [18] Williams D.E., Zhu Y.Y. Explanation for initiation of pitting corrosion of stainless steel at sulfide inclusions // *Journal of Electrochemical Society*. – 2000. – № 147. – P. 1763-1766. <https://dx.doi.org/10.3390%2Fma10091076>
- [19] Pardo A., Merino M. C., Coy A.E., Viejo F., Arrabal R., Matydinal E. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steel-combining effects of Mn and Mo additions // *Corrosion Science*. – 2008. – № 50. – P. 1796-1806. <http://dx.doi.org/10.1590/S037044672013000200006>
- [20] Narivskyi A.E. Determination of pitting resistance steel AISI304 became in chloride-containing environment which are in work of type heat exchangers // *Physicochemical mechanics of materials*. Special issue. – 2006. – P. 136-140. <https://doi: 10,3390 / ma10091076>.
- [21] Nariv'skyi O.E. Influence of the heterogeneity AISI321 on its pitting in chloride-containing media // *Materials Science*. – 2007. – Vol. 43, Issue 2. – P. 256-264. <https://doi.org/10.1179/1743278214Y.0000000221>



DOI: 10.31643/2020/6445.18
UDC 669.85/.86: 553.3/.4(574)
IRSTI 55.37.33



<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

Diversification of uranium production in order to extract associated precious metals

Duisebayeva T.S.

Al-Farabi Kazakh National University; JSC «Volkovgeology», Almaty, Kazakhstan

Received: 12 May 2020 / Peer reviewed: 21 May 2020 / Accepted: 04 June 2020

Abstract. Work aimed at diversification of production through the extraction associated with valuable metals in the uranium mines. The peculiarity of this work is the additional processing of spent and existing blocks using the existing production infrastructure for the extraction of associated useful components. Underground leaching technology is well developed for uranium deposits. The technology of underground leaching of associated components differs only in the reagents used, hardware design, etc., but they are fundamentally similar in the method of extraction. Even if there are associated components in the uranium-bearing Sands with a content of less than 1 g/t, up to 0.1 g/t production can be profitable. In this regard, the use of ready-made infrastructure of spent blocks in the uranium field allows us to expect good economic profitability in the future.

Keywords: uranium mines, associated valuable metals, associated useful components, underground well leaching, productive solution.

Information about authors:

Duisebayeva Tolkyn Sabyrzhankyzy - Ph.D.1 year, al-Farabi Kazakh National University. Leading specialist, JSC "Volkovgeologiya", Bogenbay Batyr 168, Almaty, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0002-6650-2885 E-mail: tolkynsd@yandex.ru

Introduction

The bowels of the Republic of Kazakhstan contain about 25% of the world's proven uranium reserves. A unique feature of uranium reserves is that 75% of them are concentrated in deposits associated with regional formation oxidation zones, which can be mined using a relatively cheap and environmentally preferred method of underground well leaching.

The development of the uranium mining industry of Kazakhstan is associated with the solution of major scientific and practical problems. Each of the fields has its own specific features, which makes it necessary to carry out certain volumes of scientific research not only in the process of developing new ones, but also when applying known technical

solutions. These circumstances objectively determine the high science intensity of uranium mining.

Literature review

The uranium mining industry of Kazakhstan has a significant in size and fairly well-explored mineral resource base. Deposited underground borehole leaching (UL) systems [1].

As a rule, a number of noble and precious metals, such as gold, vanadium, rhenium, selenium, germanium, scandium, etc., which are not currently extracted, are simultaneously contained in uranium ores. The analysis carried out in a number of studies showed that there are prerequisites and grounds for involving in the technological cycle the extraction of associated valuable components contained in them from spent uranium blocks - gold, germanium,

scandium, etc. The economic effect of the extraction of these metals in total can be no less than that of uranium, and taking into account the possibility of using the already constructed uranium production infrastructure, the extraction of these elements after uranium extraction can be economically justified. It is especially valuable that this process can be combined technologically and organizationally with the reclamation of spent blocks, which is especially important from an environmental point of view. The main advantages of the method of downhole leaching of uranium in comparison with traditional mining methods of field development are as follows:

- the possibility of involving in the operation of poor and off-balance ores of deposits with complex geological and hydrogeological conditions;
- insignificant capital investments and terms for commissioning deposits;
- improved working conditions, reduction in the number of workers compared to the mine method;
- the negative impact of production on the environment is reduced.

Currently, in the processing of polymetallic ores, a multi-stage hydrometallurgical process is used, with the help of which uranium, gold, rare and rare-earth metals are extracted.

In the technology for the extraction of uranium, gold, rare and rare earth metals, the main role is given to hydrometallurgical processes, since the content of uranium, thorium, tantalum and niobium, zirconium, molybdenum, gold and rare earth elements in ores is small and the use of pyrometallurgical processes is groundless. [2].

Hydrometallurgical processes have several advantages:

- their application provides selective extraction of metals from poor and hard-to-concentrate ores with minimal reagent costs in simple equipment at low temperatures. Hydrometallurgical methods can also be used for processing technogenic deposits (tailings of concentration plants, old dumps), which in some cases may be more cost-effective than processing existing deposits;
- the economic efficiency of hydrometallurgical processes has increased due to the development and implementation of such selective extraction methods as ion-exchange processes, extraction, the use of filterless circuits, autoclave oxidative leaching, etc. [3].

To obtain useful components from "poor" productive solutions with concentrations of less than $1 \text{ mg} / \text{dm}^3$ in terms of the content of the useful component, it is recommended to use methods for intensifying the underground well leaching process, which, in addition to the current methods, can be the following methods:

1. Increasing the redox potential of leaching solutions, as an option - introducing an additional oxidizing agent (oxygen, ozone, etc.) directly into the ore horizon through the injection well or increasing the oxidizing ability of the leaching solution supplied.

2. Overlaying on a solution containing a valuable component, potential differences, both on the surface (electrolysis cells) and directly on the leaching area (in the ore horizon).

3. The use of liquid extraction in conjunction with a high-performance tubular extractor.

4. Selection of the most optimal grade of ion-exchange resin for each of the required useful components along the way (or for their sum to obtain a collective concentrate with its subsequent separation into constituent elements).

5. The use of membrane technologies should be considered a promising direction due to the cheapening of basic structural materials - nanostructured polymers and plastics. The use of nanofiltration of "poor" productive solutions to obtain incidentally useful components in cost-effective concentrations.

A known method for the extraction of gold from concentrates, including leaching of concentrates with sulfuric acid solutions containing thiocarbamide, in the presence of an oxidizing agent is hydrogen peroxide. The leaching process is carried out in two stages. Extraction of gold from solutions after leaching was carried out in an electrolyzer with plate titanium cathodes (extraction of gold in the cathode deposit 70-80%). After electrolysis, gold was recovered by sorption on activated carbon. [4]. The main disadvantage of the considered method for the extraction of gold from concentrates is multi-stage (two stages of leaching and two stages of extraction of precious metals from the leaching solution) and, as a result, large volumes of processed solutions, loss of thiourea at the stages of sorption and electrolysis.

In [5], the results of studies on the leaching of gold from crushed ore to a fineness of $-12 + 0 \text{ mm}$ are presented. The use of sodium acetate as a chemical additive in the leaching of gold in a bottle test from crushed ore to a grain size of $-12 + 0 \text{ mm}$ increases gold recovery by $\sim 4\%$ and improves the kinetics of gold dissolution.

Sorption extraction of rare earth elements seems most appropriate at the stage of primary concentration. A serious problem in the sorption extraction of rare-earth elements from technological and productive solutions with $\text{pH} =$

0.5 ÷ 2.5 is the presence of a large amount of iron (III) and Al in them, since it is known that such a medium is non-selective for the separation of iron (III) and Al (as the most interfering impurities) from rare-earth elements, both at the sorption stage and at the desorption stage [6]. In practice, the task of extracting rare earth elements from such solutions is solved by hydrolytic deposition of iron (III) and Al with alkaline agents, with further organization of the process of extracting rare earth elements from clarified solutions, or from hydrated pulps, which was reflected in the method [7]. The disadvantages of this method include the large loss of rare-earth elements (20 ÷ 25%), due to coprecipitation with iron (III) and Al hydroxides, the use of strong solutions of precipitants, their high consumption, the formation of hardly processed waste water.

Another method is a preliminary reduction in a solution with pH = 0.5 ÷ 2.5, the most disturbing impurity of iron (III) to iron (II) - with iron shavings, urea, sodium sulfite, etc. With this organization of the process, the choice of sorption systems with significant separation coefficients of iron (II) and rare-earth elements (III) is much wider [8]. The disadvantage of this method is a change in the chemical composition of technological solutions with a high consumption of reagent reductants.

At the same time, in a number of industries maintaining a high concentration of dissolved iron (III) is dictated by technological necessity, because its presence contributes to an increase in the leaching (oxidizing) ability of solutions [9]. Therefore, the development of a method for the selective extraction of rare earth elements from solutions with pH = 0.5–2.5 containing iron (III) and Al without changing the chemical composition of the solutions is an extremely urgent task.

The known method [10], in which the extraction of rare earth elements from the technological solution pH = 0.5 ÷ 2.5, is carried out by sorption on gel sulfocachyonite KU-2. The rough concentrate obtained after precipitation

contains%: rare earth elements - 1; iron - 2.0-2.2; aluminum - 15-18; water - 82. Next, a reprecipitation stage is proposed with the aim of bringing the draft concentrate of rare-earth metals to commercial output 30-40%.

The main disadvantages of this method is the low selectivity of the capacity of sulfocationite according to the amount of rare earth elements, and, therefore, the complicated subsequent operation of bringing the rough concentrate of rare earth elements to marketable products. These shortcomings lead to the need to use additional equipment - reactors for dissolving hydrates, filters for filtering a large number of intermediate products, as well as to the additional consumption of a rather expensive reagent - alkali during aluminum leaching. In addition, the degree of extraction of rare earth elements by this method is quite low - the yield is 60%.

Of the known analogues, the closest to the claimed invention in terms of features and purpose is a method of extracting rare earth elements from sulfuric acid leaching solutions [11] - adopted as a prototype. The prototype method includes sorption of REE from solutions with a complexing ion exchanger containing monodiglycolamide (MonoDGA) as an active component, desorption of REE with a solution of sulfuric acid with a concentration of 20-100 g / dm³ to obtain a desorbed complexing ionite, which is sent to re-sorption of REE and desorption solution, which is sent for further processing.

The disadvantages of the method include the low capacity of the complexing ion exchanger for REE, which makes the further desorption solution process unprofitable.

Experimental part

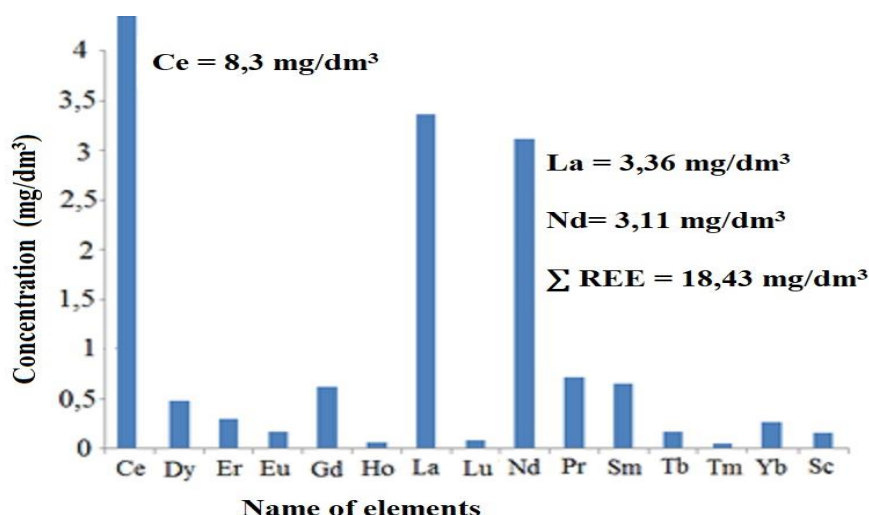
Analyzes were carried out to determine the concentration of related elements in the composition of the combined technological solutions. The results of the analysis are presented in Tables 1-2. From the obtained data, a number of REE elements with the

Table 1 - The concentration of related elements of technological solutions

№	Combined Sample	Al, mg/ dm ³	Ca, mg/ dm ³	Mg mg/ dm ³	Fe, mg/ dm ³	Mn, mg/ dm ³	Co, mg/dm ³	Cu, mg/ dm ³	Mo, mg/ dm ³	V, mg/ dm ³	Σ P39, mg/ dm ³
1	Block 1	990,42	492,24	1433,10	3134,00	78,99	0,85	0,19	0,23	21,10	21,80
2	Block 2	824,71	491,20	1272,10	2791,70	76,62	0,81	0,10	0,16	14,48	17,36
3	Block 3	748,74	466,99	1283,40	2563,90	69,40	0,72	0,18	0,16	13,22	16,13
Average concentration		854,63	483,47	1329,53	2829,86	75,05	0,79	0,157	0,18	16,26	18,43

Table 2 – The concentration of rare earths with the highest content

№	Combined Sample	La, mg/ dm ³	Ce, mg/ dm ³	Nd, mg/ dm ³
1	Block 1	3,96	9,87	3,70
2	Block 2	3,19	7,89	2,91
3	Block 3	2,95	7,36	2,74
Average concentration		3,36	8,37	3,12

**Figure 1** Distribution of REE by the average value of concentration in samples

most pronounced concentration indices can be distinguished; these are cesium (Ce) 8.37 mg / dm³, lanthanum (La) and neodymium (Nd) with 3.36 and 3.11 mg / dm³, respectively. REE concentration distribution is shown in Figure 1.

It is worth noting that the amount of rare earth elements is 18.43 mg/dm³.

Determination of the concentration of gold (Au) in the composition of the combined technological samples

Research to determine the gold content in technological samples was carried out in the laboratory "Technologies for the hydrocarbon and mining and metallurgical sectors and related service

industries" JSC "Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation", Satbayev University in Almaty. The analyzes were performed according to the methodology (Measurement Technique reg. No. KZ 07.00.01996-2014) on a Varian AA240 atomic absorption spectrometer. From the results of the analysis, it was found that in block № 1, 0.20 mg/l of gold was found.

Conclusions

Features of the technology of downhole leaching and the availability of finished mining infrastructure of mines makes the diversification of the production of uranium mines for the extraction of useful associated components from the spent ore blocks of a uranium deposit promising and economically justified.

Cite this article as: Duisebayeva T.S., Diversification of uranium production in order to extract associated precious metals // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. / Complex Use of Mineral Resources / Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* - 2020. – №2 (313). – p. 58-63.
<https://doi.org/10.31643/2020/6445.18>

Ілеспе бағалы металдарды өндіру мақсатында уран өндірісін әртараптандыру

Дуйсебаева Т.С.

Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан

Түйіндеме. Жұмыс уран кеніштерінде ілеспе құнды металдарды алу есебінен өндірісті әртараптандыруға бағытталған. Жүргізілетін жұмыстың ерекшелігі ілеспе пайдалы компоненттерді өндіру үшін қолданыстағы өндірістік инфрақұрылымды пайдалана отырып, пайдаланылған және жұмыс істеп тұрған блоктарды қосымша қайта өңдеуден тұрады. Жерасты шаймалау технологиясы уран кен орындары үшін жақсы игерілген. Ілеспе компоненттерді жерасты шаймалау технологиясы пайдаланылатын реагенттер, аппаратуралық ресімдеу және т.б. бойынша ғана ерекшеленеді, бірақ олар өндіру тәсілі бойынша ұқсас. Уран құмдарында ілеспе компоненттер ≤ 1 г/т-нан 0,1 г/т дейін болған жағдайда да, өндіріс тиімді болуы мүмкін. Осыған байланысты уран кен орындарының өңделген блоктарының дайын инфрақұрылымын пайдалану болашақта жақсы экономикалық тиімділікті күтуге мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: уран кеніштері, ілеспе бағалы металдар, ілеспе пайдалы компоненттер, жер асты ұңғылап шаймалау, өнімді ерітінді.

Диверсификация уранового производства с целью добычи попутных ценных металлов

Дуйсебаева Т.С.

Казахский Национальный Университет имени Аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Аннотация. Работа нацелена на диверсификацию производства за счет извлечения попутных ценных металлов на урановых рудниках. Особенность проводимой работы состоит в дополнительной переработке отработанных и действующих блоков с использованием существующей производственной инфраструктуры для добычи попутных полезных компонентов. Технология подземного выщелачивания хорошо отработана для урановых месторождений. Технология подземного выщелачивания попутных компонентов отличается только по используемым реагентам, аппаратурному оформлению и т.д., но они принципиально схожи по способу добычи. Даже при наличии в ураноносных песках попутных компонентов с содержанием ≤ 1 г/т, вплоть до 0,1 г/т производство может быть рентабельно. В связи с чем использование готовой инфраструктуры отработанных блоков урановых месторождений позволяет ожидать хорошую экономическую рентабельность в перспективе.

Ключевые слова: урановые рудники, попутные ценные металлы, попутные полезные компоненты, подземное скважинное выщелачивание, продуктивный раствор.

Литература

- [1] Алтаев Ш.А., Чернецов Г.Е., Орынгожин Е.С. Технология разработки гидрогенных урановых месторождений Казахстана. – Алматы, 203. – 294 с.
- [2] Плаксин И.Н., Юханов Д.М. Гидрометаллургия. М.: Metallurgizdat. – 1956. – 520с.
- [3] Плаксин И.Н., Тэтару С.А., Гидрометаллургия с применением ионитов. М.: Metallurgiya. – 1964. – 245с
- [4] Панченко А.Ф., Бывальцев В.Я., Лодейщиков В.В. Тиокарбамидное выщелачивание золота из сурьмяных концентратов. Цветная металлургия. – 1987. -№4. - 27-29с.
- [5] Есенгараев Е. К., Баимбетов Б. С., Мамяченков С. В., Суримбаев Б. Н., Прозор Н.Г. Изучение процесса цианидного выщелачивания золота с применением ацетата натрия при различной крупности руды // Комплексное использование минерального сырья (Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources). № 1 (312), 2020 pp. 59-68. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.08>
- [6] Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. ч. 2. - М.: Высшая школа. 1976. - 360 с.
- [7] Мурсалимова М.Л., Строева Э.В. Определение равновесных параметров сорбции ионов иттрия и лантана из минерализованных растворов и железосодержащих пульп на карбоксильный катионит КБ-4 гелевого типа. // Вестник ОГУ, №5, 2006, с. 86-90
- [8] Пат. 2070595 РФ Способ извлечения церия / Шевчук И. А., Симонова Т. Н., Рокун А. Н. Оpubл. 20.12.1996.
- [9] Толстов Е.А. Физико-химические геотехнологии освоения месторождений урана и золота в "Кызылкумском регионе. - М.: МГГУ. 1999. - 331 с.

- [10] Смирнов Д.И., Молчанова Т.В., Водолазов Л.И., Пеганов В.А. Сорбционное извлечение редкоземельных элементов, иттрия и алюминия из красных шламов. // Цветные металлы, - 2002. - №8. - с. 64-69
- [11] Ogata T. Adsorption behavior of rare earth elements on silica gel modified with diglycol amic acid / T. Ogata, H. Narita, M. Tanaka // *Hydrometallurgy*. - 2015. - №152. - P. 178-182

References

- [1] Altaev S. A., Chernetsov, G. E., E. S. Origin Technology of development of hydrogenic uranium deposits in Kazakhstan. - Almaty, 203. - 294 p. (In Russ)
- [2] Plaksin I. N., Yukhtanov D. M. Hydrometallurgy. M.: *Metallurgizdat*. - 1956. - 520с. (In Russ)
- [3] Plaksin I. N., Tataru S. A., Hydrometallurgy with the use of ionites. M.: metallurgy. - 1964. - 245s (In Russ)
- [4] Panchenko A. F., Byvaltsev V. Ya., Lodeishchikov V. V. Thiocarbamide leaching of gold from antimony concentrates. *Nonferrous metallurgy*. – 1987.- №4.- 27-29C. (In Russ)
- [5] Esengaraev E.K., Baimbetov B.S., Mamyachenkov S.V., Surimbaev B.N., Prozor N.G. Studying the process of gold cyanide leaching using sodium acetate at various ore sizes // *Complex use of mineral raw materials (Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources)*. No. 1 (312), 2020 pp. 59-68. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.08>
- [6] Bolshakov K. A. Chemistry and technology of rare and scattered elements. CH. 2. - M.: *Higher school*. 1976. - 360 p. (In Russ)
- [7] Mursalimova M. L., Stroeva E. V. Determination of equilibrium parameters of sorption of yttrium and lanthanum ions from mineralized solutions and iron-containing pulps on carboxyl cationite KB-4 gel type. // *OSU Bulletin*, no. 5, 2006, pp. 86-90 (In Russ)
- [8] Pat. 2070595 RF Method of cerium extraction / Shevchuk I. A., Simonova T. N., Rokun A. N. Publ. 20.12.1996. (In Russ)
- [9] Tolstov E. A. Physical and chemical geotechnologies of development of deposits of uranium and gold in the "Kyzylkum region", Moscow: *MGGU*, 1999, 331 p. (In Russ)
- [10] Smirnov D. I., Molchanova T. V., Vodolazov L. I., Peganov V. A. Sorption extraction of rare earth elements, yttrium and aluminum from red slime. // *non-Ferrous metals*, - 2002. - №8. - pp. 64-69 (In Russ)
- [11] Ogata T. Adsorption behavior of rare earth elements on silica gel modified with diglycol amic acid / T. Ogata, H. Narita, M. Tanaka // *Hydrometallurgy*. - 2015. - №152. - P. 178-182 (In Eng)



DOI: 10.31643/2020/6445.19

UDC 669.168

IRSTI 53.31.21

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

Promising ways to increase raw material base of the chrome industry of the metallurgical industry of the Kazakhstan

Kuldeyev E.I., Bondarenko I.V., *Temirova S.S.

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

*Corresponding author e-mail: s.temirova@satbayev.university

Received: 26 May 2020 / Peer reviewed: 01 June 2020 / Accepted: 09 June 2020

Abstract. Various lumping technologies of finely dispersed chromite concentrates using charge roasting processes have been considered. In this respect, it was noted that the charge formulation used in the production does not provide the required strength of the produced pellets. The authors of the article propose the use of the well-known method for the ferrosilicon calcium fluxes (FSCF) synthesis with the replacement of Callovian clays with a composition based on diatomites and industrial and waste products of the Eurasian group (ERG) enterprises in order to increase the strength of pellets and agglomerate. This method enabled us to produce roasted pellets with high strength, to ensure the optimal ratio of components, to decrease the pellet roasting temperature by 150-200°C and to increase water resistance and congelation resistance. Technological parameters can be also improved by beneficiation of the source chromite raw material, effectively used by Turkish manufacturers of chrome products. One way to increase the chrome industry raw material base of the Republic of Kazakhstan is the involvement of the "12 Geophysical Deposit" into the processing of the industrial ore. However, the produced finely dispersed chromium concentrates require lumping followed by smelting in furnaces for ferrochrome. The high silica and iron content in the host rock of chromium concentrate enables to obtain strong pellets without additional additives.

Keywords: chromium-containing raw materials, material agglomeration, chromium pellets, refined ferrochrome slag, diatomite, ferrosilicon calcite fluxing.

Information about authors:

Kuldeyev Erzhan Itemenovich – candidate of technical sciences, Satbayev University, «Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation» JSC, 050013, Almaty, Shevchenko str., 29/133, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0001-8216-679X, E-mail: y.kuldeyev@satbayev.university

Bondarenko Igor Vladimirovich – senior researcher, Satbayev University, «Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation» JSC, 050013, Almaty, Shevchenko str., 29/133, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0002-5863-9822. E-mail: i.bondarenko@satbayev.university

Temirova Saniya Samidullayevna - senior researcher, Satbayev University, «Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation» JSC, 050013, Almaty, Shevchenko str., 29/133, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0003-3039-2546. E-mail: s.temirova@satbayev.university

Introduction

The chrome sector enterprises of the Kazakhstan metallurgical industry affiliated with TNK Kazchrome JSC are one of the largest manufacturers of ferrochrome products in the world. However, at present, production is negatively affected by the deterioration of the quality of the source raw material: the total Cr_2O_3 content is

reduced, the dispersion of the material is increased, the content of harmful to ferroalloys impurities is increased. The increasing of chromium concentrates dispersion during electric-arc melting of raw materials in AC furnaces leads to the decrease in the technical-economic indicators of the processes.

In this regard, TNC Kazchrome JSC enterprises improve processes to solve current production problems. The technologies of finely

dispersed chrome raw materials lumping have been introduced: at first, the simplest briquetting technology was used, but the briquettes strength was low and did not allow its transportation for long distances. Then the technologies of roasting “green” pellets on a flexible ribbon of roasting machines and producing sinter on a sinter machine were implemented. However, technological solutions for the lumping of finely dispersed chromium concentrates were not effective enough due to the improper choice of the charge material composition and frequent process equipment failures due to the high roasting temperature of 1,350°C, resulting in low crushing strength of the produced roasted pellets and agglomerate with a high yield of defective pellets of the agglomerated product. For example, due to breach of roasting technical regime on roast machines with a flexible ribbon, refused material was more than 10% with the planned output of defective pellets up to 3% of the total number.

Effective processing of small and substandard pellets began with the launch of the 4th workshop at Aktobe Ferroalloy Plant JSC. The shives and defective pellets problem was solved due to its remelting in direct-current furnaces. But since the total capacity of direct-current arc furnaces at TNK Kazchrome JSC enterprises is less than 50%, the problem of using small pellets, low strength of the agglomerates and the possibility of its intact transporting them for long distances remains relevant and requires a technologically and economically feasible solution.

The agglomerated material strength problem can be solved by using the advanced pellets and sinter roasting technology, during which the complex compounds – ferro silicon calcium fluxes, so-called FSCF, synthesis is performed.

The theoretical justification for the synthesis of FSCF compounds was proposed in papers [1–3,] for iron-ore pellets producing technologies using Callovian clays as binding components. Important characteristics of natural Callovian clays for the selection of formulation for incoming components included:

- quartz amorphization and sufficiently high content of intracrystalline water;
- increased content and mobility of cations Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} , K^{+} ;
- the presence of iron oxides contributing to the formation of ferro silicon calcium compounds.

Due to the lack of raw materials with similar characteristics in Kazakhstan, it was proposed to synthesize Callovian clays analogue on the basis of diatomites as available domestic natural raw materials, industrial products and ERG enterprise waste. The use of the produced FSCF will significantly improve the strength of the roasted

pellets, technological, economic and environmental indicators of the processes [4, 5]

Methods of conducting technological experiments

The physicochemical characteristics of the types of raw materials and materials used have been studied, and the mass ratios of the components in each type of raw material were calculated to ensure the most optimal values of the components in the producing of chemical compounds that make up the FSCF formulation.

The proposed charge materials composition for “green” pellets producing includes:

- finely dispersed chrome concentrate (50% Cr_2O_3) produced by Donskoy GOK (Donskoy Mining and Processing Plant) JSC (DGOK JSC) – 88%;
- the mineral part of the refined ferrochrome slag (RFC slags) as a source of calcium and silicon oxides (1-2%) and of chromium oxide in a small amount of 2.5 - 3.0%;
- ferriferrous varieties of diatomite from the Zhalspak deposit (Aktobe region) as a source of hydrated amorphous silicon oxide – 4.5-5.0%;
- dusty screening of special coke of Sary-Arka JSC for uniform temperature heating in the body volume of pellets – 2.0-2.5% in the charge materials;
- liquid glass as a reagent that promotes the pelletizing and formation of “green” granules – up to 1.5%.

The ratio of rich chromium-containing components in the charge materials may vary insignificantly depending on the current stocks of rich chromite raw materials in warehouses, but on average, the components ratio in the “green” pellets charge will be preserved. A positive quality of the FSCF producing technology is a small dependence of the produced pellets strength on the qualitative composition of the chrome raw materials. The chemical composition of the mineral part of the RFC slag, which serves as a source of silicon and calcium oxides, is shown in table 1.

Table 1 – the chemical composition of the mineral part of the RFC slags

Components	Content, weight %
Cr_2O_3	2.00
SiO_2	18.40
Fe_2O_3	0.26
MgO	7.70
Al_2O_3	6.20
CaO	38.76
Other	26.68

The use of natural diatomites as components in the preparation of glandular pigments and porous foam glass is described in [6, 7].

The average chemical composition of the ferriferrous diatomite of the Zhalpak deposit is shown in Table 2.

Table 2 – Average chemical composition of ferriferrous diatomite from Zhalpak deposit

Components	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃ ⁻²	K ₂ O	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cl ⁻	Oth.
Content, weight %	0.96	8.04	67.0	0.58	0.80	0.36	0.02	10.4	0.40	11.44

The technological characteristics of the special coke of Sary-Arka JSC are presented in table 3.

Table 3 – Technological characteristics of the special coke of Sary-Arka JSC

Characteristics	Value
Size, %	5.0-40.0
Sulphur content, %	≤1.0
Ash content, %	6.0-10.0
Volatile content, %	4.0-7.0
Specific surface area, m ² /g	3.0
Porosity, %	22.0...25.0

Results and discussion

The components composition was selected taking into account the current storage of rich chromium raw materials stocks in the TNK Kazchrome JSC warehouses. The components composition of the charge materials for the pellets producing was compiled taking into account the minimum dilution by Cr₂O₃ and the ferro silicon calcium synthesis and conforming by the chemical composition to charge materials for melting on high-carbon ferrochrome in variable furnaces current at JSC TNK Kazchrome. The feed of special coke, additional iron scrap and/or iron ore and cobbled quartz ore into industrial furnaces was taken into account when forming the charge materials composition to optimize the smelting process.

The solid components of the charge were ground in a laboratory grinder and sieved on a laboratory sieve with -0.25 mm size mesh. Finely dispersed chrome concentrate and the mineral part of RFC slags were not grinded, since its fineness is less than -0.25 mm and its additional grinding is not required. Pellets were produced on a laboratory granulator.

The size of the green pellets is 6-10 mm and corresponds to the size of the granules produced on the drum granulators of the factory for the production of chromium pellets at the Donskoy GOK. The green pellets were kept at room temperature for 24 hours. The strength of the aged green pellets was 125.0 N/pellet. The batches of produced pellets were roasted in a laboratory muffle furnace at temperatures of 1,050; 1,100; 1,150 and 1,200°C for 1 h at a heating rate of 15 deg./min.

The produced roasted pellets (7 pieces in each batch) were tested for breaking using the MIP-25R laboratory press and the strength arithmetic mean values were determined. The average strength at the roasting temperature was, N/pellet: 2,862 at 1,050°C; 3,994.6 at 1,100°C; 4,570.1 at 1,150°C; 5,440 at 1,200°C. The chemical composition of the produced pellets was, weight %: 44.0 Cr₂O₃; 6.00 Al₂O₃; 18.80; SiO₂; 12.50 FeO; 1.62 CaO; 10.02 MgO; 7.28 the rest.

X-ray phase analysis data showed the presence of complex ferro silicon calcium compounds (magnesian hedenbergite (Ca (Fe, Mg) Si₂O₆) and chloritoid-A (FeAl₂SiO₅(OH)₂) (Table 4).

Table 4 - The results of x-ray phase analysis of roasted pellets produced at 1,200°C and a coke content in the charge materials of 2.5 wt. %

Mineral	Formula	Content, weight %
Chrome magnesite	Mg(Cr ₂ O ₄)	35.5
Chromite	(FeO _{0.632} Mg _{0.358} Mn _{0.01})(Al _{0.45} Fe _{0.283} Mg _{0.022} Cr _{1.201} Ni _{0.004} Ti _{0.03})	28.5
Magnesian hedenbergite	Ca(Fe,Mg)Si ₂ O ₆	7.8
Paragonite - 2M1	NaAl ₂ (AlSi ₃)O ₁₀ (OH) ₂	8

Norstrandit	$\text{Al}(\text{OH})_3$	7
Periclase	MgO	4
Chloritoid-A	$\text{FeAl}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_2$	4

In terms of composition, the roasted pellets are close to the average composition of the charge materials of workshop No. 3 of Aktobe Ferroalloy Plant JSC. Previously, the possibility of pre-reduction of chromium oxide with producing of metallic beads was revealed at the processing of finely dispersed chromium concentrates with the production of roasted pellets using the FSCF producing technology. Partial pre-recovery with metallic chromium producing was noted. Using point electron microscopy method (Jeol microscope), metallic beads were detected in roasted pellet in the amount up to 10 wt.% [4-5]. The studies showed that the amount of reduced metal remained virtually unchanged and amounted to 9.5 wt.% at 1,200°C, which is, apparently, associated with the thermodynamic and kinetic features of the pre-reduction of chromium oxide compounds in the producing reducing medium in the pellet body.

Therefore, pre-reduction is possible within these limits, and increasing of the pellet roasting temperature above the specified temperature leads to its partial melting due to the melting of the binding base of FSCF (minerals: magnesian hedenbergite ($\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_6$) and chloritoid-A ($\text{FeAl}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_2$). Therefore, the increase of the amount of special coke in pellets (up to 20-25 wt.%) does not lead to the significant increase in the amount of pre-reduced metal and is declared inefficient in producing of open type roasted pellets (open belt roasting machines, sinter machines of Aktobe Ferroalloy Plant JSC) [3].

The completed studies showed that, FSCF technology enables to produce durable roasted chrome pellets from a mixture consisting of the initial finely dispersed concentrates and recycled materials (pellet shives and agglomeration dust). Moreover, the achievable crushing strength is higher than 5,440 N/pellet at 1,200°C in roasting machines with a flexible moving metal tape (Donskoy GOK), the optimal coke content in the charge materials is 3%. The charge materials composition with 2.5 wt.% coke allows to reduce the pellet roasting temperature from 1,350°C to 1,200°C. Now, the pellet shives are partially processed in the furnaces of the new workshop No. 4 of Aktobe Ferroalloy Plant JSC [8].

The process of shives recycling can be performed using FSCF technology. The roasting temperature conditions can be achieved by using cheap apparatuses of a simple design — tunnel or muffle furnaces with a floating floor (for example, used to produce granulated foam glass) instead of

expensive pelletizers with a movable flexible metal tape [6]. Other technological equipment (mills, screens, dish granulators) used in the technology is standard and has numerous industrial analogues [9-13].

The technology for producing complex durable chromium pellets with FSCF synthesis can be widely used in industry in the pelletizing of finely dispersed chromium raw materials. But its manufacturing process management requires production of the finely dispersed pellets in significant quantities first. Outdated chromite sludge beneficiation technologies at Donskoy GOK do not enable Cr_2O_3 extracting higher than 10 wt.%, while this indicator amounts to 27-30 wt.% in Turkish chrome plants and this for less enriched raw materials than Kazakhstan raw materials. When implementing such effective technologies technical and economic indicators of the enrichment process will increase.

The developed industrial reserves of Kazakhstan raw materials of large deposits (the “Ten Years of Kazakhstan Independence”, “Molodezhnaya”, “Voskhod-Chrom” mines) require the lean approach to their extraction and processing. The medium-sized “12 Geophysical” deposit (65 million tons reserves of chromite ore) which was explored in the second half of the last century is situated at the Donskoy GOK industrial site. The VNIItsvetmet Institute (Ust-Kamenogorsk) performed studies which showed that the host rocks of the chromite metallization of this deposit are altered serpentinites developed according to magmatic rocks of ultrabasic composition.

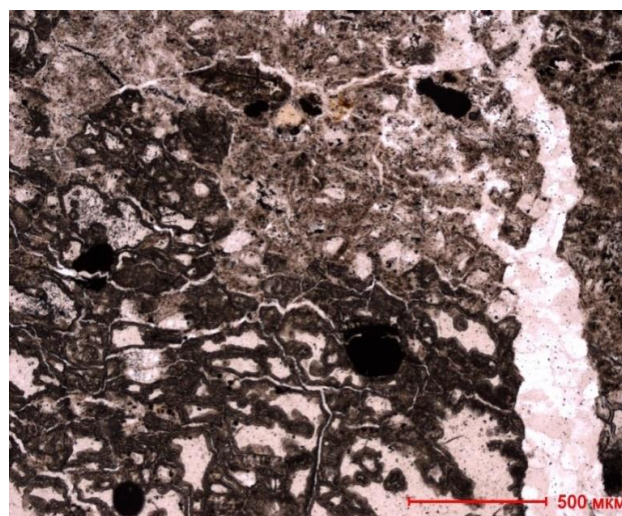


Figure 1 - Rare chromite impregnation of not more than 10% of the area, the light bar to the right is quartz vein

Thus, the “12 Geophysical” deposit is characterized by the fact that the host rock consists mainly of silica and iron-containing minerals. The Cr_2O_3 : FeO ratio in the collected samples does not exceed 2.5, which indicates that chromite is represented by ferruginous forms. The presence of cleavage in chromite crystals, commonly found in only in glandular variations, also constitutes confirmation. The presence of a sufficient amount of Al_2O_3 in the samples allows to assign these chromites (chromespinelides) to aluminochromites (Fe, Mg) (Cr , Al) $_2\text{O}_4$ with a rather low Cr_2O_3 content. The chemical composition of the ore from “12 Geophysical” deposit indicates a low content of chromium oxide and a high content of silicon oxide (table 5).

Studies on gravity methods of ore beneficiation showed that the best performance can be achieved using the methods of depositing and centrifugal separation, while the yield of total concentrate was 35.1%, the total content of Cr_2O_3 was 44.6%, the extraction of Cr_2O_3 was 87.6%, the residual Cr_2O_3 content in the tails was 12.5%.

Table 5 - The chemical composition of the ore from “12 Geophysical” deposit

Components name	Content, wt. %
Cr_2O_3	17.87
Fe	6.48
CaO	0.5
MgO	8.81
Al_2O_3	3.72
K_2O	0.12
SiO_2	57.1
S_{total}	0.18
Cu	0.01
Zn	0.02
Ni	0.1

The difficulty in unique ores beneficiation of this deposit is associated with the silicate composition of the host rocks and the finely dispersed structure of chromite mineral crystals. The produced concentrates cannot be remelted in electric arc furnaces without preliminary pelletizing. At the same time, silicate minerals contained in concentrates are a valuable component for the production of FSCF. This enables significant increasing of the chromium oxide content without main component diluting, producing hard roasted pellets and increasing the technical-economic indicators of the smelting process in ferrochrome electric-arc furnaces.

Conclusions

The use of FSCF synthesis technology in the rich chrome raw materials pelletizing process allows to get roasted pellets with high strength (3-4 times higher than production indicators); to ensure the optimal ratio of components, eliminating the need of the additional fluxing reagents during the melting of scrap iron waste and lumpy quartzite ore, to reduce the pellet roasting temperature by 150-200°C to increase the water resistance and resistance to materials congelation in the winter during transportation due to the formation of a glass-like structure. The technology can be used to pelletize prospective types of chromite-containing raw materials, for example, concentrates from ores of the “12 Geophysical” deposit.

Acknowledgments

This work was financially supported by the Committee of Science of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (No. AP05131028).

Cite this article as: Kuldeev E.I., Bondarenko I.V., Temirova S.S. Promising ways to increase raw material base of the chrome industry of the metallurgical industry of the Kazakhstan. // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. / Complex Use of Mineral Resources / Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* - 2020. - №2 (313). - p. 64-70. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.19>

Қазақстанның металлургия өнеркәсібі хром саласының шикізат базасын ұлғайтудың перспективалық жолдары

Келдеев Е.И., Бондаренко И.В., Темирова С.С.

Түйіндеме. Шихтаны күйдіру процесін қолданумен ұсақ дисперсті хромитті концентраттарды кесектеудің әртүрлі технологиялары қарастырылған. Бұл ретте өндірісте қолданылатын шихта рецептурасы алынатын шекемтастардың талап етілетін беріктігін қамтамасыз етпейтіні айтылған. Шекемтастар мен агломераттың беріктігін арттыру үшін мақала авторлары келловей балшықтарын диатомиттер, өнеркәсіптік өнімдер мен

Еуразиялық Топ кәсіпорындарының (ЕРГ) қалдықтары негізіндегі композицияға ауыстыра отырып, ферросиликокальцит қождамаларын (флюстерін) (ФФС) синтездеудің белгілі тәсілін қолдануды ұсынады. Бұл жоғары беріктігі бар күйдірілген шекемтастарды алуға, компоненттердің оңтайлы арақатынасын қамтамасыз етуге, шекемтастарды күйдіру температурасын 150-200°C төмендетуге, суға төзімділікті арттыруға және қатқылдыққа төзімділігін арттыруға мүмкіндік берді. Технологиялық көрсеткіштер сондай-ақ бастапқы хромит шикізатын байыту кезінде жақсартылуы мүмкін, ол түрік кәсіпорындарында хром өнімдерін өндіру бойынша нәтижелі қолданылады. ҚР хром саласының шикізат базасын ұлғайту жолдарының бірі «12 Геофизикалық» кен орнының кендерін өнеркәсіптік өндеуге тарту болып табылады. Алайда алынған ұсақ дисперсті хром концентраттары кейіннен феррохромдағы пештерде балқыта отырып, кесектеуді талап етеді. Хром концентратының сыйымды жынысындағы кремнезем мен темірдің жоғары мөлшері қосымша қоспаларды енгізбестен берік шекемтастарды алу мүмкіндігін қамтамасыз етеді.

Түйінді сөздер: хромы бар шикізат, материалды кесектеу, хром шекемтастар, тазартылған феррохром қожы, диатомит, ферросиликальцитті қождамалаушы (флюстеуші).

Перспективные пути увеличения сырьевой базы хромовой отрасли металлургической промышленности Казахстана

Кульдеев Е.И., Бондаренко И.В., Темирова С.С.

Аннотация. Рассмотрены различные технологии окускования мелкодисперсных хромитовых концентратов с применением процессов обжига шихты. При этом отмечено, что используемая в производстве рецептура шихты не обеспечивает требуемой прочности получаемых окатышей. Для повышения прочности окатышей и агломерата авторами статьи предлагается применение известного способа синтеза ферросиликокальцитовых флюсов (ФФС) с заменой келловейских глин на композицию на основе диатомитов, промпродуктов и отходов предприятий Евразийской группы (ЕРГ). Это позволило получить обожженные окатыши с высокой прочностью, обеспечить оптимальное соотношение компонентов, снизить температуру обжига окатышей на 150-200°C, увеличить водостойкость и устойчивость к смерзаемости. Технологические показатели могут быть также улучшены при обогащении исходного хромитового сырья, которое эффективно применяется на турецких предприятиях по производству хромовой продукции. Одним из путей увеличения сырьевой базы хромовой отрасли РК является вовлечение в промышленную переработку руд месторождения «12 Геофизическое». Однако полученные мелкодисперсные хромовые концентраты требуют окускования с последующей плавкой в печах на феррохром. Высокое содержание кремнезема и железа во вмещающей породе хромового концентрата обеспечивает возможность получения прочных окатышей без введения дополнительных добавок.

Ключевые слова: хромосодержащее сырьё, окускование материала, хромовые окатыши, шлак рафинированного феррохрома, диатомит, ферросиликальцитовое флюсующее.

Литература

- [1] Карпенко Р.А., Громов А.С. Ферритно-кальциевый флюсосвязующий (ФФС) для железорудных окатышей [Электронный ресурс]. URL: www.pandia.ru (дата обращения 01.07.2017).
- [2] Гзогян Т.Н., Н.Д. Мельников, Р.А. Алтынбаев, С.Р.Гзогян Особенности состава и свойств келловейских глин Михайловского месторождения. Горный информационно-аналитический бюллетень (Научно-технический журнал). №5. 2003.
- [3] Поволоцкий Я., Рошин В. Е., Мальков Н. В. Электрометаллургия стали и ферросплавов. М.: Металлургия. 1995. 491 с.
- [4] Bondarenko, I. V., & Tastanov, E. A. (2019). Obtaining Multi-Component Pellets from Finely Dispersed Chromium Concentrates, Refined Ferrochrome Slags and Diatomite Raw Materials of Kazakhstan. *Metallurgist*, 62(11-12), 1213–1218. <https://doi.org/10.1007/s11015-019-00776-0>
- [5] Бондаренко И.В., Тастанов Е.А., Садыков Н.М.-К., Темирова С.С.// Технология утилизации обломков обожженных хромовых окатышей в условиях АО «Донской горно-обогатительный комбинат филиала АО ТНК «Казхром» // Modern science, Technical sciences. 2020. Выпуск 1-2. С.217-222.
- [6] E. Kuldeyev, I. Bondarenko, R. Abdulvaliyev, S. Temirova, B. Abdikerim. Processing of low quality ekibastuz coals ashes and natural diatomites to obtain alumina and foamed glass // *Metalurgija*. 2020. Issue 59. №3. Pp. 351-354.
- [7] Kenzhaliev, B. K., Kul'deev, E. I., Luganov, V. A., Bondarenko, I. V., Motovilov, I. Y., & Temirova, S. S. (2019). Production of Very Fine, Spherical, Particles of Ferriferous Pigments from the Diatomaceous Raw Material of Kazakhstan. *Glass and Ceramics*, 76(5-6), 194–198. <https://doi.org/10.1007/s10717-019-00163-w>
- [8] Донской ГОК: Строительство цеха обожженных окатышей направлено на удовлетворение спроса на казахстанский феррохром [Электронный ресурс]. URL: www.infogeo.ru (дата обращения 30.09.2005).
- [9] Volodin V. N., Tuleushev Y. Zh., Kenzhaliyev B. K., Trebukhov S. A. (2020). Thermal degradation of hard

- alloys of the niobiumcadmium system at low pressure. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 1(312), 41–47. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.05>
- [10] Kenzhaliyev, B. K., Surkova, T. Y., & Yessimova, D. M. (2019). Concentration of rare-earth elements by sorption from sulphate solutions. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 3(310), 5–9. (In Eng.). <https://doi.org/10.31643/2019/6445.22>
- [11] Промышленные печи и трубы. Печи для обжига строительных материалов [Электронный ресурс]. URL: www.bibliotekar.ru (дата обращения 22.04.2018).
- [12] Kenzhaliyev B.K., Lokhova N.G., Kvyatkovskaya M.N. and Baltabekova Zh.A. (2020). Thermal Analysis for Determination of Individual REM Phases in Industrial Middling Product. *International Journal of Advanced Science and Technology*, 29 (7s), 01 - 07. Retrieved from <http://sersec.org/journals/index.php/IJAST/article/view/9408>
- [13] Кульдеев Е. И., Бондаренко И. В., Темирова С. С., Тастанов Е. А., Нурлыбаев Р. Е. Состав и свойства диатомитового сырья казахстана и синтез на их основе силикальцитов для получения строительной продукции. // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, – 2018. – №4. – С. 140-148. <https://doi.org/10.31643/2018/6445.41>

References

- [1] Karpenko R.A., Gromov A.S. Ferritic-calcium flux-bonding (FCFB) for iron ore pellets [Electronic source]. URL: www.pandia.ru (Reference date is 01.07.2017). (in Russ.)
- [2] Gzogyan T.N., Melnikov N.D., Altynbaev R.A., Gzogyan S.R. Composition features and properties of Mikhailovsky deposit Callovian clays. *Mining Information and Analytical Bulletin (Scientific and Technical Journal)*. No. 5. 2003 (in Russ.)
- [3] Povolotsky Ya., Roshchin V.Ye., Malkov N.V. *Electrometallurgy of steel and ferroalloys*. Moscow: Metallurgy. 1995. 491 p. (in Russ.)
- [4] Bondarenko, I. V., & Tastanov, E. A. (2019). Obtaining Multi-Component Pellets from Finely Dispersed Chromium Concentrates, Refined Ferrochrome Slags and Diatomite Raw Materials of Kazakhstan. *Metallurgist*, 62(11-12), 1213–1218. <https://doi.org/10.1007/s11015-019-00776-0> (in Russ.)
- [5] Bondarenko I.V., Tastanov Y.A., Sadykov N.M.-K., Temirova S.S.// Roasted chrome pellets shives disposal technology in the conditions of Donskoy Mining and Processing Plant JSC that is branch of Kazchrome TNC JSC. 2020, *Modern science, Technical sciences*. Issue 1-2. Pp. 217-222. (in Russ.)
- [6] E. Kuldeyev, I. Bondarenko, R. Abdulvaliyev, S. Temirova, B. Abdikerim. Processing of low quality ekibastuz coals ashes and natural diatomites to obtain alumina and foamed glass // *Metalurgija*. 2020. Issue 59. №3. Pp. 351-354. (in Eng.)
- [7] Kenzhaliyev, B. K., Kul'deev, E. I., Luganov, V. A., Bondarenko, I. V., Motovilov, I. Y., & Temirova, S. S. (2019). Production of Very Fine, Spherical, Particles of Ferriferous Pigments from the Diatomaceous Raw Material of Kazakhstan. *Glass and Ceramics*, 76(5-6), 194–198. <https://doi.org/10.1007/s10717-019-00163-w> (in Eng.)
- [8] Donskoy GOK: The construction of the roasted pellet workshop is Kazakhstan ferrochrome demand-oriented [Electronic resource]. URL: www.infogeo.ru (Reference date is 30.09.2005). (in Russ.)
- [9] Volodin V. N., Tuleushev Y. Zh., Kenzhaliyev B. K., Trebukhov S. A. (2020). Thermal degradation of hard alloys of the niobiumcadmium system at low pressure. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 1(312), 41–47. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.05> (in Eng.)
- [10] Kenzhaliyev, B. K., Surkova, T. Y., & Yessimova, D. M. (2019). Concentration of rare-earth elements by sorption from sulphate solutions. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 3(310), 5–9. (In Eng.). <https://doi.org/10.31643/2019/6445.22> (in Eng.)
- [11] Industrial furnaces and pipes. roasting furnace for constructional materials [Electronic source]. URL: www.bibliotekar.ru (Reference date is 22.04.2018). (in Russ.)
- [12] Kenzhaliyev B.K., Lokhova N.G., Kvyatkovskaya M.N. and Baltabekova Zh.A. (2020). Thermal Analysis for Determination of Individual REM Phases in Industrial Middling Product. *International Journal of Advanced Science and Technology*, 29 (7s), 01 - 07. Retrieved from <http://sersec.org/journals/index.php/IJAST/article/view/9408> (in Eng.)
- [13] Kuldeyev E.I., Bondarenko I.V., Temirova S.S., Tastanov E.A., Nurlybaev R.E. Composition and properties of the diatomite raw materials of Kazakhstan and the synthesis of silicalcites based on them to obtain building products. // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, – 2018. – №4. – С. 140-148. <https://doi.org/10.31643/2018/6445.41> (in Russ.)



DOI: 10.31643/2020/6445.20
UDC 669.85/.86: 553.3/.4(574)
IRSTI 53.37.35



<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

Obtaining of ferrosilicon from technogenic magnetite concentrate

¹Shevko V.M., ²Kaskin P. V., ^{1*}Badikova A.D., ¹Amanov D.D.

¹M. Auezov South Kazakhstan State university, Shymkent, Kazakhstan

²Iron Concentrate Company LLP, Balkhash, Kazakhstan

*Corresponding author e-mail: sunstroke_91@mail.ru

Received: 29 May 2020 / Peer reviewed: 08 June 2020 / Accepted: 11 June 2020

Abstract. The article presents the results of studies on the production of ferrosilicon from iron ore (magnetite) concentrate and quartzite. The studies were carried out by thermodynamic simulation using the HSC-5.1 software package, based on the principle of Gibbs minimum energy and electric smelting of the concentrate together with coke and quartzite in a single-electrode arc furnace. Based on the studies, it was found that, under equilibrium conditions, the interaction of magnetite concentrate with silicon oxide (IV) and carbon is accompanied by the formation of FeSi ($> 1200^{\circ}\text{C}$), Fe_3Si ($> 1100^{\circ}\text{C}$), FeSi_2 ($> 500^{\circ}\text{C}$), Zn_9 ($> 800^{\circ}\text{C}$) Pb_9 ($> 1200^{\circ}\text{C}$); the degree of silicon extraction into the ferroalloy depends on the ratio in the $\text{SiO}_2 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ mixture, decreasing from 85.6 to 66.1 (for example, at 1700°C) with an increase in the $\text{SiO}_2 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ ratio from 0.42 to 1.25. When melting a mixture containing 70% concentrate, 11% quartzite, 19% coke, a ferroalloy containing 15-18% Si. The resulting ferroalloys are graded from FeSi15 to FeSi45.

Keywords: magnetite concentrate, quartzite, coke, thermodynamic modeling, electric melting, ferrosilicon.

Information about authors:

Shevko Viktor Mikhailovich - doctor of technical sciences, professor, head of department of Metallurgy of M. Auezov South Kazakhstan State University. Shymkent, Kazakhstan ORCID ID: 0000-0002-9814-6248. E-mail: shevkovm@mail.ru

Kaskin Platon Vladimirovich - engineer - expert, enriching engineer. General director of Iron Concentrate Company LLP. Balkhash, Kazakhstan ORCID ID: 0000-0001-7134-0609 E-mail: kaskinp@gmail.com

Badikova Alexandra Dmitrievna - master of engineering and technology, specialist junior researcher of M. Auezov South Kazakhstan State University. Shymkent, Kazakhstan ORCID ID: 0000-0003-0027-4258. E-mail: sunstroke_91@mail.ru

Amanov Daniel Daniyarovich - master of Engineering, Junior Researcher, M. Auezov South Kazakhstan State University. Shymkent, Kazakhstan. ID ORCID: 0000-0002-7379-1910. E-mail: loken666@mail.ru

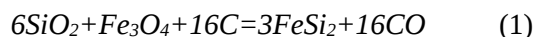
Introduction

Upon receipt of ferrosilicon, an obligatory component of the charge is iron shavings, the amount of which varies from 780 kg when smelting 1 ton of FS25 ferrosilicon to 250 kg when smelting FS75 ferrosilicon [1]. Now iron shavings are scarce material, the cost of which is 210-220 dollars per 1 ton [2]. It is possible to reduce the dependence of the production of silicon ferroalloys on scarce steel chips if another iron-containing material is used in

the technology. Research in this direction is carried out by several methods. Thus, proposals are known for replacing steel chips in the production of ferrosilicon with other types of iron-containing raw materials, such as ferruginous quartzite, scrap metal, iron ore, pellets of pyrite cinders, etc. [3-6, 15]. Processing plant wastes are important sources of various types of mineral raw materials [7]. For example, based on the fact that the tailings of the Balkhash ore dressing plant contain 17% Fe [8] at Iron Concentrate Company LLP [9] from the

flotation tailings of copper-containing Sayak and Shatyrkol ores of the Balkhash ore dressing plant, iron-containing concentrate is obtained - magnetite concentrate containing 58 - 64% Fe. This concentrate can be used as a substitute for steel chips [10].

From a thermodynamic point of view, the reaction



more preferred than reaction



since it starts at 1392 °C, and the second when 1617 °C (table 1).

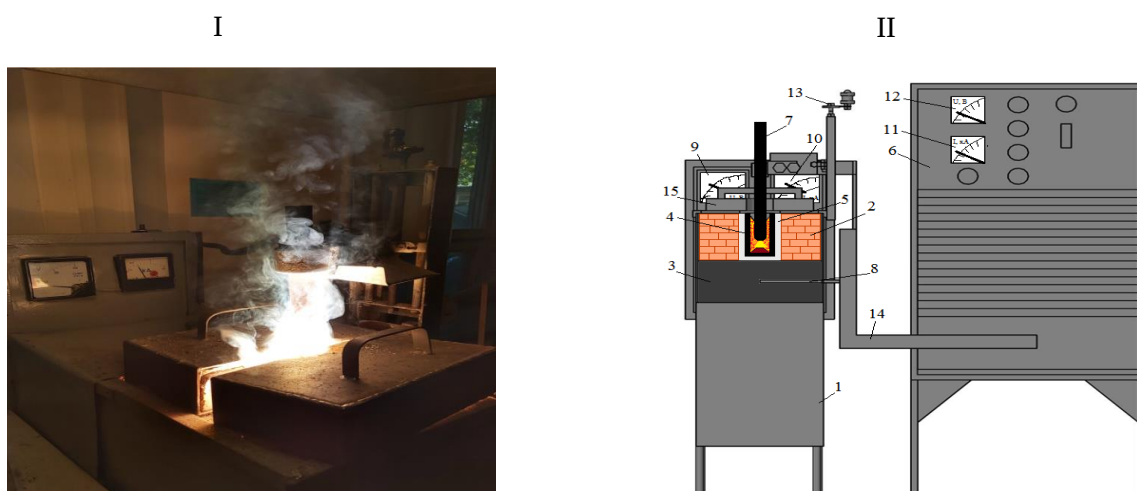
The aim of the work was to determine the possibility of obtaining a silicon alloy from magnetite concentrate, with the simultaneous extraction of lead and zinc from it.

Materials and methods

Table 1 Influence of temperature on ΔG (kJ / mol FeSi_2) *

Reaction number	Temperature, °C										
	1000	1100	1200	1300	1392	1400	1500	1600	1617	1700	1800
1	343,2	255,1	167,0	79,9	0,0	-7,1	-93,8	-180,3	-119,4	-263	-346,4
2	406,1	339,5	273,2	207,2	147,0	141,4	75,0	10,9	0,0	-53,4	-116,8

*- ΔG_0 calculation was performed using the software package HSC-5.1 [11]



1 - furnace casing, 2 - chromomagnesite lining, 3 - carbon graphite hearth, 4 - graphite crucible, 5 - carbon graphite "pad", 6 - transformer TDZhF-1002, 7 - graphite electrode, 8 - lower current lead, 9 - 12 - controlling ammeters and voltmeters, 13 - electrode movement mechanism, 14 - flexible part of the short network, 15 - furnace cover

I - general view; II - sketch of a furnace with knots

Figure 1 Single-electrode arc furnace

The constancy of the furnace power was supported by a terristor controller and the position of the electrodes in the crucible. The mass of the melted charge was 600-800g. The half-mass of the charge was initially loaded into the preheated crucible. Smelted it for 5-7 minutes. Then the remaining charge was loaded and melted in the furnace in three steps. When melting, the current strength was 400-450 A and voltage 20-30V. After melting, the crucible cooled in the furnace for 6-7 hours. Then it was removed from the furnace and cooled on a ceramic stand for another 4-5 hours, crashed. The content of the broken crucible was sorted into ferroalloy, slag. The concentration of silicon, aluminum, and iron in the alloy was determined by the atomic adsorption method on an AAS-1 device (Germany) using a JEOL JSM-6490LM scanning electron microscope (Japan). Using the pycnometric method, the density of the resulting alloy was determined. Then, by the density of the alloy, the silicon content in the alloy was determined [11]. The degree of extraction of metals in the ferroalloy was determined by the ratio of the mass of metal in the ferroalloy to the mass of metal in the charge. Iron ore (magnetite) concentrate of Iron Concentrate Company LLP (Balkhash), containing: - 85.9% Fe_3O_4 , 9% SiO_2 , 2% CaO , 1.4% Al_2O_3 , MnO and K_2O at 0.3%, 0.2 % Na_2O , 0.4% MgO , 0.2% ZnO , 0.4% PbO ; - coxic (86.5% C, 4.2% SiO_2 , 1.5% CaO , 0.3% MgO , 1.9% Al_2O_3 ,

2.3% Fe_2O_3 , 0.7% S, 1.2% H_2O , 1.4% other); - quartzite (97% SiO_2 , 0.7% CaO , 0.7% Al_2O_3 , 0.8% Fe_2O_3 , 0.3% MgO , 0.2% H_2O , 0.3% other).

Research results

Thermodynamic modeling was carried out with two compositions of mixtures (table 2).

It follows from the figures that in the systems under consideration, the products of interaction are $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ (from 500 to 1400 °C), CaSiO_3 , Na_2SiO_3 , K_2SiO_3 (from 500 to 1900 °C), FeSi (from 1200 to 1900 °C), Fe_3Si (from 1100 to 1900 °C), Fe_2Si (from 1500 to 1900 °C), SiO_g (from 1400 to 1900 °C), Fe (from 500 to 1900 °C), SiC (from 1500 to 1900 °C), Zn (from 800 to 1900 °C), Pb (from 1200 to 1900 °C).

Figures 2 and 3 show that at relatively low temperatures (500 - 760 °C), iron from Fe_3O_4 goes into $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, and then (from 900 to 1300 °C) the iron completely goes into elemental. $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ - fayalite in the system exists up to 900 °C, i.e. to its melting point (1178 °C) [1]. At temperatures above 1300 °C, silicon begins to recover, which in the presence of reduced iron forms a ferroalloy containing FeSi , Fe_3Si , Fe . A complete transition of silicon to the alloy from the first system does not occur due to the formation of more than 1600 °C gaseous SiO .

Table 2 The composition of the mixtures

№ Mixtures	The content in the mixture, kg										γ^*
	Fe_3O_4	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	PbO	ZnO	C	
1	85,9	107,1	1,8	1,2	0,3	0,3	0,2	0,4	0,2	61	1,25
2	85,9	35,6	1,8	1,2	0,3	0,3	0,2	0,4	0,2	34	2,042

* γ - mass ratio $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$

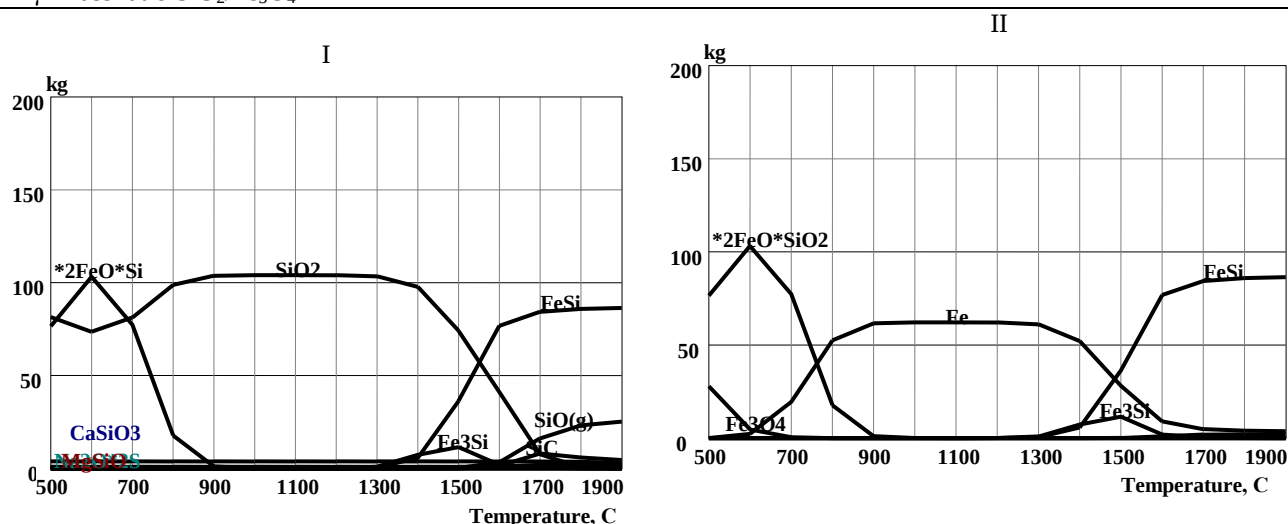


Figure 2 Effect of temperature on the quantitative distribution of silicon (I) and iron (II) in system № 1

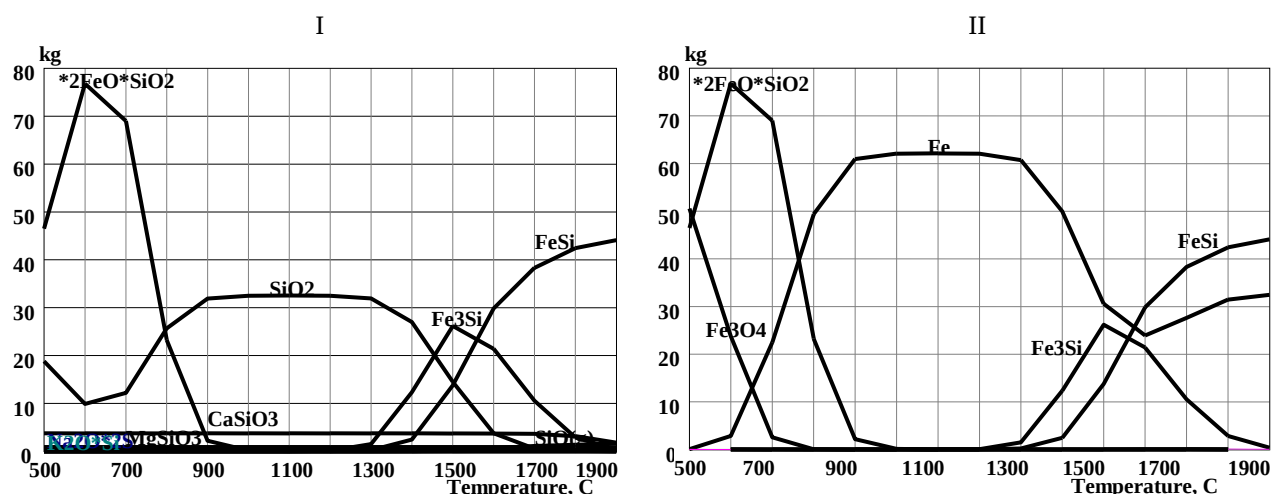
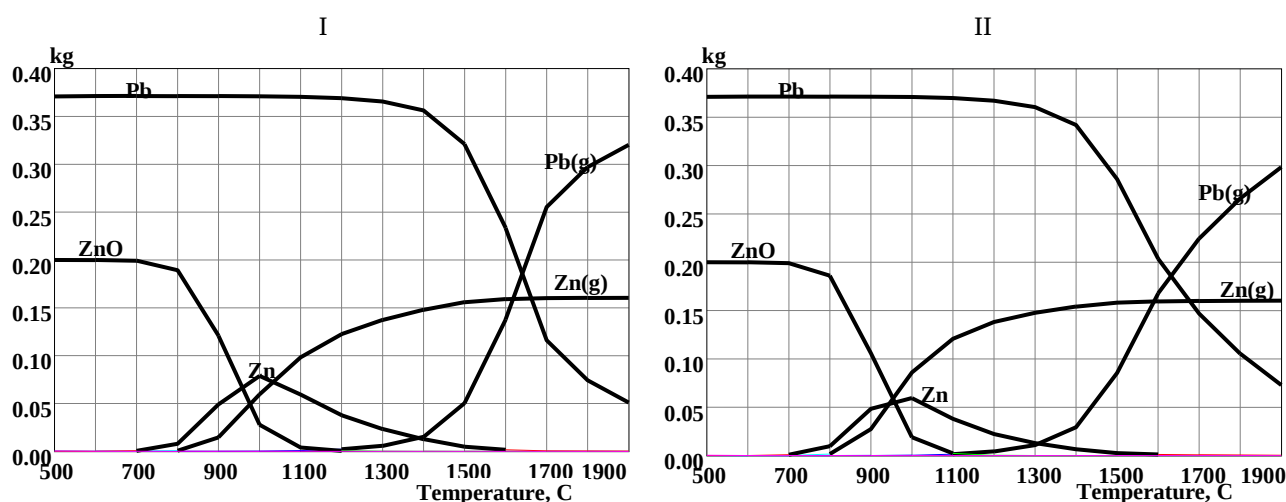


Figure 3 Effect of temperature on the quantitative distribution of silicon (I) and iron (II) in system № 2



I-mixture № 1, II-mixture № 2

Figure 4 Effect of temperature on the equilibrium distribution of zinc and lead

Figure 5 shows the effect of temperature on the equilibrium total degree of distribution of silicon in the alloy in the form FeSi_2 , FeSi , Fe_3Si and SiC ($\alpha\text{Si}_{\text{alloy}}$). It is seen that from the first mixture (at $\gamma = 1.25$) $\alpha\text{Si}_{\text{alloy}}$ is less than from the second (at $\gamma = 0.42$). This is due to the fact that when the first mixture is heated, a significant transition of silicon to gaseous SiO_g is observed (at 1700 °C -16.2%, and at 1900 °C -31.8%), while from the second system the degree of transition of silicon to SiO_g is, respectively 4.2% and 6.1%. From figure 6 it follows that the ferroalloy formed during heating of the first mixture contains more silicon than when heating the second. In accordance with [14], the conditions for the formation of vintage ferrosilicon can be determined from Figure 6. Vintage ferroalloy from magnetite concentrate can be obtained in the *almfb* region. So, in the *acdb* region (at 1400-1500 °C) ferrosilicon of the FeSi_{10} brand is formed, and the *cefd* region (at 1470-1900 °C) - of the FeSi_{15} brand, and in the *ebmf* region (at 1510-1900 °C) the FeSi_{25} brand. The extraction of zinc and lead in the gas phase is shown in table 3.

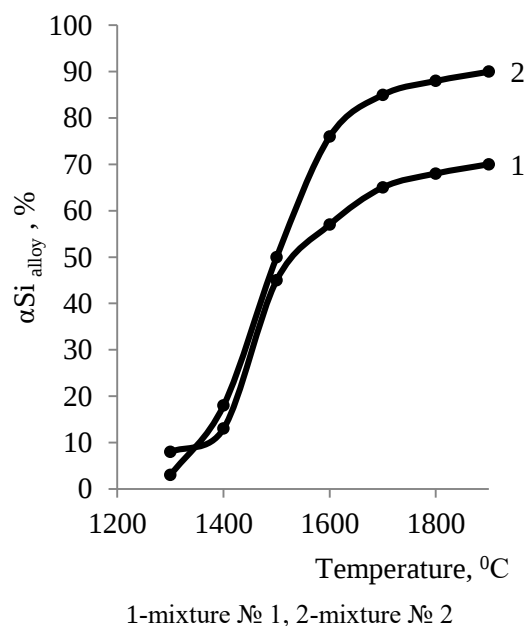
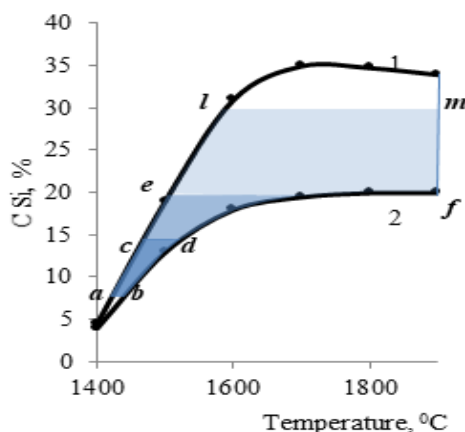


Figure 5 Effect of temperature and mixture composition on the equilibrium degree of silicon distribution

It can be seen that regardless of the composition of the initial mixtures $\alpha_{Zn_g} > \alpha_{Pb_g}$. Moreover, the complete distillation of zinc occurs at a temperature of more 1500 °C. High ($\geq 70\%$) distillation is observed at a temperature of more 1700 °C.

Before electrofusion, the magnetite concentrate was poured together with bentonite clay and liquid glass, then granules (4-7 mm) were dried at 120 °C coke and quartzite were used with a 3-5 mm fraction.



1-mixture № 1, 2-mixture № 2

Figure 6 Effect of temperature and composition of the mixture on the concentration of silicon in the alloy

Table 3 Effect of temperature on the degree of formation of gaseous zinc and lead (α_{Zn_g} , α_{Pb_g})

№ mixture	Metal	Temperature, °C								
		1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900
1	Zn	75,6	86,2	92,5	96,2	98,8	99,4	99,9	99,9	99,9
	Pb	0,4	1,2	3,1	8,1	23,7	46,7	62,2	73,9	82,8
2	Zn	61,4	76,2	85,6	92,5	97,5	99,4	99,9	99,9	99,9
	Pb	0,2	0,6	1,6	4,1	14,2	38,4	70,8	82,5	88,9

Table 4 The composition of the charges for melting magnetite concentrate

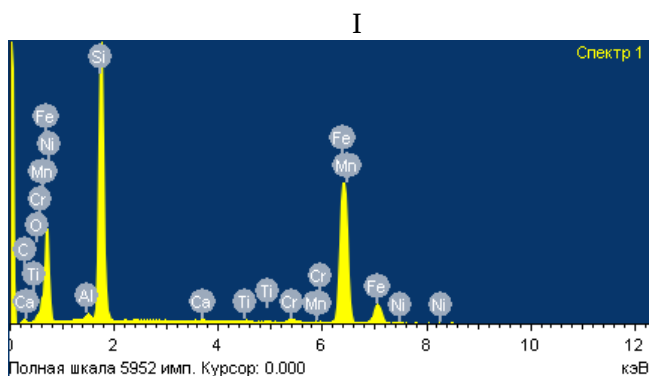
№ Charge	Content, %			The predicted Si content in the alloy, %
	Concentrate	Quartzite	Coke	
1	37,5	37,5	25,0	45
2	59,0	22,0	21,0	25
3	70,0	11,0	19,00	15

We carried out electric melting of granular magnetite concentrate together with coke and quartzite. The mixture was compiled on the basis of obtaining 15%, 25%, 45% silicon in the alloy (the composition of the mixture is given in table 4).

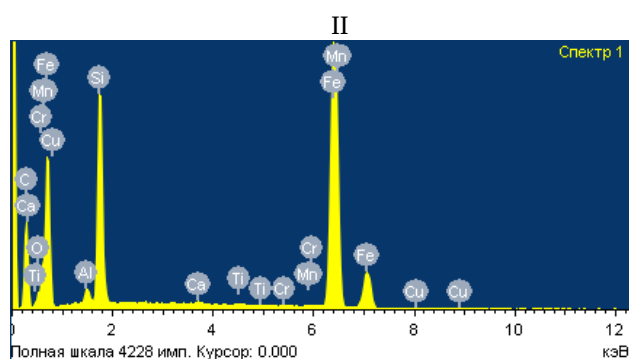
Using the pycnometric method (according to the density of the ferroalloy), it was found that the silicon content in the ferroalloy obtained from the first charge was 29-41%, from the second 21-26%, for the third - 15-18%. In accordance with [13] obtained ferroalloys corresponds to ferrosilicon grades FeSi15 and FeSi45. Figure 7 shows a photograph of the alloy, and Figure 8 shows the results of electron microscopic analysis of the surface of ferroalloys.



Figure 7 Photograph of a sample of ferroalloy, obtained from the mixture of the first composition



Element	Weight, %	Element	Weight, %
Al	0,77	Cr	0,78
Si	32,87	Mn	0,18
Ca	0,12	Fe	64,44
Ti	0,29	Ni	0,55



Element	Weight, %	Element	Weight, %
Al	1,17	Cr	0,09
Si	16,26	Mn	0,11
Ca	0,20	Fe	81,68
Ti	0,26	Cu	0,21

I - ferroalloy from the charge of the first composition, II - ferroalloy from the charge of the second composition
Figure 8 Electron microscopic analysis of the surface of ferroalloys

Conclusions

Based on the results of obtaining ferroalloy from magnetite concentrate, the following conclusions can be drawn:

- under equilibrium conditions, the interaction of a magnetite concentrate with silicon oxide (IV) and carbon is accompanied by the formation of FeSi ($> 1200^{\circ}\text{C}$), Fe_3Si ($> 1100^{\circ}\text{C}$), FeSi_2 ($> 500^{\circ}\text{C}$), Zn_g ($> 800^{\circ}\text{C}$), Pb_g ($> 1200^{\circ}\text{C}$); the degree of extraction of silicon in the ferroalloy depends on the ratio in the mixture $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ decreasing from 85.6 to 66.1 at 1700°C with increasing ratio $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ from 0,42 to 1,25;

- formation $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ from Fe_3O_4 occurs in the temperature range $500 - 900^{\circ}\text{C}$, that is, to the melting point of fayalite (1178°C), therefore, the formation of ferrosilicon comes from the system $\text{SiO}_2 - \text{Fe} - \text{C}$

- during electrosmelting of a mixture consisting of 37.5% concentrate, 37.5% quartzite, 25% coke, a ferroalloy containing 29-41% silicon is formed, and when melting a mixture containing 70% concentrate, 11% quartzite, 19% coke, a ferroalloy containing 15- 18% Si; the resulting ferroalloys have a brands from FeSi15 до FeSi45.

Acknowledgements

The article is published within the framework of project. AP05130683 " Combined technology for production of ferroalloys and calcium carbide from unconventional natural raw material and technogenic formations containing high-clark elements " of grant funding for scientific research of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan.

Cite this article as: Shevko V. M., Kaskin P. V., Badikova A. D., Amanov D. D. Obtaining of ferrosilicon from technogenic magnetite concentrate // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. / Complex Use of Mineral Resources / Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* - 2020. - №2 (313). -p.71-78. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.20>

Техногенді магнетитті концентраттан ферросилиций алу

Шевко В.М., Каскин П.В., Бадикова А.Д., Аманов Д.Д

Түйіндеме. Мақалада теміркенді (магнетитті) концентраттан және кварциттен ферросилиций алу бойынша зерттеу нәтижелері келтірілген. Зерттеу Гибсттің минимизация энергиясының принципіне негізделген, HSC-5.1 кешенді бағдарламасын қолданумен термодинамикалық модельдеу әдісін және доғалы бір электродты пеште кокс, кварцит, концентратты бірге электрлі балқытумен жүргізілді. Жүргізілген зерттеу нәтижелері бойынша: магнетитті концентрат, кремний оксиді (IV) және көміртегімен біркелкі жағдайда әрекеттесіп FeSi ($> 1200^{\circ}\text{C}$), Fe_3Si ($> 1100^{\circ}\text{C}$), FeSi_2 ($> 500^{\circ}\text{C}$), Zn_g ($> 800^{\circ}\text{C}$), Pb_g ($> 1200^{\circ}\text{C}$) түзіледі; кремнийдің ферроқорытпаға өту дәрежесі қоспадағы $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ қатынасына тәуелді 85,6-дан 66,1 –ге дейін (мысалы 1700°C) төмендейді,

$\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ қатынасы 0,42-ден 1,25-дейін болғанда көтеріледі. 37,5% концентраттан, 37,55% кварциттен, 25 % кокстан тұратын шихтаны электрлі балқытуда 29-41% кремний3 бар феррокорытпа, ал 70% концентраттан, 11% кварциттен, 19% кокстан құралған шихтаны электрлі балқытуда 15-18% Si бар феррокорытпа түзіледі. нәтижесінде FeSi15 тен FeSi45 дейінгі маркалы феррокорытпа алынады.

Түйін сөздер: магнетитті концентрат, кварцит, кокс, термодинамикалық модельдеу, электрлі балқыту, ферросилиций.

Получение ферросилиция из техногенного магнетитового концентрата

Шевко В.М., Каскин П. В., Бадикова А.Д., Аманов Д.Д.

Аннотация. В статье приводятся результаты исследований по получению ферросилиция из железорудного (магнетитового) концентрата и кварцита. Исследования проводили методом термодинамического моделирования с использованием программного комплекса HSC-5.1, основанного на принципе минимума энергии Гиббса и электроплавкой концентрата совместно с коксом и кварцитом в дуговой одноэлектродной печи. На основании проведенных исследований установлено что, в равновесных условиях взаимодействие магнетитового концентрата с оксидом кремния (IV) и углеродом сопровождается образованием FeSi (> 1200 °C), Fe_3Si (> 1100 °C), FeSi_2 (>500 °C), Zn_7 (>800 °C), Pb_7 (>1200 °C); степень извлечения кремния в ферросплав зависит от отношения в смеси $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ уменьшаясь от 85,6 до 66,1 (например при 1700°C) при увеличении отношения $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ от 0,42 до 1,25. При электроплавке шихты, состоящей из 37,5% концентрата, 37,5% кварцита, 25% кокса образуется ферросплав содержащий 29-41% кремния, а при плавке шихты содержащей 70% концентрата, 11% кварцита, 19% кокса – ферросплав с содержанием 15-18% Si. Полученные ферросплавы обладают марочностью от FeSi15 до FeSi45.

Ключевые слова: магнетитовый концентрат, кварцит, кокс, термодинамическое моделирование, электроплавка, ферросилиций.

Литература

- [1] Гасик М.И., Лякишев М.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. -М.: Металлургия, 1988. - 784 с.
- [2] Стальная стружка цена. Информационное агентство MetalTorg.Ru. Новости, аналитика, цены, статистика рынка черных, цветных и драгоценных металлов. [Электронный ресурс] URL: <https://www.metalorg.ru/stalnaya-struzhka-tsena.htm> (дата обращения: 15.03.2020).
- [3] Теслев С. А., Теслева Е. П. Использование железорудных неофлюсованных окатышей при производстве ферросилиция // Инновационные технологии и экономика в машиностроении: сб. трудов VI Международной научно-практической конференции, Юрга, 21-23 Мая 2015. - Томск: ТПУ, 2015 - С. 155-158
- [4] Патент РФ № 2 704 872. Шихта для изготовления ферросилиция / Лоханкин А.П. , Либенсон Б. , Касаткин Д.А. Оpubл. 31.10.2019. Бюл.№31
- [5] Соловян А. В. Способ замены стружки при выплавке ферросилиция // Неразрушающий контроль: электронное приборостроение, технологии, безопасность: сборник трудов V Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных, Томск, 25-29 мая 2015 г. : в 2 т. - Томск : ТПУ, 2015. - Т. 2. - С. 141-144.
- [6] Патент РФ № 2109836 Шихта для получения ферросилиция / Зайко В.П., Садитдинов В.А., Петров А.А., Карнаухов В.Н., Воронов Ю.И., Лапченков В.И., Исхаков Ф.М. Оpubл. 27.04.1998.
- [7] Леонтьев Л. И., Шешуков О. Ю., Некрасов И. В. Анализ, переработка и использование техногенных отходов металлургического производства// Комплексное использование минерального сырья. № 4. 2014. с.8-25.
- [8] Шевко В.М., Айткулов Д.К., Сержанов Г.М., Каратаева Г.Е., Бадикова А.Д. Комплексная переработка хвостов обогащения медьсодержащих руд // Шымкент: ЮКГУ. – 2019. – 203с.
- [9] Продукция Iron Concentrate Company. Iron Concentrate Company [Электронный ресурс]. URL: <http://icckaz.com/ru/node/39> (дата обращения: 15.03.2020).
- [10] Шевко В.М., Бадикова А.Д., Тулеев М.А., Аманов Д.Д., Капсалямов С.А. Термодинамическое обоснование и технология получения ферросплава, карбида кальция из доменного шлака с заменой стальной стружки на магнетитовый концентрат // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2020. – № 4. – С. 83-90
- [11] Antti Roine, Jarkko-Mansikka-aho, Tuukka Kotiranta, Peter Bjorklund, Pertti Lamberg. HSC Chemistry 6.0 User's Guide. Outotec Research Oy. August 14, 2006
- [12] Свидетельство на объект, охраняемый авторским правом РК №1501 от 29 января 2019г. Расчет равновесного распределения элементов применительно к программному комплексу HSC-5.1. Программа для ЭВМ./ Шевко В.М., Сержанов Г.М., Каратаева Г.Е., Аманов Д.Д.

- [13] Шевко В.М., Аманов Д.Д., Каратаева Г.Е., Айткулов Д.К. Кинетика получения комплексного ферросплава из кремний-алюминийсодержащей опоки // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. - 2016. - № 10-2. - С. 194-196
- [14] ГОСТ 1415-93. Ферросилиций. Межгосударственный стандарт. -Минск: ИПК. Издательство стандартов, 1997. – 14с.
- [15] Shevko V.M., Badikova A.D., Tuleev M.A., Karataeva G.E. Kinetics of extraction of the silicon, aluminum and calcium of the basalt from the daubaba deposit // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. / Complex Use of Mineral Resources / Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* 2019. 2. 83–89. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.20>

References

- [1] Gasik M.I., Lyakishev M.P., Emlin B.I. *Teoriya i tekhnologiya proizvodstva ferrosplavov* (Theory and technology for the production of ferroalloys). Moscow: Metallurgy. 1988, 784 (in Russ.)
- [2] Steel shavings price. News Agency MetalTorg.Ru. News, analytics, prices, market statistics for ferrous, non-ferrous and precious metals. [Electronic resource] URL: <https://www.metaltorg.ru/stalnaya-struzhka-tsena.htm> (15.03.2020)
- [3] Teslev S. A., Tesleva E. P. *Ispolzovaniye zhelezorudnykh neoflyusovannykh okatyshey pri proizvodstve ferrosilitsiya* (The use of non-fluxed iron ore pellets in the production of ferrosilicon) VI *Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya. Innovatsionnyye tekhnologii i ekonomika v mashinostroyenii.* (VI International Scientific and Practical Conference. Innovative technologies and economics in mechanical engineering). Tomsk, Russia, 2015. 155-158 (in Russ.).
- [4] Pat. 2 704 872 RU. *Shikhta dlya izgotovleniya ferrosilitsiya* (The mixture for the manufacture of ferrosilicon)/ Lokhankin A.P., Libenson B., Kasatkin D.A. Opubl. 31.10.2019, 31 (in Russ.).
- [5] Solovjan A. V. *Sposob zameny struzhki pri vyplavke ferrosilitsiya* (A method for replacing chips in the smelting of ferrosilicon) *Nerazrushajushhij kontrol': jelektronnoe priborostroenie, tekhnologii, bezopasnost': sbornik trudov V Sserossijskoj nauchno-prakticheskoy konferencii studentov, aspirantov i molodyh uchjonyh* (Non-destructive testing: electronic instrumentation, technology, safety: a collection of labor resources of the All-Russian Scientific and Practical Conference of students, graduate students and young scientists) Tomsk, May 25-29, 2015: in 2 volumes - Tomsk: TPU Publishing House, 2015. - V. 2. - P. 141-144. (In Russ)
- [6] Pat 2 109 836 RU. *Shihta dlja poluchenija ferrosilitsiya* (A charge for producing ferrosilicon)/ Zajko V.P., Saditdinov V.A., Petrov A.A., Karnauhov V.N., Voronov Ju.I., Lapchenkov V.I., Ishakov F.M. – opubl. 27.04.1998. (In Russ)
- [7] Leont'ev L. I., Sheshukov O. Ju., Nekrasov I. V. *Analiz, pererabotka i ispol'zovanie tehnogennyh othodov metallurgicheskogo proizvodstva* (Analysis, processing and use of technogenic wastes of metallurgical production) *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ja* (Complex use of mineral raw materials) -№ 4. -2014. -P.8-25.
- [8] Shevko V.M., Ajtkulov D.K., Serzhanov G.M., Karataeva G.E., Badikova A.D. *Kompleksnaja pererabotka hvostov obogashhenija med'soderzhashhih rud = Complex processing of copper ore dressing tailings.* Shymkent: SKSU. - 2019.- 203 p. (In Russ)
- [9] Products of Iron Concentrate Company // Iron Concentrate Company [Electronic resource]. URL: <http://icckaz.com/ru/node/39> (accessed: 03.15.2020).
- [10] Shevko V.M., Badikova A.D., Tuleev M.A., Amanov D.D., Kapsaljamov S.A. *Termodinamicheskoe obosnovanie i tekhnologija poluchenija ferrosplava, karbida kal'cija iz domennogo shlaka s zamenoj stal'noj struzhki na magnetitovyj koncentrat* (Thermodynamic rationale and technology for producing ferroalloy, calcium carbide from blast furnace slag with the replacement of steel chips with magnetite concentrate) *Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovanij.=International Journal of Applied and Basic Research.* 2020. – № 4. – P. 83-90 (In Russ)
- [11] Antti Roine, Jarkko-Mansikka-aho, Tuukka Kotiranta, Peter Bjorklund, Pertti Lamberg. HSC Chemistry 6.0 User's Guide. Outotec Research Oy. August 14, 2006
- [12] Copyright Certificate 1501 *Raschet ravnovesnogo raspredelenija jelementov primenitel'no k programmnomu kompleksu HSC-5.1. Programma dlja JeVM.* (Calculation of the equilibrium distribution of elements as applied to the HSC-5.1 software package. The program for the computer.) / Shevko V.M., Serzhanov G.M., Karataeva G.E., Amanov D.D. 29.01.2019
- [13] Shevko V.M., Amanov D.D., Karataeva G.E., Ajtkulov D.K. *Kinetika poluchenija kompleksnogo ferrosplava iz kremnij-aljuminijisoderzhashhej opoki* (Kinetics of obtaining a complex ferroalloy from a silicon-aluminum-containing silica clay) *Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovanij = International Journal of Applied and Basic Research.* 2016. - № 10-2. - P. 194-196.
- [14] State standard 1415-93 *Ferrosilicij. Mezghosudarstvennyj standart.* (Ferrosilicon. Interstate Standard) Minsk: IPK. Publishing house of standards. 1997. -14p.
- [15] Shevko V.M., Badikova A.D., Tuleev M.A., Karataeva G.E. Kinetics of extraction of the silicon, aluminum and calcium of the basalt from the daubaba deposit // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. / Complex Use of Mineral Resources / Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* 2019. 2. 83–89. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.20>

МАЗМҰНЫ

<i>Досмұхамедов Н.К., Жолдасбай Е. Е., Құрмансейтов М. Б., Арғын А. А., Желдибай М.А.</i> ҚОРҒАСЫНДЫ ЖАРТЫЛАЙ ӨНІМДЕР МЕН АЙНАЛМАЛЫ МАТЕРИАЛДАРДЫ МЫС-МЫРЫШ КОНЦЕНТРАТТАРЫМЕН БІРГЕ БАЛҚЫТУДЫҢ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ТӘЖІРИБЕЛЕРІ	5
<i>Юсупов Х. А., Омарбеков Е. У.</i> СОРҒЫ ҰҢҒЫМАЛАРЫНЫҢ ШЫҒЫМЫНА «СОРҒЫШ ҰҢҒЫМАЛАР» ТЕХНОЛОГИЯСЫНЫҢ ӘСЕРІ	14
<i>Шаихова Г. С., Әділбек Н., Ахметов К. М., Журов В. В., Шегебаева Г. Е.</i> РЕТТЕЛМЕГЕН ЖҮЙЕЛЕРДЕГІ КОРРЕЛЯЦИЯ	19
<i>Мақашева А.М.</i> ТҮТҚЫРЛЫҚТЫҢ КЛАСТЕРЛІК-АССОЦИАТТЫҚ МОДЕЛІ ЖӘНЕ ОНЫҢ ПАРАМЕТРЛЕРІН АНЫҚТАУ ӘДІСТЕРІ	27
<i>Мирюк О.А.</i> ҚҰРАМЫНДА БЕЛИТІ ЖОҒАРЫ ЦЕМЕНТ КЛИНКЕРЛЕРІН БЕЛСЕНДІРУ	38
<i>Хабиев А.Т., Байгенженов О.С., Акбаров М.С., Сыдыканов М.М.</i> LEWATIT MP62W5 АНИОНИТІ КӨМЕГІМЕН СУЛЬФАТТЫ ЕРІТІНДІЛЕРДЕН МОЛИБДЕНДІ АЛУ МҮМКІНДІГІН ЗЕРТТЕУ	46
<i>Кемелжанова А.Е., Мукашев К., Яр-Мухамедова Г.Ш., Лампке Т.</i> АМИНДІК ОРТАДАҒЫ НАНО ҚАПТАМАНЫҢ ҚОРҒАНЫСТЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ	52
<i>Дүйсебаева Т.С.</i> ІЛЕСПЕ БАҒАЛЫ МЕТАЛДАРДЫ ӨНДІРУ МАҚСАТЫНДА УРАН ӨНДІРІСІН ӨРТАРАПТАНДЫРУ	58
<i>Көлдеев Е.И., Бондаренко И.В., Темирова С.С.</i> ҚАЗАҚСТАННЫҢ МЕТАЛЛУРГИЯ ӨНЕРКӘСІБІ ХРОМ САЛАСЫНЫҢ ШИКІЗАТ БАЗАСЫН ҰЛҒАЙТУДЫҢ ПЕРСПЕКТИВАЛЫҚ ЖОЛДАРЫ.....	64
<i>Шевко В.М., Каскин П.В., Бадикова А.Д., Аманов Д.Д.</i> ТЕХНОГЕНДІ МАГНЕТИТТІ КОНЦЕНТРАТТАН ФЕРРОСИЛИЦИЙ АЛУ	71

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Досмухамедов Н.К., Жолдасбай Е.Е., Курмансейтов М.Б., Аргын А.А., Желдибай М.А.</i> ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОПЫТЫ СОВМЕСТНОЙ ПЛАВКИ СВИНЦОВЫХ ПОЛУПРОДУКТОВ, ОБОРОТНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ВЫСОКОСЕРНИСТОГО МЕДНО-ЦИНКОВОГО КОНЦЕНТРАТА	5
<i>Юсупов Х. А., Омарбеков Е. У.</i> ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ «НАСОСНЫХ СКВАЖИН» НА ДЕБИТ ОТКАЧНЫХ СКВАЖИН	14
<i>Шаихова Г. С., Әділбек Н., Ахметов К. М., Журов В. В., Шегебаева Г. Е.</i> КОРРЕЛЯЦИЯ В РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМАХ	19
<i>Макашева А. М.</i> КЛАСТЕРНО-АССОЦИАТНАЯ МОДЕЛЬ ВЯЗКОСТИ И МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЕЕ ПАРАМЕТРОВ	27
<i>Мирюк О.А.</i> АКТИВИЗАЦИЯ ЦЕМЕНТНЫХ КЛИНКЕРОВ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ БЕЛИТА	38
<i>Хабиев А.Т., Байгенженов О.С., Акбаров М.С., Сыдыканов М.М.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МОЛИБДЕНА ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ НА АНИОНИТЕ ЛЕВАТИТ МР62W5	46
<i>Кемелжанова А.Е., Мукашев К., Яр-Мухамедова Г.Ш., Лампке Т.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ НАНО-КЭП В АМИНОВЫХ СРЕДАХ	52
<i>Дуйсебаева Т.С.</i> ДИВЕРСИФИКАЦИЯ УРАНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА С ЦЕЛЬЮ ДОБЫЧИ ПОПУТНЫХ ЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ	58
<i>Кульдеев Е.И., Бондаренко И.В., Темирова С.С.</i> ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПУТИ УВЕЛИЧЕНИЯ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ХРОМОВОЙ ОТРАСЛИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ КАЗАХСТАНА	64
<i>Шевко В.М., Каскин П.В., Бадикова А.Д., Аманов Д.Д.</i> ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРОСИЛИЦИЯ ИЗ ТЕХНОГЕННОГО МАГНЕТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТ	71

CONTENTS

<i>Dosmukhamedov N. K., Zholdasbay E. E., Kurmanseitov M.B., Argyn A.A. Zheldibay M. A.</i> TECHNOLOGICAL EXPERIMENTS OF JOINT SMELTING OF LEAD INTERMEDIATE PRODUCTS, RECYCLED MATERIALS AND HIGH-SULFUR COPPER-ZINC CONCENTRATE	5
<i>Yusupov Kh. A., Omarbekov E.U.</i> THE EFFECT OF «PUMPING WELLS» PROCEDURE ON THE FLOW RATE OF EXTRACTION WELLS	14
<i>Shaikhova G. S., Adilbek N., Akhmetov K. M, Zhurov V. V., Shegebayeva G. E.</i> CORRELATION IN DISORDERED SYSTEMS	19
<i>Makasheva A. M.</i> CLUSTER-ASSOCIATED VISCOSITY MODEL AND METHODS FOR DETERMINING ITS PARAMETERS	27
<i>Miryuk O.A.</i> ACTIVATION OF CEMENT CLINKER WITH HIGH CONTENT OF BELITE	38
<i>Khabiyev A.T., Baigenzhenov O.S., Akbarov M.S., Sydykanov M.M.</i> STUDY OF THE POSSIBILITY OF MOLYBDENUM RECOVERY FROM SULFATE SOLUTIONS ON THE ANIONITE LEWATIT MP62W5	46
<i>Kemelzhanova A., Mukasev K., Yar-Mukhamedova G., Lampke Th.</i> INVESTIGATION OF THE ANTICORROSION PROPERTIES OF NANO-CEC IN AMINE ENVIRONMENTS	52
<i>Duisebayeva T.S.</i> DIVERSIFICATION OF URANIUM PRODUCTION IN ORDER TO EXTRACT ASSOCIATED PRECIOUS METALS	58
<i>Kuldeyev E.I., Bondarenko I.V., *Temirova S.S.</i> PROMISING WAYS TO INCREASE RAW MATERIAL BASE OF THE CHROME INDUSTRY OF THE METALLURGICAL INDUSTRY OF THE KAZAKHSTAN	64
<i>Shevko V.M., Kaskin P. V., Badikova A.D., Amanov D.D.</i> OBTAINING OF FERROSILICON FROM TECHNOGENIC MAGNETITE CONCENTRATE	71

Технические редакторы:
Г.К. Касимова, Т. И. Кожакметов, Ж. А. Карбоз, Н. Ж. Артыкбаев

Верстка на компьютере:
Л. Касжанова

Дизайнер:
Б. Турлыбаева

Подписано в печать 12.06.2020 г.